

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

**DETERMINAÇÃO VOLTAMÉTRICA DE COMPOSTOS
DE ENXOFRE DE BAIXO PESO MOLECULAR EM
AMOSTRAS DE ASFALTO.**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Daiane Dias

**Santa Maria, RS, Brasil
2008**

**DETERMINAÇÃO VOLTAMÉTRICA DE COMPOSTOS DE
ENXOFRE DE BAIXO PESO MOLECULAR EM AMOSTRAS
DE ASFALTO.**

por

Daiane Dias

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. Paulo Cícero do Nascimento

Santa Maria, RS, Brasil

2008

**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 SULFETOS INORGÂNICO E
ORGÂNICOS DE BAIXO PESO MOLECULAR EM AMOSTRAS DE
ASFALTO.**

elaborada por
Daiane Dias

como requisito parcial para obtenção do grau de
Mestre em Química

COMISSÃO EXAMINADORA:

Paulo Cícero do Nascimento, Dr.
(Presidente/Orientador)

Ana Lúcia Becker Rohlfs, Dr. (UNISC – RS)

Marcelo Barcellos da Rosa, Dr. (CRS/INPE)

Santa Maria, 25 de julho de 2008

Dedico este trabalho

*aos amores de minha vida... minha família,
ao meu pai **Telmo**, a minha mãe **Beatriz**,
meus primeiros “mestres” e sem dúvidas os mais importantes,
que guiaram meus primeiros passos,
ensinaram as primeiras palavras,
sinônimos de ter caráter, respeito, dedicação...amor,
à minha irmã **Viviane**,
e aos maravilhosos e fiéis **amigos**
de curta ou longa data
pela força e pelo apoio.*

*Obrigada por tudo! Amo
você!*

“Tu te tornas eternamente responsável por aquilo que cativas”

Antoine de Saint-Exuéry

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Paulo Cícero do Nascimento, por fazer despertar em mim a “curiosidade” que nos é pertinente nesta profissão e principalmente o senso crítico. O meu sincero agradecimento pela orientação, apoio nos momentos que mais precisei ao longo deste tempo de convivência, paciência, pelas contribuições a minha formação profissional e principalmente a formação pessoal.

À Prof^a. Dr^a. Denise Bohrer do Nascimento pela amizade e pelo esclarecimento de dúvidas pertinentes ao desenvolvimento deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Leandro Machado de Carvalho pelo tempo desprendido, pelas colaborações no decorrer do trabalho e na banca de qualificação.

Ao Prof. Dr. Marcelo Barcellos pelo apoio, esclarecimento de dúvidas e pela colaboração neste trabalho tanto na banca de qualificação quanto na defesa.

Aos colegas e amigos (as) do LACHEM, pelo incentivo, apoio, conselhos e pelos momentos de descontração vividos ao longo deste período em que trabalhamos juntos. Um agradecimento em especial ao pessoal da “caverna” e também um pedido de desculpas, pelas inúmeras horas de “fedor”, mas sem o qual não tornaria possível este trabalho.

Aos colegas e amigos, Raquel Stefenello e Maurício Hilgemann pelos ensinamentos “voltamétricos”, dentre outros.

As minhas amigas e colegas Daniele Correia, Luciana D. Del Fabro, Juliane F. de Moura, Ana Paula de Lima, Mariele S. Marques e Emilene Becker, pessoas fundamentais para o meu crescimento profissional e principalmente pessoal. Companheiras para todos os momentos sendo eles de alegria ou tristeza.

À Dani, minha parceira de noites no laboratório, dúvidas, cálculos, sono e principalmente excesso de comida.... e é claro algumas “geladas”. Amiga, você faz muito falta....amo você.

As minhas amigas do Larp, Diana Kolberg, Juliana Cogo e Michele de Vicari, pelo incentivo, reagentes emprestados, paz de espírito e “geladas”.

À minha amiga e irmã por afinidade Michele A. Presta, pelo amor, carinho, dedicação, ensinamentos profissionais e principalmente humanos. Você é um dos mais belos e coloridos arco-íris que já passaram em minha vida, com a diferença que o sol nunca levará embora. Amo-te.

Ao meu avô do coração, Vô Luís...exemplo de bondade, amor, dedicação, companheirismo. O dono do melhor *flat* de Santa Maria e do maior coração que conheço.

À minhas amigas de Passo Fundo que apesar da distância sempre estiveram presentes. Zita, Clara, Fer, Paty, Jana, Paula, Ingrite e Néia...saudades!!!!Amo vocês.

Aos meus amigos, Mike, Bruno, Ju, Geba e à pequena Ingrid, pelo apoio, incentivo e momentos de felicidade!!!!!!!!!!!!!! Em especial ao Mike, por motivos óbvios....muito sucesso à você e principalmente muita luz. Amo-te.

Ao meu amigo Renato, pelo tempo gasto procurando artigos, amizade e conversas.

Ao Gustavo, pela maravilhosa *template* para a defesa...muito obrigada!!!!

A todos os funcionários e professores que colaboraram indiretamente para o desenvolvimento deste trabalho. Em especial ao Ademir e a Valéria, pelas conversas, incentivo e disponibilidade sempre que precisei.

À Universidade Federal de Santa Maria, pela oportunidade oferecida de realizar o curso de mestrado.

Ao CENPES – PETROBRAS pelas amostras de asfalto.

Ao CNPq pela concessão da bolsa.

Por último, mas não menos especial, agradeço a duas pessoas que apesar de “pequenas” são as mais fortes, lutadoras, completas e maravilhosas do mundo. Pai e mãe, vocês são o alicerce de minha vida, meu motivo de viver, de estar aqui e principalmente de ter completado mais esta fase de minha vida.

Mãe, a mulher mais forte que existe. Batalhadora, guerreira, amorosa, gentil, simples e a melhor cozinheira do mundo. Além de agradecer por tudo, lhe devo desculpas pelo mau humor, aborrecimentos, “criancices”.... mas você sabe o quanto te admiro e te amo.

Pai, minha única tristeza ao final deste trabalho, é você não estar aqui para ver seu “temperinho” lhe prestar esta homenagem. Sei que independente de onde estejas, está olhando por mim e orgulhoso que sua pequena, mais uma vez, completou mais uma etapa. Tarefa essa, que não seria possível sem teus esforços e renúncias brigas e puxões de orelha, mas principalmente sem o seu colo e sorriso. A falta que sinto de ti, o vazio que deixou no meu coração...nunca irá acabar. TE AMO.

RESUMO

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

DETERMINAÇÃO VOLTAMÉTRICA DE COMPOSTOS DE ENXOFRE DE BAIXO PESO MOLECULAR EM AMOSTRAS DE ASFALTO.

AUTORA: DAIANE DIAS

ORIENTADOR: PAULO CÍCERO DO NASCIMENTO

Santa Maria, 25 de julho de 2008.

O teor de compostos de enxofre em asfalto tem relação com parâmetros de qualidade como reatividade, corrosibilidade, toxicidade e potencial poluidor. Neste trabalho, um método para a determinação simultânea de compostos de enxofre inorgânico e orgânicos de baixo peso molecular foi desenvolvido. A separação dos analitos das amostras asfálticas foi realizada por difusão gasosa. Para a determinação simultânea de sulfetos inorgânico (20 a $100 \mu\text{g L}^{-1}$) e orgânicos (80 a $400 \mu\text{g L}^{-1}$), utilizou-se a voltametria de redissolução catódica, com eletrodo de mercúrio no modo HMDE, em hidrazina $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ pH 2,3. As mesmas condições foram utilizadas para a especificação de metanotiol (25 a $125 \mu\text{g L}^{-1}$) e propanotiol (30 a $150 \mu\text{g L}^{-1}$) através da derivação dos sinais. Os limites de quantificação calculados foram de $0,22 \mu\text{g L}^{-1}$ para sulfeto inorgânico, $0,30 \mu\text{g L}^{-1}$ para sulfetos orgânicos, $1,08 \mu\text{g L}^{-1}$ para metanotiol e $0,16 \mu\text{g L}^{-1}$ para propanotiol. Nos estudos envolvendo a difusão gasosa em matrizes asfálticas utilizou-se H_2SO_4 $1,5 \text{ mol L}^{-1}$ (força iônica $4,5 \text{ mol L}^{-1}$) como solução doadora e NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ como solução receptora. Intervalos de difusão de 20 e 30 minutos sob agitação mecânica foram utilizados para separação dos analitos das matrizes. Para asfalto bruto, recuperações de 49% para sulfetos orgânicos e 100% para sulfeto inorgânico foram obtidos e, para asfalto fracionado recuperações de 40% para sulfetos orgânicos e 83% para sulfeto inorgânico.

Palavras-chave: especificação de sulfetos; difusão gasosa; voltametria; asfalto

ABSTRACT

Master Dissertation in Chemistry
Postgraduate in Chemistry
Federal University of Santa Maria

VOLTAMMETRIC DETERMINATION OF LOW MOLECULAR WEIGHT SULFUR COMPOUNDS IN ASPHALT SAMPLES.

AUTHOR: DAIANE DIAS

ADVISOR: PAULO CÍCERO DO NASCIMENTO

Santa Maria, July 25th, 2008.

The content of sulfur compounds in asphalt is related to parameters of quality as reactivity, corrosiveness, toxicity and potential polluter, among others. In this work, a method for simultaneous determination of inorganic and organic low molecular weight sulfur compounds was developed. The analytes were stripped from asphaltic samples by gaseous diffusion. For the simultaneous determination of inorganic (20 to 100 $\mu\text{g L}^{-1}$) and organics (80 to 400 $\mu\text{g L}^{-1}$) sulfides, Cathodic Stripping Voltammetric (CSV) was used, with the mercury electrode operating at the HMDE mode in hydrazine 0.05 mol L⁻¹ pH 2.3 solution as support electrolyte. The same conditions were used to speciate methanethiol (25 to 125 $\mu\text{g L}^{-1}$) and propanethiol (30 to 150 $\mu\text{g L}^{-1}$) through curve derivation. The calculated quantification limits were 0.22 $\mu\text{g L}^{-1}$ for inorganic sulfide, 0.30 $\mu\text{g L}^{-1}$ for organic sulfides; 1.08 $\mu\text{g L}^{-1}$ for methanethiol and 0.16 $\mu\text{g L}^{-1}$ for propanethiol. For studies concerning gaseous diffusion in asphaltic matrices, H₂SO₄ 1.5 mol L⁻¹ (ionic strength 4.5 mol L⁻¹) was used as donor solution and NaOH 0,1 mol L⁻¹ as the acceptor one. Diffusion intervals of 20 and 30 minutes under stirring were used to separate the analytes from the matrices. For crude asphalt samples, recoveries of 49% for organic sulfides and 100% for inorganic sulfide were obtained and, 40% for organic sulfides and 83% for inorganic sulfide were obtained for asphalt fraction samples.

Keywords: sulfides speciation; gaseous diffusion; voltammetry; asphalt

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – Estrutura química de sulfetos inorgânico e orgânicos de baixo peso molecular	23
FIGURA 2 – Esquema de aplicação da primeira lei de Fick.....	26
FIGURA 3 – Sistema para difusão gasosa	26
FIGURA 4 – Célula tipo Conway.....	27
FIGURA 5 – Técnicas analíticas para detecção de sulfeto	30
FIGURA 6 – Esquema do fracionamento do asfalto	45
FIGURA 7 – Comportamento voltamétrico de sulfetos inorgânico e orgânicos	52
FIGURA 8 – Voltamogramas representativos da Curva Derivada de Primeira Ordem dos sinais voltamétricos de sulfetos orgânicos em meio ácido.....	53
FIGURA 9 – Voltamogramas representativos da Curva Original e Derivada de sulfetos inorgânico e orgânicos em meio alcalino.	54
FIGURA 10 – Deslocamento de potencial de descarga com variação de pH	55
FIGURA 11 – Curva de estabilidade de sulfeto inorgânico	57
FIGURA 12 – Voltamogramas para sulfetos inorgânico e orgânicos em meio alcalino.....	59
FIGURA 13 – Voltamogramas para sulfetos inorgânico (20 a 100 $\mu\text{g L}^{-1}$) e orgânicos (80 a 400 $\mu\text{g L}^{-1}$) em meio ácido	60
FIGURA 14 – Voltamogramas para sulfetos inorgânico (60 a 300 $\mu\text{g L}^{-1}$) e orgânicos (240 a 1200 $\mu\text{g L}^{-1}$) em meio ácido.	61

FIGURA 15 – Voltamogramas das curvas original e derivada de metanotiol (25 a 125 $\mu\text{g L}^{-1}$) e propanotiol (30 a 150 $\mu\text{g L}^{-1}$) em meio ácido..	63
FIGURA 16 – Voltamogramas das curvas original e derivada de metanotiol (75 a 375 $\mu\text{g L}^{-1}$) e propanotiol (90 a 450 $\mu\text{g L}^{-1}$) em meio ácido	64
FIGURA 17 – Influência do tempo de pré-concentração dos compostos em concentrações menores	65
FIGURA 18 – Influência do tempo de pré-concentração dos compostos em concentração maiores.	66
FIGURA 19 – Influência da força iônica e do tempo de agitação da solução doadora sobre a recuperação de sulfetos inorgânico e orgânicos.	71
FIGURA 20 – Correlação entre concentração teórica e experimental em meio aquosa (0,2 mL de solução receptora na célula voltamétrica).	74
FIGURA 21 – Correlação entre concentração teórica e experimental em meio aquoso (0,1 mL de solução receptora na célula voltamétrica)	76
FIGURA 22 – Correlação entre concentração teórica e experimental de sulfetos orgânicos e inorgânico (0,1 mL de solução receptora na célula voltamétrica).....	77
FIGURA 23 – Correlação entre concentração teórica e experimental de sulfetos orgânicos e inorgânico em amostra asfáltica bruta	80
FIGURA 24 – Correlação entre concentração teórica e experimental de sulfetos orgânicos e inorgânico em amostra asfáltica fracionada.....	82
FIGURA 25 – Esquema envolvendo a difusão gasosa e a medida voltamétrica... ..	85

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – Propriedades físicas e químicas dos compostos estudados.....	41
TABELA 2 – Etapas de limpeza e ativação das resinas de troca-iônica.	42
TABELA 3 – Recuperação de sulfeto inorgânico, metanotiol, etanotiol e propanotiol em meio aquoso com 1 mL de solução receptora.....	73
TABELA 4 – Recuperação de sulfeto inorgânico, metanotiol, etanotiol e propanotiol em meio aquoso com 10 mL de solução receptora.....	75
TABELA 5 – Recuperação de sulfetos inorgânico e orgânicos em asfalto bruto....	79
TABELA 6 – Recuperação de sulfetos inorgânico e orgânicos em amostra de asfalto fracionada	81
TABELA 7 – Valores de LD e LQ para sulfetos inorgânico e orgânicos de baixo peso molecular, metanotiol e propanotiol.....	83
TABELA 8 – Limites quantificáveis de sulfetos inorgânico e orgânicos de baixo peso molecular em asfalto bruto e fracionado.	83
TABELA 9 – Recuperações dos analitos em amostras sintéticas nas concentrações de 20 a 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ para sulfeto inorgânico e 80 a 400 $\mu\text{g L}^{-1}$ para sulfetos orgânicos	87
TABELA 10 – Recuperações dos analitos em amostras sintéticas nas concentrações 60 a 300 $\mu\text{g L}^{-1}$ para sulfeto inorgânico e 240 a 1200 $\mu\text{g L}^{-1}$ para sulfetos orgânicos	88
TABELA 11 – Recuperações dos analitos em amostras sintéticas nas concentrações de 25 a 125 $\mu\text{g L}^{-1}$ para metanotiol e 30 a 150 $\mu\text{g L}^{-1}$ para propanotiol	90

TABELA 12 – Recuperações dos analitos em amostras sintéticas nas concentrações de 75 a 375 $\mu\text{g L}^{-1}$ para metanotiol e 90 a 450 $\mu\text{g L}^{-1}$ para propanotiol	90
TABELA 13 – Recuperações dos analitos na fração neutra sintética obtida a partir de asfalto	92
TABELA 14 – Recuperações dos analitos em asfalto bruto sintético	92

LISTA DE SIGLAS E ABREVIações

AC	Corrente Alternada
ADP	Asfalto Diluído de Petróleo
CAP	Cimento Asfáltico de Petróleo
CSLSV	Voltametria de Varredura Linear com Redissolução Catódica
DME	Eletrodo Gotejante de Mercúrio
DP	Pulso Diferencial
DPP	Polarografia de Pulso Diferencial
E_d	Potencial de Deposição no Eletrodo
FPD	Detecção Fotométrica de Chama
GC	Cromatografia Gasosa
HMDE	Eletrodo de Mercúrio de Gota Pendente
HPLC	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
HS-SPME	Micro-Extração em Fase Sólida Acoplado a Headspace
IR	Infravermelho
LD	Limite de Detecção
LQ	Limite de Quantificação
MFE	Eletrodo de Filme de Mercúrio
NIELC	Cromatografia Líquida de Troca-Iônica em Meio Não-Aquoso
PFPD	Detecção Fotométrico por Chama Pulsada
SCE	Eletrodo de Calomelano Saturado
SMDE	Eletrodo de Mercúrio de Gota Estática
SWV	Voltametria de Onda Quadrada
RSD	Desvio Padrão Relativo
T_d	Tempo de Deposição no Eletrodo
UV	Ultravioleta

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	17
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	18
2.1 Petróleo	18
2.2 Asfalto	19
2.3 Compostos sulfurados e toxicidade.....	20
2.4 Fracionamento de compostos de enxofre em asfalto a partir de resinas de troca-iônica	23
2.5 Difusão	24
2.6 Métodos analíticos para determinação de compostos de enxofre	28
2.7 Métodos voltamétricos para determinação de sulfetos inorgânico e orgânicos de baixo peso molecular	31
3 MATERIAIS E MÉTODOS	36
3.1 Instrumentação.....	36
3.2 Descontaminação do material.....	36
3.3 Reagentes e soluções.....	37
3.3.1 Reagentes e soluções para o fracionamento das resinas.....	37
3.3.2 Reagentes e soluções para ensaios de difusão.....	38
3.3.3 Reagentes e soluções para ensaios voltamétricos	38
3.3.4 Soluções padrão	38
3.4 Difusão de sulfetos inorgânico e orgânicos de baixo peso molecular a partir de meio aquoso.....	39
3.5 Fracionamento e difusão de sulfeto inorgânico e orgânicos de baixo peso molecular a partir de matrizes asfálticas.....	41
3.5.1 Fracionamento a partir de resinas de troca-iônica	42
3.5.2 Difusão	46
3.6 Procedimentos analíticos	46
3.6.1 Voltametria em meio ácido.....	46
3.6.2 Voltametria em meio alcalino	47
3.7 Estudos dos interferentes	48

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	49
4.1 Comportamento voltamétrico de sulfetos inorgânico e orgânicos	49
4.1.1 Estudo do efeito do pH para determinação voltamétrica de sulfetos inorgânico e orgânicos de baixo peso molecular.....	54
4.1.2 Estudo da estabilidade de sulfeto inorgânico.....	56
4.1.3 Faixa linear para determinação de sulfetos inorgânico e orgânicos de baixo peso molecular em meio alcalino.....	58
4.1.4 Faixa linear para determinação voltamétrica de sulfetos inorgânico e orgânicos de baixo peso molecular em meio ácido.....	59
4.1.5 Faixa linear para determinação voltamétrica de metanotiol e propanotiol em meio ácido	62
4.1.6 Estudo de tempo de pré-concentração de sulfetos inorgânico e orgânicos de baixo peso molecular, metanotiol e propanotiol	64
4.2 Difusão em meio aquoso	67
4.3 Medida voltamétrica após difusão em meio aquoso	72
4.4 Difusões em amostras de asfalto	77
4.5 Medida voltamétrica após difusão em amostras de asfalto	79
4.6 Limites de detecção e quantificação	82
4.7 Aplicações analíticas	84
4.7.1 Determinação voltamétrica de sulfeto inorgânico e orgânicos de baixo peso molecular em amostras sintéticas.....	86
4.7.2 Determinação voltamétrica de metanotiol e propanotiol em amostras sintéticas	89
4.7.3 Determinação voltamétrica de sulfeto inorgânico e orgânicos de baixo peso molecular em amostras de asfalto bruto e fracionado	91
4.8 Estudo dos interferentes	93
5 CONCLUSÕES	94
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	96

1 INTRODUÇÃO

O objetivo deste trabalho foi realizar estudos visando à determinação simultânea de compostos de enxofre de baixo peso molecular (sulfetos orgânicos e inorgânico) em amostras de asfalto, utilizando voltametria de redissolução catódica com eletrodo de mercúrio de gota pendente. Para tal, estudou-se o comportamento eletroquímico destes compostos em diferentes faixas de pH, assim como suas estabilidades. Após a definição da melhor condição voltamétrica para realização dos ensaios, foram realizados estudos envolvendo difusão gasosa para os compostos em meio aquoso, em asfalto bruto e fracionado.

O asfalto é uma matriz suficientemente complexa a ponto de inviabilizar a determinação dos compostos por voltametria sem a separação prévia entre os analitos e a matriz. A adição direta da amostra na célula voltamétrica acarreta a contaminação dos eletrodos sendo necessária limpeza e descontaminação dos mesmos por longos períodos. Devido à complexidade do asfalto e a volatilidade dos compostos de enxofre estudados, buscou-se através da difusão gasosa uma alternativa para extrair sulfetos inorgânico e orgânicos de baixo peso molecular (metanotiol, etanotiol e propanotiol), para posterior determinação simultânea, a adição direta da amostra à célula voltamétrica.

Primeiramente os estudos envolvendo a difusão foram realizados em meio aquoso, sendo investigada a influência das variáveis, temperatura, polaridade, força iônica e tempo de agitação na difusão dos compostos.

Em amostras reais de asfalto, realizou-se o fracionamento com o auxílio de resinas de troca-iônica com o intuito de minimizar a complexidade da amostra e facilitar o processo de difusão gasosa. A partir do fracionamento, três frações são obtidas (ácida, básica e neutra) onde há presença de sulfeto inorgânico nas três frações e de sulfetos orgânicos na fração ácida [Green *et al.* 1984]. Foram realizados estudos de difusão gasosa dos compostos nas frações e no asfalto bruto.

Após a realização de todos os estudos descritos anteriormente, a metodologia foi aplicada em amostras sintéticas aquosas e asfálticas, e em amostras reais de asfalto (bruto e fracionado). As amostras sintéticas foram obtidas através da fortificação dos analitos em meio aquoso, em asfalto bruto e fracionado; e as amostras reais foram o asfalto bruto e as frações ácida, básica e neutra.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Petróleo

O petróleo é uma substância oleosa, inflamável, menos densa que a água, com cheiro característico e de cor variando entre preto e castanho escuro. Embora objeto de muitas discussões no passado, hoje se tem como certa a sua origem orgânica. Admite-se que esta origem esteja ligada à decomposição dos seres que compõem o plâncton, causada pela pouca oxigenação e pela ação de bactérias [UFRJ].

Estes seres decompostos foram, ao longo de milhões de anos, se acumulando no fundo dos mares e dos lagos, sendo pressionados pelos movimentos da crosta terrestre e transformando-se na substância oleosa que é o petróleo. Ao contrário do que se acredita o petróleo não permanece na rocha em que foi gerado, mas desloca-se até encontrar um terreno apropriado para se concentrar [CEPETRO].

O petróleo cru é constituído de diferentes substâncias químicas, do metano ao asfalto. Embora a maioria dos constituintes sejam hidrocarbonetos (83 a 87% em carbono e 11 a 15% em hidrogênio), a análise elementar mostra a presença de pequenas quantidades de nitrogênio (até 0,5%), de enxofre (até 6%) e de oxigênio (até 3,5%) [SHREVE & BRINK, 1977].

O asfalto é um dos produtos derivados do petróleo e do ponto de vista analítico é uma matriz de alta complexidade porque possui composição dependente do petróleo de origem (do material fóssil decomposto) e também dos processos de manufatura.

2.2 Asfalto

O asfalto é um material aglutinante de cor escura, constituído de misturas complexas de hidrocarbonetos não voláteis e de elevada massa molecular. É um material em forma de cimento, sólido, semi-sólido ou líquido, quando aquecido. Tem odor aromático leve. É um dos mais antigos materiais utilizados pelo homem, sendo citado até na Bíblia como impermeabilizante da Arca de Noé [REFAP]. Na Mesopotâmia, até a Roma antiga, era utilizado em construções de estradas e até em vedação de barcos [PETROBRAS].

Originalmente, é encontrado dissolvido no petróleo e pode ser obtido por evaporação natural de depósitos localizados à superfície terrestre (asfalto natural) ou por destilação em unidades industriais a partir do óleo combustível [PETROBRAS]. Também pode ser extraído a partir de outras fontes como o carvão, ou encontrado impregnado nos poros de algumas rochas, mas o petróleo constitui a maior fonte disponível [REFAP].

Segundo LEWAN [1998], a maior parte do material fóssil é formado através da decomposição parcial de sedimentos insolúvel de materiais orgânicos, em resposta ao estresse térmico durante o enterro destes sedimentos e a taxa de formação de petróleo depende criticamente da concentração de radicais de enxofre gerados durante as fases iniciais de maturação térmica.

Existem dois tipos de asfalto, divididos conforme sua aplicação: para pavimentação (cimentos asfálticos, asfaltos diluídos e asfaltos emulsionados) e industrial (asfaltos oxidados). Dentre os tipos de produtos de asfalto existentes, pode-se citar o Cimento Asfáltico de Petróleo (CAP) e o Asfalto Diluído de Petróleo (ADP). O CAP é obtido através da destilação de tipos específicos de petróleo, na qual as frações leves (gasolina, diesel e querosene) são retiradas, apresentando qualidade e consistência próprias para o uso direto na construção de revestimentos asfálticos; e o ADP é produzido a partir do CAP e diluentes adequados [REFAP].

Suas principais aplicações são na pavimentação de estradas, impermeabilizante na construção civil, fabricação de tintas especiais para proteção contra erosão e tintas de impressão, confecção de baterias eletroquímicas e fabricação de solados especiais para calçados. O asfalto oferece frente aos outros

produtos próprios para pavimentação, mais economia, durabilidade, além de facilidade e rapidez na aplicação.

Alguns cuidados ao manuseio devem ser tomados em relação ao asfalto. É inflamável com o calor (fagulhas ou chamas); se estiver quente, em contato com a pele provoca queimaduras e adere a ela sendo de difícil remoção; a exposição aos fumos de asfalto quente pode provocar severa irritação ocular, respiratória e efeitos sobre o sistema nervoso central. Ambientalmente, vazamentos e derramamentos podem causar mortalidade dos organismos aquáticos e prejudicar a vida selvagem, além de transmitir qualidade indesejável à água. No solo e em temperatura elevada, pode afetar a qualidade das águas do lençol freático [REFAP].

A caracterização do asfalto tem sido objeto de estudo [QUDDUS *et al.*, 1995; FILIPPIS *et al.*, 1998; LEWAN, 1998; LIU *et al.*, 1999; SIDDIQUI & ALI, 1999] porque conhecer sua composição química é necessário para determinar as propriedades relacionadas com o desempenho do produto final, entretanto esses estudos são prejudicados devido a sua complexidade [SIDDIQUI & ALI, 1999].

2.3 Compostos sulfurados e toxicidade

O teor de enxofre é extremamente importante para os produtos de petróleo, tendo relação com sua reatividade, corrosibilidade, capacidade de lubrificação, potencial poluidor, entre outras. A razão inicial para determinação quantitativa de compostos sulfurados surgiu mediante a alta ação corrosiva frente aos equipamentos em refinarias, a alteração da qualidade que estas substâncias ocasionam no produto final, saúde ocupacional e danos ambientais ocasionados pela emissão de óxido de enxofre formado durante a combustão de gases contendo enxofre.

Os combustíveis líquidos e sólidos de origem fóssil, que geralmente contêm enxofre, provocam a emissão de compostos nocivos ao meio ambiente e aos seres vivos. A queima de combustíveis fósseis, no entanto, tem aumentado a concentração destes compostos voláteis tóxicos na atmosfera, principalmente em

áreas urbanas, até o ponto em que eles passam a afetar adversamente alguns componentes bióticos dos ecossistemas.

A liberação de compostos tóxicos além de provocar corrosão, contribui com a poluição ambiental (formação de chuva ácida) o que torna o seu controle necessário [SULYOK *et al.* 2001].

No controle de qualidade dos derivados petroquímicos, o teor de enxofre é um parâmetro que vem ganhando destaque [SHREVE & BRINK, 1977]. De um lado estão às refinarias, que procuram cada vez mais reduzir o teor destes compostos nos produtos; e do outro, os órgãos reguladores, que estabelecem os limites do referido elemento.

No Brasil, a Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) pela Portaria nº 310 de 27/12/2001 - DOU 28/12/2001 determina que o teor máximo de enxofre para óleos é de 0,20 a 0,35%. Para gasolina comum e Premium, os limites máximos de enxofre, estabelecidos pela Portaria nº 309 de 27/12/2001 são de 0,12 e 0,10% [ANP]. Nos países pertencentes à União Européia e nos Estados Unidos da América, os valores máximos permitidos para compostos de enxofre em gasolina e diesel são entre $50 \mu\text{g L}^{-1}$ e $15 \mu\text{g L}^{-1}$ [BABICH & MOULIJN, 2003].

O enxofre pode estar presente em combustíveis na forma de mercaptanas, sulfetos, dissulfetos ou compostos heterocíclicos, dentre outros; sua concentração total depende da origem do petróleo e dos processos de refinação utilizados [GREEN *et al.*, 1989]. Dentre as inúmeras espécies que compõem o asfalto, os compostos sulfurados formam uma classe muito importante tanto no que se refere às propriedades químicas e físicas desejadas para o produto, quanto às aplicações diretas para os seres vivos e ao meio ambiente. Estes compostos existem em materiais de origem fóssil, sejam eles orgânicos ou inorgânicos. LEWAN [1998] relaciona a velocidade de formação do petróleo com o teor de espécies sulfuradas presentes no sedimento.

Mercaptanas, sulfetos orgânicos ou tióis (R-SH) aparecem em pequenas quantidades, na putrefação de proteínas sulfuradas, no gás de hulha e no petróleo [GREEN *et al.*, 1989]. Os compostos mais simples são líquidos incolores, pouco solúveis em água e muito voláteis, caracterizados por um odor penetrante e desagradável, que os torna reconhecíveis mesmo em mínimas concentrações.

Sulfeto de hidrogênio, sulfeto inorgânico ou ácido sulfídrico (H_2S) é um ácido inorgânico, inflamável, tóxico e gasoso em seu estado natural. Caracteriza-se pelo

odor de ovo pútrido que pode ser gerado como, por exemplo, a partir de esgoto ou da boca humana [MIURA *et al.* 1996], do resultado da degradação bacteriana de matéria orgânica em condições anaeróbicas e/ou; a partir de alguns aminoácidos; dejetos animais e humanos. Ocorre naturalmente no petróleo cru, gás natural, gases vulcânicos, e mananciais de águas termais (próximas a vulcões).

O sulfeto inorgânico pode ser tóxico ao meio ambiente e ao homem o que pode ser potencializado com a exposição ocupacional [LAWRENCE *et al.* 2000]. O limite de concentração para percepção olfativa é de 0,02 mg L⁻¹ [MIURA *et al.* 1996], no entanto norma de segurança como a do Japão e Suécia para exposição ocupacional chega a 10 mg L⁻¹ [MIURA *et al.*, 1996; LAWRENCE *et al.*, 2000].

Pode causar efeitos adversos à saúde humana como irritação do sistema respiratório, porém seus efeitos dependem da sua concentração e duração da exposição. É perigosamente reativo quando misturado com ácido nítrico concentrado ou outros fortes oxidantes como o ácido sulfúrico. Pode causar sensação de queimadura, tosse, respiração difícil, dor de cabeça e náusea. A exposição contínua a concentrações de 15 a 20 mg L⁻¹ geralmente causa irritação das membranas mucosa e conjuntiva dos olhos. Concentrações elevadas (200 a 300 mg L⁻¹) podem causar dificuldades respiratórias, levando a desmaio ou coma. Exposição por mais de 30 minutos a concentrações com mais de 700 mg L⁻¹ são fatais. Inalação contínua de baixas concentrações pode causar fadiga do olfato, dificultando a detecção de sua presença pelo odor. A exposição por via inalatória em humanos a concentrações maiores de 8 mg L⁻¹ de sulfeto de hidrogênio por um período maior de 2 meses, pode causar náuseas, dor de cabeça, falta de ar, distúrbios no sono, irritação nos olhos e garganta. Entretanto, não é cancerígeno [AGA].

A exposição aos sulfetos orgânicos pode causar irritação das membranas das mucosas, dor de cabeça, vertigem, náusea, vômito e possível depressão do sistema nervoso central. Pode também causar edema pulmonar, danos ao fígado e rins. O contato com a pele pode causar irritação e possível inchaço. Se o contato for prolongado ou freqüente, quantidades perigosas do material podem ser absorvidas pela pele. O contato com os olhos pode causar irritação e possível inchaço da conjuntiva. Repetida superexposição pode causar dermatites. É gás liquefeito sob pressão, tóxico e inflamável e como tal é tóxico, corrosivo e inflamável. Não é comprovada ação cancerígena [WHITE MARTINS].

Na Figura 1 estão representadas estruturas químicas de alguns compostos de sulfetos inorgânico e orgânicos de baixo peso molecular:

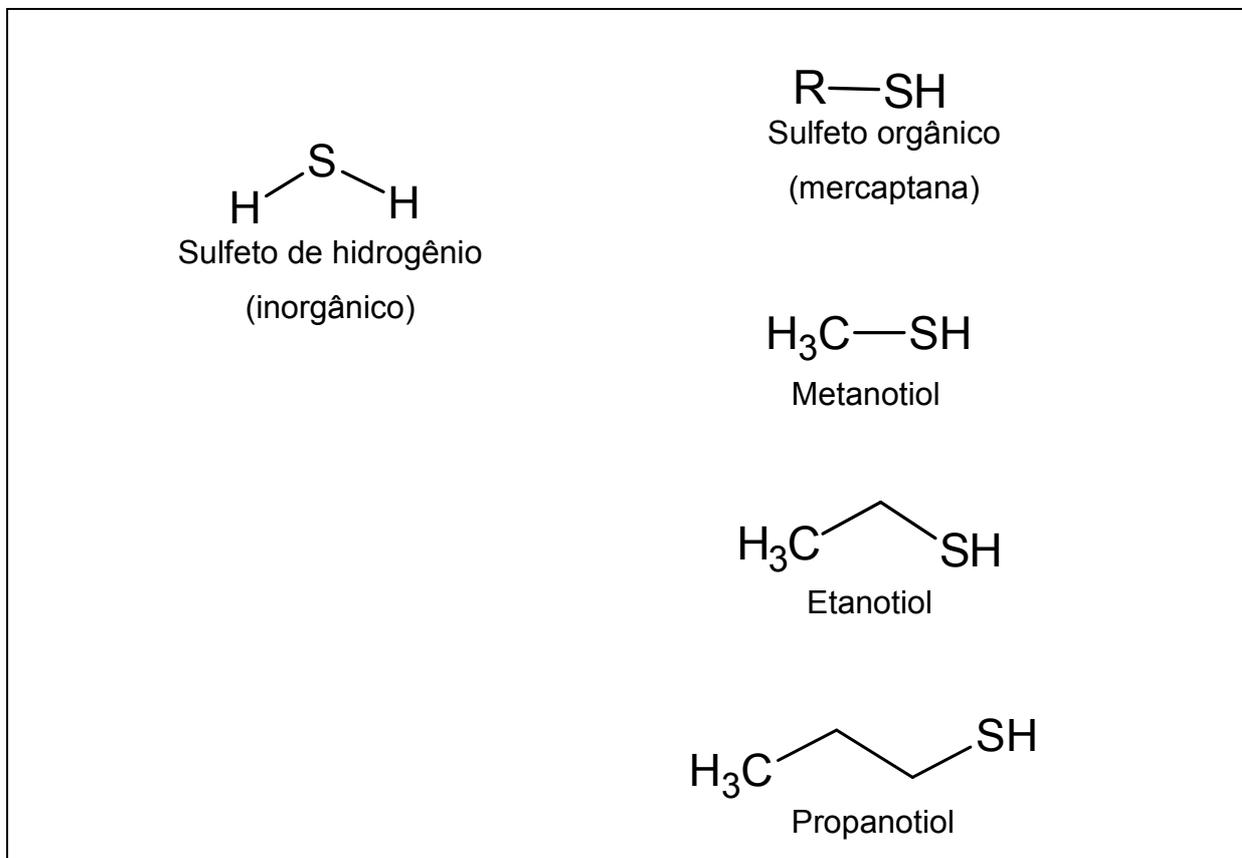


Figura 1 – Estrutura química de sulfetos inorgânico e orgânicos de baixo peso molecular.

2.4 Fracionamento de compostos de enxofre em asfalto a partir de resinas de troca-iônica

Dentre os métodos de extração de compostos de enxofre de asfalto, o fracionamento por Cromatografia Líquida de Troca-Iônica em Meio Não-Aquoso (NIELC, do inglês *Nonaqueous Ion Exchange Liquid Chromatography*) merece destaque por ser menos trabalhoso e possuir menor tempo para obtenção dos compostos, comparado a fracionamentos gravimétricos [PAYZANT *et al.*, 1989]; relacionar a obtenção das frações com a polaridade das resinas utilizadas e a conseqüente separação dos compostos de enxofre. O método NIELC foi

desenvolvido por GREEN *et al.* [1984] para caracterização de asfalto Venezuelano, mas pode ser adaptado para o asfalto brasileiro, uma vez que não há metodologias específicas para a caracterização do asfalto brasileiro em relação a compostos de enxofre.

Segundo GREEN *et al.* [1984], a partir do fracionamento do asfalto com as resinas de troca iônica, obtêm-se três frações compostas pelos seguintes compostos de enxofre:

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

Os pesquisadores realizaram estudos com asfaltos de diferentes procedências e com diferentes etapas do processo de extração e refino. Em cada uma das amostras, foram realizadas determinações analíticas para caracterização da composição, onde se utilizou técnicas como Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC, do inglês *High Performance Liquid Chromatography*), Infravermelho (IR, do inglês *Infrared*), Espectrometria Ultravioleta (do inglês *UV Spectrometry*) e titulações potenciométricas [GREEN *et al.*, 1989].

2.5 Difusão

O termo difusão entende-se como o transporte de massas de moléculas individuais por uma barreira ou espaço livre, que ocorre segundo um processo aleatório, e que depende do gradiente de concentração. Dentre os fenômenos de transporte, a difusão é um dos mais importantes [NETZ & ORTEGA, 2002].

Este fenômeno relaciona o transporte de massa de um processo líquido para gasoso (composto em meio líquido que após tornar-se um gás ou volatilizar, pode ser recolhido em outro líquido); líquido para líquido (dois líquidos separados por uma membrana onde há transferência de massa por gradiente de concentração); e/ou sólido para líquido (dissolução de um sólido imerso em um líquido).

Segundo NETZ & ORTEGA [2002], quando uma substância encontra-se distribuída de modo não homogêneo, o movimento das moléculas propiciará que, depois de algum tempo, a concentração fique homogênea. Macroscopicamente, pode-se identificar um fluxo de matéria, movido por gradiente de concentração e isto pode ser explicado pela primeira Lei de Fick.

A primeira Lei de Fick é justificada pela teoria cinética dos gases, mas também pode ser deduzida com maior generalidade e aplicar-se à difusão de substâncias em fases condensadas. Num processo de difusão, as partículas atingem uma velocidade de migração constante, s , quando a força termodinâmica, F , for equilibrada pela força de atrito. Esta velocidade de migração é proporcional à força termodinâmica, e escrevemos $s \propto F$. No fluxo das partículas, J , é proporcional à velocidade de migração, e a força termodinâmica é proporcional ao gradiente de concentração, dc/dx . Essa seqüência de proporcionalidades ($J \propto s$, $s \propto F$, $F \propto dc/dx$) é o conteúdo da lei de Fick que pode ser expressa pela equação 1 [ATKINS, 1997]:

$$J = -D dc/dx \quad (1)$$

onde D é o coeficiente de difusão e dc/dx é a derivada da concentração.

NETZ & ORTEGA [2002] afirmam que o sinal negativo indica que o fluxo de matéria ocorre no sentido no qual a concentração diminui. O fluxo F (velocidade de difusão) é proporcional ao gradiente de concentração (dc/dx), sendo a constante de proporcionalidade o coeficiente de difusão D que depende da natureza da substância que difunde, do solvente e da temperatura e está relacionado à mobilidade da substância.

A difusão pode ser vista como um processo no qual a concentração tende a se igualar em todos os pontos do sistema com o passar do tempo. A análise da variação da concentração com o tempo é o objeto da segunda Lei de Fick, a qual afirma que a variação da concentração, em um dado ponto do sistema, com o tempo é igual à variação do gradiente de concentração, multiplicada pelo respectivo coeficiente de difusão [NETZ & ORTEGA, 2002].

Na Figura 2 está representado o fundamento básico das diversas formas da aplicação das leis de Fick, onde há transferência de massa do meio onde o analito se encontra (D), para outro meio onde irá difundir (R).

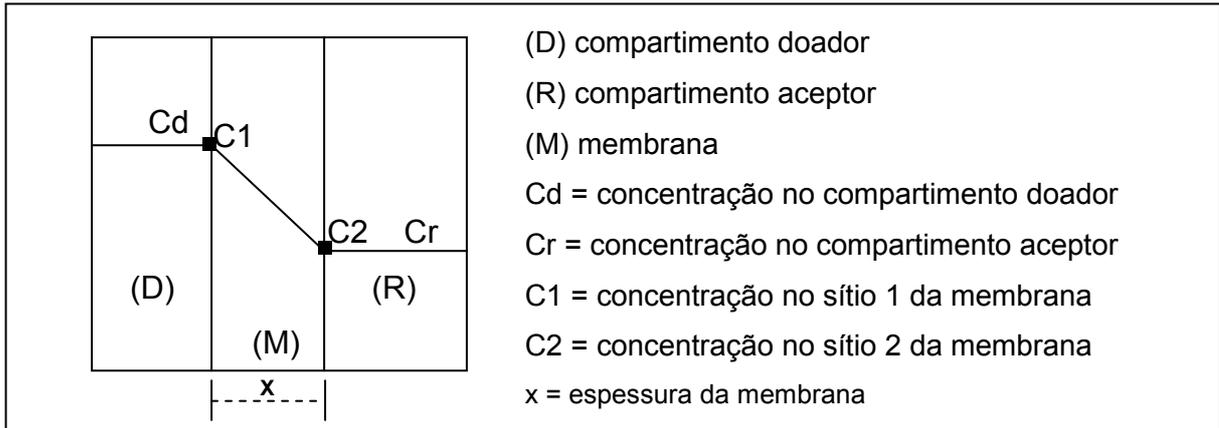


Figura 2 – Esquema de aplicação da primeira lei de Fick [NETZ & ORTEGA, 2002].

Para se realizar a difusão gasosa de sulfeto inorgânico, por exemplo, pode-se também utilizar um sistema difusor como o demonstrado na Figura 3 onde em um dos tubos há a solução doadora (a) e a espécie que irá difundir e no outro a solução receptora (b).

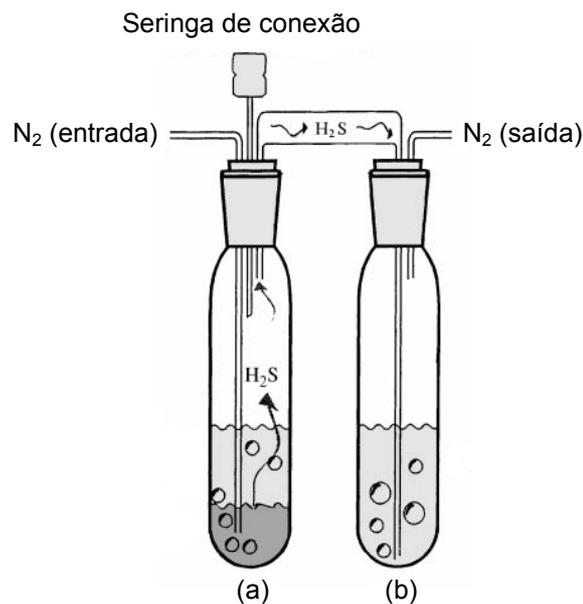


Figura 3 – Sistema para difusão gasosa. (a) solução doadora e espécies voláteis/gasosas (b) solução receptora [LAWRENCE *et al.*, 2001].

Outro sistema de difusão gasosa pode ser visualizado na Figura 4 (célula tipo Conway).

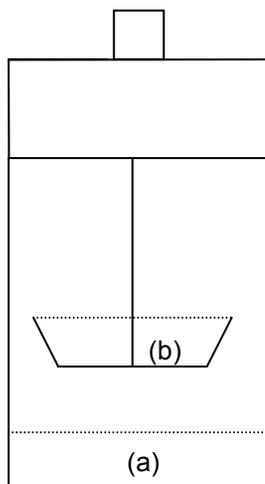


Figura 4 - Célula tipo Conway para realizar a extração dos compostos da matriz onde a amostra é adicionada na (a) solução doadora e os compostos irão difundir para a (b) solução receptora.

O sistema difusor demonstrado na Figura 4 é constituído por duas partes que se encaixam perfeitamente. A peça inferior (a) contém a solução doadora e a espécie gasosa e/ou volátil que irá difundir para a peça superior (b), que é um coletor suspenso que contém a solução receptora. A solução receptora deve reter o analito que se separou da amostra por difusão. Estas duas peças não possuem superfície de contato em comum possibilitando assim a determinação analítica dos compostos difundidos sem a interferência da amostra na medida analítica.

Além destes sistemas demonstrados nas Figuras 3 e 4, há outros sistemas difusores com algumas modificações físicas, mas que seguem o mesmo princípio de recolher o difundido num recipiente que não seja o que contém a amostra, com o intuito de que a mesma não influencie diretamente a medida analítica. Esta etapa de separação analito/matriz, possibilita a determinação de analitos presentes em amostras complexas como fluídos biológicos e amostras de origem fóssil, uma vez que seria inviável um ensaio analítico com as amostras sendo colocadas diretamente nos instrumentos de medida de interesse.

Quando se trabalha com compostos voláteis, há risco de perda dos analitos. Uma maneira de minimizar este problema é utilização do sistema difusor conectado diretamente ao instrumento analítico no qual se pretende determinar o analito. Esta associação é denominada análise de sistema em fluxo e utilizam membranas (Figura 2) como ferramentas para realização da difusão gasosa [CANHAM *et al.*, 1988; SCHULZE *et al.*, 1988; SULISTYARTI *et al.*, 1999; ARMAS *et al.*, 2004; AZAD *et al.*, 2005; MAYA *et al.*, 2007].

LAWRENCE *et al.* [2001] utilizaram um sistema difusor como da Figura 3, para detecção eletroquímica de sulfeto de hidrogênio formado pela acidificação da amostra; e PUACZ & SZAHUM [1995] utilizaram sistema similar para a determinação catalítica de sulfeto em amostra de sangue.

BARR [1961] realizou estudos envolvendo difusão de cianeto em amostra de sangue em célula similar a demonstrada na Figura 4; ALON *et al.* [1964] utilizaram a difusão para auxiliar na determinação de sílica fazendo um comparativo entre H_2SO_4 e $HClO_4$ como solução doadora; e NASCIMENTO *et al.* [2000] realizaram difusões de sulfeto livre e alquiltióis em solução parenteral.

2.6 Métodos analíticos para determinação de compostos de enxofre

Devido à grande demanda para determinação de compostos de enxofre em alimentos, bebidas, cosméticos, matrizes de origem fóssil, amostras biológicas e ambientais, diferentes métodos analíticos foram desenvolvidos no decorrer dos anos.

Por caracterizar um grupo, onde a maioria dos compostos são conhecidos por sua volatilidade, o método analítico mais aplicado para a determinação de compostos de enxofre é a Cromatografia Gasosa (GC, do inglês *Gas Chromatography*).

No ramo alimentício, estudos destes compostos são de suma importância devido à aceitação dos consumidores no que se refere aos odores característicos que alguns compostos, como o sulfeto e tióis, podem apresentar. VAZQUEZ-LANDAVERDE *et al.* [2006] realizam quantificação de traços de compostos voláteis de enxofre em leite por micro-extração em fase sólida e Cromatografia Gasosa com Detecção Fotométrica por Chama Pulsada (PFPD, do inglês *Pulsed-flame Photometric Detection*).

MESTRES & GUASH [1997], por meio de análises cromatográficas determinaram compostos de enxofre voláteis em vinho, utilizando *Headspace Static* com detecção fotométrica de chama (FPD, do inglês *Flame Photometric Detection*). MESTRES *et al.* [1999] realizaram estudos de determinação simultânea de tióis,

sulfetos e dissulfetos em aroma de vinho por Micro-Extração em Fase Sólida Acoplado a Headspace (HS-SPME, do inglês *Headspace Solid-Phase Microextraction-Gas Chromatography*).

MARDINI *et al.* [1981] utilizaram método cromatográfico a gás para quantificação de mercaptanas em sangue e STEVENS *et al.* [1971] para determinação de gases de enxofre no ar. KLAAS [1961], MARTIN *et al.* [1965] e YIN & XIA [2004], dentre outros utilizaram a cromatografia gasosa para determinação de compostos de enxofre em amostras de origem fóssil.

A Cromatografia Líquida de alta Eficiência também é utilizada para determinação de espécies sulfuradas [NISHIKAWA & KUWATA, 1985; PELLETIER & LUCY, 2002; VIGNAUD *et al.*, 2004; SCHMITZ *et al.*, 2006; ALHAMA *et al.*, 2006; OHIRA & TODA, 2006] com diferentes modos de detecção.

Para determinações de tio-compostos, a Cromatografia Líquida é muito utilizada em amostras complexas como plasma [WANG *et al.*, 2003], soluções parenterais [NASCIMENTO *et al.*, 2001], tióis biológicos [NEWTON *et al.*, 1981] e produtos farmacêuticos [MODI *et al.*, 2005].

Em amostras ambientais e de origem fóssil há estudos espectroscópicos para compostos de enxofre, com diferentes pré-tratamentos das amostras e hifenações para instrumentação [LABAN & ATKIN, 2000; CHRISTOPHER *et al.*, 2001; YU *et al.*, 2001; RAO, *et al.*, 2006; BRAMANTI *et al.*, 2006].

Determinações analíticas potenciométricas [HALE *et al.*, 1951; KARCHMER, 1958; TAMELE *et al.*, 1960; GHANNAM, 2004] e eletroforéticas com detecção por condutividade [HISSNER *et al.*, 1999] também foram estudadas.

Na Figura 5 são demonstradas algumas técnicas analíticas que podem ser utilizadas para determinação de sulfeto nas formas aquosa e gasosa.

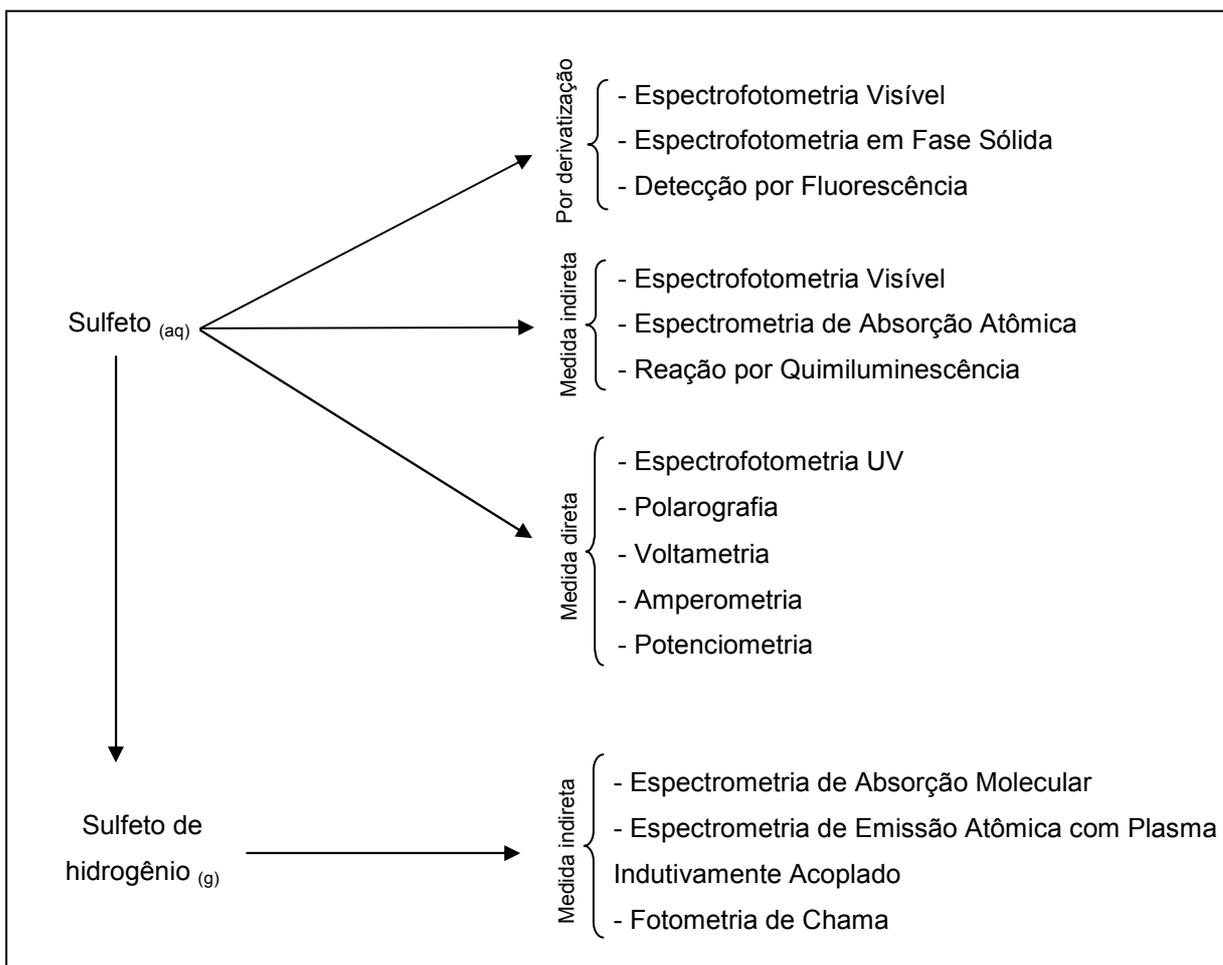


Figura 5 – Técnicas analíticas para detecção de sulfeto [FERRER *et al.*, 2007].

Embora estas técnicas analíticas se mostrem eficientes para as determinações de compostos de enxofre, a maioria delas apresenta um custo elevado de análise e complicada instrumentação. Com o intuito de realização de ensaios onde se possa estudar o comportamento eletroquímico destes compostos, análises de menor custo e instrumentos de menor dificuldade operacional, buscou-se na voltametria, o desenvolvimento e utilização de uma técnica que permita determinar simultaneamente sulfetos inorgânico e orgânicos de baixo peso molecular.

2.7 Métodos voltamétricos para determinação de sulfetos inorgânico e orgânicos de baixo peso molecular

A voltametria é uma técnica eletroanalítica onde se estuda a relação entre corrente e potencial durante a eletrólise de uma espécie química. Para a obtenção das medidas de corrente, utiliza-se um sistema potenciostático de três eletrodos: 1) eletrodo de trabalho no qual ocorre preferencialmente à eletrólise que se está investigando; 2) eletrodo de referência que é usado para medir o potencial do eletrodo de trabalho e 3) eletrodo auxiliar ou contra-eletrodo que, juntamente com o eletrodo de trabalho, permite a passagem da corrente da eletrólise [VOGEL, 1992]. Os eletrodos são posicionados na célula voltamétrica e imersos em um eletrólito suporte, que é uma solução inerte no domínio de eletroatividade, sendo que geralmente a sua concentração é elevada em relação à concentração do analito e tem por finalidade minimizar a corrente de migração. O potencial e a corrente resultante são registrados simultaneamente e a curva obtida é chamada de voltamograma [HARRIS, 2001].

Com relação aos eletrodos de trabalho, existem diferentes tipos, variando desde o material empregado na sua construção, até sua morfologia e dimensões. Um eletrodo bastante usado em voltametria é o eletrodo de mercúrio empregado como eletrodo de gota pendente (HMDE, do inglês *Hanging Mercury Drop Electrode*). Ainda, pode ser usado na forma de filme de mercúrio sendo que, o filme é depositado eletroquimicamente em superfícies sólidas, como platina e carbono vítreo. Entre os eletrodos sólidos, o de platina é um dos mais importantes. Ele pode ser empregado na região de potencial de + 1,1 V a - 0,5 V vs. SCE, dependendo do eletrólito suporte empregado. A platina permite avaliar espécies eletroativas que sofrem redução ou oxidação na região anódica. Outro eletrodo sólido importante que atua na região anódica é o de ouro, que pode ser utilizado em intervalos de potencial de + 1,5 V a - 0,8 V vs. SCE. Os eletrodos de carbono vítreo permitem a determinação de espécies eletroativas no domínio de eletroatividade de + 1,5 V à - 1,1 V vs. SCE [SCHOLZ, 2002].

Existem diversas técnicas voltamétricas para a determinação de compostos de enxofre e a escolha dela, depende do analito e da concentração do mesmo, entre outros fatores [ROZAN *et al.*, 2000]. LAWRENCE *et al.* [2001], SCAMPICCHIO *et al.*

[2007] e ENSAFI *et al.* [2008] realizaram estudos de compostos de enxofre com eletrodos de carbono vítreo; CRUZ *et al.* [2001] em eletrodos de pasta de carbono. Há também investigações recentes da determinação de mercaptanas (sulfeto orgânico) em eletrodos de ouro [CARUSO *et al.*, 2006; POSSARI *et al.*, 2006], assim como pesquisas em eletrodo de prata [SKVORTSOVA *et al.*, 2002; MOHTAT *et al.*, 2000] e microeletrodo de platina recoberto por mercúrio [BALDO *et al.*, 2002].

Estudos do comportamento eletroquímico de compostos de enxofre presentes em matrizes fósseis vêm sendo realizados no decorrer dos anos, com o intuito de caracterizar amostras como o asfalto e correlacionar a influência de seus constituintes com propriedades físicas e químicas do mesmo. HALL [1950] realizou determinações de enxofre elementar em gasolina e DRUSHEL & MILLER [1958] determinaram tiofenos e sulfetos aromáticos em óleo cru, ambos por polarografia. Contudo, MIWA *et al.* [1972] realizaram estudos para determinação de sulfeto por HMDE, demonstrando melhor sensibilidade do que os estudos polarográficos.

CANTERFORD & BUCHANAM [1973] postulam a utilização de varreduras anódicas com pulso diferencial (DP, do inglês *Differential Pulse*), para determinação de compostos inorgânicos como o sulfeto com eletrodo de mercúrio em meio alcalino. RENARD *et al.* [1975] realizaram determinações simultâneas de sulfeto e metil mercaptana em meio alcalino (NaOH 0,2 mol L⁻¹); tiosulfato, sulfeto e sulfito em meio ácido (tampão acetato pH 4,7); ambos com varredura anódicas e eletrodo gotejante de mercúrio (DME, do inglês *Dropping Mercury Electrode*).

MIWA *et al.* [1972], DAVISON & GABBUTT [1979], LUTHER III *et al.* [1985] realizaram determinações voltamétricas de sulfeto em meio alcalino com varredura catódica sendo de suma importância, pois introduziram estudos para determinações de espécies sulfuradas nesta faixa de potenciais. Estudos posteriores como o de MONTERROSO-MARCO & LÓPEZ-RUIZ [2003], demonstram que varreduras catódicas são mais sensíveis que varreduras anódicas para determinação de compostos contendo enxofre.

Em estudos por voltametria de corrente alternada (AC, do inglês *Alternating Current*), BATINA *et al.* [1992] afirmam que a determinação de sulfeto em meio aquoso baseia-se na formação de HgS insolúvel, durante o período de pré-concentração em potenciais mais positivos do que - 580 mV x Ag/AgCl. Quando a gota foi exposta ao eletrodo em potenciais mais negativos (- 700 ou - 800 mV) íons sulfeto são adsorvidos na superfície do eletrodo de mercúrio e então, durante o

processo de varredura positiva, a oxidação do mercúrio elementar ocorre com a formação de HgS.

KALAL *et al.* [2000] estudaram o comportamento eletroquímico de enxofre elementar e sulfeto de hidrogênio por polarografia de pulso diferencial (DPP, do inglês *Differential Pulse Polarography*) e voltametria de onda quadrada (SWV, do inglês *Square Wave Voltammetry*) respectivamente, onde foram realizadas extrações prévias dos compostos presentes em petróleo e destilados, com auxílio de solventes orgânicos. Através destes estudos, os autores sugerem que o mecanismo da reação para sulfeto em meio alcalino corresponde a oxidação do mercúrio para HgS e também o mecanismo de reação da oxidação do mercúrio na presença de mercaptana. KALAL *et al.* [2004] realizaram estudos de determinação de sulfito e tiosulfato em petróleo e seus destilados com extração e medida por DPP.

Tratando-se da determinação de compostos de enxofre, outros modos de operação de eletrodos de mercúrio foram utilizados. MADUREIRA *et al.* [1997] utilizou eletrodo de mercúrio de gota estática (SMDE, do inglês *Static Mercury Drop Electrode*) e no modo HMDE para determinação de sulfato, tiosulfato, sulfito e sulfeto de hidrogênio (ácido de sulfetos voláteis) em sedimentos marinhos. STRADIOTTO & SERAFIM [2008] realizaram estudos para determinação de enxofre elementar, dissulfeto e butanotiol utilizando eletrodo de filme de mercúrio (MFE, do inglês *Mercury Film Electrode*) e por voltametria de onda quadrada, em amostras de gasolina.

Estudos como o de RENARD *et al.* [1975], FLORENCE *et al.* [1979], LUTHER III *et al.* [1985], BATINA *et al.* [1992], MADUREIRA *et al.* [1997], NASCIMENTO *et al.* [1997 e 2000], BEIGI *et al.* [1999], KARIUKI *et al.* [2001], CARAPUÇA *et al.* [2004] demonstram a determinação de sulfeto inorgânico meio alcalino, mas estudos em meio ácido ainda são pouco explorados.

KRZNNARIC *et al.* [2001] investigaram a produção de derivado de sulfeto sob condições anaeróbicas de algumas algas marinhas, pelo monitoramento voltamétrico com varredura linear com redissolução catódica (CSLSV, do inglês *Cathodic Stripping Linear Sweep Voltammetric*) em diferentes condições de pH, tornando possível a determinação em meios alcalino e ácido, sendo que o meio ácido demonstrou-se mais sensível para o composto estudado, além de apresentar deslocamento catódico de potencial de descarga em meio alcalino.

Segundo REDINHA *et al.* [1997], o processo que explica a redução reversível do HgS formado na superfície do mercúrio, depende diretamente do pH da solução. Estudos experimentais demonstraram que para valores de pH 5,1; 3,8 e 2,6 o potencial de descarga foi de aproximadamente - 607, - 480 e - 306 mV respectivamente, podendo-se observar que em valores de pH mais ácido os sinais foram mais anódicos e apresentaram valor de corrente mais elevado. KRZNNARIC *et al.* [2001] argumentam que a diminuição do sinal do analito em meio alcalino pode ser devido à formação de hidróxido de mercúrio na superfície do eletrodo.

Relacionando-se a determinações de sulfeto orgânico em meio alcalino há estudos como o de RENARD *et al.* [1975], UMIKER *et al.* [2002], FLORENSE *et al.* [1979], BEIGI *et al.* [1999], NASCIMENTO *et al.* [2000], MONTERROSO-MARCO & LÓPEZ-RUIZ [2003]. Para determinações em meio ácido MONTERROSO-MARCO & LÓPEZ-RUIZ [2003], UMIKER *et al.* [2002] estudaram o comportamento eletroquímico a partir da desnaturação de proteínas de cadeia longa com agrupamento -SH, como é o caso da cisteína. UMIKER *et al.* [2002] realizaram estudos de determinação simultânea de tiosulfato, sulfito, sulfeto e cisteína (cujo agrupamento eletroativo é -SH) e também observaram o deslocamento do potencial de descarga dos compostos de enxofre em relação ao pH do meio. Em pH 8 e 5, o potencial de descarga do sulfeto foi de - 560 e - 410 mV respectivamente. Para cisteína, o potencial de descarga em pH 8 e 5 foi de - 440 e - 300 mV respectivamente.

MONTERROSO-MARCO & LÓPEZ-RUIZ [2003] afirmam que também há um processo reversível na relação do grupamento -SH e mercúrio. Na varredura cíclica em meio ácido no sentido catódico, ocorre à redução da espécie adsorvida na superfície do eletrodo. Na varredura anódica ocorre à oxidação, que é controlada pela difusão das espécies eletroativas da solução para a superfície do eletrodo e a presença de moléculas de sulfeto orgânico facilita a oxidação do mercúrio do eletrodo de trabalho. Além disso, os autores postulam que dois aspectos importantes foram considerados para explicar o processo eletródico: íons hidrogênio estão envolvidos no processo redox, e, por conseguinte, o pH da solução irá desempenhar papel importante nestas reações e o íon hidrogênio é decisivo para a dissociação dos analitos e, como consequência, sua carga. Em pH inferior a 1,71, a cisteína apresenta uma carga positiva. A carga positiva da cisteína produz repulsão entre as espécies impedindo a sua associação. Essa carga positiva repele a carga positiva

da cisteína, impedindo assim a formação de um filme de cisteína no eletrodo. O mesmo efeito é encontrado em pH 9, onde a cisteína possui uma potencial redox negativo.

AL-FARAWATI & VAN DEN BERG [1997] realizaram estudos que relacionam a medida voltamétrica com a estabilidade do sulfeto em água do mar. Em experimentos preliminares, o sulfeto em concentrações decrescentes não apresenta pico estável utilizando eletrodo de gota de mercúrio no modo HMDE, pois os sinais dos picos diminuem rapidamente. Diversos oxidantes naturais (oxigênio, iodato, e peróxido de hidrogênio) foram testados para avaliar a causa da rápida diminuição do sinal sem nenhum resultado satisfatório. O produto de solubilidade do sulfeto mercúrico é muito baixo e sendo assim os pesquisadores sugeriram que o excesso de íons de mercúrio pode ser a causa da instabilidade de sulfeto em sistema de ensaio em batelada. Após alguns testes, os autores puderam comprovar que realmente o excesso de mercúrio na célula voltamétrica (a fonte de íons de Hg^{2+} é provavelmente a oxidação de mercúrio metálico por vestígios de oxigênio na célula), reagia com o sulfeto formando assim o precipitado sulfeto de mercúrio (claramente visível como um revestimento preto no mercúrio, devido à alta concentração de sulfeto), acarretando assim a diminuição do sinal voltamétrico pelo mascaramento do sulfeto da amostra. Para evitar erros sistemáticos os autores utilizaram sistema em fluxo para determinação de sulfeto, obtendo-se assim sinais estáveis uma vez que não havia excesso de mercúrio da célula, permitindo ainda ensaios precisos, mais rápidos e menor volume de amostra.

HE *et al.* [2002], baseando-se no postulado por AL-FARAWATI & VAN DEN BERG [1997], mas não tão satisfeitos com os argumentos utilizados pelos autores, realizaram estudos de ensaios para determinação de sulfeto em amostras de água subterrânea, mas em batelada. Para investigar a estabilidade do sulfeto, experimentos similares aos de AL-FARAWATI & VAN DEN BERG [1997] foram realizados. He *et al.* [2002] utilizaram diferentes quantidades de gotas de mercúrio na célula voltamétrica com diferentes tempos de interação com a amostra contendo sulfeto, podendo concluir quem se há pouco mercúrio na célula voltamétrica, não é necessário análise em fluxo para determinação de sulfeto, pois resultados satisfatórios podem ser encontrados em ensaios em batelada, utilizando pequena quantidade de mercúrio e não deixando muito tempo o mesmo em contato com os compostos de interesse.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Instrumentação

– Medidas voltamétricas:

Processor 646 VA (Metrohm, Heriseau - Suíça);

Sample Changer 675 VA (Metrohm, Heriseau - Suíça);

Eletrodo de Referência: Ag/AgCl/KCl 3 mol L⁻¹;

Contra Eletrodo: Platina;

Eletrodo de Trabalho: eletrodo de mercúrio de gota pendente.

– Outros:

Balança Analítica (Sartorius) com quatro casas decimais de precisão;

Potenciômetro digital (Digimed DM 20) como eletrodo de vidro combinado;

Sistema de purificação de água Milli – Q Millipore (18,2 MΩ cm⁻¹);

Ultra-som (Thornton) potência 200 W;

Agitador com controlador de temperatura.

3.2 Descontaminação do material

O material plástico (polietileno) utilizado para o preparo e o armazenamento das soluções foi deixado no mínimo 48 horas antes do uso em solução etanólica de HNO₃ 10 % (v/v) e a vidraria em uma solução aquosa de HNO₃ 1 % (v/v) por no mínimo 24 horas. Posteriormente, o material foi lavado com água ultra pura em abundância antes do uso.

A célula difusora permaneceu 10 minutos em banho etanólico 50% (v/v) a cada ensaio, para evitar a contaminação cruzada dos compostos a serem difundidos e posteriormente analisados.

3.3 Reagentes e soluções

Os reagentes utilizados para o preparo de soluções foram da marca Sigma & Aldrich, Merck e Vetec. Utilizou-se água destilada, deionizada e purificada em sistema Milli-Q (resistividade de $18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$) para o preparo de soluções.

3.3.1 Reagentes e soluções para o fracionamento das resinas

- propanol p.a.
- éter etílico p.a.
- pentano p.a.
- ciclohexano p.a.
- propilamina p.a.
- benzeno p.a.
- metanol p.a.
- solução de HCl 1 mol L^{-1}
- solução de NaOH 1 mol L^{-1}

- resinas de troca iônica MP-1 (aniônica) e MP-50 (catiônica) da marca BioRad Laboratories (Richmond, CA, USA) com tamanho de partícula de 200-400 mesh (37-75 μm).

3.3.2 Reagentes e soluções para ensaios de difusão

- H₂SO₄ p.a.
- NaCl p.a.
- KCl p.a.
- CaCl₂ p.a.
- (NH₄)₂SO₄ p.a.
- NaNO₃ p.a.
- NH₄NO₃ p.a.
- solução de NaOH 0,1 mol L⁻¹

3.3.3 Reagentes e soluções para ensaios voltamétricos

- solução 0,3 mol L⁻¹ de NH₄Cl, pH 9,5
- solução de hidrazina 0,01 mol L⁻¹, pH 2,3
- solução de hidrazina 0,05 mol L⁻¹, pH 2,3

3.3.4 Soluções padrão

A solução padrão estoque de sulfeto inorgânico 0,5 mol L⁻¹ foi preparada através da dissolução de 9,7555 g de cristais de sulfeto de sódio hidratado (Na₂S · 9H₂O), em um balão volumétrico de 250 mL contendo NaOH 0,05 mol L⁻¹ (pH > 12). Os cristais de sulfeto foram retirados do frasco de origem com o auxílio de uma espátula de plástico e após borrifou-se água ultra-pura, para retirar o excesso de tiosulfato que se encontra depositado na superfície do cristal. Esta solução foi padronizada semanalmente pelo método iodométrico que consiste na titulação de

solução de interesse em excesso de solução padrão de iodo, acidificada a pH 2. A solução de interesse em solução padrão de iodo foi titulada com solução padrão de tiosulfato previamente padronizada utilizando amido como indicador [Ohlweiler, 1974].

Como sulfetos orgânicos foram empregadas soluções padrão de metanotiol, etanotiol e propanotiol. Sendo assim, todas as utilizações do termo “sulfetos orgânicos” refere-se à utilização de solução mista contendo metanotiol, etanotiol e propanotiol.

A solução padrão estoque de metanotiol foi preparada através da dissolução do respectivo gás (Union Carbide Corporation) em solução de NaOH 0,05 mol L⁻¹. O borbulhamento do metanotiol gasoso na solução alcalina foi realizado com o auxílio de um frasco lavador tipo “Dechsel”, onde o cilindro contendo o gás foi acoplado ao frasco lavador que continha a solução receptora. O preparo desta solução padrão estoque foi realizado mensalmente e a padronização, de acordo com o método iodométrico, foi realizada semanalmente

A solução padrão estoque de etanotiol e propanotiol foi preparada mensalmente. O preparo ocorreu através da dissolução de 1 mL do padrão de etanotiol e propanotiol em balão volumétrico de 100 mL, contendo solução de NaOH 0,05 mol L⁻¹. Para estas soluções não foi utilizada a padronização pelo método iodométrico, pois foram utilizados padrões de referência de concentração conhecida.

As soluções analíticas de trabalho de cada um dos compostos foram preparadas diariamente antes do uso, pois são compostos voláteis.

3.4 Difusão de sulfetos inorgânico e orgânicos de baixo peso molecular a partir de meio aquoso

A extração em meio aquoso de sulfetos inorgânico e orgânicos, se deu pela difusão gasosa dos analitos com o auxílio de uma célula tipo Conway.

Como pôde ser visualizada na Figura 4 (seção 2.5), a célula tipo Conway, confeccionada com vidro pyrex é constituída de duas partes que encaixam perfeitamente com o auxílio de juntas esmerilhadas, proporcionando assim uma

menor perda dos analitos durante o processo de difusão. Estas duas peças não possuem superfície de contato em comum possibilitando assim a difusão dos analitos de interesse, seguida da medida voltamétrica sem a interferência da matriz.

A solução receptora deve reter o analito que se separou da amostra por difusão e possuir condutividade elétrica necessária para a medida voltamétrica, uma vez que um pequeno volume da solução receptora será adicionado na célula voltamétrica. Sendo assim, utilizou-se NaOH 0,1 mol L⁻¹ devido a sua facilidade em reter o sulfeto inorgânico na forma gasosa. O recipiente da solução receptora tem capacidade de 12 mL, o que possibilitou o estudo da variação de volumes de solução receptora em 10 e 1 mL. Também foram estudados diferentes volumes de adição da solução receptora na célula voltamétrica (0,1 e 0,2 mL).

Para a solução doadora, foram estudadas variáveis como força iônica de diferentes soluções, polaridade, tempo de agitação e temperatura. Para sulfetos orgânicos, estudou-se variações de força iônica de 6 a 1,5 mol L⁻¹ de H₂SO₄, NaCl, CaCl₂, (NH₄)₂SO₄, NaNO₃ e NH₄NO₃. Para sulfeto inorgânico estudou-se somente variações de força iônica para H₂SO₄ (6 a 1,5 mol L⁻¹). Em relação à temperatura, avaliou-se a temperatura de 75 °C por ser superior à temperatura de ebulição dos compostos em estudos e temperatura ambiente (25 °C). Foram realizados estudos com tempos de agitação de até 50 minutos e soluções doadoras com diferentes polaridades (H₂SO₄, água e tolueno).

Na Tabela 1 estão demonstradas algumas propriedades físicas e químicas dos compostos estudados.

Tabela 1 – Propriedades físicas e químicas dos compostos estudados [LIDE, 2005; SANDER,1999; WEAST, 1987].

Nome	Sulfeto de hidrogênio	Sulfetos orgânicos		
	(inorgânico)	Metanotiol	Etanotiol	Propanotiol
Fórmula Molecular	H ₂ S	CH ₄ S	C ₂ H ₆ S	C ₃ H ₈ S
Temperatura de ebulição (°C)	- 60,70	5,90	35,00	67,80
pK	pK ₁ 7,05 pK ₂ 19	10,33	10,60	-
Solubilidade em água a 25 °C (g L ⁻¹)	-	15,40	15,60	1,90
Constante de Henry (H) a 298 K (M/atm)	0,087	0,20	0,28	0,25
Pressão crítica (atm)	88,90	71,40	54,20	-

3.5 Fracionamento e difusão de sulfeto inorgânico e orgânicos de baixo peso molecular a partir de matrizes asfálticas

Além do processo de extração por difusão gasosa, para as amostras asfálticas, realizou-se fracionamento para obter-se diferentes frações com o intuito de minimizar a complexidade da matriz e facilitar o processo de difusão dos compostos.

3.5.1 Fracionamento a partir de resinas de troca-iônica

A metodologia para fracionamento de asfalto por NIELC foi desenvolvida por GREEN *et al.* [1984] para caracterização de asfalto Venezuelano. Tendo em vista o interesse da caracterização do asfalto brasileiro em relação aos compostos de enxofre, o método de fracionamento desenvolvido por Green *et al.* [1984], foi adaptado para o asfalto brasileiro e está dividido em duas etapas.

A primeira etapa refere-se à limpeza e ativação das resinas de troca iônica (aniônica MP-1 e catiônica MP-50) que foi efetuada através da utilização de uma seqüência de solventes (Tabela 2), que as tornam adequadas para um fracionamento eficaz e reprodutível.

O procedimento iniciou com a pesagem em separado de 10 g de cada resina sendo realizados os estágios de 1 a 6, com auxílio de funil de Büchner. Nos estágios 7 e 8, cada resina foi transferida para um sistema de extração Soxhlet, sob atmosfera de N₂. Para a resina catiônica inverteu-se as etapas 1 e 3.

Tabela 2 – Descrição das etapas para limpeza e ativação das resinas de troca-iônica.

Etapas	Reagente	Volume (mL)
1	HCl 1 mol L ⁻¹	25
2	Água Milli-Q	25
3	NaOH 1 mol L ⁻¹	25
4	Água Milli-Q	25
5	1:1 Propanol: Água Milli-Q	25
6	Propanol	25
7	Éter etílico	Soxhlet 24 h (N ₂)
8	Pentano	Soxhlet 24 h (N ₂)

A segunda etapa refere-se ao empacotamento das colunas e fracionamento das amostras. Como suporte para o empacotamento das resinas, foi confeccionado um sistema com duas colunas de 0,9 x 74 cm de vidro pyrex que se encaixam perfeitamente com o auxílio de juntas esmerilhadas, recobertas com jaqueta d'água. A extremidade inferior de cada coluna foi preenchida com lã de vidro para evitar a perda da resina durante os ensaios.

Procedimento para empacotamento da coluna e fracionamento das amostras:

a) Empacotou-se separadamente as colunas com as resinas BioRad MP-1 e MP-50 com auxílio de ciclohexano e ultra-som (após a etapa de limpeza e ativação, a resina foi colocada num frasco com ciclohexano e com o auxílio de uma pipeta de Pasteur, foi adicionada aos poucos na coluna que encontrava-se com a parte inferior imersa em banho ultra-sônico possibilitando assim o empacotamento da mesma);

b) Condicionaram-se as colunas com 160 mL de ciclohexano mantendo-as aquecidas a 40 °C até o final do fracionamento;

c) Conectaram-se as colunas e adicionou-se 2,5 g de asfalto previamente solubilizado em ciclohexano (na parte superior deve-se colocar a coluna com a resina aniônica e na parte inferior a coluna com a resina catiônica);

d) Eluiu-se as colunas com 100 mL de ciclohexano (recolheu-se o eluído);

e) Desconectaram-se as colunas e adicionou-se 20 mL de ciclohexano na coluna catiônica;

f) Evaporou-se e pesou-se a fração resultante de "d" e "e". Obteve-se a fração neutra;

g) Nas colunas desconectadas, adicionou-se 10 mL de metanol e recolheram-se as alíquotas separadamente;

h) Agregaram-se aos 10 mL de metanol obtidos em "g", a resina da coluna aniônica, 10 mL de ácido fórmico e extraiu-se em Soxhlet por 10 horas com benzeno sob atmosfera de nitrogênio (a resina foi colocada no extrator dentro de um cartucho de papel filtro para não haver perda do material);

i) Evaporou-se e pesou-se a fração resultante de "h". Obteve-se a fração ácida;

j) Agregaram-se aos 10 mL de metanol obtidos em "g" e a resina da coluna catiônica e extraiu-se em Soxhlet por 10 h com benzeno sob atmosfera de

nitrogênio. Nesta etapa, deve-se adicionar 10 mL de propilamina em benzeno (1:2) em incrementos de 2 mL (resina em cartucho de papel filtro);

l) Evaporou-se e pesou-se a fração resultante de “j”. Obteve-se a fração básica.

A soma total das três frações ácida, básica e neutra deve equivaler à massa de asfalto adicionada nas colunas no início do processo.

Na Figura 6 está representado o esquema do fracionamento do asfalto:

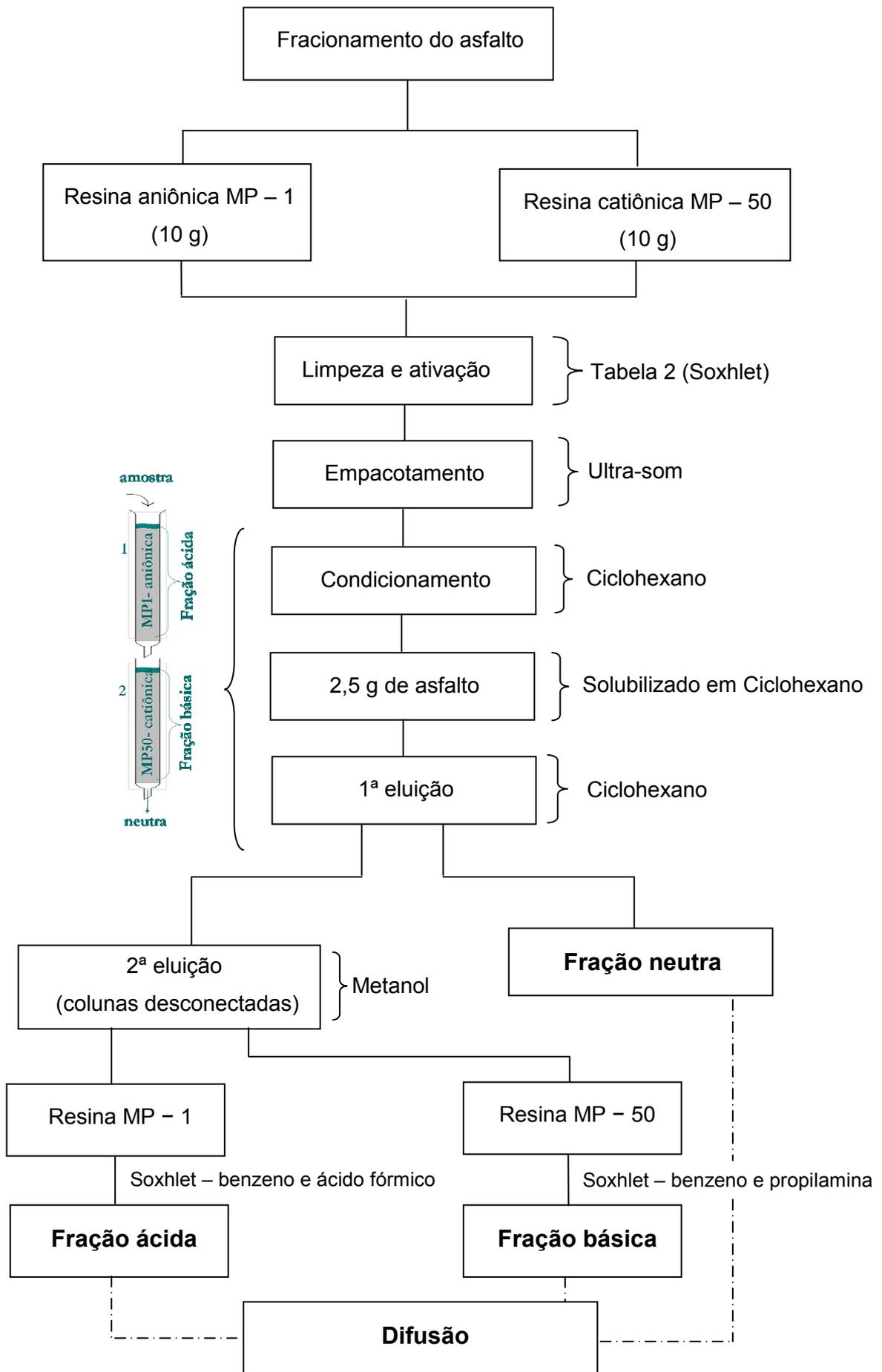


Figura 6 - Esquema do fracionamento do asfalto.

3.5.2 Difusão

Para a realização da difusão da amostra fracionada e amostra bruta asfáltica, foram estudados tempos de agitação mecânica de até 30 minutos a temperatura ambiente (25 °C) e variação de força iônica de 20 a 1,5 mol L⁻¹ para a solução doadora de H₂SO₄. Como solução receptora foi utilizado 10 mL de NaOH 0,1 mol L⁻¹.

3.6 Procedimentos analíticos

Todas as determinações voltamétricas foram realizadas em Processador 646 VA Processor (Metrohm) em conjunto com 675 VA Stand (Metrohm). Os procedimentos analíticos estudados foram empregados em meio ácido (3.6.1) e alcalino (3.6.2), descritos a seguir.

3.6.1 Voltametria em meio ácido

O eletrodo de mercúrio foi empregado no modo HMDE, para analisar o comportamento de sulfetos inorgânico e orgânicos de baixo peso molecular (metanotiol, etanotiol e propanotiol) em meio ácido por redissolução catódica, modo DP (pulso diferencial).

O procedimento consistiu em adicionar na célula voltamétrica 10 mL de hidrazina 0,05 mol L⁻¹ pH 2,3. O desaeramento da solução foi feito com borbulhamento de nitrogênio (99,999 % de pureza) durante 10 minutos. A hidrazina além de tornar o meio eletroquimicamente ativo (eletrólito de trabalho), auxilia na minimização da possível oxidação dos compostos.

Os voltamogramas foram obtidos utilizando potencial de pré-concentração de 120 mV e para a etapa de redissolução o intervalo de potenciais utilizado foi de 120 a – 350 mV, com velocidade de varredura de 10 mV s⁻¹. Foram estudadas faixas de concentração de 20 a 100 µg L⁻¹, 80 a 400 µg L⁻¹, 25 a 125 µg L⁻¹ e 30 a 150 µg L⁻¹ para sulfeto inorgânico, sulfetos orgânicos, metanotiol e propanotiol respectivamente, com tempo de pré-concentração 30 segundos. Nas faixas de concentração de 60 a 300 µg L⁻¹, 240 a 1200 µg L⁻¹, 75 a 375 µg L⁻¹ e 90 a 450 µg L⁻¹ para sulfeto inorgânico, sulfetos orgânicos, metanotiol e propanotiol respectivamente, com 5 segundos de pré-concentração. Todos os experimentos referentes a sulfetos orgânicos foram realizados com padrão misto contendo metanotiol, etanotiol e propanotiol em solução. O tamanho de gota utilizada foi de 0,6 mm² (tamanho 9) e a amplitude de pulso de – 50 mV.

Foram testados dois métodos de calibração para determinar a linearidade do método voltamétrico: adição do padrão e calibração externa.

3.6.2 Voltametria em meio alcalino

Assim como em meio ácido, o eletrodo de mercúrio foi empregado em meio alcalino no modo HMDE, para analisar o comportamento dos compostos por redissolução catódica modo DP em amplas faixas de concentração, com diferentes tempos de pré-concentração, amplitude de pulso de – 50 mV, calibração externa e por adição do padrão.

Adicionou-se na célula voltamétrica 10 mL de solução 0,3 mol L⁻¹ de NH₄Cl pH 9,5 que permaneceu em desaeramento durante 10 minutos.

Os voltamogramas foram obtidos utilizando potencial de pré-concentração de – 100 mV e, para a etapa de redissolução o intervalo de potenciais utilizado foi de – 100 a – 700 mV, com velocidade de varredura de 10 mV s⁻¹.

3.7 Estudos dos interferentes

Alguns compostos de enxofre que estão presentes no asfalto foram estudados como possíveis interferentes para a realização do ensaio.

Soluções de 10 mg L^{-1} de tiosulfato de sódio, sulfito de sódio, tetrametileno sulfóxido, ácido tolueno sulfônico, enxofre elementar e dissulfeto de sódio foram preparadas pela diluição adequada de uma solução padrão estoque 1 g L^{-1} .

Para verificar a interferência destas espécies na determinação de sulfeto inorgânico e orgânicos de baixo peso molecular utilizou-se a voltametria de redissolução catódica com eletrodo de mercúrio no modo HMDE, adicionando-se à célula voltamétrica 10 mL de hidrazina $0,05 \text{ mol L}^{-1}$. Em seguida a solução foi desaerada por 10 minutos, o potencial de deposição foi aplicado por 30 segundos, adicionado os sulfetos inorgânico e orgânicos, realizada a medida voltamétrica e após foram feitas adições dos interferentes em concentrações de 20 a $150 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$. A influência dos interferentes na determinação de sulfetos inorgânico e orgânicos foi avaliada com base na diminuição ou aumento da corrente de pico dos sinais voltamétricos dos compostos e seus respectivos potenciais.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

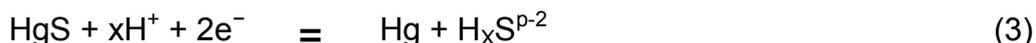
4.1 Comportamento voltamétrico de sulfetos inorgânico e orgânicos

O comportamento voltamétrico de compostos com grupamento sulfidril (neste trabalho genericamente chamados de sulfetos) foi estudado em meio ácido e meio alcalino, com espécies inorgânica e orgânicas de baixo peso molecular. A finalidade do estudo foi desenvolver metodologia analítica capaz de determinar simultaneamente os compostos em questão e, para isso, diferentes faixas de pH foram estudadas.

RENARD *et al.* [1975] sugerem que para sulfeto inorgânico, a reação eletroquímica com o eletrodo de mercúrio corresponde à oxidação do mercúrio a íons mercúrio (II), seguida da formação de uma camada insolúvel de sulfeto de mercúrio (II) na superfície do eletrodo, de acordo com as reações 1 e 2:



O produto formado pela reação eletródica é o mesmo para meios alcalino e ácido. No entanto, os voltamogramas obtidos nos dois meios são significativamente diferentes em função das espécies dissociadas no eletrólito que tornam o meio eletroquimicamente ativo e influenciam os potenciais de descarga dos analitos no eletrodo de mercúrio. REDINHA *et al.* [1997] indicam que deslocamentos nos potenciais de descarga destas espécies são dependentes, em alguma extensão pelo número de prótons disponíveis em solução em meios alcalino e ácido. Na superfície do eletrodo de mercúrio, o HgS formado é reversivelmente reduzido num processo que pode envolver 1 ou 2 elétrons de acordo com a reação 3, onde “x” pode ser 1 ou 2 em função do pH do meio.



Em valores de $\text{pH} < 7$ o sulfeto está predominantemente na forma não dissociada H_2S , em valores de $\text{pH} > 7$ o sulfeto encontra-se predominantemente como HS^- . Em pH inferior a 7 o valor assumido por “x” é 2 e os potenciais de descarga são mais anódicos, enquanto que “x” assume o valor de 1 em meios mais alcalinos onde o potencial de descarga é mais catódico.

A relação entre o potencial de descarga e a concentração de sulfeto pode ser obtida a partir da equação 4, que é derivada da Equação de Nernst.

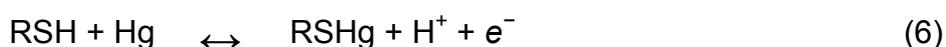
$$E = E_{\text{Hg(II)/Hg}}^0 + 0,0295(\text{p}K_A - \text{p}K_S) - (0,059/y)\text{pH} - 0,0295\log C_S \quad (4)$$

onde y é o número de elétrons envolvidos, $C_S \approx [\text{H}_2\text{S}]$ para $\text{pH} < 7$ e $C_S \approx [\text{HS}^-]$ para $\text{pH} > 7$. K_A e K_S são constantes relacionadas à dissociação dos sulfetos como ácidos fracos e à solubilidade do mercúrio na presença dos analitos. $K_A = K^1K^2$ para $\text{pH} < 7$ ($\text{p}K^1 = 7,05$ e $\text{p}K^2 = 19$) e $K_A = K_a^1$ para $\text{pH} > 7$. Tanto K_A quanto K_S são dependentes do pH e responsáveis pela variação dos potenciais de descarga em função do pH do meio.

Para determinação de sulfeto em meio alcalino, KALAL *et al.* [2000] propuseram a reação da oxidação do mercúrio para sulfeto de mercúrio em meio alcalino (como pode ser observado na reação 5), afirmando que íons de sulfeto em meio alcalino originam sinais anódicos bem resolvidos.



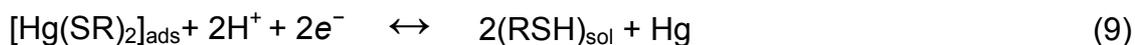
Os pesquisadores também sugerem que, a reação reversível da oxidação do mercúrio na presença de mercaptanas (sulfetos orgânicos) ocorre de acordo com a reação 6.



A partir da desnaturação em meio alcalino de proteínas contendo grupamentos sulfidríla, UMIKER *et al.* [2002] observaram que os sinais voltamétricos

destes compostos em meio ácido e alcalino são também relacionados à oxidação do material do eletrodo. Contudo, a parte orgânica da molécula que contém o grupamento sulfidril, pode formar complexos com o material do eletrodo capazes de modificar a forma geral dos voltamogramas. HEYROVSKÝ *et al.* [1997], afirmam que a desprotonação e a ionização da molécula da cisteína são o que determinam a interação com o eletrodo de mercúrio, uma vez que o estado de ionização da molécula da cisteína é fortemente influenciado pelo pH do meio.

Segundo MONTERROSO-MARCO & LÓPEZ-RUIZ [2003] a presença de moléculas de mercaptanas pode facilitar a oxidação do mercúrio de acordo com a equação 7, tornando possível a adsorção reversível da cisteína (composto orgânico com grupamento sulfidril) no eletrodo de mercúrio, com a formação de um complexo de acordo com as reações 8 e 9.



onde “ads” e “sol” indicam respectivamente as espécies adsorvidas no eletrodo ou em solução.

MONTERROSO-MARCO & LÓPEZ-RUIZ [2003] sugerem também, que os íons H^{+} envolvidos no processo redox e o pH da solução irão desempenhar um papel importante sobre o processo eletródico, uma vez que a concentração de íons H^{+} é decisiva na dissociação da cisteína e conseqüentemente sua carga, o que irá influenciar no potencial de deposição da mesma no eletrodo de mercúrio.

UMIKER *et al.* [2002], HEYROVSKÝ *et al.* [1997] e MONTERROSO-MARCO & LÓPEZ-RUIZ [2003] sugerem que o comportamento voltamétrico da cisteína pode em parte, ser atribuído à diferente protonação da molécula em meios alcalino e ácido modificando assim a interação adsortiva do grupamento orgânico do analito com o material do eletrodo. Sendo assim, a cisteína apresenta adsorção catódica para meio alcalino e anódica para meio ácido.

Apesar da desprotonação da molécula não estar diretamente ligada aos compostos investigados no presente trabalho, pode-se fazer um paralelo entre os estudos uma vez que em todos os compostos, o grupamento eletroquimicamente ativo é a sulfidril. No presente trabalho, os grupamentos orgânicos (R) ligados a

grupamentos sulfidrilas investigados por voltametria com eletrodo de mercúrio, foram metila, etila e n-propila. Além disso, investigou-se também o comportamento do sulfeto inorgânico, ou seja, na ausência de radicais orgânicos. Na Figura 7, pode-se observar o comportamento voltamétrico dos sulfetos inorgânico e orgânicos em meio ácido (a) e alcalino (b) respectivamente.

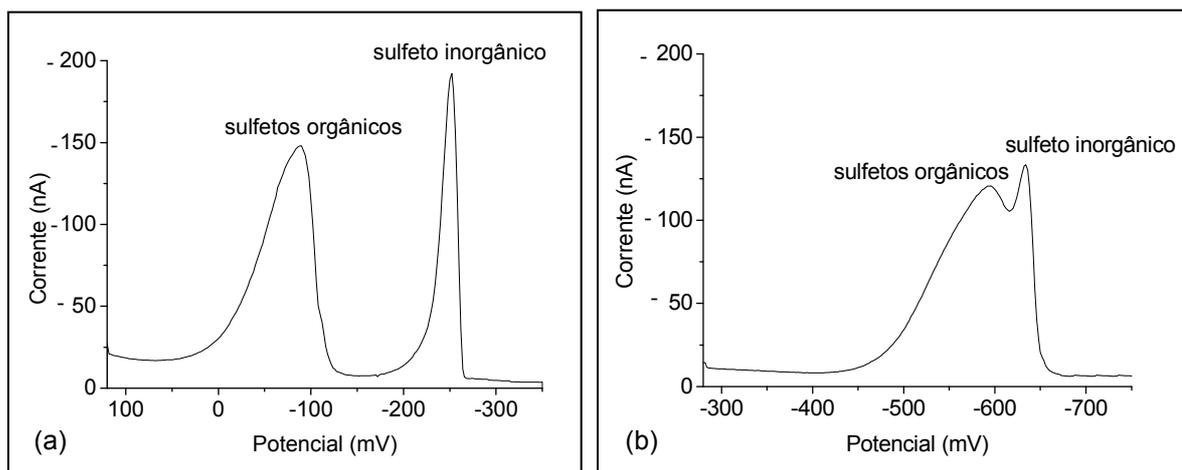


Figura 7 - Comportamento voltamétrico de sulfetos inorgânico ($40 \mu\text{g L}^{-1}$) e orgânicos ($160 \mu\text{g L}^{-1}$) em (a) meio ácido - Hidrazina $0,05 \text{ mol L}^{-1}$, pH 2,3, $E_d = 120 \text{ mV}$, $T_d = 30 \text{ s}$ e (b) alcalino - $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_3$ $0,3 \text{ mol L}^{-1}$, pH 9,5, $T_d = 30 \text{ s}$, $E_d = -280 \text{ mV}$.

Os voltamogramas da Figura 7 correspondem aos processos eletródicos de sulfeto inorgânico e orgânicos (metanotiol, etanotiol e propanotiol) frente ao HMDE em meio ácido (pH 2,3) e meio alcalino (pH 9,5). Em meio ácido os picos possuem boa resolução possibilitando assim determinações simultâneas de sulfetos orgânicos e inorgânico e com isso a especiação dos compostos. Em meio alcalino há sobreposição parcial dos sinais, o que pode dificultar a determinação simultânea e a especiação dos compostos.

O grupo eletroquimicamente ativo dos sulfetos orgânicos é o $-\text{SH}$ e o que difere entre os sulfetos orgânicos é apenas a cadeia carbônica $\text{C}_n\text{H}_n\text{SH}$. Os potenciais de descarga de metanotiol, etanotiol e propanotiol são muito próximos devido às suas semelhanças de estrutura molecular, não sendo possível a identificação de cada um dos compostos a partir da análise direta dos voltamogramas. A derivação das curvas primitivas obtidas em meio ácido e em meio alcalino melhorou a resolução da medida

Através do estudo desenvolvido em meio ácido, pôde-se observar que os sinais voltamétricos para a Derivada de Primeira Ordem (di/dE , onde i = corrente em nA e E = potencial em mV) do metanotiol, etanotiol e propanotiol possibilitam a separação completa do metanotiol e propanotiol e sua especiação. Vários testes foram realizados alterando a concentração dos compostos para ter certeza que aplicando a derivada na curva primitiva, os picos originados eram realmente de cada um dos analitos. Em algum destes testes, foi incluído também o etanotiol e pôde-se observar que quando ele está em solução contendo metanotiol e propanotiol, ele se comporta de maneira semelhante aos dois podendo ser quantificado com ambos (ele se distribui entre metanotiol e propanotiol) por possuir potencial de descarga muito próximo do metanotiol e propanotiol, fazendo com que a curva não apresente uma pequena inclinação entre os dois picos, como pode ser observado na Figura 8 (a). Nos estudos onde o etanotiol não estava em meio à solução de metanotiol e propanotiol, a inclinação é bem visível, sendo possível a especiação dos dois compostos, como pode ser observado na Figura 8 (b).

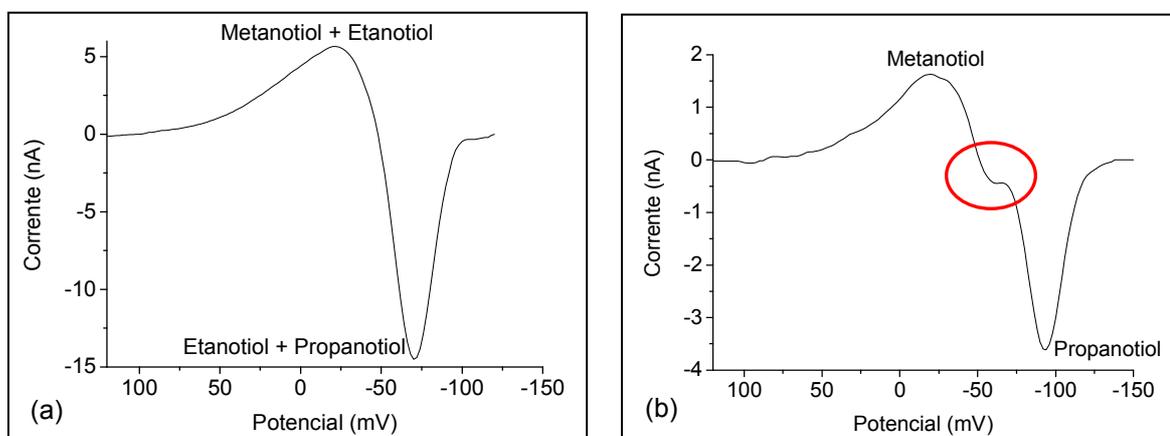


Figura 8 – Voltamogramas representativos da Curva Derivada de Primeira Ordem dos sinais voltamétricos de (a) metanotiol, etanotiol e propanotiol (b) metanotiol e propanotiol em meio ácido. Eletrólito: Hidrazina $0,05 \text{ mol L}^{-1}$, pH 2,3, $E_d = 120 \text{ mV}$, $T_d = 30 \text{ s}$.

Nos estudos desenvolvidos em meio alcalino como se observa na Figura 9, através dos sinais voltamétricos para a Derivada de Primeira Ordem pode-se quantificar sulfeto inorgânico e orgânicos de baixo peso molecular, não sendo possível a separação e quantificação de metanotiol, etanotiol e propanotiol devido à proximidade dos potenciais de descarga entre os analitos.

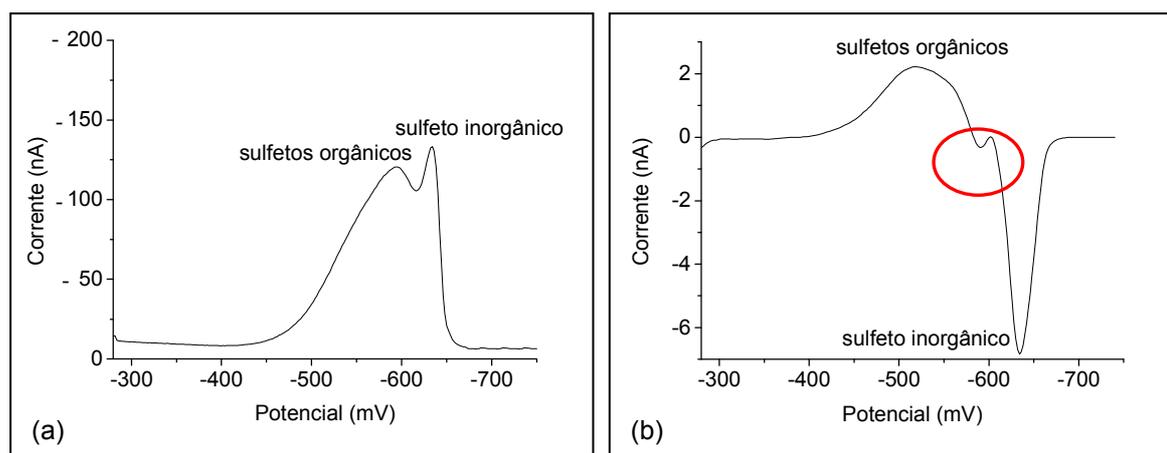


Figura 9 - Voltamogramas representativos da (a) curva original e (b) curva derivada de primeira ordem de sulfetos inorgânico e orgânicos em meio alcalino. Eletrólito: $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_3$ $0,3 \text{ mol L}^{-1}$, pH 9,5, $T_d = 30 \text{ s}$, $E_d = -280 \text{ mV}$.

Os resultados obtidos demonstraram que é possível determinar os sulfetos em meios alcalino e ácido. Em meio ácido, foi possível especiar sulfeto inorgânico e orgânicos de baixo peso molecular utilizando a curva primitiva e, quantificar individualmente metanotiol e propanotiol em misturas com o auxílio de derivada de primeira ordem se, na solução não estiver presente o etanotiol. Em meio alcalino, foi possível especiar sulfeto inorgânico e orgânicos de baixo peso molecular com o auxílio da derivada de primeira ordem, porém sem a diferenciação entre metanotiol e propanotiol.

4.1.1 Estudo do efeito do pH para determinação voltamétrica de sulfetos inorgânico e orgânicos de baixo peso molecular.

Como descrito no item anterior, em ensaios voltamétricos o pH do meio é determinante para o potencial de descarga dos analitos.

UMIKER *et al.* [2002] fizeram um comparativo da determinação de compostos de enxofre em diferentes valores de pH. Através destes, pode-se observar que o potencial de descarga para sulfeto inorgânico em pH 8 e 5 é de aproximadamente -570 e -410 mV e o potencial de descarga da cisteína em pH 8 e 5 é de -460 e

- 296 mV, sendo nítido o deslocamento do potencial de descarga dos analitos em diferentes valores de pH.

Levando-se em consideração essa relação de pH, fez-se necessário o estudo da variação do potencial de descarga de sulfeto inorgânico e orgânicos numa ampla faixa de pH. Sendo assim, foi utilizado solução tampão de $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_3$ para os estudos realizados em meio alcalino e hidrazina como eletrólito para meio ácido. A hidrazina além de eletrólito também auxilia na minimização da oxidação dos compostos de enxofre para a determinação voltamétrica.

Na Figura 10, pode-se observar o deslocamento dos potenciais de descarga quando o pH do meio foi alterado entre 2,3 e 9,5. Em meio ácido, o potencial de descarga dos analitos é mais anódico (positivo) do que em meio alcalino. À medida que o meio vai se tornando mais alcalino, há o deslocamento do potencial de descarga para regiões mais catódicas, tanto para sulfeto inorgânico quanto para orgânicos de baixo peso molecular.

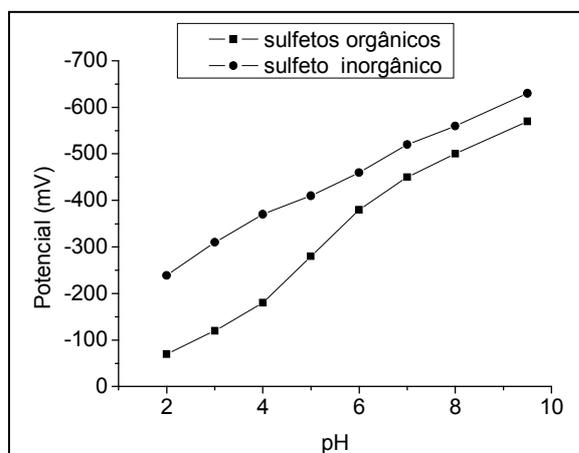


Figura 10 - Deslocamento de potencial de descarga (mV) de sulfetos orgânicos e inorgânico, de acordo com a variação de pH do meio.

Desta forma, é possível fazer um paralelo entre os diferentes valores de pH para os compostos estudados e seus respectivos potenciais de descarga, como demonstrado na Figura 7, anteriormente discutida. Os potenciais de descarga de sulfeto inorgânico em meio ácido (hidrazina pH 2,3) e em meio alcalino ($\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_3$ pH 9,5) são de - 240 e - 630 mV, respectivamente. Os potenciais de descarga dos

sulfetos orgânicos de baixo peso molecular em meio ácido e em meio alcalino são de - 80 e - 590 mV, respectivamente.

4.1.2 Estudo da estabilidade de sulfeto inorgânico.

O estudo da estabilidade do sulfeto é um parâmetro importante para a medida voltamétrica, uma vez que pode gerar erros na medida e na calibração dos ensaios.

A estabilidade de sulfetos pode ser observada pelo decaimento do sinal durante os ensaios voltamétrico. AL-FARAWATI & VAN DER BERG [1997] substituíram ensaios de sulfeto em amostras salinas em batelada por medidas em fluxo, uma vez que a alta concentração do analito da amostra reagia com o mercúrio formando precipitado e mascarando os sinais. HE *et al.* [2002] comprovaram que não há necessidade de ensaios em fluxo desde que se utilize pouco mercúrio e ensaios rápidos.

O produto de solubilidade do HgS é muito baixo (5×10^{-54}) [HARRIS, 2001] o que favorece a formação de precipitado pelo excesso de íons de mercúrio, acarretando assim a diminuição do sinal voltamétrico em adições seqüenciais.

Para avaliar a estabilidade de sulfeto inorgânico, foram realizados ensaios onde se deixou o mesmo em repouso e em contato com a célula voltamétrica contendo mercúrio. Iniciou-se com o desaeramento somente do eletrólito da célula voltamétrica uma vez que o O₂ presente é potencial oxidante do meio podendo interferir nas medidas. Após foram descartadas 7 gotas de mercúrio, e realizada a adição de sulfeto inorgânico com concentração de 60 µg L⁻¹. Realizaram-se medidas voltamétricas nesta mesma célula em incrementos de 5 minutos por um período de 20 minutos, sem o desaeramento da solução entre as medidas e deixando o sulfeto em contato com o mercúrio e o eletrólito. Na Figura 11, pode ser observado o decaimento do sinal voltamétrico para sulfeto inorgânico em meio alcalino e ácido nestes intervalos de tempo.

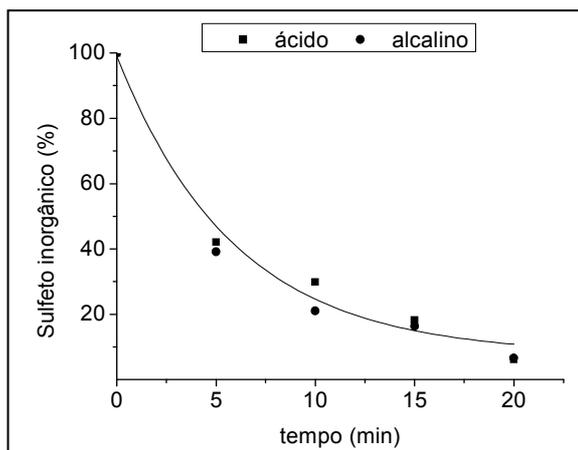


Figura 11 – Curva de estabilidade de sulfeto inorgânico ($60 \mu\text{g L}^{-1}$) em meio ácido (pH 2,3) e alcalino (pH 9,5)

É possível observar na Figura 11 um decaimento exponencial de primeira ordem, onde a diminuição de sulfeto inorgânico em meio alcalino e ácido é de respectivamente 39 e 42% após 5 minutos de repouso (meia vida do sulfeto de aproximadamente 5 minutos) e contato com 8 gotas de mercúrio ($4,8 \text{ mm}^2$ total de mercúrio). Após 20 minutos de repouso e contato o sinal voltamétrico apresenta decaimento de aproximadamente 90% em ambos meios. Com isso, pode-se observar que o sulfeto inorgânico realmente é instável permanecendo em contato com o mercúrio, possibilitando assim uma interpretação equivocada dos resultados. Nos ensaios realizados em meio ácido e alcalino o decréscimo do sinal foi visível, podendo então ressaltar a instabilidade em ambos meios.

Para evitar a formação de precipitado de HgS , a calibração externa foi adotada como padrão para os estudos, uma vez com este procedimento o sulfeto permanece em contato com o mercúrio apenas durante a etapa de adsorção, minimizando assim o decaimento a partir das perdas por precipitação.

4.1.3 Faixa linear para determinação de sulfetos inorgânico e orgânicos de baixo peso molecular em meio alcalino

Curvas analíticas para diferentes faixas de concentração foram confeccionadas utilizando-se os métodos da adição do padrão e calibração externa. Através dos dois métodos bons coeficientes de correlação linear foram obtidos nas condições experimentadas. Contudo, a calibração externa mostrou-se mais adequada considerando a instabilidade do sulfeto inorgânico na célula voltamétrica. Conforme discutido anteriormente (seção 4.1.2) o método da adição do padrão para a determinação de sulfeto inorgânico apresenta como desvantagem um consumo adicional de analito decorrente da reação entre o mercúrio acumulado na célula voltamétrica e os íons sulfeto em solução.

Curvas analíticas utilizando o método de calibração externa, apresentaram comportamento linear e coeficientes de correlação superiores a 0,99 para concentrações de sulfeto inorgânico entre 20 e 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ ($r = 0,999$) e entre 80 e 400 $\mu\text{g L}^{-1}$ ($r = 0,997$) para os sulfetos orgânicos investigados. A Figura 12 apresenta os voltamogramas obtidos com concentrações crescentes de sulfetos para um tempo de pré-concentração de 30 segundos. Os incrementos de corrente são proporcionais às concentrações ensaiadas, justificando assim os bons coeficientes de correlação linear observados.

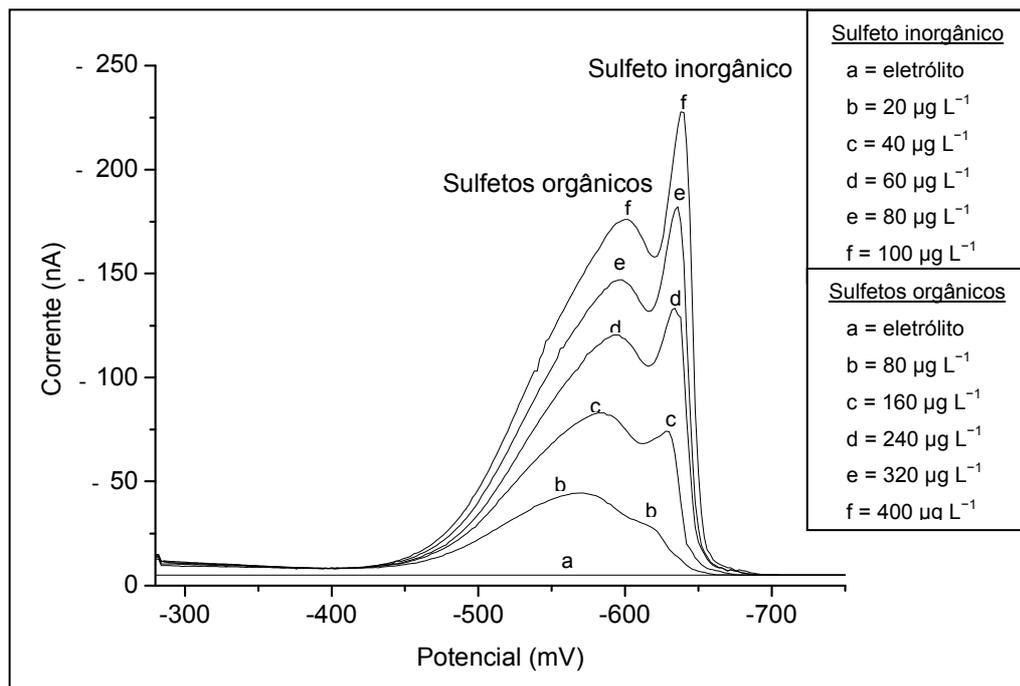


Figura 12 – Voltamogramas para sulfetos inorgânico (20 a $100 \mu\text{g L}^{-1}$) e orgânicos (80 a $400 \mu\text{g L}^{-1}$). Eletrólito: $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_3$ $0,3 \text{ mol L}^{-1}$, pH 9,5, $T_d = 30$ segundos, $E_d = -280 \text{ mV}$.

4.1.4 Faixa linear para determinação voltamétrica de sulfetos inorgânico e orgânicos de baixo peso molecular em meio ácido

Como nos ensaios realizados para meio alcalino, investigou-se também a relação entre concentração e corrente obtida por voltametria para os analitos em meio ácido (Figura 13). Coeficientes de correlação linear superiores a 0,99 foram obtidos para as faixas de concentração de 20 a $100 \mu\text{g L}^{-1}$ ($r = 0,997$) para sulfeto inorgânico e de 80 a $400 \mu\text{g L}^{-1}$ ($r = 0,992$) para as espécies de sulfetos orgânicos investigadas, utilizando-se 30 segundos como tempo de pré-concentração.

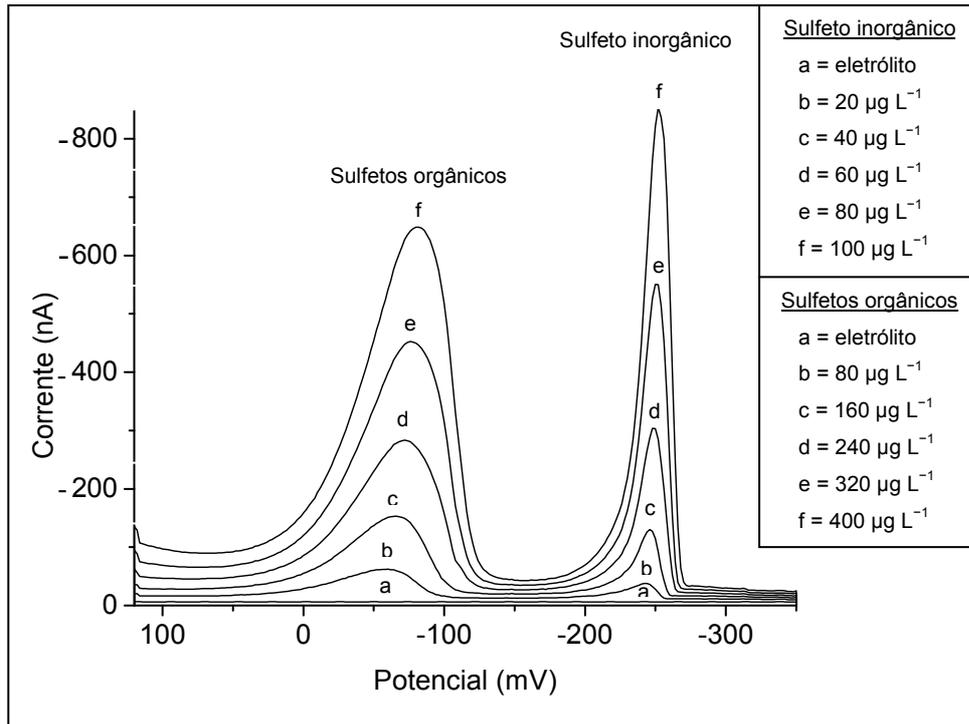


Figura 13 – Voltamogramas para sulfetos inorgânico (20 a $100 \mu\text{g L}^{-1}$) e orgânicos (80 a $400 \mu\text{g L}^{-1}$)
 Eletrólito: Hidrazina $0,05 \text{ mol L}^{-1}$, pH 2,3, $E_d = 120 \text{ mV}$, $T_d = 30$ segundos.

Para faixas de concentração entre 60 e $300 \mu\text{g L}^{-1}$ para sulfeto inorgânico e entre 240 e $1200 \mu\text{g L}^{-1}$ para sulfetos orgânicos (Figura 14), coeficientes de correlação linear foram superiores a $0,99$ utilizando tempo de pré-concentração de 5 segundos.

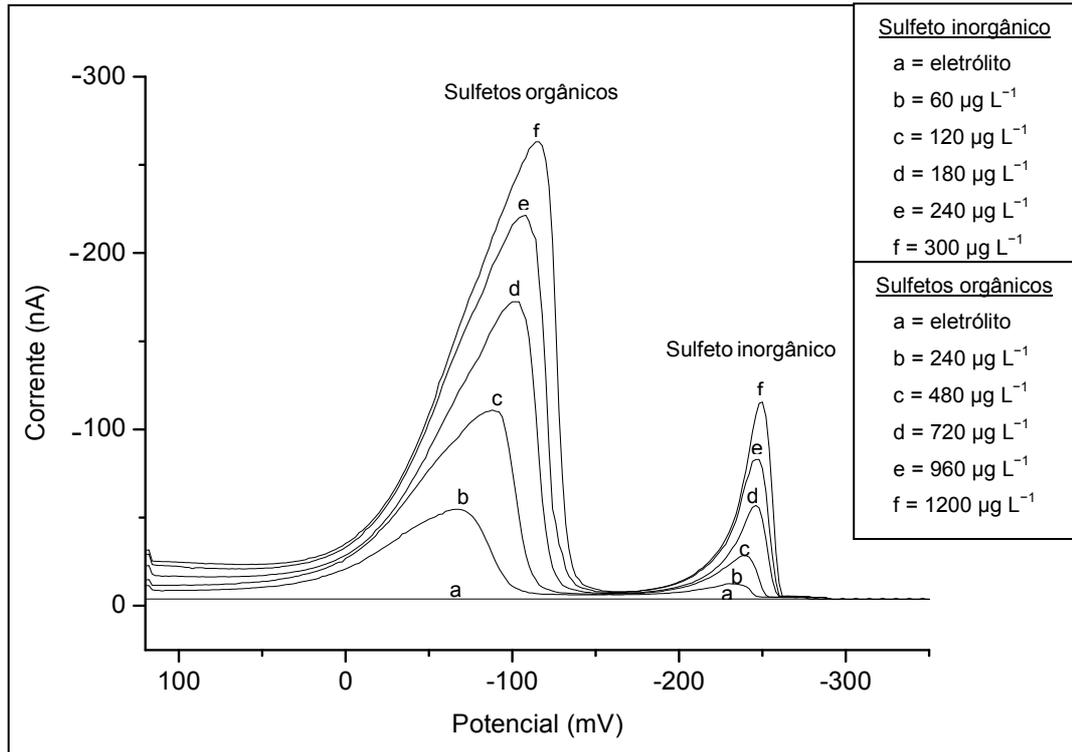


Figura 14 – Voltamogramas para sulfetos inorgânico (60 a $300 \mu\text{g L}^{-1}$) e orgânicos (240 a $1200 \mu\text{g L}^{-1}$). Eletrólito: Hidrazina $0,05 \text{ mol L}^{-1}$, pH 2,3, $E_d = 120 \text{ mV}$, $T_d = 5$ segundos.

Como pode ser observada na Figura 13, a resolução entre os sinais voltamétricos em meio ácido apresentaram resolução de aproximadamente 160 mV e em meio alcalino (Figura 12) há sobreposição parcial dos sinais.

Dentre as espécies orgânicas estudadas, em meio ácido é possível realizar a calibração para determinação voltamétrica de metanotiol e propanotiol pela aplicação da derivação dos sinais e isso será abordado no item a seguir. O mesmo estudo não foi realizado em meio alcalino, pois a derivação dos sinais neste meio não permite a calibração dos referidos compostos, como abordado no item 4.1.

4.1.5 Faixa linear para determinação voltamétrica de metanotiol e propanotiol em meio ácido

Como pôde ser observado no item 4.1.4 é possível realizar a determinação simultânea e a especiação de sulfeto inorgânico e orgânicos de baixo peso molecular em meio ácido. Além disso, é possível realizar a especiação de metanotiol e propanotiol através da Derivada de Primeira Ordem. Deste modo, investigou-se a relação entre a concentração dos referidos compostos em meio ácido e corrente obtida (Figura 15). Coeficientes de correlação linear foram obtidos para as faixas de concentração de 25 a 125 $\mu\text{g L}^{-1}$ ($r = 0,998$) para metanotiol e de 30 a 150 $\mu\text{g L}^{-1}$ ($r = 0,999$) para propanotiol, utilizando-se 30 segundos de tempo de pré-concentração.

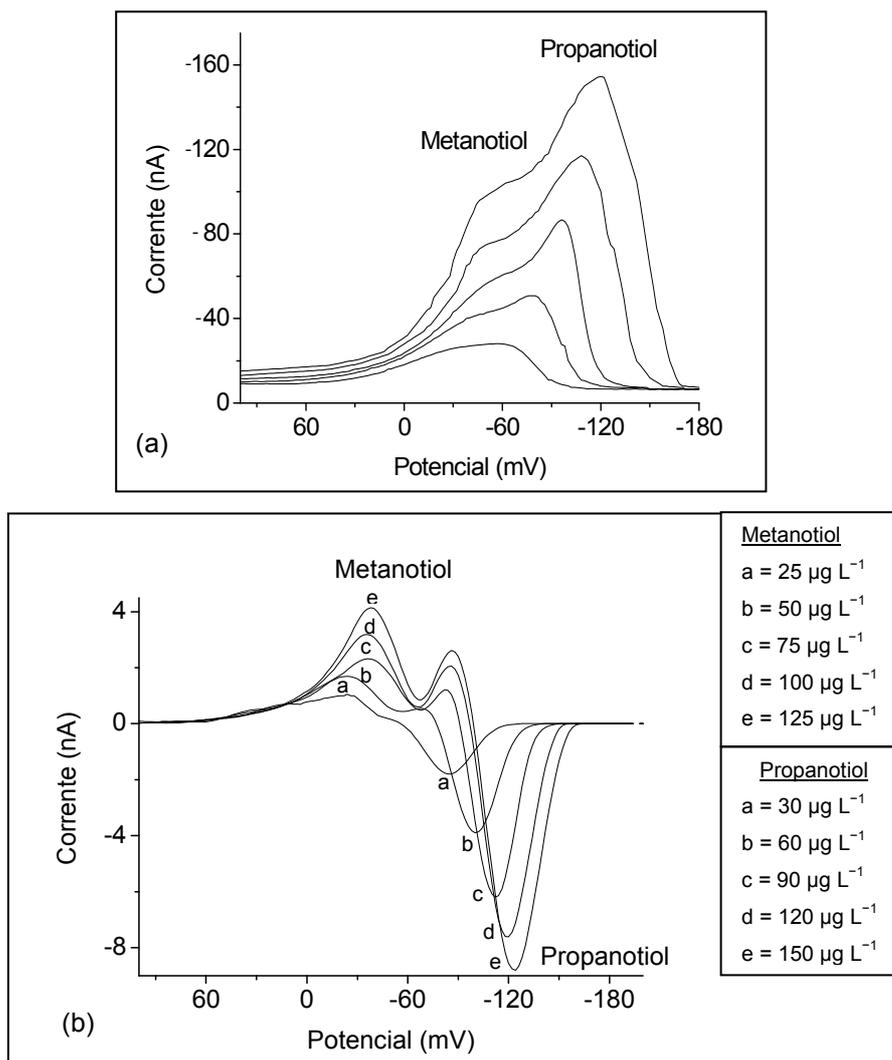


Figura 15 – Voltamogramas da curva (a) original e (b) derivada para metanotiol (25 a 125 $\mu\text{g L}^{-1}$) e propanotiol (30 a 150 $\mu\text{g L}^{-1}$) em meio ácido. Eletrólito: Hidrazina 0,05 mol L^{-1} , pH 2,3, $E_d = 120$ mV. $T_d = 30$ segundos.

Para faixas de concentração mais elevadas (Figura 16), coeficientes de correlação linear superiores a 0,99 também foram obtidos, com emprego de tempos de pré-concentração significativamente menores (5 segundos).

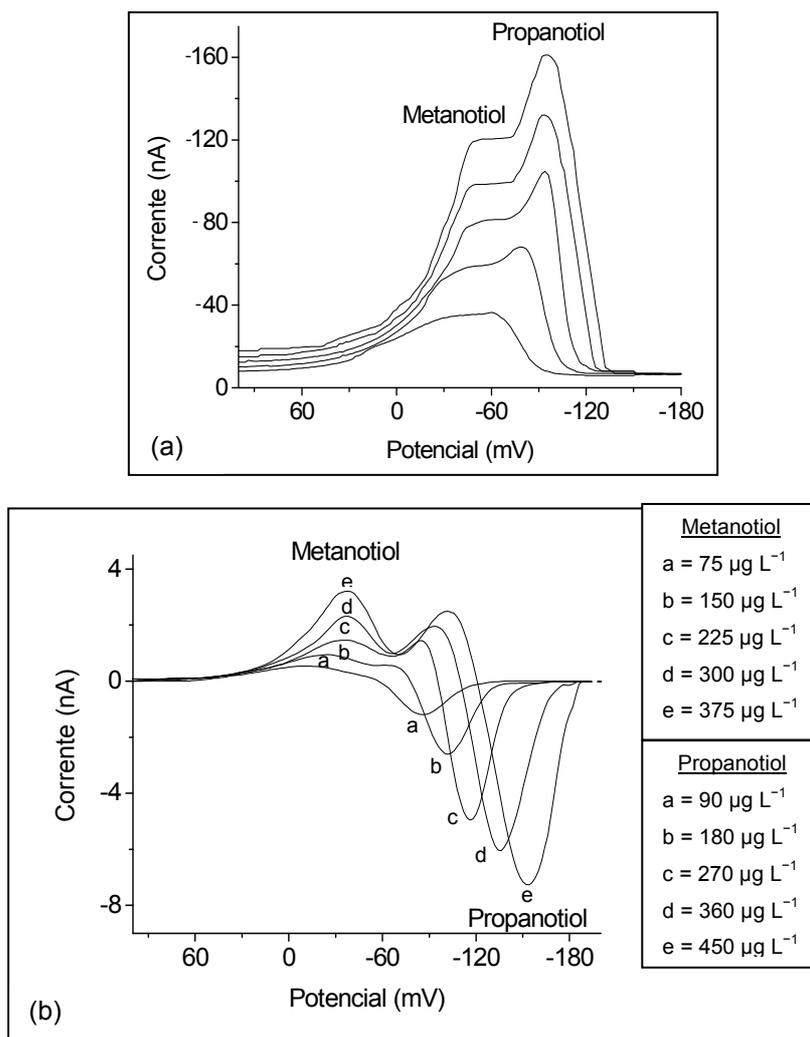


Figura 16 – Voltamogramas da curva (a) original e (b) derivada para metanotiol (75 a $375 \mu\text{g L}^{-1}$) e propanotiol (90 a $450 \mu\text{g L}^{-1}$) em meio ácido. Eletrólito: Hidrazina $0,05 \text{ mol L}^{-1}$, pH 2,3, $E_d = 120 \text{ mV}$. $T_d = 5$ segundos.

4.1.6 Estudo de tempo de pré-concentração de sulfetos inorgânico e orgânicos de baixo peso molecular, metanotiol e propanotiol

Para avaliar a sensibilidade dos métodos propostos, tempos de pré-concentração de até 120 segundos foram estudados para a quantificação dos compostos em concentrações de 20 a $100 \mu\text{g L}^{-1}$, 80 a $400 \mu\text{g L}^{-1}$, 25 a $125 \mu\text{g L}^{-1}$ e 30 a $150 \mu\text{g L}^{-1}$ para sulfeto inorgânico, sulfetos orgânicos, metanotiol e propanotiol

respectivamente (Figuras 12, 13 e 15). Como pode ser observado na Figuras 17, foram realizados estudos em meios ácido (a) e alcalino (b) para sulfeto inorgânico e orgânicos e estudos em meio ácido para metanotiol e propanotiol (c).

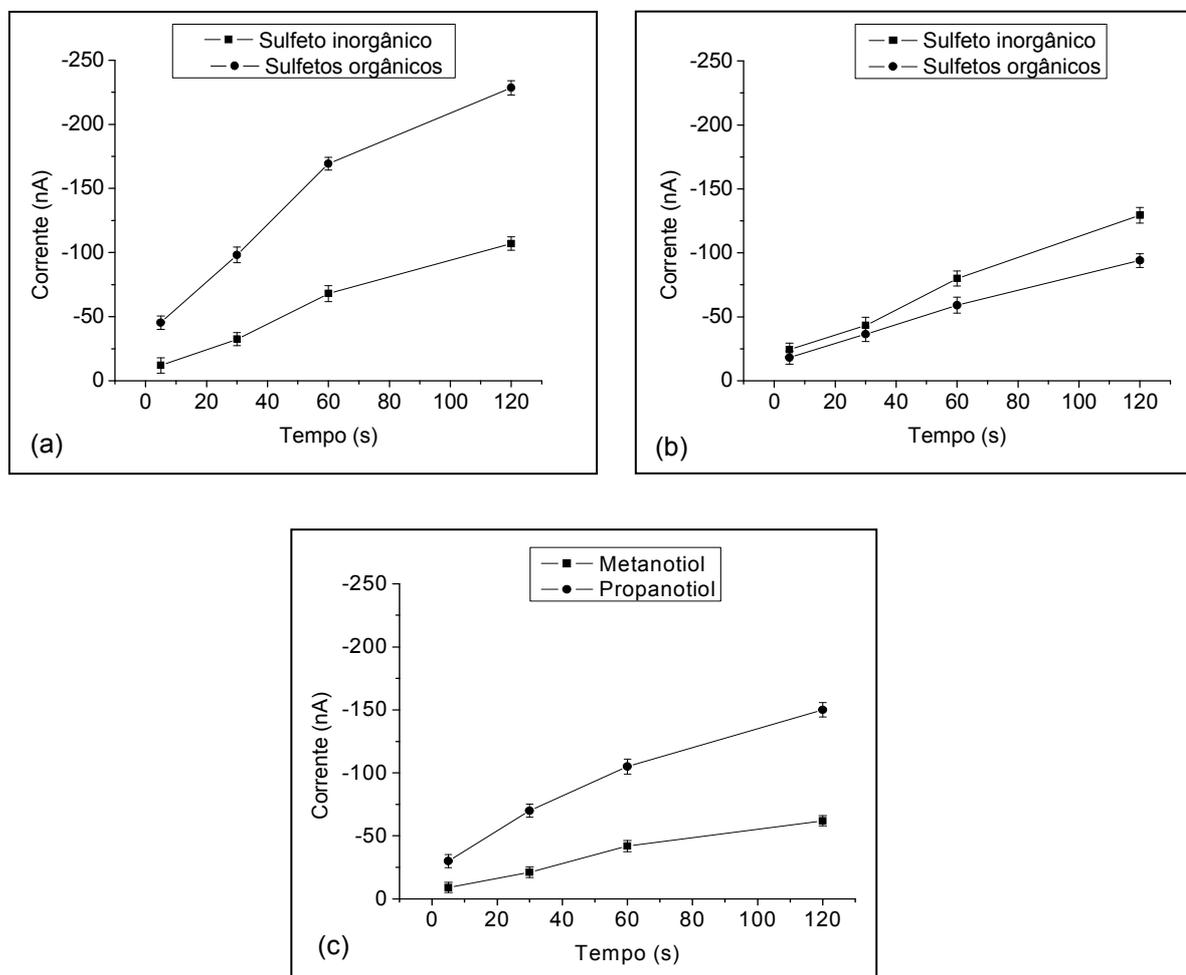


Figura 17 – Influência do tempo de pré-concentração na intensidade do sinal voltamétrico para sulfetos inorgânico ($20 \mu\text{g L}^{-1}$) e orgânicos ($80 \mu\text{g L}^{-1}$) em meio (a) ácido e (b) alcalino e em meio ácido (c) para metanotiol ($25 \mu\text{g L}^{-1}$) e propanotiol ($30 \mu\text{g L}^{-1}$).

Para faixas de concentração de 60 a $300 \mu\text{g L}^{-1}$, 240 a $1200 \mu\text{g L}^{-1}$, 75 a $375 \mu\text{g L}^{-1}$ e 90 a $450 \mu\text{g L}^{-1}$ para sulfeto inorgânico, sulfetos orgânicos, metanotiol e propanotiol respectivamente (Figura 18), tempo de pré-concentração de até 30 segundos foram estudados. As condições do meio foram às mesmas utilizadas para faixa de concentração menor citada anteriormente.

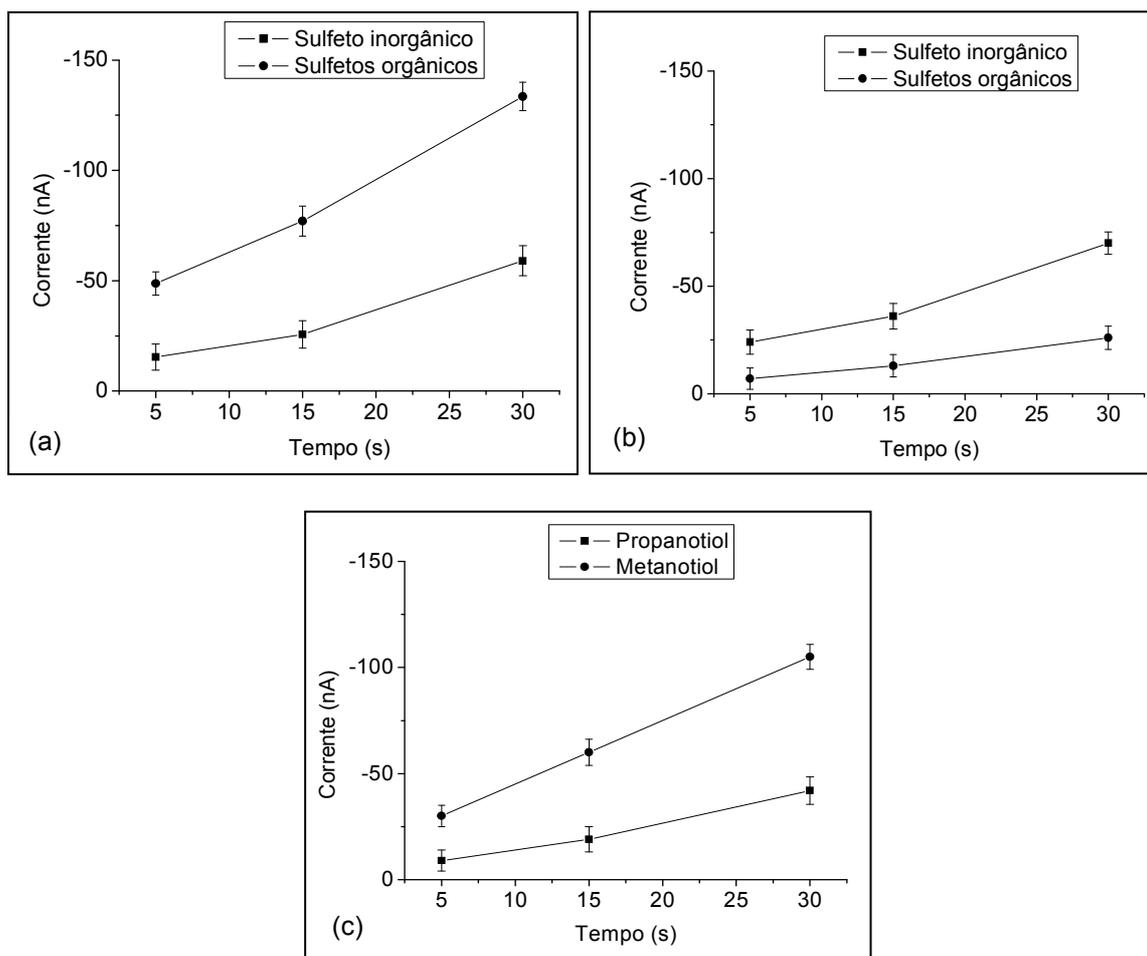


Figura 18 - Influência do tempo de pré-concentração na intensidade do sinal voltamétrico para sulfetos inorgânico ($60 \mu\text{g L}^{-1}$) e orgânicos ($240 \mu\text{g L}^{-1}$) em meio (a) ácido e (b) alcalino e em meio ácido (c) para metanotiol ($75 \mu\text{g L}^{-1}$) e propanotiol ($90 \mu\text{g L}^{-1}$).

Observa-se nas Figuras 17 e 18 que para uma dada concentração à medida que se aumenta o tempo de pré-concentração, aumenta o sinal voltamétrico.

Para faixas de concentração menores (Figura 17) e maiores (Figura 18), foram definidos 30 e 5 segundos de pré-concentração respectivamente, como ideais para os ensaios, em função dos valores de corrente obtidos (suficientes para realizar a calibração dos ensaios), do menor tempo de análise e da minimização do risco de contaminação do eletrodo de mercúrio na extremidade do capilar.

Para concentrações mais altas dos analitos, tempos de pré-concentração menores foram investigados considerando a possibilidade de saturação da superfície da gota de mercúrio pelos analitos. Para o intervalo estudado, não se

observou o decaimento do sinal com o aumento nos tempos de pré-concentração como ocorre quando o processo de saturação da superfície do eletrodo tem início.

4.2 Difusão em meio aquoso

Compostos de enxofre estão presentes em matrizes de origem fóssil e suas determinações se tornam importantes. O asfalto é uma matriz suficientemente complexa a ponto de inviabilizar o estudo voltamétrico da presença destes compostos sem a separação prévia dos analitos da matriz. A adição direta da amostra na célula voltamétrica acarreta a contaminação dos eletrodos, sendo necessária a limpeza e descontaminação dos mesmos por longos períodos.

Devido à composição complexa do asfalto e elevada volatilidade dos compostos de enxofre estudados, buscou-se através da difusão gasosa um método para extrair sulfetos inorgânico e orgânicos de baixo peso molecular das amostras para posterior determinação simultânea, sem a necessidade da adição direta da amostra à célula voltamétrica. Inicialmente os estudos de difusão foram realizados com solução padrão em meio aquoso e após a definição das condições analíticas, as mesmas foram aplicadas em amostras reais.

MILOSAVLJEVIC [1988] utilizou a difusão gasosa através de membranas de teflon, associada à análise em fluxo para determinar traços de sulfeto onde a amostra acidificada (sulfeto de hidrogênio) passava pelo canal doador e difundia através da membrana para o canal receptor contendo solução alcalina para produzir sulfeto não volátil. FERRER [2005] realizou estudos de difusão gasosa com a variação da concentração de 0,5 a 3 mol L⁻¹ de HCl como solução doadora e constatou que com o aumentando da concentração do ácido, aumentava também a liberação de sulfeto de hidrogênio, sendo a concentração de 1,5 mol L⁻¹ de HCl a mais adequada à determinação de sulfeto. O mesmo foi feito para solução receptora tendo o NaOH 0,01 mol L⁻¹ apresentado os melhores resultados. Segundo NASCIMENTO [1997], uma solução doadora ácida é importante para promover a transferência de sulfeto de hidrogênio da amostra na forma gasosa para a solução receptora.

BLUNDEN [2008] afirma que o processo físico-químico da transferência de sulfeto de hidrogênio aquoso para gasoso pode ser expresso pela reação 10.



onde, o sulfeto de hidrogênio apresenta o equilíbrio ácido-base com os radicais hidroxila fortemente deslocado no sentido de formar a espécie fixa HS^- (reação 11).



Dentre os compostos investigados no presente trabalho, somente o sulfeto inorgânico é prontamente convertido numa espécie gasosa a partir da acidificação da solução. As demais espécies investigadas (metanotiol, etanotiol e propanotiol) embora voláteis, não produzem espécies gasosas por simples acidificação da solução. Contudo, espécies voláteis dissolvidas numa determinada fase podem ser quantitativamente extraídas para outra fase a partir da alteração de variáveis como polaridade, força iônica, temperatura e agitação da fase original. Desta forma, investigou-se o processo de transferência dos sulfetos a partir de suas fases originais (aquosa, orgânica ou mista) para soluções de absorção utilizadas diretamente nas análises voltamétricas. As condições estabelecidas anteriormente para a quantificação voltamétrica de sulfetos foram utilizadas para avaliar a influência relativa das variáveis descritas anteriormente no processo de transferência dos analitos para as soluções de absorção. Uma célula tipo Conway, conforme descrito em 3.4 foi utilizada para os estudos de transferência por difusão dos analitos.

Foram realizados ensaios individuais de difusão gasosa para sulfeto inorgânico, metanotiol, etanotiol e propanotiol. As variáveis temperatura, polaridade, força iônica e agitação do meio foram avaliadas individualmente.

– Temperatura:

Com intuito de auxiliar na difusão dos analitos, as difusões foram testadas submetendo-as à temperatura de 75 °C. Esta temperatura foi escolhida por ser

superior as temperaturas de ebulição do sulfeto inorgânico ($-60\text{ }^{\circ}\text{C}$), metanotiol ($5,90\text{ }^{\circ}\text{C}$), etanotiol ($35\text{ }^{\circ}\text{C}$) e propanotiol ($67,80\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Contudo, as recuperações dos analitos foram baixas (de 10 a 25%). Este sistema de difusão gasosa quando submetido a aquecimento, aquece a parte inferior onde há a solução doadora o que é desejado, mas também aquece a parte superior onde está a solução de absorção (receptora) que não é desejado. Este aquecimento indesejado pode ser minimizado pela modificação da célula difusora através de um sistema de resfriamento do recipiente da solução de absorção (por exemplo, jaqueta d'água).

Para evitar esta modificação do sistema difusor, foram testadas difusões para cada analito, com temperatura ambiente ($25\text{ }^{\circ}\text{C}$) e como poderão ser observadas a seguir, as recuperações foram satisfatórias (em torno de 85 a 100%) não havendo necessidade de modificar a célula difusora.

– Polaridade:

Como já foi abordado anteriormente, para haver a conversão do sulfeto inorgânico para a forma gasosa é necessário a acidificação da solução, mas sulfetos orgânicos embora volátil, não produz espécies gasosas por simples acidificação. Sendo assim, para os sulfetos orgânicos, foram testados três meios doadores (tolueno, água e ácido sulfúrico) com diferentes polaridades que poderão influenciar na difusão dos compostos.

O critério para a escolha destas soluções se deve a suas possíveis aplicações. A água é conhecida como solvente universal e também não gera resíduos que necessitem de tratamento. O ácido sulfúrico é utilizado para a acidificação do sulfeto inorgânico o que é indispensável para a conversão das espécies. O tolueno é o solvente orgânico que melhor solubiliza o asfalto, matriz na qual se pretende determinar sulfetos inorgânico e orgânicos de baixo peso molecular.

Os sulfetos orgânicos possuem baixa polaridade e sendo assim, foram facilmente difundidos quando a solução doadora utilizada foi o ácido sulfúrico, pois o mesmo possui polaridade inversa à dos sulfetos orgânicos, expulsando-os do recipiente que se encontram. O contrário acontece quando a solução doadora é o tolueno, cuja polaridade é semelhante aos sulfetos orgânicos, fazendo com que eles

permaneçam mais tempo na solução doadora devido a sua maior afinidade. Sendo assim, podem-se observar nas difusões onde se utilizou água e tolueno como soluções doadoras, que o sulfeto difundido apresentou menores recuperações do que quando se utiliza ácido sulfúrico como solução doadora.

Este fenômeno de difusão pode ser relacionado com a constante dielétrica das soluções doadoras. A constante dielétrica tem relação direta sobre a intensidade das interações dos íons em solução; por exemplo, em temperatura ambiente (25 °C) a água possui constante dielétrica entre 78 [ATKINS, 1997] e 80 [PARRY, 2000], o tolueno 2,4 e o ácido sulfúrico concentrado 100. Sendo assim, para valores de constantes dielétricas mais elevadas, a mobilidade das partículas será muito maior e para valores menores, será menor. Como as constantes dielétricas da água e do ácido sulfúrico são elevadas, a constante dielétrica para solução de ácido sulfúrico 1,5 mol L⁻¹ também será alta, o que está associado ao percentual de recuperação na difusão dos sulfetos orgânicos em ácido sulfúrico, água e tolueno, respectivamente.

– Força iônica:

HARRIS [2001] afirma que a força iônica é a medida total de íons em solução e quanto mais carregado for um íon, maior será sua força iônica. Acredita-se que estes íons em solução podem influenciar na difusão do sulfeto e sendo assim, o H₂SO₄ foi estudado como solução doadora para difusão de sulfetos inorgânico (na forma gasosa) e orgânicos. Foram testadas variações de força iônica de 6 a 1,5 mol L⁻¹ para H₂SO₄ num volume total de 10 mL, com tempos de agitação mecânica até 50 minutos como poder ser visto na Figura 19, (a) para sulfeto inorgânico e (b) sulfetos orgânicos.

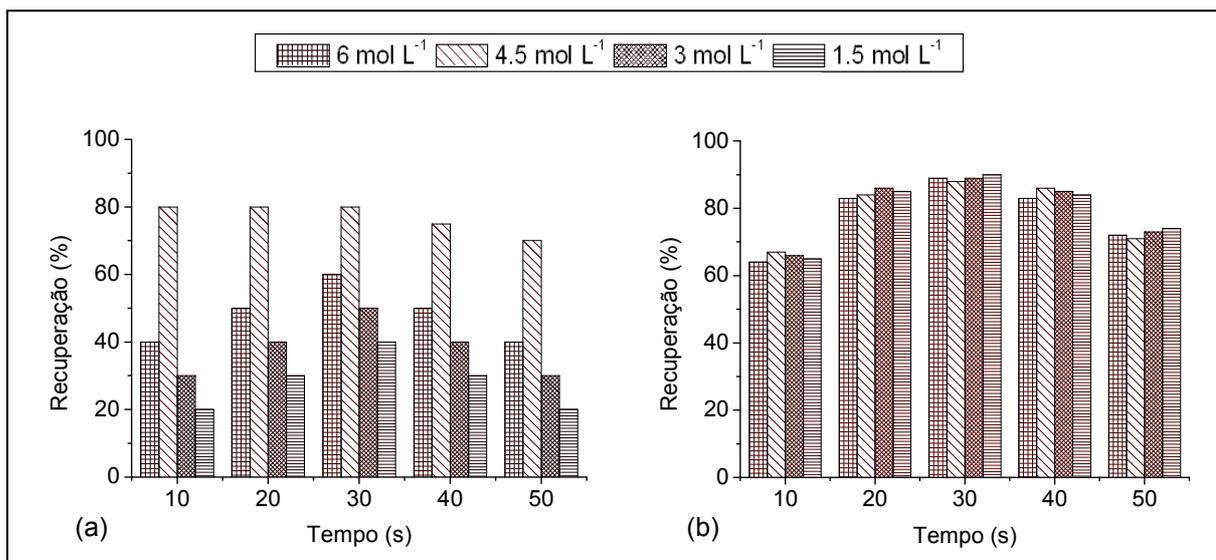


Figura 19 – Influência da força iônica e do tempo de agitação da solução doadora sobre a recuperação de (a) sulfeto inorgânico e (b) sulfetos orgânicos.

Para sulfeto inorgânico (Figura 19 a) dos valores de forças iônicas estudadas, a que apresentou melhor recuperação foi a de $4,5 \text{ mol L}^{-1}$, onde os íons em soluções possibilitaram recuperações de difusão em torno de 80%. Esta taxa de recuperação se deve tanto pela ação da força iônica quanto pelo pH da solução doadora que dependa da concentração do ácido. Pôde-se observar que para valores inferiores a $4,5 \text{ mol L}^{-1}$ os valores de recuperação são mais baixos. Com a força iônica de 6 mol L^{-1} houve decaimento da recuperação do composto, o que pode ser devido a uma diminuição da taxa de dissociação do analito devido a alta concentração de H_2SO_4 . Este decaimento da transferência do gás difundido também foi observado por FERRER [2005] quando utilizou concentrações mais elevadas de HCl.

Para sulfetos orgânicos (Figura 19 b) houve pequena variação de recuperação entre os valores de forças iônicas estudadas, não sendo de relevância para a difusão dos compostos. Além do ácido sulfúrico, foram testadas outras substâncias (NaCl , NaNO_3 , CaCl_2 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ e NH_4NO_3) como solução doadora, com variações de força iônica de 6 a $1,5 \text{ mol L}^{-1}$ num volume total de 10 mL onde também não pôde-se observar variação de recuperação, podendo-se concluir que a força iônica do meio não interfere na difusão de sulfetos orgânicos. Para o NaNO_3 não houve difusão dos compostos. O mesmo estudo não foi realizado para sulfeto

inorgânico, pelas substâncias estudadas não possibilitarem a conversão do composto na forma gasosa.

– Tempo de agitação:

Como pode ser visualizado na Figura 19, para os sulfetos inorgânico e orgânicos estudados, na medida em que se aumenta o tempo de agitação mecânica, aumentam os valores de recuperação da difusão. Após 30 minutos de agitação (aproximadamente 180 rpm min^{-1}) para ambos analitos, há um decréscimo de recuperação e isso pode ser devido à perda do analito pelo tempo de exposição.

Através da associação das melhores condições destas variáveis, é possível afirmar que a amostra aquosa submetida à agitação em H_2SO_4 com força iônica $4,5 \text{ mol L}^{-1}$ e concentração $1,5 \text{ mol L}^{-1}$ permite a difusão simultânea dos compostos com altas taxas de recuperação (80 a 100%).

4.3 Medida voltamétrica após difusão em meio aquoso

Após os estudos da difusão em meio aquoso citado anteriormente e a definição da melhor condição, os compostos de interesse foram analisados por voltametria com as condições estabelecidas no item 4.1.4.

A solução receptora na célula tipo Conway, tem a função de reter os compostos que difundiram da matriz com o auxílio da solução doadora e agitação. Utilizou-se $\text{NaOH } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ como solução receptora devido a sua facilidade em reter o sulfeto inorgânico na forma gasosa, como descrito por Blunden [2008]. Foram realizados estudos de volume da solução receptora (10 e 1 mL) com adição de 0,1 e 0,2 mL desta solução na célula voltamétrica.

As primeiras medidas realizadas mostraram que com a adição de 0,1 mL de $\text{NaOH } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ na célula voltamétrica que continha 10 mL de hidrazina $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, o potencial de descarga dos compostos variava, como já foi abordado no item 4.1.1 (potencial de descarga dos compostos variam de acordo com o pH do meio). Sendo assim, optou-se por aumentar a concentração do eletrólito hidrazina de 0,01

para $0,05 \text{ mol L}^{-1}$, para que a adição da solução absorvente não altere o potencial de descarga dos compostos.

Na Tabela 3, estão demonstrados os estudos de recuperações de difusão para sulfeto inorgânico, metanotiol, etanotiol e propanotiol, que foram realizados com agitação mecânica até 50 minutos, 10 mL de solução doadora de H_2SO_4 de força iônica $4,5 \text{ mol L}^{-1}$, 1 mL de solução receptora de NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e destes, 0,2 mL foram adicionados na célula voltamétrica contendo 10 mL hidrazina $0,05 \text{ mol L}^{-1}$. Optou-se por usar 1 mL de solução receptora com o intuito de pré-concentrar os analitos difundidos.

Tabela 3 – Recuperação de sulfeto inorgânico, metanotiol, etanotiol e propanotiol em meio aquoso.

Tempo de difusão (min)	Recuperações (%)			
	Sulfeto inorgânico	Metanotiol	Etanotiol	Propanotiol
10	10,00	52,98	36,82	28,80
20	9,00	73,72	58,47	56,80
30 ^a	10,00	82,03 ^b	73,57 ^c	78,54 ^d
40	12,00	75,04	79,17	82,15
50	10,00	58,48	72,37	80,52

^a $n=5$, ^bRSD = 7,51%, ^cRSD = 6,48% e ^dRSD = 7,01%. Condições de difusão: solução doadora - 10 mL de H_2SO_4 $1,5 \text{ mol L}^{-1}$ e força iônica $4,5 \text{ mol L}^{-1}$; solução receptora - 1 mL de NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 13.

Como pode ser observado na Tabela 3, em relação à metanotiol, etanotiol e propanotiol, 30 minutos de difusão foram suficientes para recuperar aproximadamente 75% dos compostos. Tempos de 10 e 20 minutos apresentaram recuperações menores e tempos de 40 e 50 minutos apresentaram valores semelhantes ao tempo de 30 minutos. O metanotiol com 50 minutos de difusão apresentou uma diminuição da recuperação, possivelmente pela perda do analito em alguma das etapas (difusão ou medida voltamétrica).

Portanto, para as condições citadas acima, mesmo com auxílio de agitação mecânica e acidificação do meio, as difusões não apresentaram boas recuperações

sulfeto inorgânico (10%). Isso pode ser devido ao não preenchimento completo do recipiente da solução receptora (capacidade total 12 mL).

Foi realizado também o estudo da curva da difusão de metanotiol, etanotiol e propanotiol com o intuito de observar a linearidade da difusão. Isso pode ser observado na Figura 20 onde foi realizada a correlação entre a concentração teórica e a concentração experimental difundida para os compostos, com 30 minutos de agitação. O estudo não foi realizado para o sulfeto inorgânico por apresentar recuperações baixas.

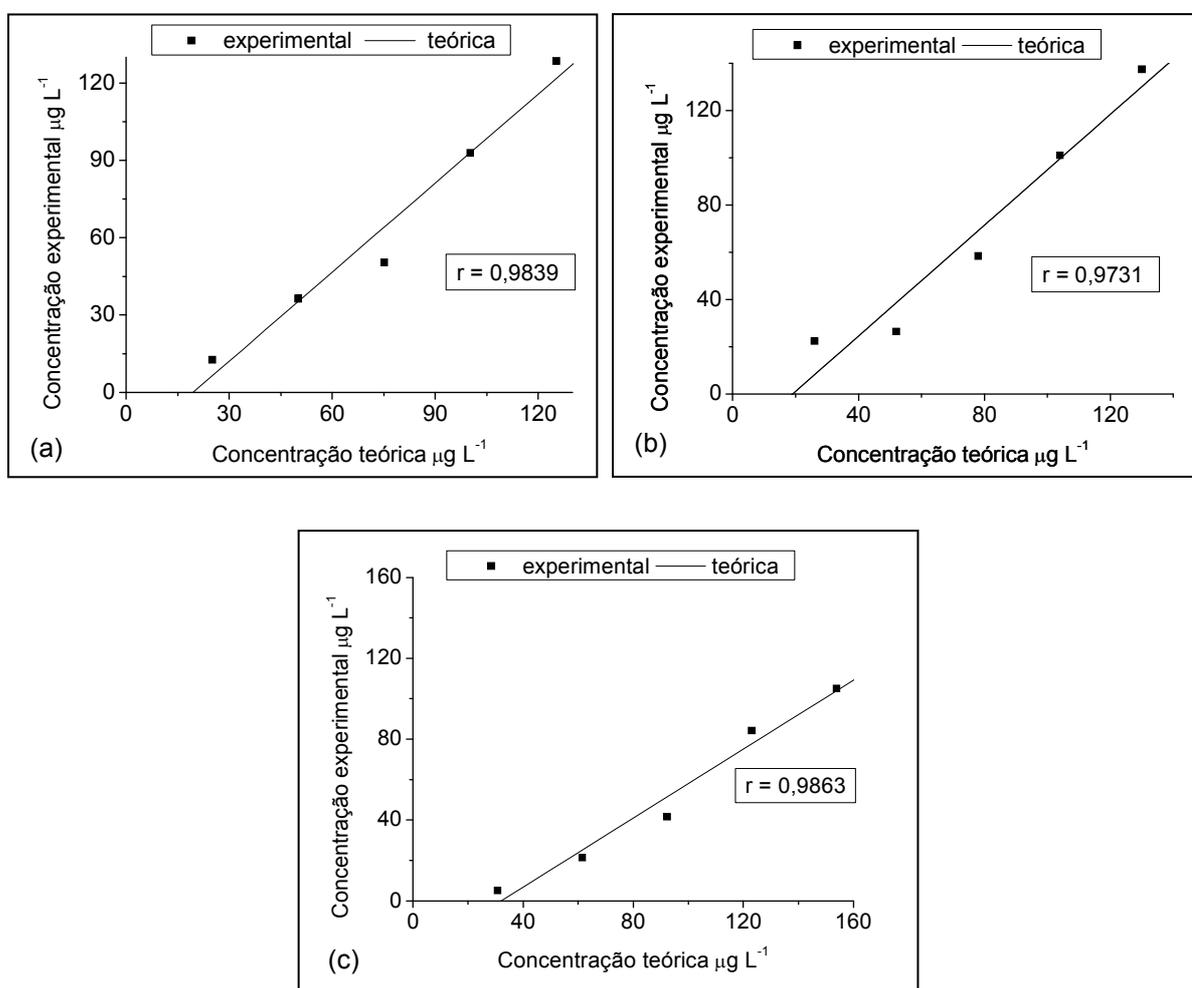


Figura 20 – Correlação entre concentração teórica e concentração experimental de (a) metanotiol, (b) etanotiol e (c) propanotiol com 10 mL de H_2SO_4 força iônica $4,5 \text{ mol L}^{-1}$ (solução doadora), 1 mL de $\text{NaOH } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (solução receptora) ; 0,2 mL de solução receptora adicionado na célula voltamétrica e tempo de difusão 30 minutos.

Através da correlação entre a concentração teórica e a experimental para metanotiol, etanotiol e propanotiol obteve-se valores de coeficientes acima de 0,97 (Figura 20). Isso pode ser devido aos compostos terem ficado retidos do vidro sobresaliente do recipiente receptor da célula de difusão, que não estava completamente cheio uma vez que tem capacidade de 12 mL e estava contidos apenas 1 mL.

Como o sulfeto inorgânico não apresentou resultados satisfatórios nas condições citadas anteriormente, foram testados tempos de difusão até 30 minutos para sulfeto inorgânico, metanotiol, etanotiol e propanotiol nas mesmas condições estudadas anteriormente, mas com 10 mL de solução receptora de NaOH 0,1 mol L⁻¹. Os resultados podem ser visualizados na Tabela 4.

Tabela 4 – Recuperação de sulfeto inorgânico, metanotiol, etanotiol e propanotiol em meio aquoso.

Tempo de difusão (min)	Recuperações (%)			
	Sulfeto inorgânico	Metanotiol	Etanotiol	Propanotiol
10	80,00	82,12	88,61	92,29
20 ^a	88,05 ^b	104,00 ^c	107,84 ^d	100,10 ^e
30	80,00	96,32	90,81	100,87

^an=5, ^bRSD = 8,01%, ^cRSD = 7,48%, ^dRSD = 7,23% e ^eRSD = 8,42%. Condições de difusão: solução doadora - 10 mL de H₂SO₄ 1,5 mol L⁻¹ e força iônica 4,5 mol L⁻¹; solução receptora - 10 mL de NaOH 0,1 mol L⁻¹.

Pode ser observado na Tabela 4, que todos os tempos estudados apresentaram valores de difusão acima de 80%. Sendo assim, optou-se por utilizar 20 minutos de difusão por apresentar recuperações acima de 88%. A recuperação superior a 100% pode estar associada à provável contaminação da célula difusora. Para minimizar essa contaminação, passou-se a deixar a célula difusora em solução etanólica de HNO₃ 1% (v/v) por 10 minutos entre cada difusão.

Na Figura 21, pode ser observado o estudo da linearidade da difusão para cada um dos compostos com 20 minutos de agitação.

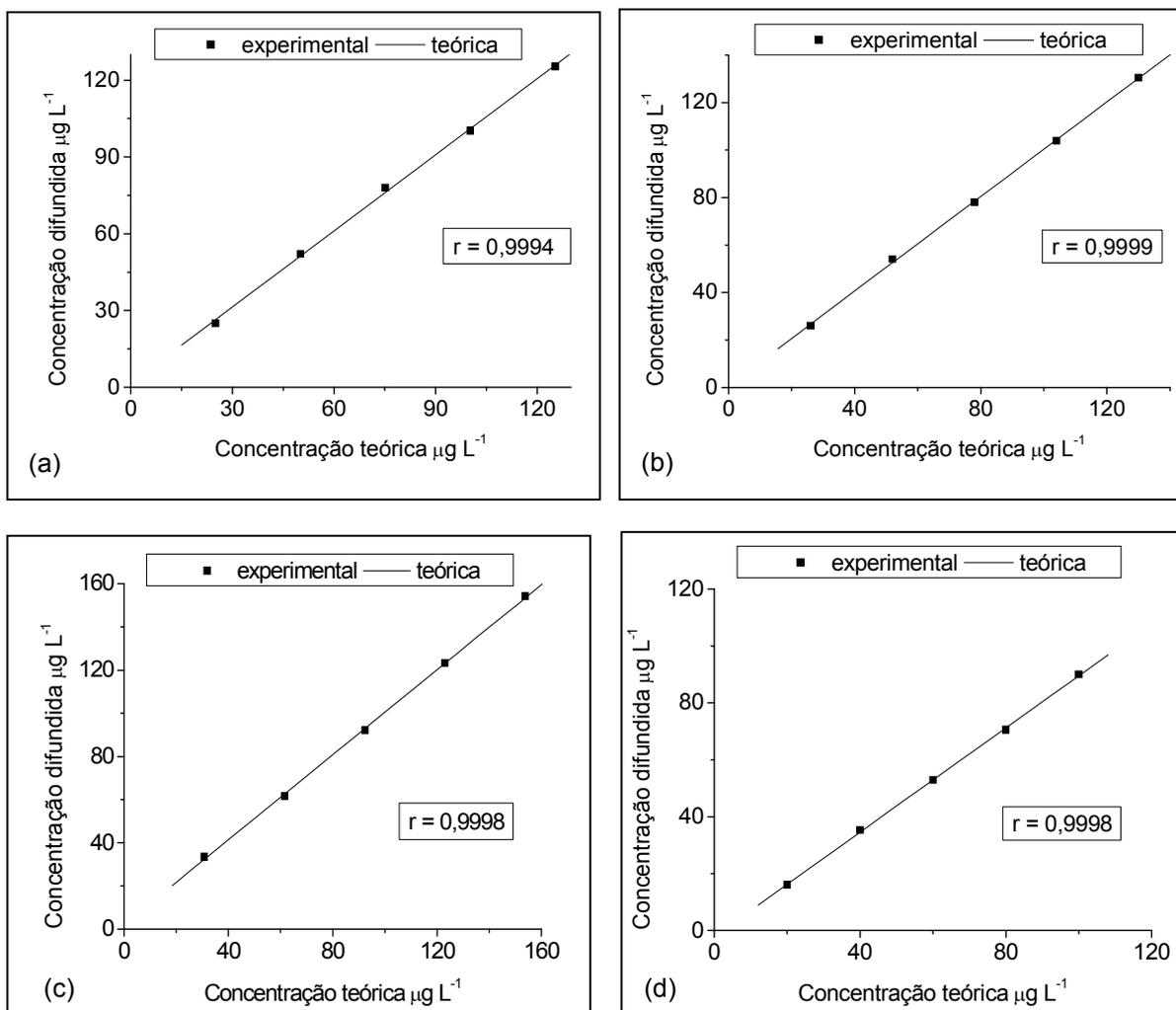


Figura 21 – Correlação entre concentração teórica e concentração experimental de (a) metanotiol, (b) etanotiol, (c) propanotiol e (d) sulfeto inorgânico, com 10 mL de H_2SO_4 força iônica $4,5 \text{ mol L}^{-1}$ (solução doadora), 10 mL de $\text{NaOH } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (solução receptora) ; 0,1 mL de solução receptora adicionado na célula voltamétrica e tempo de difusão 20 minutos.

A Figura 21 mostra que os coeficientes de correlação foram lineares e superiores a 0,999. Estes valores de correlação comparados com o estudo anterior demonstrados na Figura 20 foram superiores e isto provavelmente se deve ao volume de solução absorvente utilizada.

Os estudos demonstrados nas Figuras 20 e 21 foram realizados com adição do padrão. No entanto, quando se tentou fazer a difusão do padrão misto de sulfetos inorgânico e orgânicos não foi possível devido à proximidade dos valores de corrente obtidos na medida voltamétrica, oriundos possivelmente da formação do precipitado de HgS . Com isso, como se pretende determinar os compostos

simultaneamente, os estudos a seguir foram realizados empregando calibração externa.

A Figura 22 apresenta a correlação entre a concentração teórica e a concentração experimental para a difusão de sulfetos inorgânico e orgânicos, com 20 minutos de agitação.

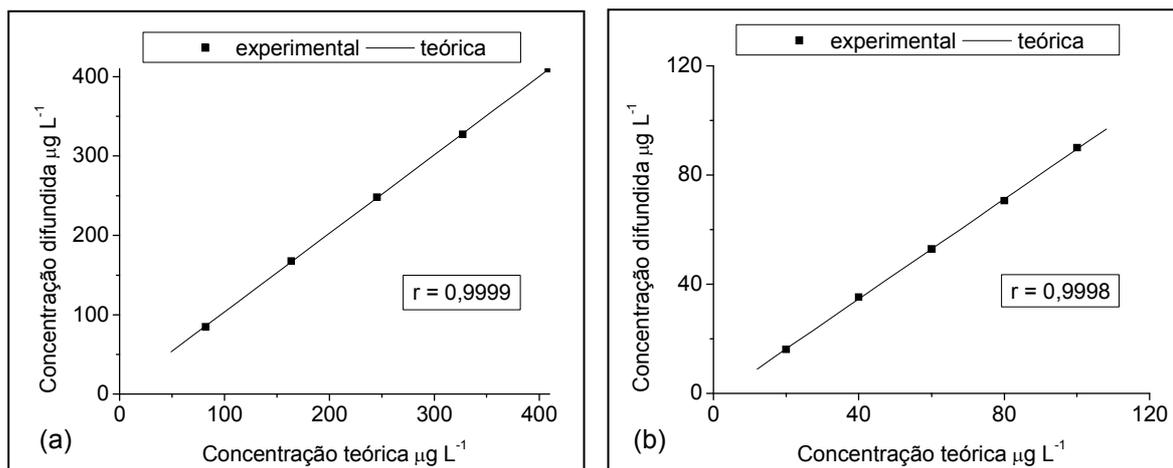


Figura 22 – Correlação entre concentração teórica e concentração experimental de sulfeto (a) orgânicos e (b) inorgânico, com 10 mL de H_2SO_4 força iônica $4,5 \text{ mol L}^{-1}$ (solução doadora), 10 mL de NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (solução receptora) ; 0,1 mL de solução receptora adicionado na célula voltamétrica contendo 10 mL de hidrazina $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ e tempo de difusão 20 minutos.

A Figura 22 mostra que os coeficientes de correlação linear foram superiores a 0,9998 e através destes resultados, pode-se utilizar a calibração externa para a determinação simultânea de sulfetos inorgânico e orgânicos em meio ácido.

4.4 Difusões em amostras de asfalto

Como já abordado no item 4.2, os estudos de difusão gasosa para sulfetos inorgânico e orgânicos de baixo peso molecular foram primeiramente realizados em meio aquoso, devido à alta complexidade do asfalto. Nesta parte do trabalho, serão discutidos resultados envolvendo a difusão gasosa dos analitos a partir de asfalto

bruto e fracionado. As variáveis, força iônica e tempo de agitação mecânica, que se mostraram mais importantes nos estudos de difusão em meio aquoso foram investigadas para as amostras de asfalto. Para a solução receptora foram utilizadas as condições definidas como ideais em meio aquoso (10 mL de NaOH 0,1 mol L⁻¹, sendo que destes, 0,1 mL foram adicionados à célula voltamétrica contendo 10 mL hidrazina 0,05 mol L⁻¹ pH 2,3).

Para a quantificação voltamétrica foram utilizadas as condições estabelecidas no item 4.1.3, permitindo assim a avaliação da influência relativa das variáveis descritas acima no processo de difusão dos analitos para as soluções de absorção.

Estes testes foram realizados com amostra de asfalto bruto e fração neutra obtida do método de fracionamento realizado através de resinas aniônicas e catiônicas como descrito em 3.6.1.

- Amostras obtidas a partir do fracionamento do asfalto: utilizou inicialmente 2,51g de asfalto obtendo-se no final do processo 0,16 g de fração ácida (resina aniônica), 0,26 g de fração básica (resina catiônica) e 2,22 g de fração neutra (ambas resinas). A recuperação do processo de fracionamento foi de 105,16% (relação massa/massa) e destes, 6,37% correspondem à fração ácida, 10,35% a fração básica e 88,44% a fração neutra. As frações ácidas e básicas foram solubilizadas em 5 mL de tolueno e a fração neutra em 20 mL de tolueno. Como as três frações apresentam praticamente a mesma composição em relação aos compostos de enxofre, os testes de difusão foram realizados com a fração neutra por apresentar uma massa e volume maior de amostra.

- Amostra de asfalto bruto: 1g de asfalto bruto solubilizado em 10 mL de tolueno.

Foram realizados ensaios simultâneos de difusão gasosa para sulfetos inorgânico e orgânicos sendo testados tempos de agitação até 30 minutos e variações de força iônica de 20 a 1,5 mol L⁻¹ para H₂SO₄ num volume total de 10 mL. Contudo, a força iônica não teve influência nos valores de recuperação de difusão gasosa dos analitos a partir de amostras de asfalto. Desta forma, as difusões gasosas em amostras de asfalto bruto e fracionado foram realizadas utilizando as mesmas condições de força iônica empregada para os estudos em meio aquoso (item 4.2).

4.5 Medida voltamétrica após difusão em amostras de asfalto

As medidas voltamétricas após a difusão gasosa em amostras de asfalto foram realizadas de acordo com o item 4.3.

A influência do tempo de agitação mecânica com força iônica do meio, ajustada em $4,5 \text{ mol L}^{-1}$ (H_2SO_4) sobre a recuperação dos analitos pode ser visualizada na Tabela 5.

Tabela 5 – Recuperação de sulfetos inorgânico e orgânicos em amostra de asfalto bruto.

Tempo de difusão (min)	Recuperações (%)	
	Sulfetos orgânicos	Sulfeto inorgânico
10	21,48	103,92
20	35,52	102,67
30 ^a	48,95 ^b	102,63 ^c

^a $n=5$, ^bRSD = 9,12% e ^cRSD = 7,53%. Condições de difusão: solução doadora - 10 mL de H_2SO_4 $1,5 \text{ mol L}^{-1}$ e força iônica $4,5 \text{ mol L}^{-1}$; solução receptora - 10 mL de NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

Como pode ser observado, em relação a sulfetos orgânicos de baixo peso molecular à medida que aumenta o tempo de difusão, aumenta também a recuperação dos analitos adicionados à amostra.

Assim como realizado em meio aquoso, foi realizada a correlação entre a concentração teórica (fortificação) e a concentração experimental difundida em tempo de 30 minutos, para sulfeto inorgânico e orgânicos de baixo peso molecular, como pode ser observado na Figura 23.

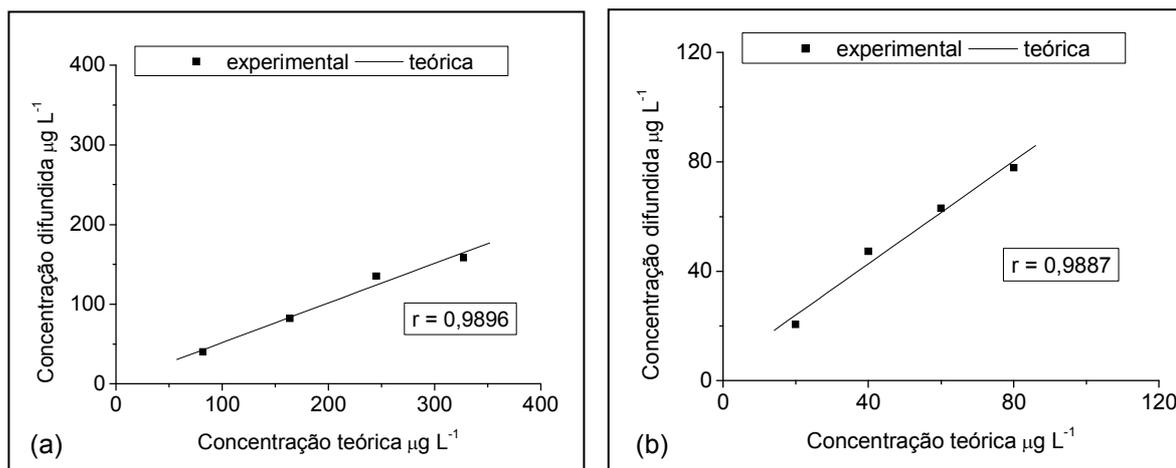


Figura 23 – Correlação entre concentração teórica e concentração experimental de sulfetos (a) orgânicos e (b) inorgânico em amostra asfáltica bruta, com 10 mL de H_2SO_4 força iônica $4,5 \text{ mol L}^{-1}$ (solução doadora), 10 mL de NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (solução receptora) ; 0,1 mL de solução receptora adicionado na célula voltamétrica e tempo de difusão 30 minutos.

A Figura 23 mostra que coeficientes de correlação superiores 0,99 foram obtidos. Os valores da concentração experimental difundida para sulfetos orgânicos foram de aproximadamente 50% da concentração teórica fortificada. Este comportamento permite calibrar o sistema porque a concentração difundida embora não represente a concentração total da amostra, foi proporcional a concentração fortificada. Utilizando-se 30 minutos de difusão para o sulfeto inorgânico, os valores de recuperação foram de aproximadamente 100% e para sulfetos orgânicos aproximadamente 50% da concentração disponível na amostra.

O mesmo estudo foi realizado na amostra fracionada e as recuperações podem ser observadas na Tabela 6.

Tabela 6 – Recuperação de sulfetos inorgânico e orgânicos em amostra de asfalto fracionada neutra.

Tempo de difusão (min)	Recuperações (%)	
	Sulfetos orgânicos	Sulfeto inorgânico
10	16,62	75,14
20 ^a	39,57 ^b	83,08 ^c
30	41,90	84,00

^a $n=5$, ^bRSD = 8,86% e ^cRSD = 7,65%. Condições de difusão: solução doadora - 10 mL de H₂SO₄ 1,5 mol L⁻¹ e μ 4,5 mol L⁻¹; solução receptora - 10 mL de NaOH 0,1 mol L⁻¹.

A Tabela 6 evidencia o mesmo comportamento para a recuperação de sulfetos orgânicos em asfalto fracionado e asfalto bruto (Tabela 5), onde quanto maior o tempo de agitação, maior é a recuperação. Para o sulfeto inorgânico as recuperações foram menores em asfalto fracionado do que em asfalto bruto. Comparando-se a amostra bruta e a fracionada, a amostra bruta necessita de um tempo maior de difusão/agitação (30 minutos). Na amostra fracionada, 20 e 30 minutos de difusão apresentaram praticamente as mesmas recuperações para sulfetos inorgânico e orgânicos. Optou-se por utilizar 20 minutos de difusão diminuindo o tempo de ensaio e possibilitando recuperações de aproximadamente 40 e 83% para sulfetos orgânicos e inorgânico, respectivamente.

Além da alta complexidade das amostras, a diminuição da recuperação nas difusões pode estar relacionada à utilização de tolueno na solução doadora. Como já foi abordado no item 4.2, a relação de polaridade e constante dielétrica, estão diretamente correlacionadas com a taxa de difusão dos compostos. A formação da emulsão tolueno/H₂SO₄/asfalto, parece fazer com que uma parte dos compostos permaneça retida na solução doadora, diminuindo assim a taxa de transferência dos compostos investigados. Ainda deve-se levar em consideração que o impedimento físico gerado pela formação da emulsão, pode influenciar na taxa de difusão dos analitos.

Assim como realizado em meio aquoso e com a amostra asfáltica bruta, pode-se observar na Figura 24, a correlação entre a difusão dos analitos fortificados e difundidos na amostra fracionada.

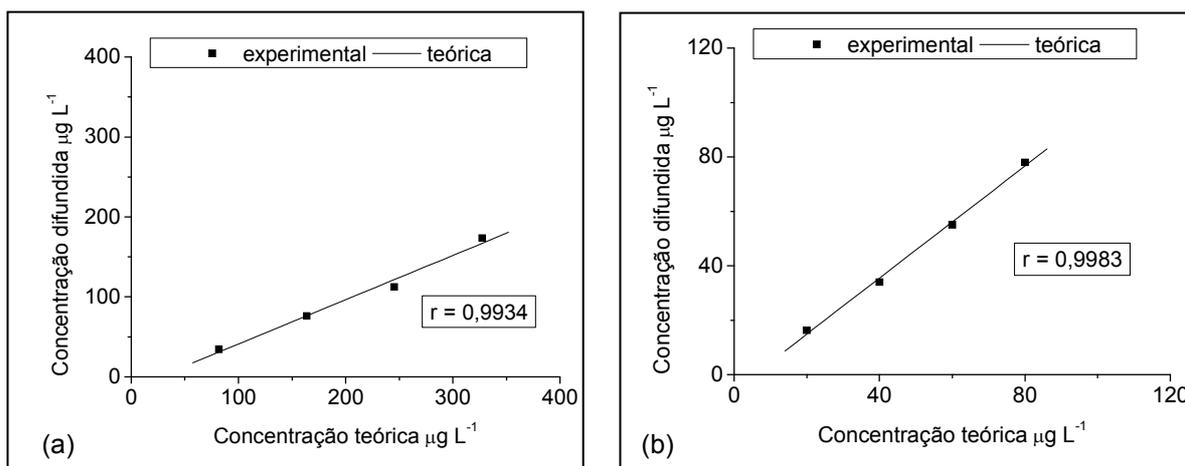


Figura 24 – Correlação entre concentração teórica e concentração experimental de sulfetos (a) orgânicos e (b) inorgânico em amostra asfáltica fracionada, com 10 mL de H_2SO_4 força iônica $4,5 \text{ mol L}^{-1}$ (solução doadora), 10 mL de NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (solução receptora) ; 0,1 mL de solução receptora adicionado na célula voltamétrica e tempo de difusão 30 minutos.

Similarmente aos estudos em asfalto bruto, os estudos em amostra fracionada apresentaram coeficientes de correlação 0,99. Mesmo com o fracionamento que diminui a complexidade da amostras, os valores de recuperação da difusão para sulfetos orgânicos mantiveram-se aproximadamente 40% e para o sulfeto inorgânico diminuiu para 83%.

4.6 Limites de detecção e quantificação

Os limites de detecção (LD) do método voltamétrico em meio ácido para sulfeto inorgânico e orgânicos de baixo peso molecular, metanotiol e propanotiol, foram calculados pela equação da curva analítica e três vezes o desvio padrão do branco ($3\sigma_B/b$) após 10 medidas do branco de acordo com SKOOG [2007]. Similarmente, os limites de quantificação (LQ) foram calculados a partir de $10\sigma_B/b$. Para o cálculo do LD e LQ, curvas analíticas foram confeccionadas em concentrações de 20 a $100 \mu\text{g L}^{-1}$ e de 60 a $300 \mu\text{g L}^{-1}$ de sulfeto inorgânico; 80 a $400 \mu\text{g L}^{-1}$ e de 240 a $1200 \mu\text{g L}^{-1}$ de sulfetos orgânicos; 25 a $125 \mu\text{g L}^{-1}$ e de 75 a

375 $\mu\text{g L}^{-1}$ de metanotiol; 30 a 150 $\mu\text{g L}^{-1}$ e de 90 a 450 $\mu\text{g L}^{-1}$ de propanotiol. Os resultados podem ser observados na Tabela 7.

Tabela 7 – Valores de LD e LQ para sulfetos inorgânico e orgânicos de baixo peso molecular, metanotiol e propanotiol.

Tempo de deposição (s)	Sulfeto inorgânico		Sulfetos orgânicos		Metanotiol		Propanotiol	
	LD	LQ	LD	LQ	LD	LQ	LD	LQ
	$(\mu\text{g L}^{-1})$		$(\mu\text{g L}^{-1})$		$(\mu\text{g L}^{-1})$		$(\mu\text{g L}^{-1})$	
30	0,022	0,219	0,030	0,299	0,108	1,076	0,017	0,165
5	0,013	0,126	0,021	0,209	0,158	1,584	0,018	0,178

Levando-se em consideração os menores valores de recuperação para a difusão de sulfetos inorgânico e orgânicos de baixo peso molecular, foram calculados os valores mínimos quantificáveis destes compostos, nas amostras de asfalto bruto e fracionado com 30 segundos de deposição. Estes valores podem ser observados na Tabela 8.

Tabela 8 – Limites quantificáveis de sulfetos inorgânico e orgânicos de baixo peso molecular em asfalto bruto e fracionado.

Amostras	Sulfeto inorgânico	Sulfetos orgânicos
	Limite quantificável (mg Kg^{-1} de asfalto)	
Asfalto bruto	9,79	80,00
Fração neutra	14,97	28,53
Fração ácida	51,94	98,97
Fração básica	31,96	60,90

4.7 Aplicações analíticas

Após a realização dos estudos descritos anteriormente, a metodologia foi utilizada para a determinação dos analitos em amostras sintéticas aquosas e amostras reais de asfalto bruto e fracionado.

Tendo em vista o interesse de determinar simultaneamente sulfetos inorgânico e orgânicos de baixo peso molecular, o ensaio voltamétrico em meio ácido foi utilizado para todas as aplicações analíticas.

As amostras sintéticas foram obtidas através da dissolução dos analitos em água e as amostras reais são o asfalto bruto e a fração neutra obtida em 3.6.1.

Na Figura 25 estão representadas as condições otimizadas do procedimento envolvendo a difusão gasosa em meio aquoso, asfalto bruto e asfalto fracionado, seguido das condições voltamétricas que podem ser utilizadas.

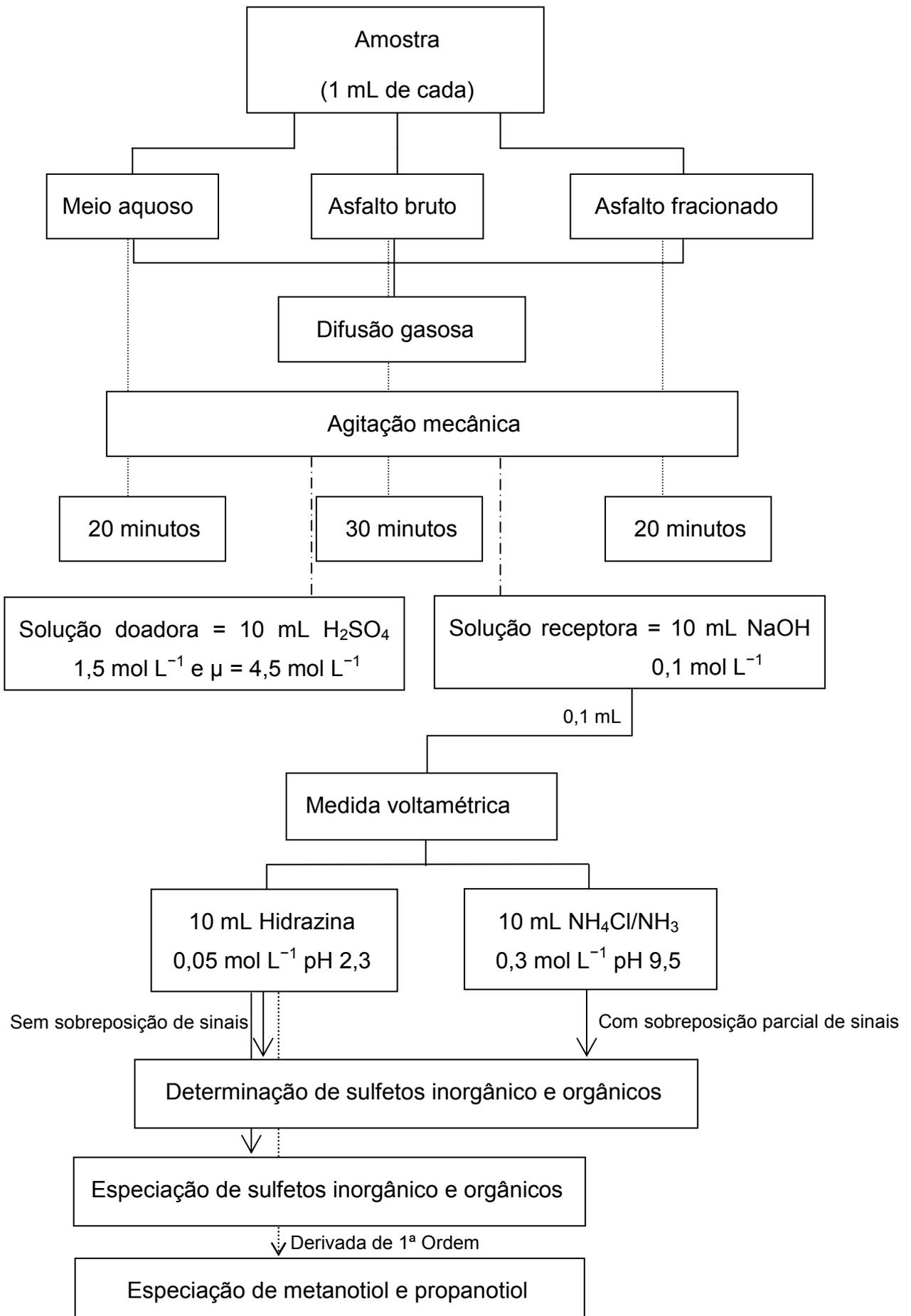


Figura 25 - Esquema envolvendo a difusão gasosa e a medida voltamétrica.

4.7.1 Determinação voltamétrica de sulfeto inorgânico e orgânicos de baixo peso molecular em amostras sintéticas

Para a determinação dos compostos de interesse, foram fortificadas amostras aquosas, conforme descrito anteriormente.

Nas Tabelas 9 e 10 podem ser observadas as recuperações obtidas na determinação simultânea de sulfetos inorgânico e orgânicos de baixo peso molecular (metanotiol, etanotiol e propanotiol) e suas respectivas faixas de concentração.

Tabela 9 – Recuperações dos analitos em amostras sintéticas nas concentrações de 20 a 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ para sulfetos inorgânico e 80 a 400 $\mu\text{g L}^{-1}$ para sulfetos orgânicos.

Amostras	Sulfeto inorgânico		Sulfetos orgânicos	
	Fortificado ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Recuperado (%) ^a	Fortificado ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Recuperado (%) ^b
Amostra 1	40,02	73,09	106,89	86,72
Amostra 2 ^c	20,01	91,53	136,72	99,21
Amostra 3 ^d	60,03	73,34	113,54	102,44
Amostra 4	30,01	76,28	81,83	90,14
Amostra 5 ^e	20,01	86,91	115,59	111,67
Amostra 6	40,02	75,62	163,66	104,87
Amostra 7	0	0	81,83	90,14
Amostra 8	40,02	80,70	132,89	103,54
Amostra 9	0	0	220,43	101,99
Amostra 10 ^f	45,02	90,76	142,43	100,30

^aRSD = 7,19%, ^bRSD = 7,38%, ^causência de etanotiol, ^dausência de metanotiol e ^eausência de propanotiol

Tabela 10 – Recuperações dos analitos em amostras sintéticas nas concentrações 60 a 300 $\mu\text{g L}^{-1}$ para sulfeto inorgânico e 240 a 1200 $\mu\text{g L}^{-1}$ para sulfetos orgânicos.

Amostras	Sulfeto inorgânico		Sulfetos orgânicos	
	Fortificado ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Recuperado (%) ^a	Fortificado ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Recuperado (%) ^b
Amostra 11	120,06	67,30	305,07	84,00
Amostra 12 ^c	60,03	67,16	410,16	91,90
Amostra 13 ^d	180,09	73,17	340,62	89,76
Amostra 14	90,04	74,27	245,49	114,38
Amostra 15 ^e	60,03	85,69	346,77	95,86
Amostra 16	120,06	69,63	490,98	94,22
Amostra 17	0	0	245,49	99,57
Amostra 18	0	0	661,29	81,30
Amostra 19 ^c	120,06	67,16	427,29	82,11
Amostra 20 ^d	180,09	71,71	695,55	103,95
Amostra 21 ^c	90,04	68,98	352,11	97,18
Amostra 22 ^d	75,03	68,26	317,85	96,72

^a RSD = 7,92%, ^bRSD = 9,55%, ^causência de etanotiol, ^dausência de metanotiol e ^eausência de propanotiol

Como pode ser observado nas Tabelas 9 e 10, os valores de recuperação dos analitos a partir das amostras sintéticas foram de aproximadamente 68 a 91% para

sulfeto inorgânico e 82 e 114% para sulfetos orgânicos e os valores desvio padrão relativos ficarem entre 7 e 10%.

Pôde-se observar que as amostras com maior concentração de sulfeto inorgânico apresentaram menores recuperações e isso pode estar relacionado com a perda dos compostos devido a sua volatilidade.

4.7.2 Determinação voltamétrica de metanotiol e propanotiol em amostras sintéticas

As determinações de metanotiol e propanotiol foram realizadas com as mesmas condições citadas no item 4.7.1, tanto para difusão quanto para a medida voltamétrica. Para a quantificação dos compostos aplicou-se a derivação dos sinais, como descrito em 4.1 e 4.15. As recuperações obtidas nas determinações simultâneas de metanotiol e propanotiol e suas respectivas faixas de concentração podem ser observadas nas Tabelas 11 e 12.

Tabela 11 – Recuperações dos analitos em amostras sintéticas nas concentrações de 25 a 125 $\mu\text{g L}^{-1}$ para metanotiol e 30 a 150 $\mu\text{g L}^{-1}$ para propanotiol .

Amostras	Metanotiol		Propanotiol	
	Fortificado ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Recuperado (%) ^a	Fortificado ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Recuperado (%) ^b
Amostra 1	75,18	102,03	61,54	95,77
Amostra 2	50,12	94,61	92,31	103,39
Amostra 3	25,06	93,3	92,31	89,44
Amostra 4	37,59	102,03	30,77	91,06

^aRSD = 4,15% e ^bRSD = 5,73%

Tabela 12 – Recuperações dos analitos em amostras sintéticas nas concentrações de 75 a 375 $\mu\text{g L}^{-1}$ para metanotiol e 90 a 450 $\mu\text{g L}^{-1}$ para propanotiol.

Amostras	Metanotiol		Propanotiol	
	Fortificado ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Recuperado (%) ^a	Fortificado ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Recuperado (%) ^b
Amostra 5	225,54	98,18	184,62	84,23
Amostra 6	150,36	85,47	276,93	80,28
Amostra 7	75,18	85,50	276,93	100,35
Amostra 8	225,54	95,01	92,31	100,91

^aRSD = 6,25% e ^bRSD = 10,27%

Nas Tabelas 11 e 12 estão demonstrados os valores de recuperação para os analitos, que foram de entre 85 e 102% para metanotiol e 80 a 103% para propanotiol e os desvios padrão relativos menores que 6% foram obtidos para metanotiol e menores que 10% para propanotiol.

4.7.3 Determinação voltamétrica de sulfeto inorgânico e orgânicos de baixo peso molecular em amostras de asfalto bruto e fracionado

As determinação dos compostos de interesse em amostras de asfalto bruto foram realizadas através da adição de 1 mL de solução de asfalto (1g de asfalto solubilizado em 10 mL de tolueno) na célula tipo Conway, em meio a 10 mL da solução doadora (H_2SO_4 1,5 mol L^{-1} e força iônica 4,5 mol L^{-1}) que permaneceu sobre agitação mecânica por 30 minutos (aproximadamente 150 rpm min^{-1}) e os compostos difundidos foram recolhidas em 10 mL de NaOH 0,1 mol L^{-1} e destes, adicionou-se 0,1 mL na célula voltamétrica contendo 10 mL de hidrazina 0,05 mol L^{-1} pH 2,3.

As determinações na amostra de asfalto fracionado foram realizadas através da difusão de 1 mL da fração neutra com os mesmos constituintes do sistema difusor, mas com 20 minutos de agitação mecânica.

Na fração neutra e no asfalto bruto, não foram quantificados analitos com concentração igual ou maior que os valores de limites quantificáveis, demonstrados na Tabela 8 (seção 4.6). Sendo assim, fortificou-se as quatro amostras asfálticas com os analitos de interesse, obtendo-se assim amostras sintéticas. As recuperações obtidas nas determinações simultâneas de sulfetos inorgânico e orgânicos nas amostras sintéticas da fração neutra e no asfalto bruto podem ser observadas nas Tabelas 13 e 14, respectivamente.

Tabela 13 – Recuperações dos analitos na fração neutra sintética obtida a partir de asfalto.

Fração neutra	Sulfeto inorgânico		Sulfetos orgânicos	
	Fortificado	Recuperado	Fortificado	Recuperado
	($\mu\text{g L}^{-1}$)	(%) ^a	($\mu\text{g L}^{-1}$)	(%) ^b
Amostra 1	20	81,50	80	42,85
Amostra 2	40	85,23	160	47,62
Amostra 3	60	91,67	240	46,82
Amostra 4	80	87,15	320	54,16

^aRSD = 3,66% e ^bRSD = 4,06%

Tabela 14 – Recuperações dos analitos em asfalto bruto sintético.

Asfalto bruto	Sulfeto inorgânico		Sulfetos orgânicos	
	Fortificado	Recuperado	Fortificado	Recuperado
	($\mu\text{g L}^{-1}$)	(%) ^a	($\mu\text{g L}^{-1}$)	(%) ^b
Amostra 1	20	102,70	80	50,01
Amostra 2	40	101,23	160	50,00
Amostra 3	60	110,23	240	62,98
Amostra 4	80	97,29	320	49,375

^aRSD = 4,69% e ^bRSD = 5,71%

Como pode se observado nas Tabelas 13 e 14, as amostras sintéticas da fração neutra apresentaram valores de RSD inferiores a 4,06% e as recuperações

dos analitos foram de 82 a 92% para sulfeto inorgânico e 43 a 54% para sulfetos orgânicos. Ainda, o asfalto bruto sintético apresentou RSD entre 4,69 a 5,71% e recuperações de 97 a 110% para sulfeto inorgânico e 49 a 63% para sulfetos orgânicos.

4.8 Estudo dos interferentes

A influência de espécies sulfuradas na determinação simultânea de sulfetos inorgânico e orgânicos de baixo peso molecular foi estudada para avaliar a aplicabilidade do método e amostras reais

A possível interferência das espécies foi investigada pela adição de quantidades crescentes de tiosulfato de sódio, enxofre elementar, sulfito de sódio, tetrametileno sulfóxido, ácido tolueno sulfônico, e dissulfeto de sódio (compostos presentes no asfalto) à célula voltamétrica na presença de sulfetos inorgânico e orgânicos de baixo peso molecular.

Dos compostos estudados como possíveis interferentes, o sulfito de sódio, tetrametileno sulfóxido, ácido tolueno sulfônico, e dissulfeto de sódio apresentaram potencial de deposição diferentes dos compostos de interesse.

Por outro lado, tiosulfato de sódio e enxofre elementar apresentaram mesmo potencial de deposição que o sulfeto inorgânico, interferindo no ensaio voltamétrico. Sendo assim, realizaram-se ensaios envolvendo difusão gasosa em meio aquoso para tiosulfato de sódio e enxofre elementar nas mesmas condições utilizadas em o meio aquoso (seção 4.3). Através destes estudos, pôde-se perceber que para as referidas condições de difusão, os interferentes em questão não difundem, não podendo então ter influência na medida voltamétrica.

5 CONCLUSÕES

1) É possível determinar simultaneamente sulfetos inorgânico e orgânicos de baixo peso molecular utilizando voltametria de redissolução catódica com eletrodo de mercúrio de gota pendente em meio ácido e em meio alcalino.

2) Em meio alcalino a especiação dos compostos é dificultada pela sobreposição parcial dos sinais voltamétricos, mas em meio ácido é possível especiar sulfetos inorgânico e orgânicos de baixo peso molecular e a separação dos sinais apresentaram resolução de aproximadamente 160 mV.

3) Em relação aos compostos orgânicos de sulfeto, é possível especiar metanotiol e propanotiol pela derivação dos sinais quando analisados em meio ácido.

4) Foi observado deslocamento de potencial de descarga de todos os analitos estudados pela relação dos mesmos com o pH do meio. Em pH ácido, os potenciais de descarga são mais anódicos e em pH alcalino são mais catódicos. Os potenciais de descarga de sulfeto inorgânico em meio ácido (hidrazina pH 2,3) e em meio alcalino ($\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_3$ pH 9,5) são de - 240 e - 630 mV, respectivamente. Os potenciais de descarga de sulfetos orgânicos de baixo peso molecular em meio ácido e em meio alcalino são de - 80 e - 590 mV, respectivamente.

5) Pelo estudo da estabilidade do sulfeto pôde-se observar que para a determinação simultânea dos compostos, a calibração externa é mais adequada por minimizar a formação de precipitado de HgS. Com a utilização da calibração por adição do padrão há um decréscimo do valor de corrente obtido entre as adições e isto se deve a formação do precipitado de HgS, já que o mercúrio fica retido no fundo da célula voltamétrica consumindo continuamente os analitos.

6) As melhores condições para a difusão gasosa em meio aquoso e na amostra de asfalto fracionada foram: 10 mL de H_2SO_4 com força iônica $4,5 \text{ mol L}^{-1}$ sob agitação mecânica por 20 minutos (solução doadora) e 10 mL de NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (solução receptora) e destes 0,1 mL devem ser adicionados na célula voltamétrica contendo 10 mL de hidrazina $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ pH 2,3; e para o asfalto bruto a única alteração das condições é o tempo de agitação que foi de 30 minutos.

7) A partir dos ensaios de difusão dos compostos em meio aquoso, recuperações de 88% de sulfeto inorgânico, 104% de metanotiol, 108% de etanotiol e 100% de propanotiol foram obtidas.

8) Para difusão em asfalto fracionado, foram obtidas recuperações de 40% de sulfetos orgânicos e 83% de sulfeto inorgânico.

9) Em amostra de asfalto bruto, recuperações de 49% de sulfetos orgânicos e 102% de sulfeto inorgânico foram obtidas a partir da difusão gasosa dos compostos.

10) Mesmo com recuperações de 50 e 40% de difusão gasosa para sulfetos orgânicos em asfalto bruto e fracionado respectivamente, foi possível calibrar o sistema porque a concentração difundida embora não representasse a concentração total da amostra, foi proporcional a concentração fortificada. Sendo assim, quando aplicada em amostras reais e com a presença do analito, deve-se fazer a relação da recuperação da difusão gasosa com o valor encontrado na amostra.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGA. Disponível em: <<http://www.aga.com.br>>. Acesso em: 29 jun. 2008.

AL-FARAWATI, R.; VAN DEN BERG, C.M.G. The determination of sulfide in seawater by flow-analysis with voltammetric detection. **Marine Chemistry**, v. 57, p. 277-286, 1997.

ALHAMA, J.; ROMERO-RUIZ, A.; LÓPEZ-BAREA, J. Metallothionein quantification in clams by reversed-phase high performance liquid chromatography coupled to fluorescence detection after monobromobimane derivatization. **Journal of Chromatography A**. v. 1107, p. 52-58, 2006.

ALON, A.; BERNAS, B.; FRENKEL, M. The determination of silica by conway's microdiffusion technique. **Analytica Chimica Acta**, v. 31, p. 279-284, 1964.

ANP, Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br>>. Acesso em: 30 jun. 2008.

ARMAS, G.; FERRER, L.; MIRÓ, M.; ESTELA, J.M.; CERDÀ, V. In-line membrana separation method for sulfide monitoring in wastewaters exploiting multisyringe flow injection analysis. **Analytica Chimica Acta**, v. 524, p. 89-96, 2004.

ATKINS, P. W. **Físico – Química**, 6. ed., v. 2, Rio de Janeiro, RJ, Ed, LTC, 1997. 382 p.

ATKINS, P. W. **Físico – Química**, 6. ed., v. 3, Rio de Janeiro, RJ, Ed. LTC, 1997. 159 p.

AZAD, M.A.K.; OHIRA, S.; ODA, M.; TODA, K. On-site measurements of hydrogen sulfide and sulfur dioxide emissions from tidal flat sediments of Ariake Sea, Japan. **Atmospheric Environment**, v. 39, p. 6077-6087, 2005.

BABICH, I.V.; MOULIJN, J.A. Science and technology of novel processes for deep desulfurization of oil refinery streams: A review. **Fuel**, v. 82, p. 607,631, 2003.

BALDO, M.A.; DANIELE, S.; BRAGATO, C.; MAZZOCHIN, G.A. Voltammetric investigation on sulfide ions in aqueous solutions with mercury-coated platinum microelectrodes. **Analytical Chimica Acta**, v. 464, p. 217-227, 2002.

BAAR, S. The micro determination of cyanide: Its application to the analysis of whole blood. **Analyst**, v. 91, p. 268-272, 1966.

BATINA, N.; CIGLENECKI, I.; COSOVIC, B. Determination of Elemental sulphur, sulphide and their mixtures in electrolyte solutions by a.c. voltammetry. **Analytica Chimica Acta**, v. 267, p. 157-164, 1992.

BEIGI, A.A.M.; TEYMOURI, M.; BAGHERI, A.; TASH, S.A.; SARAJI, M. Determination of trace total sulphur in organic compounds by Raney nickel reduction with voltammetric detection. **Analytical Chimica Acta**, v. 381, p. 117-127, 1999.

BLUNDEN, J.; VINEY, P.; ANEJA, A.; OVERTON, J. H. Modeling hydrogen sulfide emissions across the gas– liquid interface of an anaerobic swine waste treatment storage system. **Atmospheric Environment**, Article 2008 in press.

BRAMANTI, E.; D'ULIVO, L.; LOMONTE, C.; ONOR, M.; ZAMBONI, R.; RASPI, G.; D'ULIVO, A. Determination of hydrogen sulfide and volatile thiols in air samples by Mercury probe derivatization coupled with liquid chromatography-atomic fluorescence spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, v. 579, p. 38-46, 2006.

CANHAM, J.S.; GORDON, G.; PACEY, G.E. Optimization of parameters for gas-diffusion flow-injection systems. **Analytica Chimica Acta**, v. 209, p. 157-163, 1988.

CANTERFORD, D.R.; BUCHANAM, A.S. Application of differential pulse polarographic to anodic electrode process involving mercury compounds formation. **Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, v. 44, p. 291-298, 1973.

CARAPUÇA, H.M.; VÁLEGA, M.; PEREIRA, E.; DUARTE, A.C. Monitoring acid-volatile sulphide by fast scan voltammetric method: application to mercury contamination studies in salt marsh sediments. **Analytical Chimica Acta**, v. 524, p. 127-131, 2004.

CARUSO, A.N.; WANG, L.G.; JASWAL, S.S.; TSYMBAL, E.Y.; DOWBEN, P.A. The interface electronic structure of thiol terminate molecules on cobalt and gold surfaces. **Journal of Materials Science**, v. 41, p. 6198-6206, 2006.

CEPETRO, Centro de Estudos de Petróleo. Disponível em: <<http://www.cepetro.unicamp.br>>. Acesso em: 30 jun. 2008.

CHRISTOPHER, J.; PATEL, M.B.; BASU, A.B. Determination of sulphur in trace levels in petroleum products by wavelength-dispersive X-ray fluorescence spectroscopy. **Fuel**, v. 80, p. 1975-1979, 2001.

CRUZ, R.; MÉNDEZ, B.A.; MONROY, M.; GONZÁLEZ, I. Cyclic voltammetry applied to evaluate reactivity in sulfide mining residues. **Applied Geochemistry**, v. 16, p. 1631-1640, 2001.

DAVISON, W.; GABBUTT, C.D. Polarographic methods for measuring uncomplexed sulphide ions in natural waters. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 99, p. 311-320, 1979.

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

ENSAFI, A.A.; SOLEYMANI, H.A.; MIRMOMTAZ, E. Determination of sulfur contents of SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ and S^{2-} based on the electrocatalytic interaction with homogeneous mediator tris(2,2'-bipyridyl)Ru (II). **Microchemical Journal**, Article in press 2008.

FERRER, L.; ARMAS, G.; MIRÓ, M.; ESTELA, J.M.; CERDÀ, V. Interfacing in-line gas-diffusion separation with optrode sorptive preconcentration exploiting multisyringe flow injection analysis. **Talanta**, v. 68, p. 343–350, 2005.

FERRER, L.; MIRÓ, M.; ESTELA, J.M.; CERDÀ, V. Analytical methodologies for reliable sulfide determinations in aqueous matrices exploiting flow-based approaches. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 26, n. 5, p. 413-422, 2007.

FILIPPIS, P.; GIAVARINI, C.; SANTARELLI, M.L. Sulphur-extended asphalt: reaction kinetics of H₂S evolution. **Fuel**, v. 77, n. 5, p. 459-463, 1998.

FLORENSE, T.M. Part II. Study of the release of inorganic sulfide from proteins during denaturation in alkaline media. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 97, p. 237-255, 1979.

GHANNAM, S.M. Differential electrolytic potentiometric determination of some thiol compounds in their dosage forms. **Il Farmaco**, v. 59, p. 331-334, 2004.

GREEN, J. A.; GREEN, J. B.; GRIGSBY, R. D.; PEARSON, C. D.; REYNOLDS, J. W.; SHAY, J. Y.; STURM, G. P., Jr.; THOMSON, J. S.; VOGH, J. W.; VRANA, R. P.; Yu, S. K.-T.; DIEHL, B. H.; GRIZZLE, P. L.; HIRSCH, D. E.; HORNUNG, K. W.; TANG, S.-Y.; CARBOGNANI, L.; HAZOS, M.; SANCHEZ, V. Analysis of Heavy Oils: Method Development and Application to Cero Negro Heavy Petroleum. **Topical Report NIPER-452, NTIS No. DE90000200**, Springfield, Venezuela, Capítulo 2, 1989.

GREEN, J.B.; HOFF, R.J.; WOODWARD, P.W.; STEVENS, L.L. Separation of liquid fossil fuels into acid, base and neutral concentrates. 1. An improved nonaqueous ion exchange method. **Fuel**, v. 63, p. 1290- 1301, 1984.

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

HALE, J.H.; THOMPSON, C.J.; BARKER, M.G.; SMITH, H.M.; BALL, J.S. Distribution and type of sulfur compounds in straight-run naphthas, **Analytical Chemistry**, v. 23, n. 2, p. 287-293, 1951.

HARRIS, D.C. **Química Analítica Quantitativa**, 5. ed., Rio de Janeiro, RJ, Ed. LTC, 2001. 861 p.

HE, L.; ZHENG, Y.; LOCKE, D.C. Differential pulse cathodic stripping voltammetric determination of nanomolar levels of dissolved sulfide applicable to field analysis of groundwater. **Analytical Chimica Acta**, v. 459, p. 209-217, 2002.

HEYROVSKÝ, M.; MADER, P.; VAVRICKA, S.; VESELÁ, V.; FEDURCO, M. The anodic reactions at mercury electrodes due to cysteine. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 430, p. 103-117, 1997.

HISSNER, F.; MATTUSCH, J.; HEINIG, K. Quantitative determination of sulfur-containing anions in complex matrices with capillary electrophoresis and conductivity detection. **Journal of Chromatography A**, v. 848, p. 503-513, 1999.

KALAL, H.S.; BEIGI, A.A.M.; FARAZMAND, M.; TASH, S.A. Determination of trace elemental sulfur and hydrogen sulfide in petroleum and its distillates by preliminary extraction with voltammetric detection. **Analyst**, v. 125, p. 903-908, 2000.

KALAL, H.S.; BEIGI, A.A.M.; SADJADI, S.A.S. Simultaneous determination of trace amounts of sulfite and thiosulfate in petroleum and its distillates by extraction and differential pulse polarography. **Analytical Chimica Acta**, v. 502, p. 133-139, 2004.

KARCHMER, L.H. Determining sulfur compounds in petroleum naphtha. **Analytical Chemistry**, v. 30, n. 1, p. 80-85, 1959.

KARIUKI, S.; MORRA, M.J.; UMIKER, K.J.; CHENG, I.F. Determination of total ionic polysulfides by differential pulse polarography. **Analytical Chimica Acta**, v. 442, p. 277-285, 2001.

KLAAS, P.J. Gas chromatographic determination of sulfur compounds in naphthas employing a selective detector. **Analytical Chemistry**, v. 33, n. 13, p. 1851-1854, 1961.

KRZNARIC, D.; CIGLENECKI, I.; COSOVIC, B. Voltammetric investigations of 2-dimethylarsinyl-ethanol sulphide in NaCl and seawater. **Analytical Chimica Acta**, v. 431, p. 269-278, 2001.

LABAN, K.L.; ATKIN, B.P. The direct determination of the forms of sulphur in coal using microwave digestion and ICP-AES analysis. **Fuel**, v. 79, 173-180, 2000.

LAWRENCE, N.S.; DAVIS, J.; COMPTON, R.G. Analytical strategies for the detection of sulfide: a review. **Talanta**, v. 52, p. 771-784, 2000.

LAWRENCE, N.S.; THOMPSON, M.; DAVIS, J.; JIANG, L.; JONES, T.G.J.; COMPTON, R.G. Detection of sulfite via the trapping and subsequent electrochemical detection of hydrogen sulfide. **Mikrochimica Acta**, v. 137, p. 105-110, 2001.

LEWAN, M.D. Sulphur-radical control on petroleum formations rates. **Nature**, v. 391, p. 164-166, 1998.

LIDE, D.R. **Handbook of Chemistry and Physics**, 84. ed., Florida, CRC Press, 2003-2004, 2475 p.

LIU, C.; ZHU, C.; JIN, L.; SHEN, R. LIANG, W. Step by step modeling for the thermal reactivities and chemical compositions of vacuum residues and their SFEF asphalts. **Fuel Processing Technology**, v. 59, p. 51-67, 1999.

LUTHER III, G.W.; GIBLIN, A.E.; VARSOLONA, R. Polarographic analysis of sulfur species in marine porewaters. **Limnology and Oceanography**, v. 30, n.4, p. 727-736, 1985.

MADUREIRA, M.J.; VALE, C.; GONÇALVES, M.L.S. Effect of plants on sulphur geochemistry in the Tagus salt-marshes sediments. **Marine Chemistry**, v. 58, p. 27-37, 1997.

MARDINI, H.A.; BARTLETT, K.; RECORD, C.C. An improved gas chromatographic method for the detection and quantitation of mercaptanas in blood. **Clinica Chimica Acta**, v. 113, p. 35-47, 1981.

MARTIN, R.L.; GRANT, J.A. Determination of thiophenic compounds by types in petroleum samples. **Analytical Chemistry**, v. 37, n. 6, p. 649-657, 1965.

MAYA, F.; ESTELA, J.M.; CERDÀ, V. Improving the chemiluminescence-based determination of sulphide in complex environmental samples by using a new, automated multi-syringe flow injection analysis system coupled to a gas diffusion unit. **Analytica Chimica Acta**, v. 601, p. 87-94, 2007.

MESTES, A.; GUASCH, J. Chromatographic analysis of volatile sulphur compounds in wines using the static headspace technique with flame photometric detection. **Journal of Chromatography A**, v. 773, p. 261-169, 1997.

MESTES, A.; MARTÍ, M.P.; BUSTO, O.; GUASCH, J. Simultaneous analysis of thiols, sulphide and disulphides in wine aroma by headspace solid-phase microextraction-gas chromatography. **Journal of Chromatography A**, v. 849, p. 293-197, 1999.

MILOSAVLJEVIE, E. B.; SOLUJID, L.J.; HENDRIX, L.; NELSON J.H. Flow injection gas diffusion method for preconcentration and determination of trace sulfide. **Analytical Chemistry**, v. 60, n. 24, p. 2791-2796, 1988.

MIWA, T.; FUJII, Y.; MIZUIKE, A. Cathodic stripping voltammetry of sulfide. **Analytica Chimica Acta**, v. 60, p. 475-477, 1972.

MIURA, N.; YAN, Y.; LU, G.; YAMAZOE, N. Sensing characteristics and mechanism of hydrogen sulfide sensor using stabilized zirconia and oxide sensing electrode. **Sensors and Actuators B**, v. 34, p. 367-372, 1996.

MODI, S.J.; LACOURSE, W.R.; SHANSKY, R.E. Determination of thiol-based additives for biopharmaceuticals by pulsed electrochemical detection following HPLC. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, v. 37, p. 19-25, 2005.

MOHTAT, N.; BYLOOS, M.; SOUCY, M.; MORIN, S.; MORIN, M. Electrochemical evidence of the adsorption of alkanethiols on two sites on Ag (111). **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 484, p. 120-130, 2000.

MONTERROSO-MARCO B.; LÓPEZ-RUIZ, B. pH effect on cysteine and cystine behaviour at hanging mercury drop electrode. **Talanta**, v.61, p. 733-741, 2003.

NASCIMENTO, P.C.; BOHRER, D.; RAMIREZ, A.; TREVISAN, M.G.; TRAMONTINA, J.; ROHLFES, A.L.B. Voltammetric determination of volatile free sulfide and alkylthiols as contaminants in parenteral amino acid solutions. **Talanta**, v. 52, p. 1047-1054, 2000.

NASCIMENTO, P.C.; BOHRER, D.; ROHLFES, A.L.B., CARVALHO, L.M.; RAMIREZ, A. HPLC-based method using sample pre-column clean-up for the determination of methanethiol and ethanethiol in parenteral amino acid solution.. **Fresenius Journal of Analytical Chemistry**, v. 370, p. 92-96, 2001.

NASCIMENTO, P.C.; BOHRER, D.; TRAMONTINA, J. Automated polarographic determination of sulfide as contaminant in parenteral amino acid solutions. **Analyst**, v.122, p. 835-838, 1997.

NETZ, P.A.; ORTEGA, G.G. **Fundamentos de Físico-Química**: Uma abordagem conceitual para ciências farmacêuticas, 2. ed., Porto Alegre, Ed. Artmed, 2002. 299p.

NEWTON, G.L.; DORIAN, R.; FAHEL, R.C. Analysis of biologic fluids thiol: derivatization with monobromobimane and separation by reverse-phase high-

performance liquid chromatography. **Analytical Biochemistry**, v. 114, p. 383-387, 1981.

NISHIKAEA, Y.; KUWATA, A. Liquid chromatographic determination of low molecular weight alkylthiols in air via derivatization with 7-chloro-4-nitro-2,1,3-benzoxadiazole. **Analytical Chemistry**, v. 57, n. 9, p. 1864-1868, 1985.

OHIRA, S.; TODA, K. Ion chromatographic measurement of sulfide, methanethiolate, sulfite and sulfate in aqueous and air samples. **Journal of Chromatography A**, v. 1121, p. 280-284, 2006.

OHLWEILER, O.A. Química Analítica Quantitativa, v.2, Rio de Janeiro, RJ, Ed. LTC, 1974. 643 p.

PARRY, R.W. Symmetric and asymmetric cleavage of the lighter boron hydrides and of metal salts – the role of the dielectric constant. **Journal of Organometallic Chemistry**, v. 614, p. 5-9, 2000.

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

PELLETIER, S.; LUCY, C.A. High-performance liquid chromatographic separation and indirect fluorescence detection of thiols. **Journal of Chromatography A**, v. 972, p. 221-229, 2002.

PETROBRAS. Disponível em: <<http://www2.petrobras.com.br>>. Acesso em: 30 jun. 2008.

POSSARI, R.; CARVALHAL, R.F.; MENDES, R.K.; KUBOTA, L.T. Electrochemical detection of cysteine in a flow system based on reductive desorption of thiols from gold. **Analytica Chimica Acta**, v. 575, p. 172-179, 2006.

PUACZ, W.; SZAHUM, W. Catalytic determination of sulfide in blood. **Analyst**, v. 120, p. 939-941, 1995.

QUDDUS, M.A.; SARWAR, S.N.; KHAN, F. The chemical composition of catalytic air blown asphalt. **Fuel**, v. 74, n. 5, p. 684-689, 1995.

RAO, R.N.; VENKATESWARLU, N.; KHALID, S.; NARSIMHA, R.; SRIDHAR, S. Use of solid-phase extraction, reverse osmosis and vacuum distillation for recovery of aromatic sulfonic acids from aquatic environment followed by their determination using liquid chromatography-electrospray ionization tandem mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v. 1113, p. 20-31, 2006.

RENARD, J. J.; KUBES, G.; BOLKER, H. I. Polarographic Determination of Sulfur Compounds in Pulping Liquors. **Analytical Chemistry**, v. 47, n. 8, p. 1347-1352, 1975.

REDINHA, J.S.; PALITEIRO, C.; PEREIRA, J.L.C. Determination of sulfide by square-wave polarography. **Analytica Chimica Acta**, v. 351, p. 115-125, 1997.

REFAP, Refinaria Alberto Pasqualini. Disponível em: <<http://www.refap.com.br>>. Acesso em: 30 jun. 2008.

ROZAN, T.F.; THEBERGE, S.M.; LUTHER III, G. Quantifying elemental sulfur (S^0), bisulfide (HS^-) and polysulfides (S_x^{2-}) using a voltammetric method. **Analytica Chimica Acta**, v. 415, p. 175-184, 2000.

SANDER, R. Compilation of Henry's Law Constants for Inorganic and Organic Species of Potential Importance in Environmental Chemistry - Air Chemistry Department, Max-Planck Institute of Chemistry, Mainz, Alemanha, 1999. Disponível em: <<http://www.mpch-mainz.mpg.de/~sander/res/henry.html>>. Acesso em: 08 de jul. 2008.

SCAMPICCHIO, M.; LAWRENCE, N.S.; ARECCHI, A.; COSIO, S.; MANNINO, S.; Voltammetric detection of free sulfhydryl compounds in food flours. **Electroanalysis**, v. 19, n. 1, p. 85-90, 2007.

SCHMITZ, T.; HUCK, C.W.; BERNKOP-SCNÜRCH, A. Characterisation of the thiol-disulphide chemistry of desmopressin by LC, μ -LC, LC-ESI-MS and MALDI-Tof. **Amino Acids**, v. 30, p. 35-42, 2006.

SCHULZE, G.; LIU, C.Y.; BRODOWSKI, M.; ELSHOLZ, O. Different approaches to the determination of ammonium ions at low levels by flow injection analysis. **Analytica Chimica Acta**, v. 214, p. 121-136, 1988.

SCHOLZ, F. **Electroanalytical Methods**: Guide to Experimental and Applications, 1. ed., Germany, Ed. Springer, 2002. 331 p.

SHREVE, R.N.; BRINK, J.A.J. **Indústrias de Processos Químicos**, 4. ed., São Paulo, Ed. Guanabara Koogan S.S, 1977. 717 p.

SIDDIQUI, M.N.; ALI, M.F. Investigation of chemical transformations by NMR and GPC during the laboratory aging of Arabian asphalt. **Fuel**, v. 78, p. 1407-1416, 1999.

SKOOG, D.A.; WEST, D.M.; HOLLER, F.L. **Fundamentos de Química Analítica**, 8 ed., USA, Ed. Saunders College Publishing, 2007. 999 p.

SKVORTSOVA, L.I.; KIRYUSHOV, V.N. Determination of trace sulfate ions by stripping voltammetry at a renewed silver electrode. **Journal of Analytical Chemistry**, v. 57, n. 3, p. 255-260, 2002.

STEVENS, R.K.; MILIK, J.D.; O'KEEFFE, A.E.; KROST, K.F. Gas Chromatography of reactive sulfur gases in air at the parts-per-billion level. **Analytical Chemistry**, v. 43, n. 7, p. 827-831, 1971.

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

SULISTYARTI, H.; CARWELL, T.C.; LUQUE DE CASTRO, M.D.; KOLEV, S.D. On-line determination of cyanide in the presence of sulfide by flow injection with pervaporation. **Analytica Chimica Acta**, v. 390, p. 133-139, 1999.

SULYOK, M.; HABERHAUER-TROYER, C.; ROSENBERG, E.; GRASSERBAUER, M. Investigation of the storage stability of selected volatile sulfur compounds in different sampling containers. **Journal of Chromatography A**, v. 917, p. 367-374, 2001.

TAMELE, M.W.; RYLAND, L.B.; McCOY, R.N.; Simultaneous determination of hydrogen sulfide and mercaptanas by potentiometric titration. **Analytical Chemistry**, v. 32, n. 8, p. 1007-1011, 1960.

UFRJ, Universidade Federal do Rio de Janeiro. Disponível em: <<http://www.ccmn.ufrj.br>>. Acesso em: 30 jun. 2008.

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

VAZQUEZ-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. **American Dairy Science Association**, v. 89, 2919-2927, 2006.

VIGNAUD, C.; RAKOTOZAFY, L.; FALGUIÈRES, A.; POTUS, J.; NICOLAS, J. Separation and identifications by gel filtration and high-performance liquid chromatography with UV or electrochemical detection of the disulphides produced from cysteine and glutathione oxidation. **Journal of Chromatography A**, v. 1031, p. 125-133, 2004.

VOGEL, A. **Análise Química Quantitativa**, 5. ed., Rio de Janeiro, RJ, Ed. LTC, 1992. 712 p.

WANG, G.; HSIEH, Y.; WANG, L.; PRELUSKY, D.; KORFMACHER, W.A.; MORRISON, R. High-performance liquid chromatography-atmospheric pressure chemical ionization/tandem mass spectrometry for the determination of a thiol compound in plasma. **Analytica Chimica Acta**, v. 492, p. 215-221, 2003.

WEAST, R.C. **Handbook of Chemistry and Physics**, 1. ed., Florida, CRC Press, 1987.

WHITEMARTINS. Disponível em: <<http://www.whitemartins.com.br>>. Acesso em: 30 jun. 2008.

YIN, C.; XIA, D. A study of the distribution of sulfur compounds in gasoline produced in China. Part 3. Identification of individual sulfides and thiophenes. **Fuel**, v. 83, p. 433-441, 2004.

YU, L.L.; KELLY, W.R.; FASSET, J.D.; VOCKE, R.D. Determination of sulfur in fossil fuels by isotope dilution electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry. **Journal Analytical Atomic Spectrometry**, v. 16, p. 140-145, 2001.