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

DETERMINAÇÃO VOLTAMÉTRICA DE TIOFENOS, SULFETOS, SULFÓXIDOS E SULFONAS EM MATRIZES ASFÁLTICAS EMPREGANDO ELETRODO DE MERCÚRIO

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Chrys Katielli Hoinacki da Silva

Santa Maria, RS, Brasil

2016

DETERMINAÇÃO VOLTAMÉTRICA DE TIOFENOS, SULFETOS, SULFÓXIDOS E SULFONAS EM MATRIZES ASFÁLTICAS EMPREGANDO ELETRODO DE MERCÚRIO

Chrys Katielli Hoinacki da Silva

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

Orientador: Prof. Dr. Leandro Machado de Carvalho

Santa Maria, RS, Brasil
2016

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

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

DETERMINAÇÃO VOLTAMÉTRICA DE TIOFENOS, SULFETOS, SULFÓXIDOS E SULFONAS EM MATRIZES ASFÁLTICAS EMPREGANDO ELETRODO DE MERCÚRIO

elaborada por
ChrysKatielliHoinacki da Silva

como requisito parcial para obtenção do grau de
Mestre em Química

COMISSÃO EXAMINADORA:

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

Paulo Cícero do Nascimento, Dr. (UFSM)

Cristiane Luisa Jost, Dr. (UFSC)

Santa Maria, 26 de fevereiro de 2016.

À minha família,
pelo incentivo e carinho,
dedico.

AGRADECIMENTOS

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

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

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 a minha amiga e colega Carla Simone Sant'ana, pelo incentivo, carinho e convivência durante a minha iniciação científica.

À Rayane, minha parceira de finais de semana no laboratório, dúvidas, risadas, conselhos, força e principalmente pela paciência, sem a tua amizade eu não teria conseguido chegar até aqui.

Aos meus pais Nilsa e Valdecir e aos meus padrinhos Lecir e Eugênio, pela dedicação, confiança, apoio, educação, exemplo e amor que sempre me proporcionaram, e cujos estímulos foram fundamentais para que eu pudesse concluir mais esta etapa da minha vida.

Ao meu namorado Juliano, pela paciência, amor, conselhos e por me apoiar sempre.

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

Ao CENPES- PETROBRAS, pelas amostras.

À CAPES pela concessão da bolsa.

À Deus...

Muito Obrigada.

RESUMO

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

DETERMINAÇÃO VOLTAMÉTRICA DE TIOFENOS, SULFETOS, SULFÓXIDOS E SULFONAS EM MATRIZES ASFÁLTICAS EMPREGANDO ELETRODO DE MERCÚRIO

AUTORA: CHRYS KATIELLI HOINACKI DA SILVA
ORIENTADOR: PROF. Dr. LEANDRO MACHADO DE CARVALHO
LOCAL E DATA DA DEFESA: Santa Maria, 26 de fevereiro de 2016

Compostos de enxofre em cimento asfáltico de petróleo (CAP) tem relação com parâmetros de qualidade como reatividade, corrosibilidade, potencial poluidor, estando diretamente relacionados com o envelhecimento dos asfaltos. Neste trabalho, um método voltamétrico foi desenvolvido buscando determinar compostos de enxofre na sua forma reduzida (–II) e oxidada (+II, +IV) em amostras de CAP virgem e envelhecida, empregando eletrodo de mercúrio no modo HMDE em meio não aquoso. Para isso foram estudados dezesseis compostos de enxofre em diferentes estados de oxidação (–II, +II, +IV), obtendo faixa linear e limite de detecção para cada composto.

A aplicação direta do método nas amostras de CAP é impossível devido à alta complexidade química que a matriz apresenta, podendo vir a inviabilizar a determinação dos compostos. Desta forma as amostras de CAP foram fracionadas em grupamentos funcionais (saturados/aromáticos, sulfetos alifáticos e tiofenos) pelo método adaptado de Payzant (1989), empregando reações de oxi-redução e separações cromatográficas por adsorção em sílica. Após esse fracionamento, as amostras foram submetidas a um procedimento de limpeza utilizando extração em fase sólida (SPE).

Palavras-chave: Compostos sulfurados, asfalto, voltametria, eletrodo de mercúrio.

ABSTRACT

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

VOLTAMMETRIC DETERMINATION OF THIOPHENES, SULFIDES, SULFOXIDES AND SULFONES IN ASHALT MATRICES USING MERCURY ELECTRODE

AUTHOR: CHRYS KATIELLI HOINACKI DA SILVA
ADVISOR: PROF. Dr. LEANDRO MACHADO DE CARVALHO
PLACE AND DATE OF THE PRESENTATION: Santa Maria, February 26th, 2016.

Sulfur compounds in petroleum asphalt cement (CAP) are related to quality parameters such as reactivity, corrosivity, pollution potential and are directly related to the aging of the asphalt. In this work, a voltammetric method was developed seeking to determine sulfur compounds in its reduced form (–II) and oxidized (+II, +IV) in virgin and aged CAP samples, using a mercury electrode in HMDE mode in a non-aqueous medium. To do so, sixteen sulfur compounds were studied in different oxidation states (–II, +II, +IV), obtaining the linear range and detection limit for each compound.

The direct application of the method in the CAP samples is impossible due to the highly complex chemistry that the matrix presents, possibly making the determination of compounds not viable. Therefore, the CAP samples were fractionated into functional groups (saturated/aromatic, aliphatic sulfides and thiophenes) by the method adapted from Payzant (1989), employing redox reactions and chromatographic separation by adsorption on silica. After such fractionation, the samples were subjected to a cleaning procedure using solid phase extraction (SPE).

Key-words: Sulfur Compounds, asphalt, voltammetry, mercury electrode.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1: Estruturas ilustrativas de compostos de enxofre presentes em CAPs.... 20

FIGURA 2: Diagrama da separação de sulfetos e tiofenos a partir da fração de maltenos do petróleo. 22

FIGURA 3: Faixas de potenciais de vários solventes, obtidas por voltametria em um eletrodo de Platina. (IZUTSU, 2009). 24

FIGURA 4: Oxidação dos sulfetos a sulfóxidos com periodato de tetrabutilamônio. 30

FIGURA 5: Redução dos sulfóxidos a sulfetos alifáticos com $LiAlH_4$..... 30

FIGURA 6: Oxidação dos sulfetos a sulfonas com ácido m-cloroperbenzóico.....31

FIGURA 7: Redução das sulfonas a tiofenos com $LiAlH_4$.....31

FIGURA 8: Limpeza da amostra de CAP com SPE-NH_2.....33

FIGURA 9: Voltamograma do eletrólito suporte TBAI 0,1 M em ACN. Velocidade de varredura 50 mV s^{-1}..... 38

FIGURA 10: Voltamograma do eletrólito suporte TBAI 0,02 M em DMF. Velocidade de varredura 50 mV s^{-1}.....39

FIGURA 11: Voltamograma do eletrólito suporte TBAI 0,1 M em DMSO. Velocidade de varredura 50 mV s^{-1}..... 39

FIGURA 12: Voltamograma do eletrólito suporte $LiClO_4$ 0,1 M em ACN. Velocidade de varredura 50 mV s^{-1}..... 39

FIGURA 13: Voltamograma do eletrólito suporte $LiClO_4$ 0,1 M em DMF. Velocidade de varredura 50 mV s^{-1}..... 40

FIGURA 14: Voltamograma do eletrólito suporte $LiClO_4$ 0,1 M em DMSO. Velocidade de varredura 50 mV s^{-1}. 40

FIGURA 15: Voltamograma do eletrólito suporte $NaClO_4$ 0,01 M em ACN. Velocidade de varredura 50 mV s^{-1}. 40

FIGURA 16: Voltamograma do eletrólito suporte $NaClO_4$ 0,1 M em DMF. Velocidade de varredura 50 mV s^{-1}..... 41

FIGURA 17: Voltamograma do eletrólito suporte $NaClO_4$ 0,1 M em DMSO. Velocidade de varredura 50 mV s^{-1}. 41

FIGURA 18: Comportamento voltamétrico do 3-metil tiofeno (3 mg L^{-1}) representando a classe dos compostos tiofenos. Velocidade de varredura 50 mV s^{-1}.....42

FIGURA 19: Comportamento voltamétrico do Butil dissulfeto (3 mg L^{-1}) representando a classe dos compostos sulfetos alifáticos. Velocidade de varredura 50 mV s^{-1}.....43

FIGURA 20: Comportamento voltamétrico do Tiantreno (3 mg L^{-1}) representando a classe dos compostos sulfetos aromáticos. Velocidade de varredura 50 mV s^{-1}.....43

FIGURA 21: Comportamento voltamétrico da Dimetil sulfona (3 mg L^{-1}) representando a classe dos compostos sulfonas alifáticas. Velocidade de varredura 50 mV s^{-1}.....44

FIGURA 22: Comportamento voltamétrico da Di-*p*-toluil sulfona (3 mg L^{-1}) representando a classe dos compostos sulfonas aromáticas. Velocidade de varredura 50 mV s^{-1}.....44

FIGURA 23: Comportamento voltamétrico do Butil sulfóxido (3 mg L^{-1}) representando a classe dos compostos sulfóxidos. Velocidade de varredura 50 mV s^{-1}.....45

FIGURA 24: Voltamograma obtido para Dibenzotiofeno (3 mg L^{-1}) nas diferentes velocidades de varredura.....47

FIGURA 25: Voltamograma obtido para Tiantreno (3 mg L^{-1}) nas diferentes velocidades de varredura.....47

FIGURA 26: Voltamograma obtido para Metil fenil sulfóxido (3 mg L^{-1}) nas diferentes velocidades de varredura.....48

FIGURA 27: Voltamograma obtido para Benzilsulfona (3 mg L^{-1}) nas diferentes velocidades de varredura.....48

FIGURA 28: Voltamograma obtido para Dibenzotiofeno (3 mg L^{-1}) nas diferentes amplitudes de pulso.....48

FIGURA 29: Voltamograma obtido para Tiantreno (3 mg L^{-1}) nas diferentes amplitudes de pulso.....48

FIGURA 30: Voltamograma obtido para Metil fenil sulfóxido (3 mg L^{-1}) nas diferentes amplitudes de pulso.....48

FIGURA 31: Voltamograma obtido para Benzilsulfona (3 mg L^{-1}) nas diferentes amplitudes de pulso.....48

FIGURA 32: Voltamograma obtido para concentrações crescentes (10, 20, 30 ng L^{-1}) de 3-metil tiofeno representando a classe dos compostos tiofenos. Velocidade de varredura 50 mV s^{-1}.....49

FIGURA 33: Voltamograma obtido para concentrações crescentes (1, 3, 5 mg L^{-1}) de Butil dissulfeto representando a classe dos compostos sulfetos alifáticos. Velocidade de varredura 50 mV s^{-1}.....49

FIGURA 34: Voltamograma obtido para concentrações crescentes (0,03, 0,05, 0,08 mg L^{-1}) de Tiantreno representando a classe dos compostos sulfetos aromáticos. Velocidade de varredura 50 mV s^{-1}.....50

FIGURA 35: Voltamograma obtido para concentrações crescentes (10, 20, 30 µg L^{-1}) de Dimetil sulfona representando a classe dos compostos sulfonas alifáticas. Velocidade de varredura 50 mV s^{-1}.....50

FIGURA 36: Voltamograma obtido para concentrações crescentes (1, 2, 3 mg L^{-1}) de Di-ρ-toluil sulfona representando a classe dos compostos sulfonas aromáticas. Velocidade de varredura 50 mV s^{-1}.....51

FIGURA 37: Voltamograma obtido para concentrações crescentes (1, 2, 3 mg L^{-1}) de Butil sulfóxido representando a classe dos compostos sulfóxidos. Velocidade de varredura 50 mV s^{-1}.....51

FIGURA 38: Voltamograma obtido para amostra 1 virgem e envelhecida RTFOT, PAV e SUNTEST, na concentração 3 ng L^{-1} de 3-metil tiofeno. Velocidade de varredura 50 mV s^{-1}.....56

FIGURA 39: Voltamograma obtido para amostra 2 virgem e envelhecida RTFOT, PAV e SUNTEST, nas concentrações crescentes (1, 2, 3 ng L^{-1}) de 3-metil tiofeno. Velocidade de varredura 50 mV s^{-1}.....56

LISTA TABELAS

TABELA 1: Compostos de enxofre utilizados no estudo 35

TABELA 2: Valores encontrados para os limites de detecção, limites de quantificação, faixa linear e coeficiente de correlação 54

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ACN/AN	Acetonitrila
ASTM	*American Society for Testing and Materials*
CAP	Cimento Asfáltico de Petróleo
CENPES	Centro de Pesquisas Leopoldo Américo Miguez de Mello
DME	Dimetoxietano
DMF	Dimetilformamida
DMSO	Dimetil sulfóxido
$\mathbf{E_{amp}}$	Amplitude do potêncial de pulso
Ep	Potencial de pico
HMDE	*Hanging Mercury drop electrode*
HMPA	Hexametil-fosforamida
HOAc	Ácido Acético
Ip	Corrente de pico
LD	Limite de detecção
LQ	Limite de quantificação
NM	Nitro metano
NMP	N-metilpirrolidona
PAV	*Pressure Aging Vessel*
PC	Carbonato de propileno
RTFOT	*Rolling Thin Film Oven Test*
SPE	Extração em fase sólida
SUNTEST	Envelhecimento de radiação UV
TBAI	Iodeto de Tetrabutilamônio

THF	Tetrahidrofurano
TMS	Tetrametilsilano

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO 16
2. OBJETIVOS 18
2.1 Objetivo Geral 18
2.2 Objetivos específicos 18
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 19
3.1 Cimento Asfáltico de Petróleo (CAP) 19
3.2 Envelhecimento dos CAPs 20
3.3 Método para o isolamento de sulfetos e tiofenos a partir do petróleo 21
3.4 Voltametria 23
3.5 Métodos eletroquímicos para determinação de compostos sulfurados 25
4. MATERIAIS E MÉTODOS 28
4.1 Separação dos CAPs em Saturados/Aromáticos, Sulfetos Alifáticos e Tiofenos 28
4.1.1 Instrumentação 28
4.1.2 Reagentes e Soluções 28
4.1.3 Amostras 29
4.1.4 Método para separação dos CAPs em compostos sulfurados saturados/aromáticos, sulfetos alifáticos e tiofenos 29
4.2 Limpeza das frações obtidas dos CAPs 32
4.2.1 Instrumentação 32
4.2.2 Reagentes e Soluções 32
4.2.3 Método de limpeza utilizando extração em fase sólida (SPE) 32
4.3 Procedimento eletroquímico 34
4.3.1 Instrumentação 34
4.3.2 Reagentes e Soluções 34
4.3.3 Padrões de enxofre 34
4.3.4 Voltametria de pulso diferencial em meio não aquoso 37
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO 38
5.1 Escolha do eletrólito suporte 38
5.2 Comportamento eletroquímico dos compostos de enxofre aplicando voltametria de pulso diferencial 42
5.3 Otimização das condições do método voltamétrico 47
5.4 Parâmetros de validação 53
5.5 Aplicação do método em amostras de CAP 55
6. CONSIDERAÇÕES FINAIS 58

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 59

1. INTRODUÇÃO

O enxofre e seus compostos são extremamente importantes para os produtos de petróleo, tendo relação com sua reatividade, corrosibilidade, potencial poluidor, dentre outras. Um dos produtos derivados do petróleo é o cimento asfáltico de petróleo (CAP), o qual pode ser definido como uma mistura de hidrocarbonetos derivados do petróleo contendo oxigênio, nitrogênio, enxofre e metais em sua composição química. A distribuição dos hidrocarbonetos e seus heteroátomos dependem da origem do petróleo, dos processos envolvidos no seu refinamento e o envelhecimento na usinagem e serviço (SILVA, 2005; BERNUCCI *et al.,* 2010).

Dos heteroátomos, o enxofre é o mais importante, sendo o mais abundante no petróleo e nos cimentos asfálticos. Neste contexto, a determinação de compostos de enxofre tem se tornado uma questão muito importante, uma vez que esses compostos são considerados precursores das reações de oxidação de asfaltos e estão diretamente relacionados com os processos de envelhecimento, modificando as características químicas e físicas do cimento asfáltico refletindo diretamente na durabilidade do mesmo (CARVALHO, 2015).

Devido à importância do enxofre nas áreas químicas, biológicas e industriais, os compostos de enxofre têm sido estudados intensamente, principalmente no que diz respeito à determinação de enxofre e seus compostos em alimentos, derivados do petróleo, entre outros (STRADIOTTO & SERAFIM, 2008; LI, 2006). Vários métodos têm sido propostos para a determinação de compostos de enxofre, empregando principalmente técnicas cromatográficas e espectroscópicas. Em comparação com estes métodos, técnicas eletroquímicas mostram características interessantes, como curto tempo de análise, baixo custo e baixos limites de detecção (STRADIOTTO & SERAFIM, 2008; POLÁK & JANACEK, 1989).

Baseado nessas informações e considerando que existem poucos relatos de estudos sobre a determinação de compostos de enxofre em CAPs brasileiros, o objetivo deste trabalho é desenvolver um método eletroquímico para determinar compostos organo-sulfurados de diferentes classes (tiofenos, sulfetos, sulfóxidos e sulfonas) em cimento asfáltico de petróleo, empregando eletrodo de mercúrio como eletrodo de trabalho em meio não aquoso por voltametria de pulso diferencial. O

método voltamétrico possibilita a determinação de compostos de enxofre em diferentes estados de oxidação devido à alta afinidade do enxofre pelo eletrodo de mercúrio. O método proposto visa um estudo comparativo entre amostras de CAP virgens e envelhecidas pelos métodos RTFOT, PAV e SUNTEST (envelhecimento forçado), através do monitoramento da variação do sinal voltamétrico referente aos compostos de enxofre em diferentes estados de oxidação nas amostras virgens e envelhecidas.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

O presente trabalho tem por objetivo desenvolver um método voltamétrico que permita a determinação de compostos sulfurados em amostras de cimento asfáltico de petróleo (CAP) empregando eletrodo de mercúrio em meio não aquoso, através do estudo do comportamento eletroquímico de compostos de enxofre.

2.2 Objetivos específicos

- Estudar o comportamento voltamétrico de compostos de enxofre em diferentes estados de oxidação (tiofenos, sulfetos, sulfóxidos e sulfonas) no eletrodo de mercúrio;

- Realizar o fracionamento das amostras de CAP em compostos saturados/aromáticos, sulfetos alifáticos e tiofenos pelo método adaptado de Payzant, utilizando cromatografia líquida e reações de oxi-redução;

- Aplicar um procedimento de limpeza nas amostras fracionadas, devido à alta complexidade química da matriz asfáltica;

- Aplicar o método voltamétrico na determinação de tiofenos, sulfetos, sulfóxidos e sulfonas em amostras de CAP virgens e envelhecidas estabelecendo um estudo comparativo entre elas.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Cimento Asfáltico de Petróleo (CAP)

O cimento asfáltico é obtido através da destilação do petróleo bruto, na qual as frações leves (gasolina, diesel e querosene) são retiradas, o produto resultante deste processo passa a ser chamado de cimento asfáltico de petróleo (CAP). É um material termossensível utilizado principalmente para aplicação em trabalhos de pavimentação, pois, além de suas propriedades aglutinantes e impermeabilizantes, possui características de flexibilidade e alta resistência à ação da maioria dos ácidos inorgânicos, sais e álcalis (PETROBRAS).

O CAP é uma matriz complexa do ponto de vista analítico, podendo ser definida como uma mistura de hidrocarbonetos derivados do petróleo contendo oxigênio, nitrogênio, enxofre e metais, em sua composição química. A distribuição dos hidrocarbonetos e seus heteroátomos dependem da origem do petróleo, dos processos envolvidos no seu refinamento e o envelhecimento na usinagem e serviço (SILVA, 2005; BERNUCCI *et al.,* 2010).

Em uma análise elementar dos asfaltos, estes podem apresentar as seguintes proporções de componentes: carbono de 82% a 88%; hidrogênio de 8 a 11%; enxofre de 0 a 6%; oxigênio de 0 a 1,5% e nitrogênio de 0 a 1% (SHELL, 2003). Dos heteroátomos, o enxofre é o mais importante, sendo o mais abundante no petróleo e nos cimentos asfálticos de petróleo. A presença de compostos sulfurados em derivados do petróleo é de extrema importância, pois estes apresentam um papel importante nos processos de corrosão de equipamentos, envenenamento de catalisadores, diminuindo a qualidade do produto final. Além disso, contribuem para a poluição ambiental, pois produzem óxidos de enxofre durante a combustão de combustíveis (SPHEIGHT, 2001; FERNANDES *et al.,* 2009).

O enxofre está presente em uma variedade de estruturas. Em asfaltos, algumas formas ocorrem preferencialmente, como mercaptanas, sulfetos, polissulfetos, sulfóxidos, compostos cíclicos (tiofenos, benzotiofenos e

dibenzotiofenos). Algumas dessas estruturas podem ser vistas na figura 1 (SPHEIGHT, 2001; GREEN *et al.*, 1993).

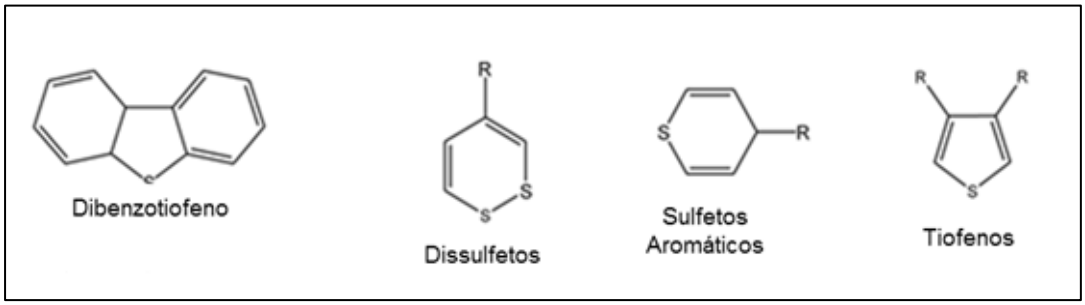


Figura 1: Estruturas ilustrativas de compostos de enxofre presentes em CAPs.

3.2 Envelhecimento dos CAPs

Mudanças nas propriedades físico-químicas e reológicas de cimentos asfálticos são principalmente causadas pela alteração química de grupos funcionais. Entre os processos envolvidos no envelhecimento do asfalto, a oxidação é considerada a mais significativa, uma vez que ocorre durante a aplicação do CAP e continua mais lentamente durante o seu serviço de pavimento. Os processos de oxidação em asfaltos envolvem principalmente o heteroátomo de enxofre, como por exemplo, a oxidação de sulfetos a sulfóxidos (CARVALHO, 2015).

De acordo com o contexto, os CAPs sofrem alterações em sua composição química devido ao envelhecimento oxidativo do asfalto durante a sua aplicação e serviço. A partir disso, existem métodos que simulam o envelhecimento do asfalto, possibilitando analisar essas alterações, os quais são chamados de RTFOT, PAV e SUNTEST.

- Envelhecimento do CAP em curto prazo

O *Rolling Thin Film Oven Test* (RTFOT) simula o envelhecimento do ligante asfáltico durante o processo de usinagem, que acontece na sua aplicação, é regulamentado pela (ASTM D 2872). Para este efeito, o ensaio é realizado a altas temperaturas e na presença de oxigênio.

- Envelhecimento do CAP em longo prazo

Pressure Aging Vessel (PAV), foi desenvolvido para simular o envelhecimento do ligante asfáltico in situ, ou seja, durante a sua utilização como pavimento e segue a norma (ASTM D 6521-08). O PAV é realizado no ligante asfáltico após o ensaio de RTFOT e a sequência dos testes de envelhecimento RTFOT + PAV chama-se "envelhecimento clássico".

- Envelhecimento do CAP por radiação ultravioleta

SUNTEST foi desenvolvido para simular o envelhecimento pelo efeito da radiação solar no pavimento. Este método é aplicado no ligante asfáltico após o ensaio de RTFOT. (BERNUCCI *et al.,* 2010; MICHALICA *et al.,* 2008).

É de fundamental importância a determinação de compostos de enxofre no petróleo e derivados, sendo uma etapa essencial do processo produtivo. A qualidade e o preço do petróleo estão diretamente relacionados à quantidade de enxofre presente. Sendo assim, a determinação de enxofre é de grande interesse nas áreas industriais e econômicas, e a análise química desempenha um papel importante na determinação destes compostos (KELLY, 1994).

3.3 Método para o isolamento de sulfetos e tiofenos a partir do petróleo

Como foi visto anteriormente, a composição química da matriz asfáltica é complexa. Por isso os métodos utilizados para o fracionamento do ligante asfáltico baseiam-se na separação química por grupamentos funcionais, uma vez que a separação individual de seus componentes se tornaria muito difícil, devido ao número muito grande de compostos existentes (MICHALICA, 2008).

O método desenvolvido por PAYZANT (1989) baseia-se na capacidade de oxidar seletivamente o átomo de enxofre, a partir do reagente periodato de tetrabutilamônio juntamente com tolueno e metanol, onde oxida os sulfetos a sulfóxidos altamente polares sem afetar os compostos tiofênicos. O passo cromatográfico subsequente permite o isolamento dessa fração polar de sulfóxidos.

A redução desta fração polar regenera os sulfetos, os quais são isolados por cromatografia. O passo subsequente é a oxidação da fração remanescente (não oxidada), após a remoção dos sulfetos, é realizada utilizando ácido m-cloroperbenzóico sob condições neutras, convertendo os tiofenos em sua correspondente fração polar sulfonas, que é isolada a partir do processo cromatográfico, a redução desta fração regenera os compostos tiofênicos, os quais são purificados de novo por meio de cromatografia. A figura 2 mostra o esquema para a separação das classes de sulfetos e tiofenos a partir da fração maltênica do petróleo (PAYZANT, 1989).

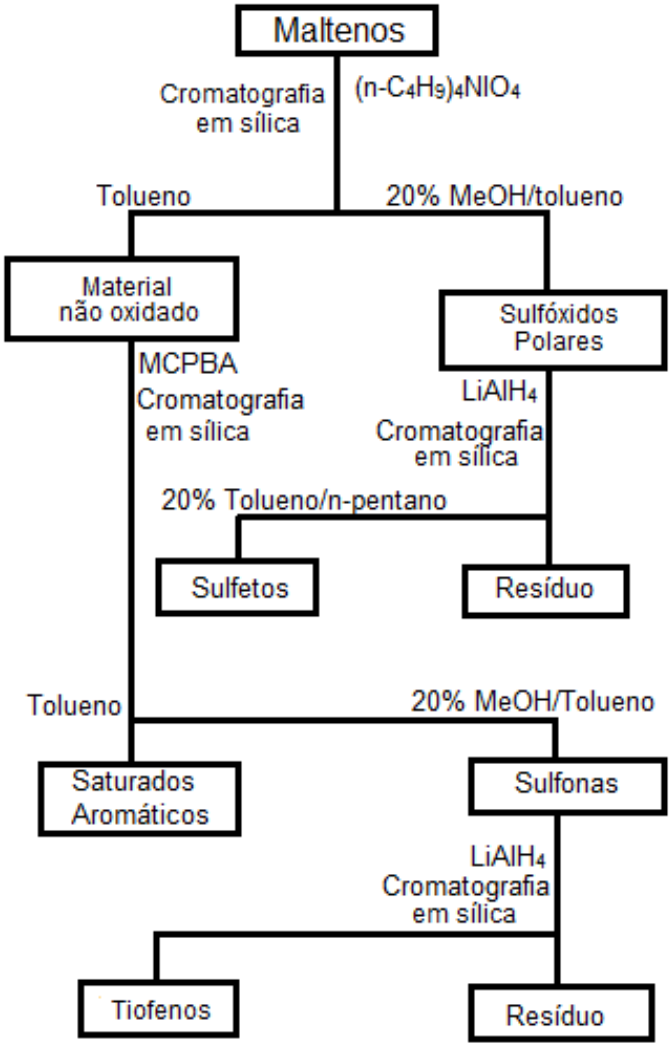


Figura 2: Diagrama da separação de sulfetos e tiofenos a partir da fração de maltenos do petróleo.

3.4 Voltametria

A Voltametria é uma técnica eletroquímica onde as informações qualitativas e quantitativas de uma espécie química são obtidas a partir do registro de curvas corrente-potencial, feitas durante a eletrólise dessa espécie em uma célula eletroquímica constituída de três eletrodos (ALEIXO, 2003). Um dos eletrodos é o eletrodo de trabalho de superfície relativamente pequena para aumentar sua tendência em se polarizar, no qual ocorre preferencialmente à eletrólise que se está investigando, o segundo é um eletrodo de referência de área relativamente grande mantendo seu potencial constante, que é usado para medir o potencial do eletrodo de trabalho. O potencial é aplicado entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência em forma de varredura, isto é, variando-o a uma velocidade constante em função do tempo. O terceiro eletrodo é um contra-eletrodo ou eletrodo auxiliar (frequentemente um fio de platina ou carbono) que, juntamente com o eletrodo de trabalho, permite a passagem da corrente da eletrólise. O potencial e a corrente resultante são registrados simultaneamente e a curva corrente vs. potencial obtida é chamada de voltamograma (ALEIXO, 2003).

A corrente medida é a soma das correntes individuais, tais como a corrente capacitiva (ic), resultante da formação da dupla camada elétrica na interface eletrodo-solução e a corrente faradaica (if), resultante da troca de elétrons entre o analito e o eletrodo.(HARRIS, 2005).

- Voltametria de pulso diferencial

Na voltametria de pulso diferencial, pulsos de amplitude fixos sobrepostos a uma rampa de potencial crescente são aplicados ao eletrodo de trabalho. A corrente é medida duas vezes, uma antes da aplicação do pulso e outra ao final do pulso. A primeira corrente é instrumentalmente subtraída da segunda, e a diferença das correntes é plotada versos o potencial aplicado, o voltamograma resultante consiste de picos de corrente, cuja área deste pico é diretamente proporcional à concentração do analito (ALEIXO, 2003).

O objetivo de se fazer duas leituras da corrente e se trabalhar com a diferença entre elas, é fazer a correção da corrente capacitiva. Desta forma a sensibilidade e a resolução da técnica de pulso diferencial são melhoradas (ALEIXO, 2003).

A voltametria de pulso diferencial é uma técnica extremamente útil para medir traços de espécies orgânicas e inorgânicas.

- Voltametria em meio não aquoso

Estudos voltamétricos de compostos orgânicos são realizados na maioria das vezes em soluções não aquosas, pela seguinte razão: muitos compostos orgânicos que são insolúveis em água dissolvem-se em solventes não aquosos apropriados. Além disso, a faixa de potencial aplicada em meios não aquosos é muito mais ampla do que em meios aquosos, permitindo-se trabalhar em potenciais mais negativos e positivos (IZUTSU, 2009), como pode ser observado na figura 3.

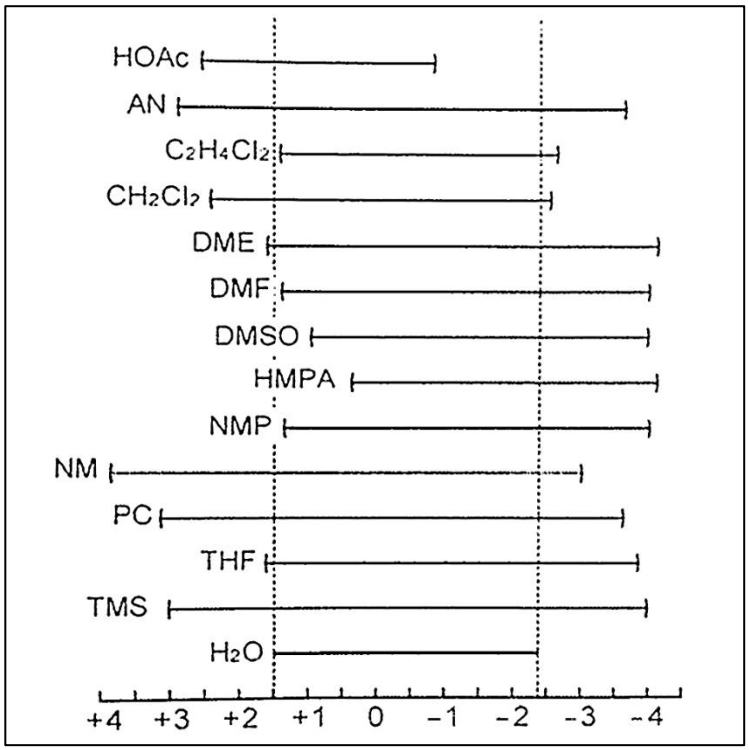


Figura 3: Faixas de potenciais de vários solventes, obtidas por voltametria em um eletrodo de Platina. (IZUTSU, 2009). HOAc: Ácido Acético; AN: Acetonitrila; $C_2H_4Cl_2$: Dicloroetano; CH_2Cl_2: Diclorometano; DME: Dimetoxietano; DMF: Dimetilformamida; DMSO: Dimetilsulfóxido; HMPA: Hexametil-fosforamida; NMP: N-metilpirrolidona; NM: Nitro metano; PC: Carbonato de propileno; THF: Tetrahidrofurano; TMS: Tetrametilsilano; H_2O: Água.

3.5 Métodos eletroquímicos para determinação de compostos sulfurados

Estudos para determinação de compostos de enxofre presentes em derivados do petróleo vêm sendo realizados no decorrer dos anos, com o objetivo de caracterizar amostras como o asfalto e correlacionar a influência dos seus constituintes com propriedades químicas e físicas do mesmo. Técnicas eletroquímicas tem se mostrado viáveis para tais determinações devido a grande afinidade do enxofre pelo eletrodo de mercúrio, além do custo da análise ser relativamente baixo e de fácil instrumentação quando comparada com outras técnicas.

Na década de 50, já se realizavam estudos para determinação de enxofre e seus compostos, como HALL (1950) que realizou a determinação de enxofre elementar em gasolina por polarografia. DRUSHEL & MILLER (1956) estudaram a determinação de compostos de enxofre em petróleo. Os mesmos autores DRUSHEL & MILLER (1958) determinaram tiofenos e sulfetos aromáticos em petróleo, ambas as determinações utilizando polarografia.

KASHIKI & ISHIDA (1967) realizaram um estudo para determinação de mercaptanas, dissulfetos e enxofre elementar em nafta de petróleo usando polarografia de onda quadrada; enquanto que GUIÑÓN *et al.* (1990) realizaram a determinação dos mesmos compostos em nafta de petróleo, porém aplicando a polarografia de pulso diferencial.

MIWA *et al.* (1972) estudaram a determinação de sulfetos utilizando um eletrodo de mercúrio de gota pendente (HMDE) e voltametria de redissolução catódica, demostrando melhor sensibilidade que estudos polarográficos. No entanto, estudos polarográficos não deixaram de acontecer, como OLOFSSON (1985) realizou a determinação de enxofre elementar em amostras de combustíveis por polarografia de pulso diferencial, utilizando eletrodo de mercúrio de gota estática (SMDE) como eletrodo de trabalho.

STRADIOTTO & SERAFIM (2008) desenvolveram um método para a determinação quantitativa de enxofre elementar, dissulfeto e mercaptanas utilizando eletrodo de filme de mercúrio (MFE, do inglês *Mercury Film Electrode*) e por voltametria de onda quadrada, em amostras de gasolina. Através deste estudo, os

autores afirmam que a determinação do enxofre elementar baseia-se na eletroatividade que o enxofre apresenta quando é reduzido no eletrodo de filme de mercúrio a sulfeto por transferência de dois elétrons. O comportamento do enxofre na superfície do eletrodo pode ser explicado pelo seguinte mecanismo:

$$S^0 + Hg^0 \rightarrow HgS_{(ads)} \qquad \text{Eq. (1)}$$

$$HgS_{(ads)} + 2\bar{e} \rightarrow Hg^0 + S^{2-}{}_{(ads)} \qquad \text{Eq. (2)}$$

De acordo com a reação, a oxidação do mercúrio elementar ocorre devido à grande afinidade do enxofre pela adsorção química na superfície do eletrodo. Portanto, na varredura catódica, o sulfeto de mercúrio formado tem uma tendência a decompor-se por redução a mercúrio elementar e sulfeto.

Na determinação do dissulfeto, os autores explicam que o dissulfeto é reduzido a sulfeto pelo processo de adsorção e pela transferência de dois elétrons, como mostra o seguinte mecanismo:

$$RSSR + Hg^0 \rightarrow [(RS)_2Hg]_{(ads)} \qquad \text{Eq. (3)}$$

$$[(RS)_2Hg]_{(ads)} + 2\bar{e} + 2H^+ \rightarrow 2RSH + Hg^0 \qquad \text{Eq. (4)}$$

Por fim, na determinação de mercaptanas, os autores explicam que a redução eletroquímica de mercaptana produz dissulfeto por transferência de dois elétrons, como mostra a seguinte equação:

$$2RSH + Hg^0 + 2\bar{e} \rightarrow Hg(RS)_2 + 2H^+ \qquad \text{Eq. (5)}$$

Estes compostos foram quantificados por dissolução direta da gasolina num eletrólito de suporte, seguido por medição voltamétrica. O eletrólito de suporte utilizado foi 1,4 mol L^{-1} de acetato de sódio e 2% de ácido acético em metanol.

FERNANDES *et al.* (2009) descreveram um método para quantificar enxofre elementar em amostras de nafta brasileira. O enxofre elementar foi quantificado em amostras sintéticas e reais empregando voltametria de onda quadrada, utilizando eletrodo de mercúrio de gota pendente (HMDE) como eletrodo de trabalho.

PIECH *et al.* (2012) utilizaram um eletrodo fio de prata recoberto com filme de mercúrio para determinar enxofre elementar em amostras de gasolina e diesel, empregando voltametria de redissolução catódica de pulso diferencial (DP CSV) e como eletrólito de suporte uma solução contento metanol, etanol e ácido sulfúrico (H_2SO_4). Neste estudo os autores explicam que o enxofre elementar eletroquimicamente oxida o mercúrio do eletrodo de trabalho em potenciais positivos, e o sulfeto de mercúrio formado é adsorvido na superfície do eletrodo. Durante a redissolução catódica, o sulfeto de mercúrio é reduzido irreversivelmente a mercúrio elementar e sulfeto, como mostra o seguinte mecanismo:

$$S^0 + Hg^0 \rightarrow HgS_{(ads)} \qquad \text{Eq. (6)}$$

$$HgS_{(ads)} + H^+ + 2\bar{e} \rightarrow Hg^0 + HS^-. \qquad \text{Eq. (7)}$$

Baseado nessas reações do enxofre no eletrodo de mercúrio revela como a voltametria pode ser viável para determinar compostos de enxofre, utilizando eletrodo de mercúrio como eletrodo de trabalho.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Separação dos CAPs em Saturados/Aromáticos, Sulfetos Alifáticos e Tiofenos

4.1.1 Instrumentação

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

4.1.2 Reagentes e Soluções

Os reagentes utilizados foram da marca Sigma & Aldrich, Merck e Vetec. Utilizou-se água destilada e purificada em sistema Milli-Q (resistividade de 18,2 MΩ cm^{-1}) para os procedimentos.

- Tolueno P.A.
- Pentano P.A.
- Éter Etílico Seco P.A.
- Metanol P.A.
- Diclorometano P.A.
- Dioxano P.A.
- Silica Gel 60 (70-230 mesh)

- Solução HNO_3 10%
- Solução NaOH 5%
- Periodato de tetrabutilamônio
- Ácido m-cloroperbenzóico
- Hidreto de alumínio e lítio ($LiAlH_4$)
- Bicarbonato de sódio
- Tiossulfato de sódio

4.1.3 Amostras

Duas amostras de cimento asfáltico de petróleo (CAP) utilizadas neste trabalho foram cedidas pelo Centro de Pesquisa e Desenvolvimento da Petrobras - CENPES (Centro de Pesquisas Leopoldo Américo Miguez de Mello), o qual também realizou o processo de envelhecimento nas mesmas duas amostras de CAP, por três diferentes métodos (RTFOT, PAV E SUNTEST) descritos anteriormente, perfazendo um total de oito amostras.

4.1.4 Método para separação dos CAPs em compostos sulfurados saturados/aromáticos, sulfetos alifáticos e tiofenos

Esta etapa de separação foi realizada em oito amostras de CAP virgem e envelhecida conforme mencionado anteriormente.

Para a separação dos CAPs em compostos sulfurados saturados/aromáticos, sulfetos alifáticos e tiofenos, foi utilizado o método gravimétrico adaptado de Payzant (1989), que se baseia na oxidação dos sulfetos S(-2) a sulfóxidos S(+2) com periodato de tetrabutilamônio e posterior redução dos sulfóxidos S(+2) com hidreto de alumínio e lítio ($LiAlH_4$), para a obtenção dos sulfetos alifáticos S(-2), os quais são separados por cromatografia em colunas de sílica; em paralelo a oxidação dos sulfetos aromáticos S(-2) a sulfonas S(+4) é realizada com ácido m-

cloroperbenzóico, e posterior redução das sulfonas S(+4) com hidreto de alumínio e lítio ($LiAlH_4$), para a obtenção dos compostos tiofenos S(-2), os quais são separados por cromatografia em colunas de sílica (SANT'ANA, 2015). Essa separação pode ser observada detalhadamente nos fluxogramas das figuras 4, 5, 6 e 7.

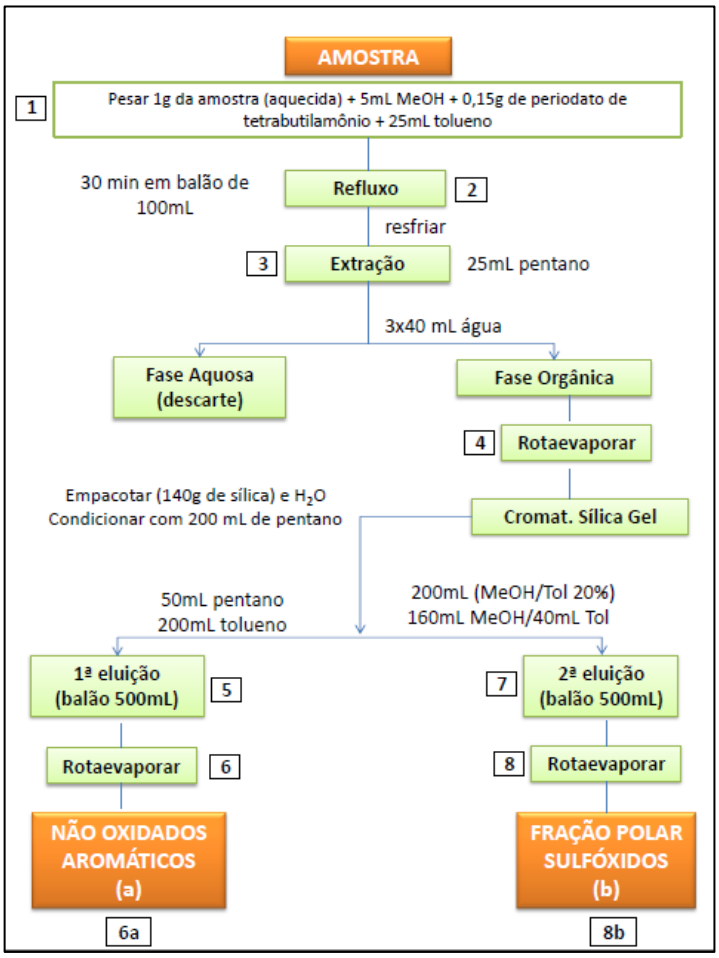


Figura 4: Oxidação dos sulfetos a sulfóxidos com periodato de tetrabutilamônio.

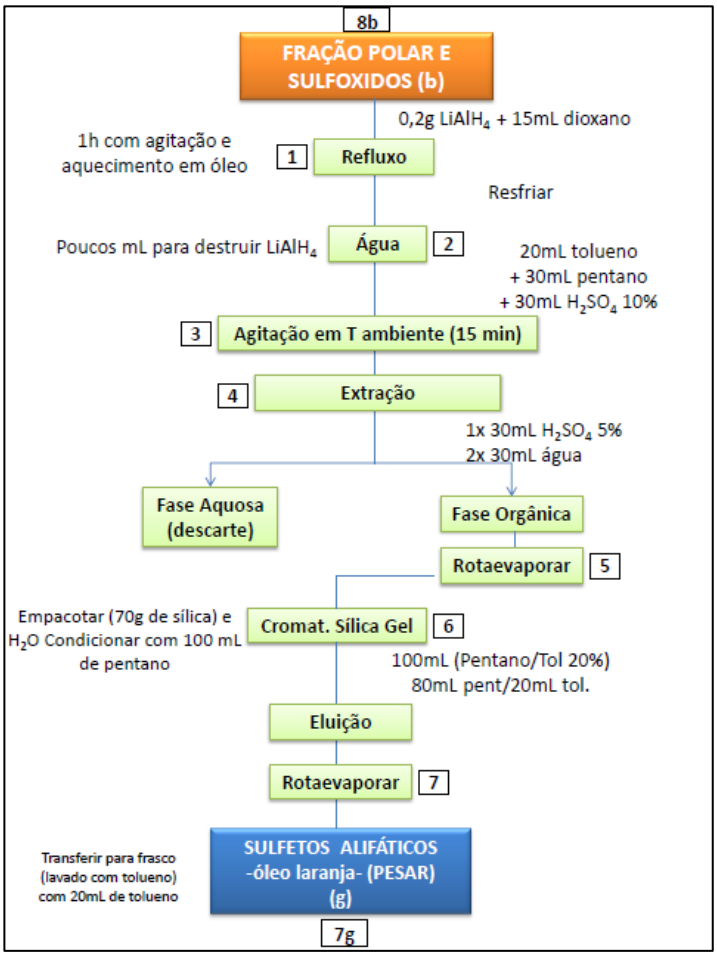


Figura 5: Redução dos sulfóxidos a sulfetos alifáticos com $LiAlH_4$

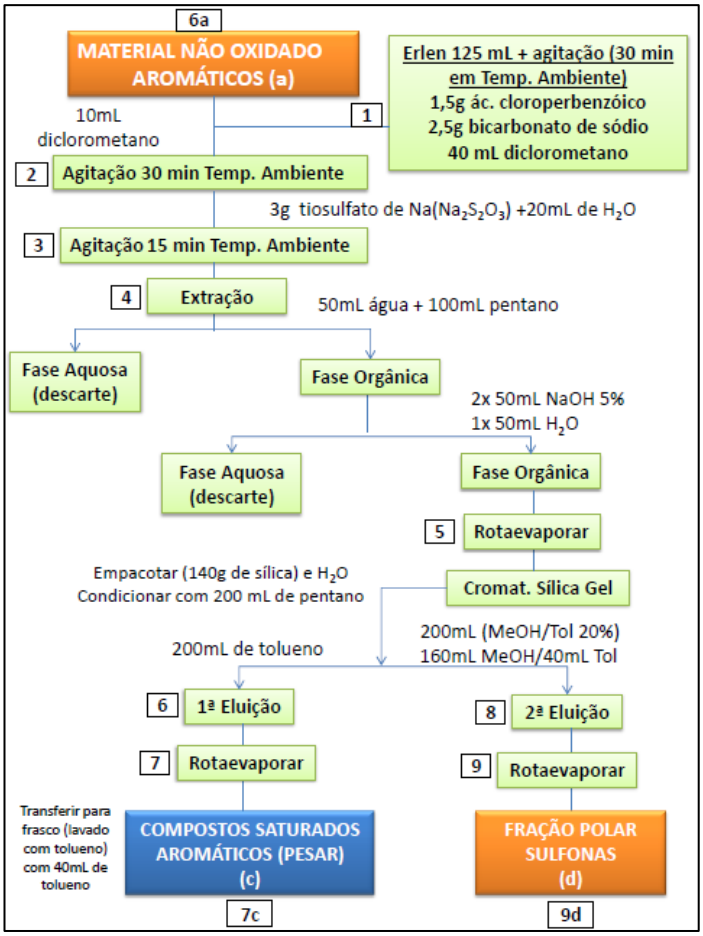


Figura 6: Oxidação dos sulfetos a sulfonas com ácido m-cloroperbenzóico.

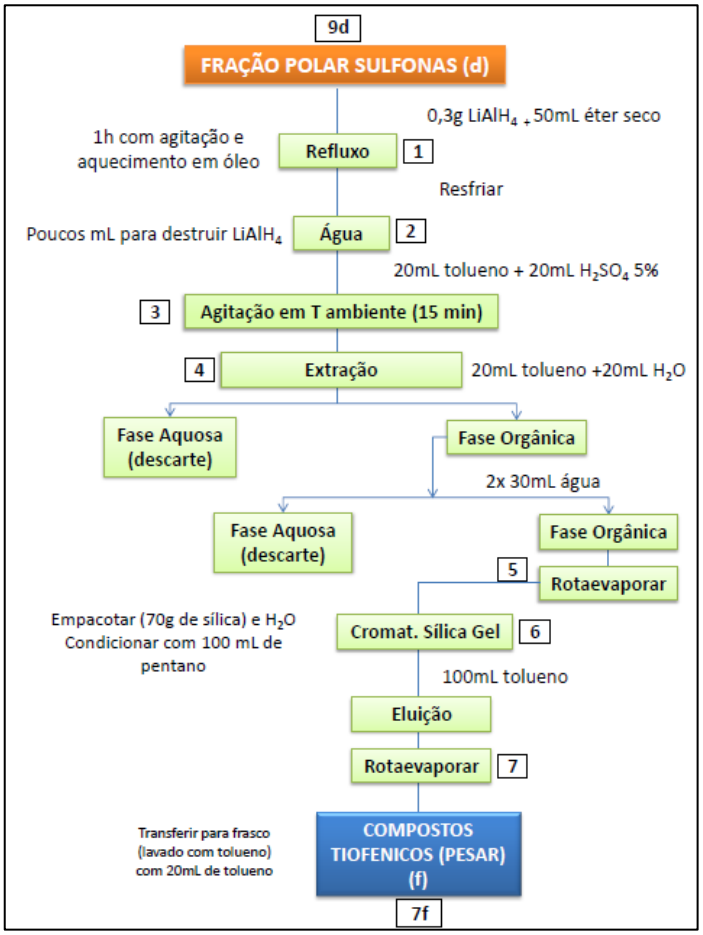


Figura 7: Redução das sulfonas a tiofenos com $LiAlH_4$.

4.2 Limpeza das frações obtidas dos CAPs

4.2.1 Instrumentação

Rotaevaporador: IKA RV 10 control/ IKA HB 10 control;
Cartucho para extração em fase sólida;
Bomba de vácuo;
Manifold Visiprep™ da Supelco Sigma Aldrich Co.

4.2.2 Reagentes e Soluções

Os reagentes utilizados foram acetona (Grau HPLC da Tedia®, USA), metanol (Grau HPLC da Lichrosolv®, Merck, Darmstadt, Alemanha) e para o preenchimento do cartucho utilizou-se uma fase estacionária de aminopropril (SPE-NH_2 60A, 40 – 63 μm; Sorbline Techonologies®, Santa Maria/RS, Brasil).

4.2.3 Método de limpeza utilizando extração em fase sólida (SPE)

Extração em fase sólida (SPE) é uma técnica de limpeza e concentração de analitos em diversas matrizes. Neste trabalho esta técnica foi empregada com o objetivo de limpeza da matriz.

Após a separação das amostras de CAP nas frações já mencionadas, as frações tiofênicas (virgens e envelhecidas) foram submetidas a um processo de limpeza, conforme o esquema da figura 8.

O procedimento consistiu em pipetar uma alíquota de 5 mL das amostras redissolvidas em tolueno, que tiveram o solvente evaporado até a secura. Após, o resíduo sólido foi redissolvido em 5 mL de acetona e diluído 1:1 (v/v) em metanol.

Dessa solução, 3 mL foram amostrados em um cartucho para extração em fase sólida, de fase estacionária de aminopropil previamente condicionado com 5 mL de metanol e 3 mL de acetona. Utilizando um Manifold Visiprep™ da Supelco Sigma Aldrich Co., para extração em fase sólida a vácuo, foi aplicado -5 kPa de pressão para a filtração com auxílio de uma bomba de vácuo. Após a amostragem, o conteúdo que passou pelo cartucho de SPE estava pronto para as medidas voltamétricas. Este método de limpeza foi desenvolvido e validado pelo nosso grupo de pesquisa.

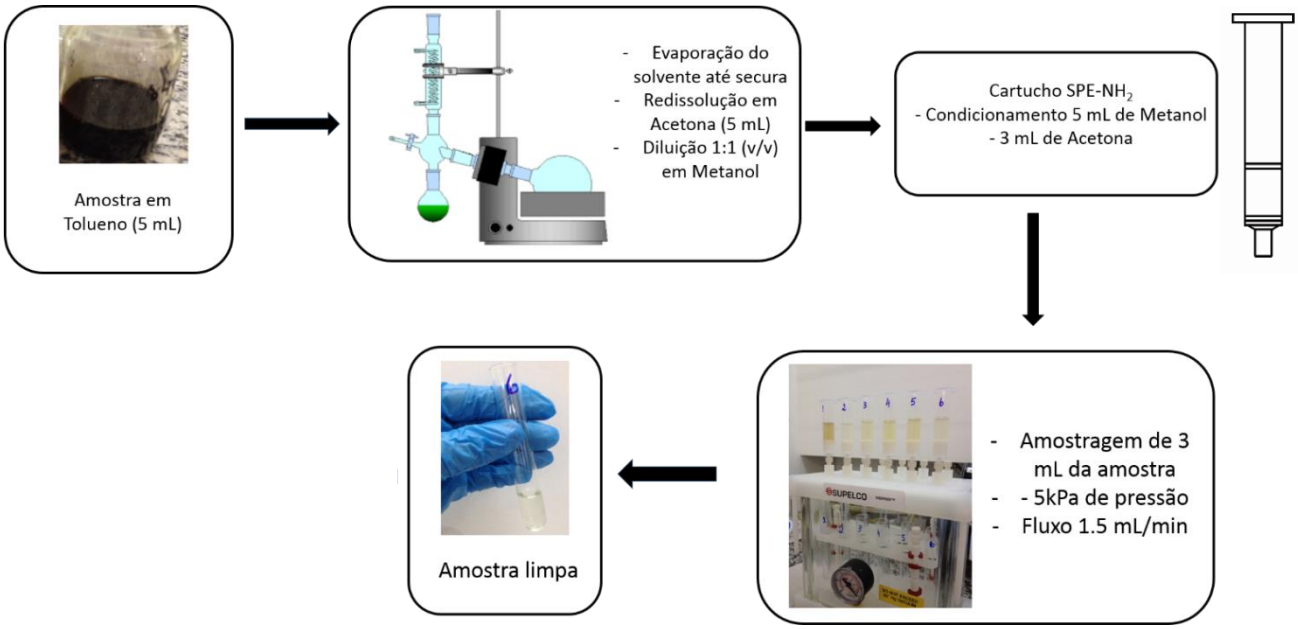


Figura 8: Limpeza da amostra de CAP com SPE-NH_2

4.3 Procedimento eletroquímico

4.3.1 Instrumentação

Os voltamogramas foram obtidos com um polarógrafo 693 VA Processador combinado com um 694 VA Stand (Metrohm AG, Herisau, Suíça), equipado com multieletrodo de mercúrio regular (MME). Todos os potenciais foram aplicados contra um eletrodo de referência modificado Ag/AgCl/$LiCl_{sat}$ em EtOH para medidas em meio não aquoso. Como eletrodo auxiliar utilizou-se um fio de carbono e um eletrodo de mercúrio de gota pendente (HMDE) como eletrodo de trabalho. As medidas voltamétricas foram realizadas em uma célula voltamétrica padrão (10 – 20 mL).

4.3.2 Reagentes e Soluções

Todos os reagentes utilizados apresentavam grau de pureza analítico. Para as medidas voltamétricas em meio não aquoso foi usado como eletrólito de suporte uma solução de $NaClO_4$ 0,01 mol L^{-1} em acetonitrila, e no preenchimento do eletrodo de referência modificado foi preparada uma solução saturada de LiCl em etanol.

4.3.3 Padrões de enxofre

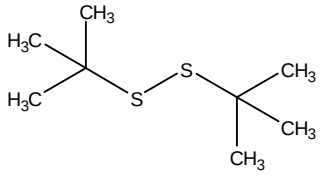
Todos os padrões de enxofre foram preparados a partir da dissolução de quantidade apropriada em dimetilformamida (DMF), de forma a obter a concentração de 1g L^{-1} para todos os padrões. Na tabela 1 encontram-se todos os padrões de enxofre utilizados no estudo.

Tabela 1: Compostos de enxofre utilizados no estudo

Sulfetos Alifáticos

Nome do composto/ Estrutura

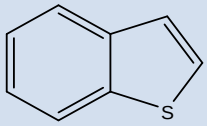
Butil dissulfeto



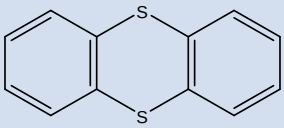
Sulfetos Aromáticos

Nome do composto/ Estrutura

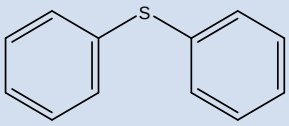
Tianafteno



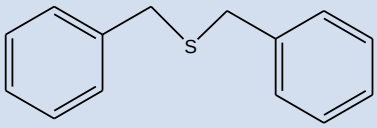
Tiantreno



Difenil sulfeto



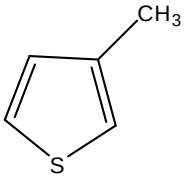
Dibenzil sulfeto



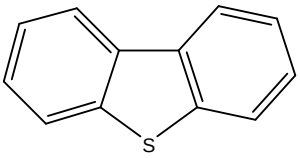
Tiofenos

Nome do composto/ Estrutura

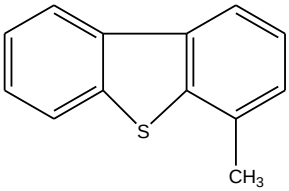
3-metiltiofeno



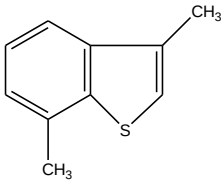
Dibenzotiofeno



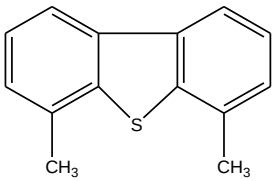
4-metil dibenzotiofeno



3-metil benzotiofeno



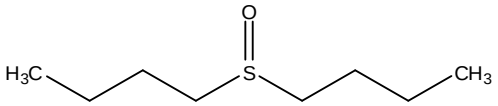
4,6-Dimetil dibenzotiofeno



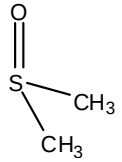
Sulfóxidos Alifáticos

Nome do composto/ Estrutura

Butil sulfóxido



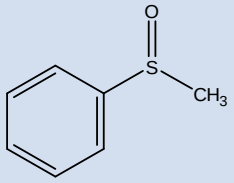
Dimetil sulfóxido



Sulfóxidos Aromáticos

Nome do composto/ Estrutura

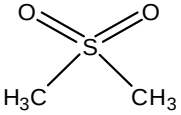
Metil fenil sulfóxido



Sulfonas Alifáticas

Nome do composto/ Estrutura

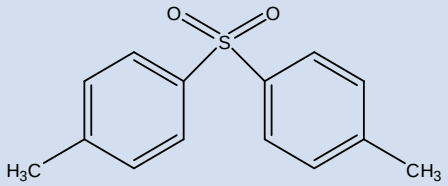
Dimetil sulfona



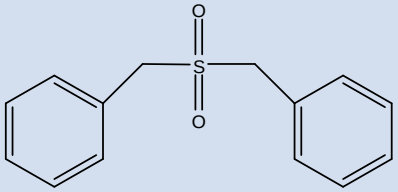
Sulfonas Aromáticas

Nome do composto/ Estrutura

Di-*p*-toluil sulfona



Benzil sulfona



4.3.4 Voltametria de pulso diferencial em meio não aquoso

O eletrodo de mercúrio foi empregado no modo HMDE para analisar o comportamento de compostos sulfurados em meio não aquoso. As medidas foram realizadas aplicando uma varredura de potenciais no sentido positivo e negativo, em uma faixa de potencial entre -1,0 e +1,0 V, utilizando voltametria de pulso, com velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} e amplitude de pulso de 50 mV.

O procedimento consistiu em adicionar na célula voltamétrica 10 mL do eletrólito de suporte ($NaClO_4$ 0,01 mol L^{-1} em acetonitrila). O desaeramento da solução foi feito com nitrogênio ultrapuro durante 300 segundos. Na sequência realizou-se a varredura de potenciais no sentido positivo e negativo para obter a linha base. Após são feitas adições dos padrões na célula voltamétrica e em seguida obtêm-se os picos voltamétricos.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Escolha do eletrólito suporte

Neste trabalho foi estudado inicialmente o comportamento de nove eletrólitos suporte não aquosos: $NaClO_4$ 0,01 mol L^{-1} em ACN; $NaClO_4$ 0,1 mol L^{-1} em DMF; $NaClO_4$ 0,1 mol L^{-1} em DMSO; $LiClO_4$ 0,1 mol L^{-1} em ACN; $LiClO_4$ 0,1 mol L^{-1} em DMF; $LiClO_4$ 0,1 mol L^{-1} em DMSO; TBAI 0,1 mol L^{-1} em ACN; TBAI 0,02 mol L^{-1} em DMF; TBAI 0,1 mol L^{-1} em DMSO. O eletrólito suporte deve apresentar as seguintes características: alta solubilidade, alto grau de dissociação e ser estável química e eletroquimicamente no solvente a ser empregado. Entenda-se por estabilidade química do eletrólito suporte suas espécies químicas não reagirem com outras espécies presentes na solução (eletroativas ou não), enquanto a estabilidade eletroquímica implica em admitir que o eletrólito não seja oxidado nem reduzido eletroliticamente em toda a faixa de potencial estudada (SILVIA, 2004).

Nas figuras 9 a 17, pode-se observar o comportamento de linha base dos eletrólitos suporte estudados.

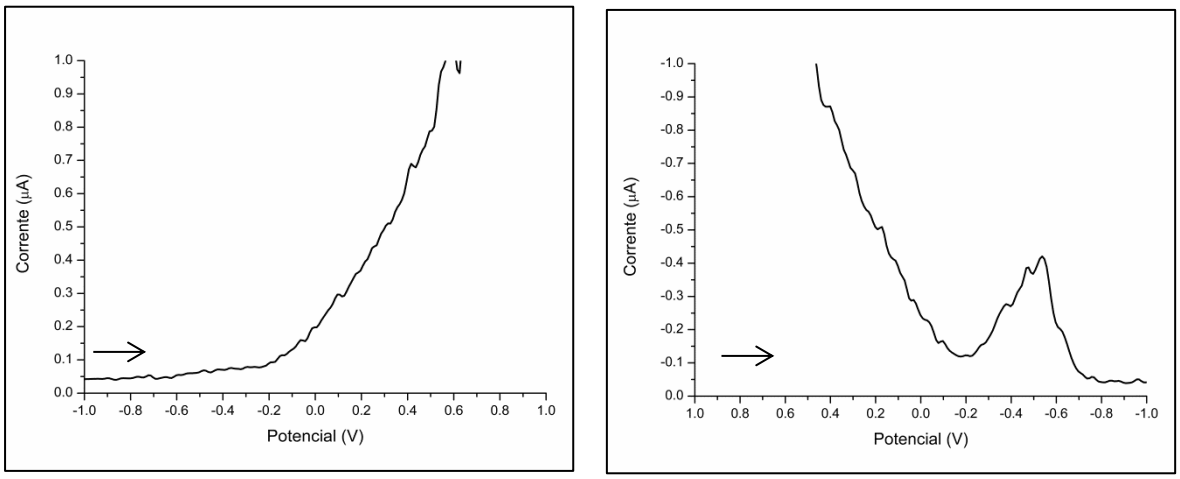


Figura 9: Voltamograma do eletrólito suporte TBAI 0,1 mol L^{-1} em ACN. Velocidade de varredura 50 mV s^{-1}.

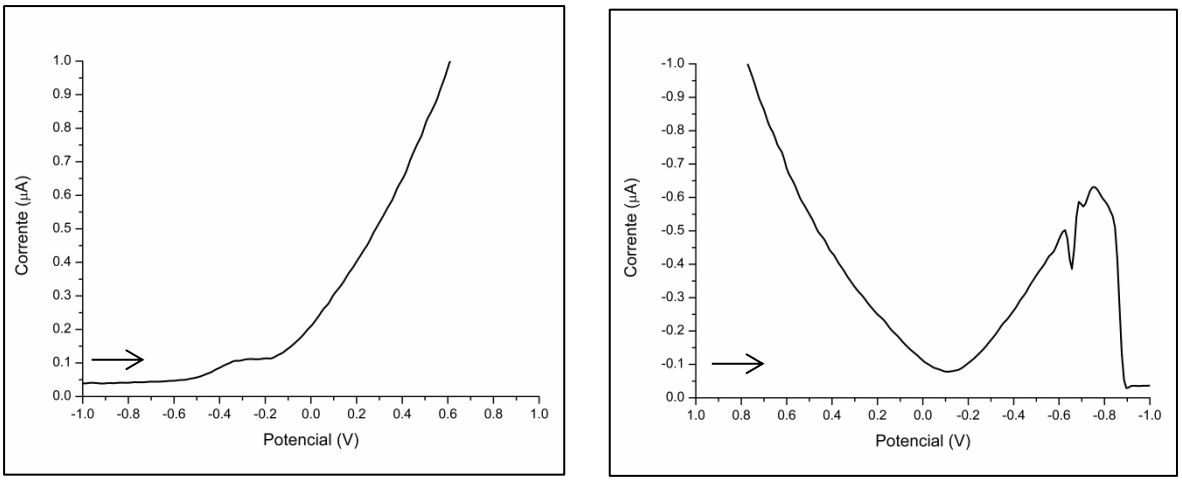


Figura 10: Voltamograma do eletrólito suporte TBAI 0,02 mol L^{-1} em DMF. Velocidade de varredura 50 mV s^{-1}.

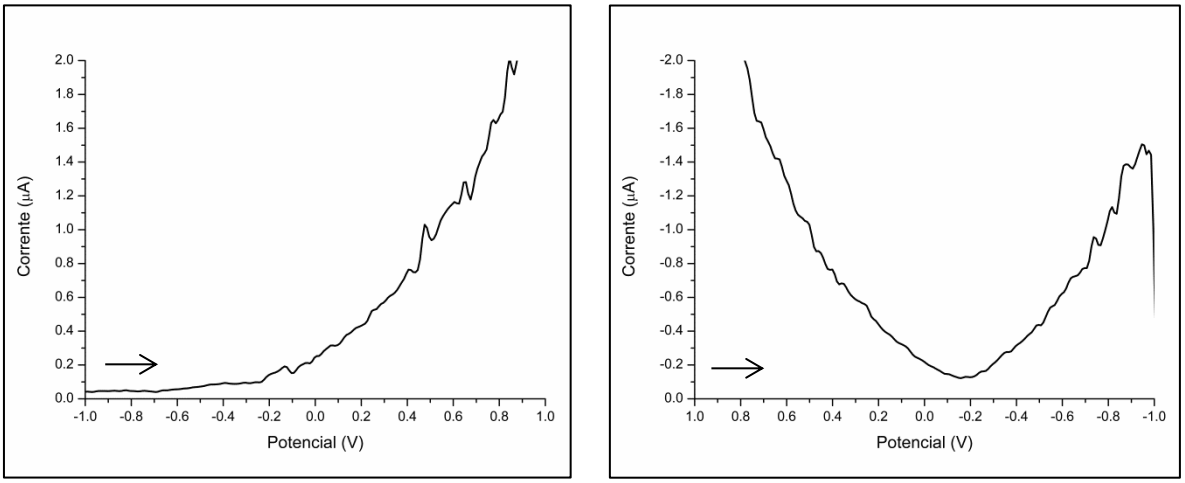


Figura 11: Voltamograma do eletrólito suporte TBAI 0,1 mol L^{-1} em DMSO. Velocidade de varredura 50 mV s^{-1}.

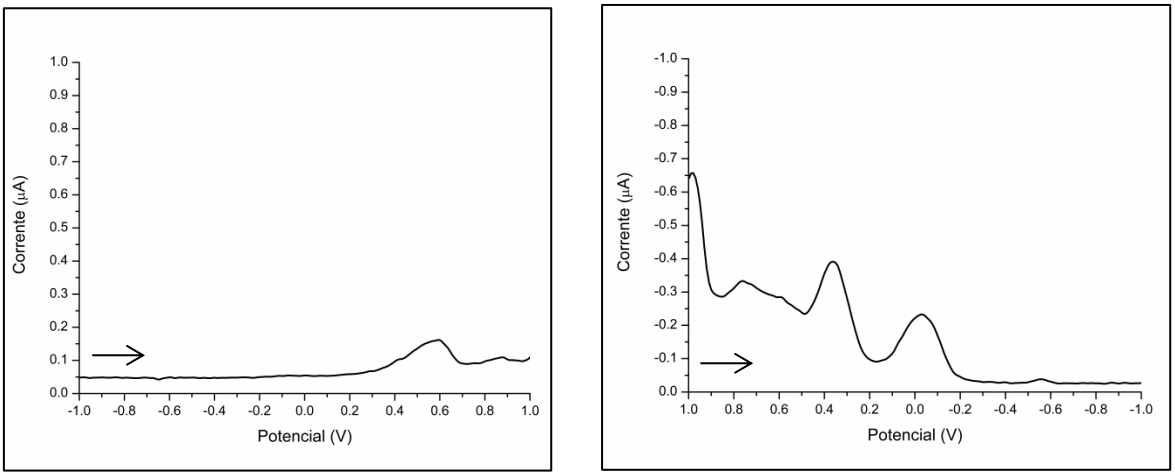


Figura 12: Voltamograma do eletrólito suporte $LiClO_4$ 0,1 mol L^{-1} em ACN. Velocidade de varredura 50 mV s^{-1}.

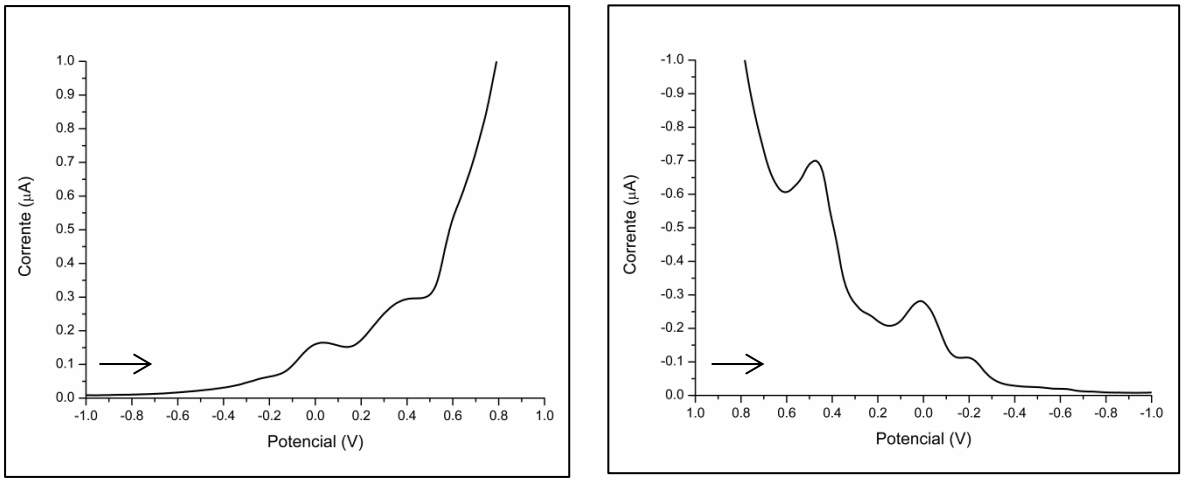


Figura 13: Voltamograma do eletrólito suporte $LiClO_4$ 0,1 mol L^{-1} em DMF. Velocidade de varredura 50 mV s^{-1}.

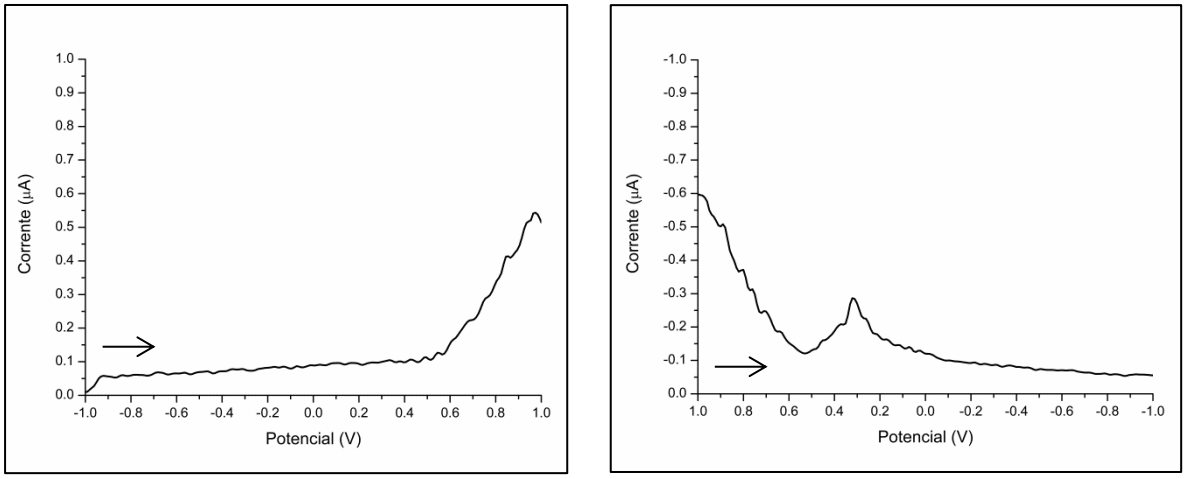


Figura 14: Voltamograma do eletrólito suporte $LiClO_4$ 0,1 mol L^{-1} em DMSO. Velocidade de varredura 50 mV s^{-1}.

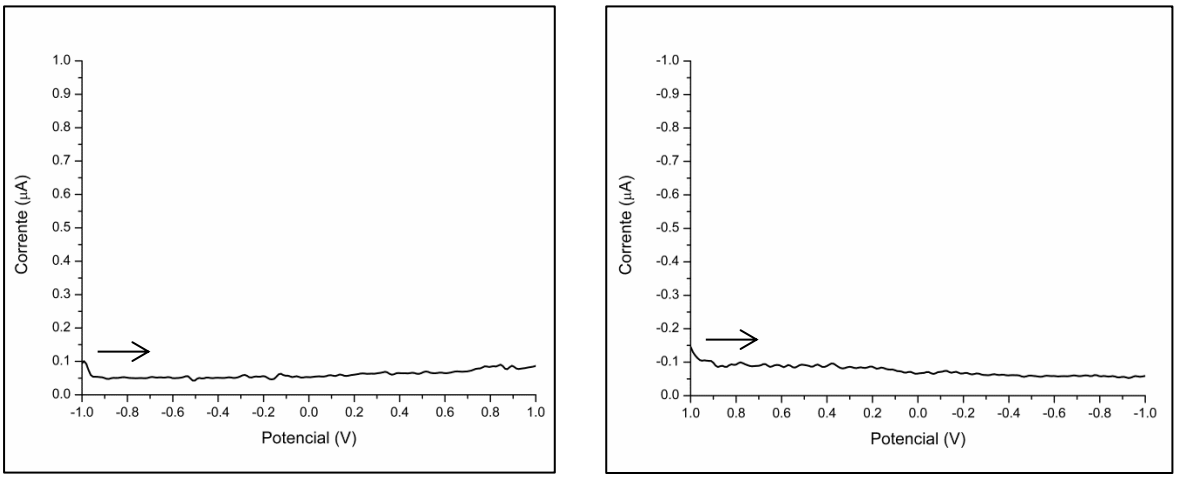


Figura 15: Voltamograma do eletrólito suporte $NaClO_4$ 0,01 mol L^{-1} em ACN. Velocidade de varredura 50 mV s^{-1}.

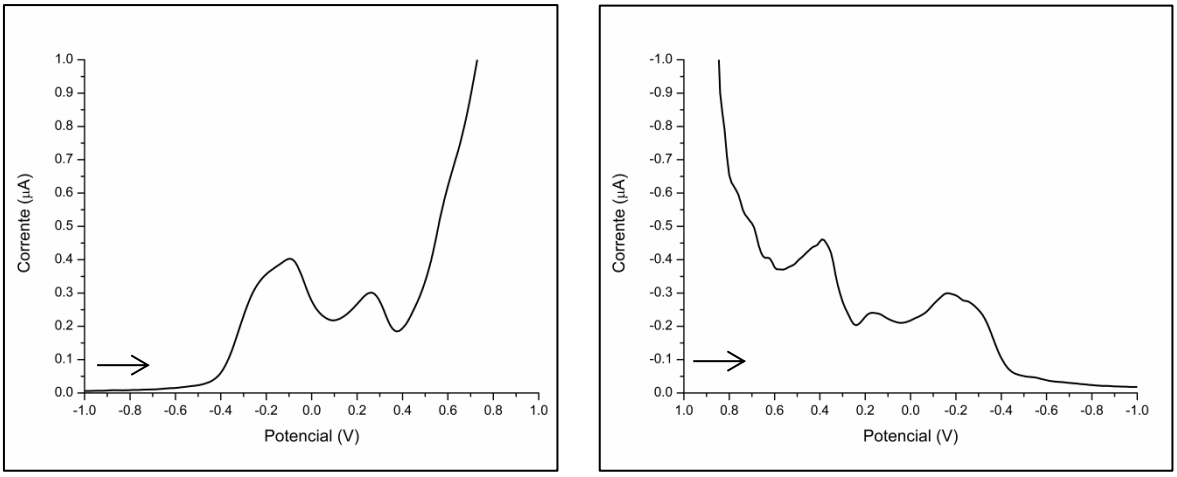


Figura 16: Voltamograma do eletrólito suporte $NaClO_4$ 0,1 mol L^{-1} em DMF. Velocidade de varredura 50 mV s^{-1}.

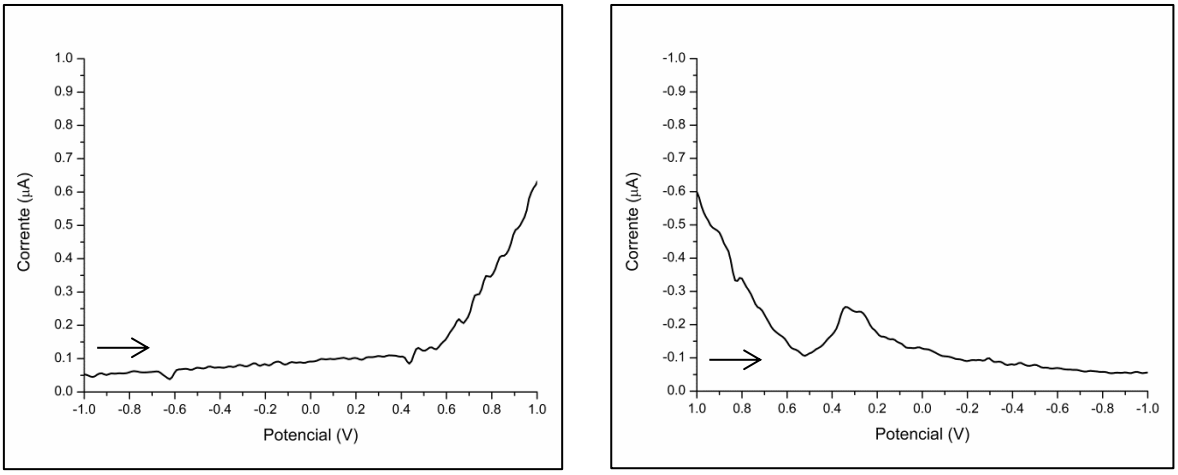


Figura 17: Voltamograma do eletrólito suporte $NaClO_4$ 0,1 mol L^{-1} em DMSO. Velocidade de varredura 50 mV s^{-1}.

Após a avaliação do comportamento de diferentes eletrólitos suporte, definiu-se para realizar o estudo do comportamento eletroquímico dos compostos sulfurados o eletrólito suporte $NaClO_4$ 0,01 mol L^{-1} em acetonitrila (figura 15) por apresentar melhor comportamento voltamétrico; ou seja, melhor estabilidade da linha base e baixa corrente de fundo, e também por ter sido o melhor eletrólito na resposta dos sinais dos compostos sulfurados (descritos a seguir).

5.2 Comportamento eletroquímico dos compostos de enxofre aplicando voltametria de pulso diferencial

Foram estudados 16 compostos de enxofre em diferentes estados de oxidação (sulfetos, tiofenos, sulfóxidos e sulfonas), conforme citados anteriormente. Inicialmente, varreduras de potenciais no sentido positivo e negativo foram aplicadas na faixa de potencial de –1,0 a +1,0 V. O comportamento dos compostos de enxofre pode ser visto nas figuras 18 a 23.

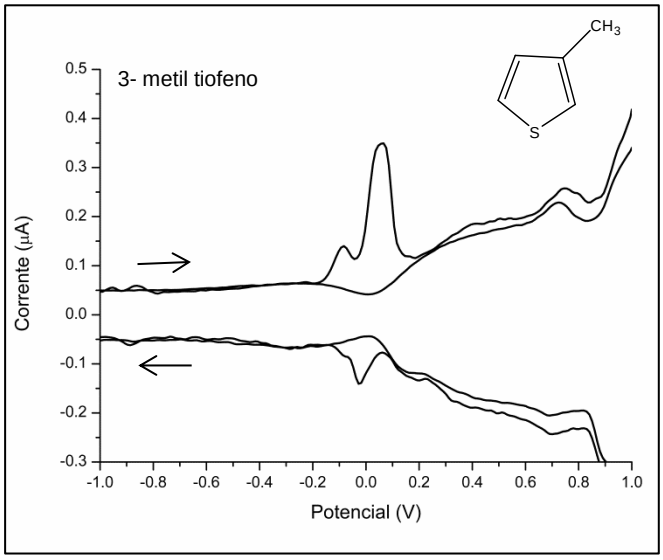


Figura 18: Comportamento voltamétrico do 3-metil tiofeno (3 mg L^{-1}) representando a classe dos compostos tiofenos. Velocidade de varredura 50 mV s^{-1}.

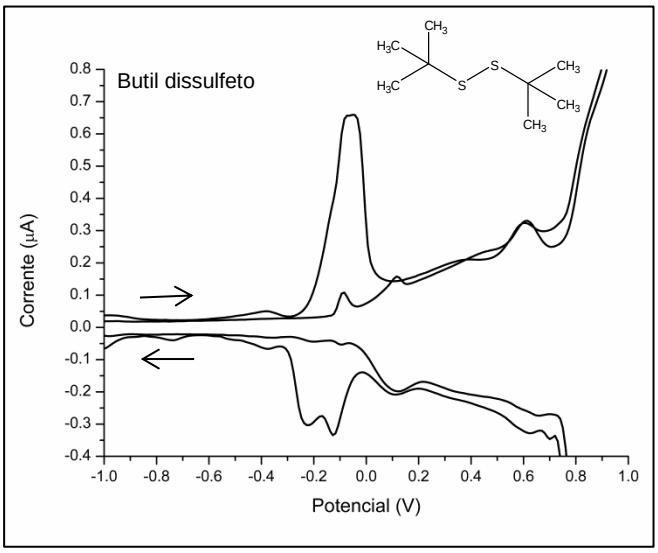


Figura 19: Comportamento voltamétrico do Butil dissulfeto (3 mg L^{-1}) representando a classe dos compostos sulfetos alifáticos. Velocidade de varredura 50 mV s^{-1}.

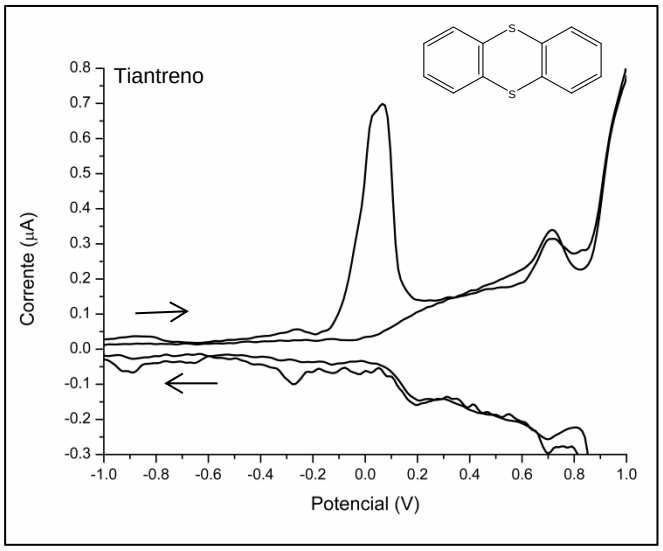


Figura 20: Comportamento voltamétrico do Tiantreno (3 mg L^{-1}) representando a classe dos compostos sulfetos aromáticos. Velocidade de varredura 50 mV s^{-1}.

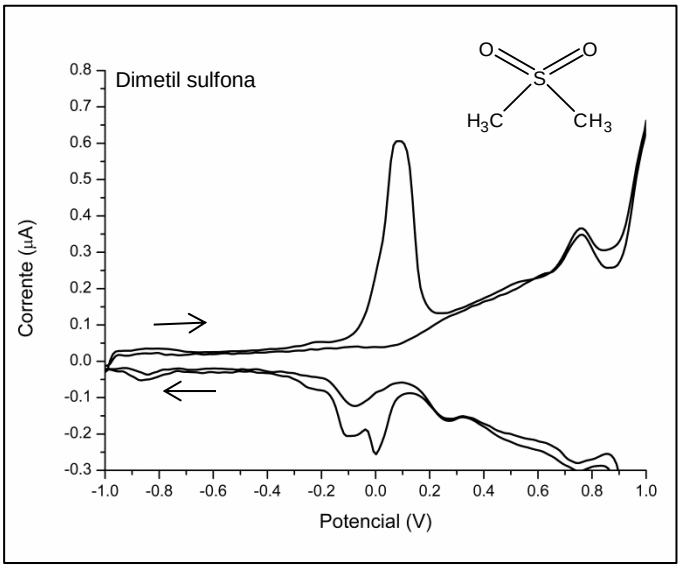


Figura 21: Comportamento voltamétrico da Dimetil sulfona (3 mg L^{-1}) representando a classe dos compostos sulfonas alifáticas. Velocidade de varredura 50 mV s^{-1}.

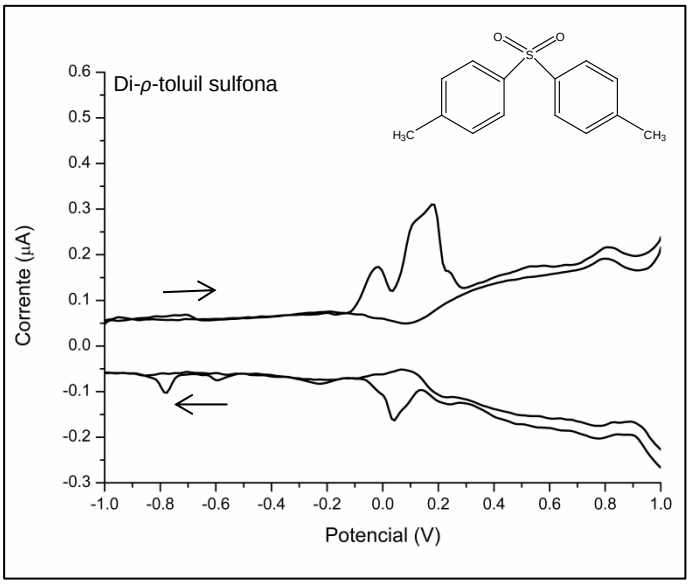


Figura 22: Comportamento voltamétrico da Di-*ρ*-toluil sulfona (3 mg L^{-1}) representando a classe dos compostos sulfonas aromáticas. Velocidade de varredura 50 mV s^{-1}.

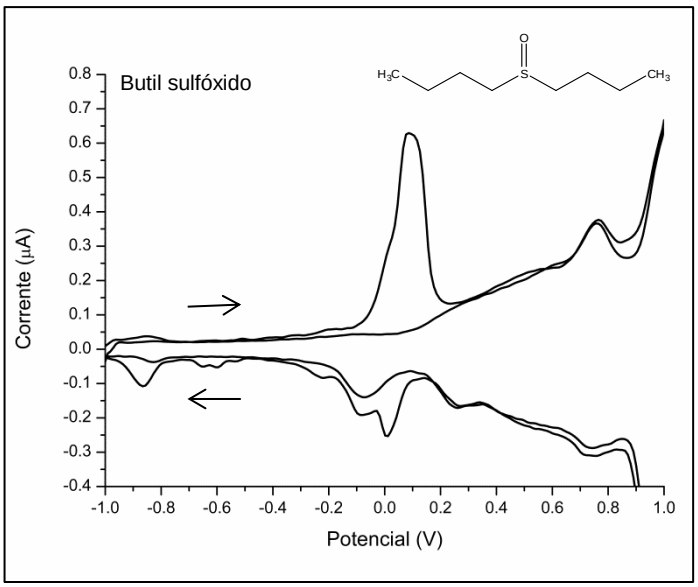


Figura 23: Comportamento voltamétrico do Butil sulfóxido (3 mg L^{-1}) representando a classe dos compostos sulfóxidos. Velocidade de varredura 50 mV s^{-1}.

Após a avaliação do comportamento eletroquímico dos compostos sulfurados, observou-se que todos os compostos apresentaram sinais voltamétricos nas condições utilizadas. No entanto, os compostos apresentaram picos de oxidação e redução em potenciais bastante similares, independente do estado de oxidação em que o enxofre se apresentava e da sua estrutura orgânica (aromática ou alifática). Isto pode ser explicado devido ao fato de o enxofre antecipar eletroquimicamente a oxidação do mercúrio na varredura de potenciais no sentido positivo (HENZE, 2001), formando sulfetos de mercúrio na superfície do eletrodo, como mostra a equação 8:

$$Hg^0 \rightarrow Hg^{2+} + 2\bar{e}$$
$$2R\text{-}S + Hg^{2+} \rightarrow Hg(RS)_2 \qquad \text{Eq. (8)}$$

Esse mecanismo foi observado para todos os sulfetos, tiofenos, sulfóxidos e sulfonas. Sendo assim, muito provavelmente os sulfóxidos e sulfonas se reduzem a estados de oxidação inferiores (0 e –II) pela aplicação de potenciais mais negativos no início da varredura de potenciais (entre –1,0 e –0,2 V), seguindo posteriormente o mecanismo apresentado na equação 8.

Na varredura de potenciais no sentido negativo, os picos de redução obtidos em potenciais muito similares podem ser explicados pelas seguintes equações.

$$Hg(RS)_2 + 2\bar{e} \rightarrow Hg^0 + R\text{-}S \qquad \text{Eq. (9)}$$

Essas propostas de mecanismos de reação do S no Hg possibilitam explicar os sinais voltamétricos em potenciais muito próximos observados na região de potenciais entre –0,2 e +0,2 V, tanto na varredura de potenciais no sentido positivo quanto negativo no eletrodo de mercúrio (HENZE, 2001; CARVALHO & SCHWEDT, 2001).

Além dos sinais observados para todos os compostos sulfurados na região entre –0,2 e +0,2 V, sinais voltamétricos também foram observados na região mais negativa de potenciais, compreendida entre –0,8 e –1,0 V (figuras 22 e 23). Esses picos foram observados apenas na varredura em sentido negativo, devendo-se muito provavelmente à redução de sulfóxidos e sulfonas a estados de oxidação inferiores do enxofre, de acordo com as seguintes equações:

$$R\text{-}SO + Hg^0 \rightarrow Hg(R\text{-}SO)_{ads} \qquad \text{Eq. (10)}$$

$$Hg(R\text{-}SO)_{ads} + 4\bar{e} \rightarrow Hg^0 + R\text{-}S \qquad \text{Eq. (10)}$$

$$R\text{-}SO_2 + Hg^0 \rightarrow Hg(R\text{-}SO_2)_{ads} \qquad \text{Eq. (10)}$$

$$Hg(R\text{-}SO_2)_{ads} + 6\bar{e} \rightarrow Hg^0 + R\text{-}S \qquad \text{Eq. (10)}$$

A transferência de 4 ou 6 elétrons para a redução dos sulfóxidos (S+II) e sulfonas (S+IV) a sulfetos (S–II) justifica os potenciais extremamente negativos observados para as reações, as quais necessitam de maior energia para ocorrerem no eletrólito empregado.

5.3 Otimização das condições do método voltamétrico

Após realizar o estudo do comportamento eletroquímico dos compostos sulfurados, procedeu-se com os estudos para a otimização das condições do método. Para isso, optou-se trabalhar com a varredura de potenciais no sentido negativo, devido a um efeito de memória na varredura no sentido positivo, causando um aumento na corrente da linha base, dificultando o prosseguimento dos estudos nessa varredura.

Inicialmente, foram realizadas investigações experimentais sobre velocidade de varredura e amplitude de pulso, de modo a encontrar as condições ótimas de determinação dos analitos estudados.

Para encontrar a melhor velocidade de varredura e amplitude de pulso, estes foram variados de 10 a 100 mV s^{-1} e de 25 a 100 mV respectivamente. Após avaliar tais parâmetros, observou-se que em velocidades maiores e menores que 50 mV s^{-1} implicava em uma modificação na forma dos picos dos compostos estudados, como pode ser observado nas figuras 24 a 27. O mesmo aconteceu com amplitudes maiores e menores que 50 mV, como pode ser observado nas figuras 28 a 31. Escolhendo-se então 50 mV s^{-1} e 50 mV para velocidade de varredura e amplitude de pulso, respectivamente.

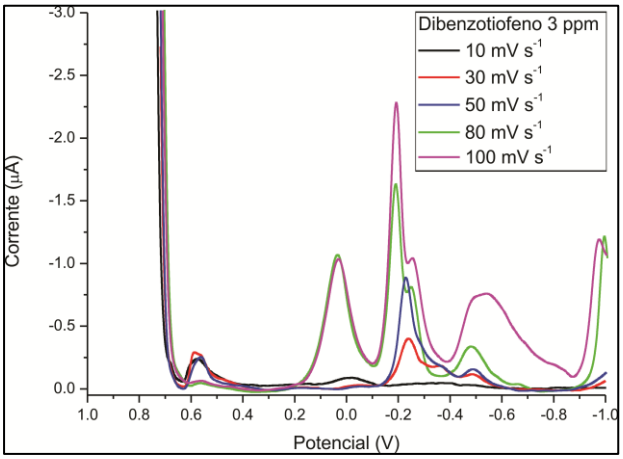


Figura 24: Voltamograma obtido para Dibenzotiofeno (3 mg L^{-1}) nas diferentes velocidades de varredura.

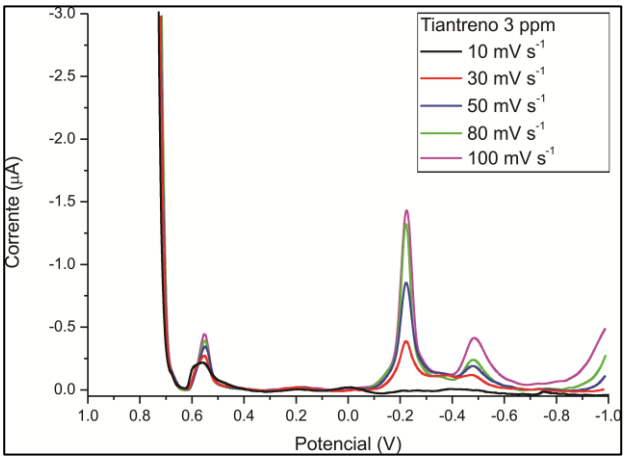


Figura 25: Voltamograma obtido para Tiantreno (3 mg L^{-1}) nas diferentes velocidades de varredura.

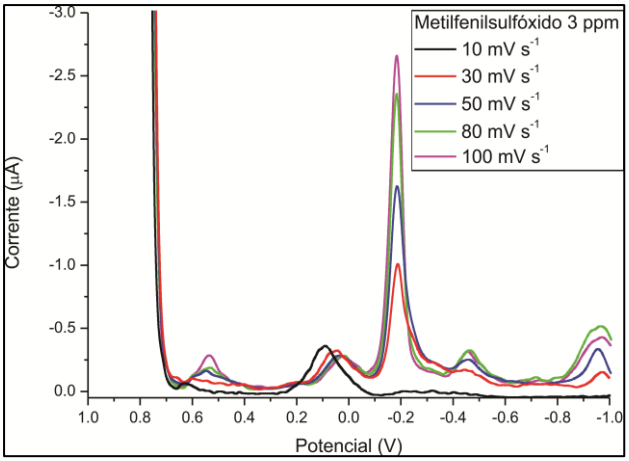


Figura 26: Voltamograma obtido para Metil fenil sulfóxido (3 mg L^{-1}) nas diferentes velocidades de varredura.

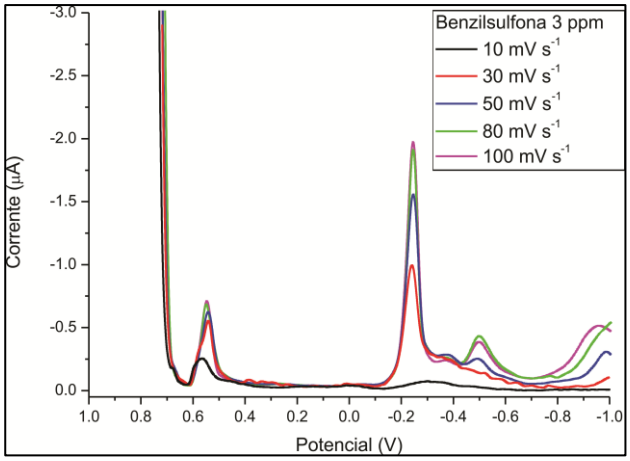


Figura 27: Voltamograma obtido para Benzilsulfona (3 mg L^{-1}) nas diferentes velocidades de varredura.

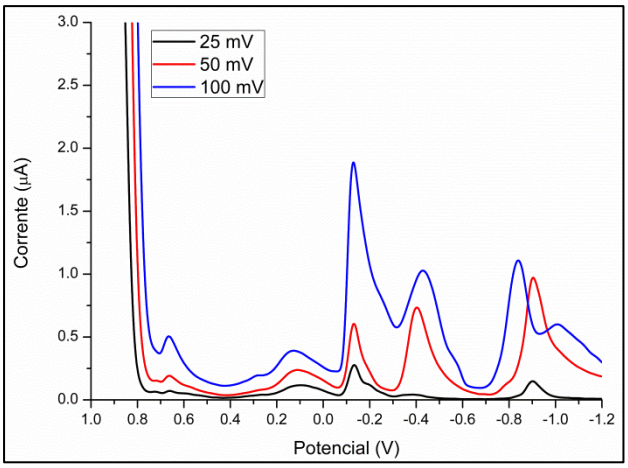


Figura 28: Voltamograma obtido para Dibenzotiofeno (3 mg L^{-1}) nas diferentes amplitudes de pulso.

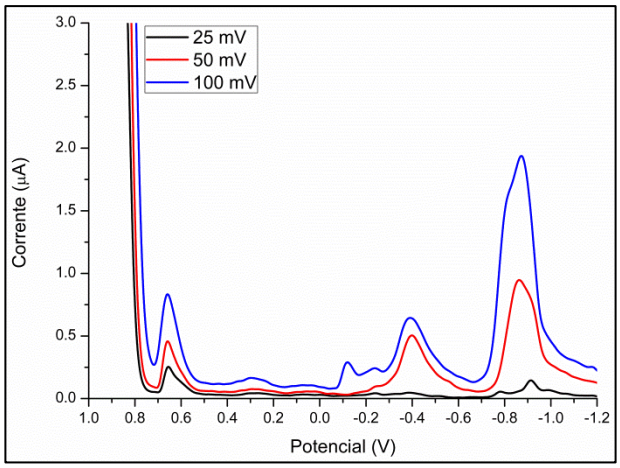


Figura 29: Voltamograma obtido para Tiantreno (3 mg L^{-1}) nas diferentes amplitudes de pulso.

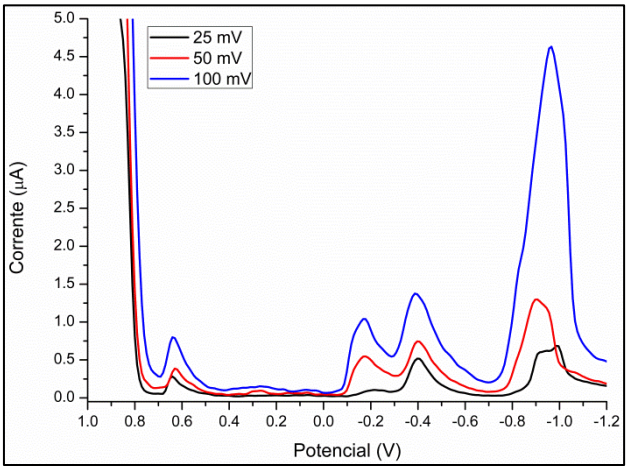


Figura 30: Voltamograma obtido para Metil fenil sulfóxido (3 mg L^{-1}) nas diferentes amplitudes de pulso.

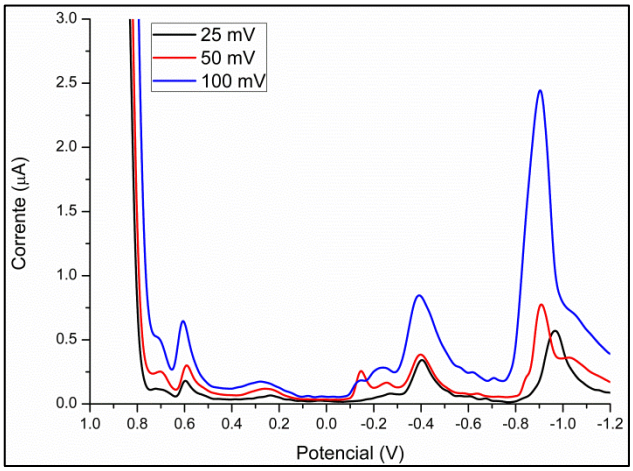


Figura 31: Voltamograma obtido para Benzilsulfona (3 mg L^{-1}) nas diferentes amplitudes de pulso.

Os voltamogramas de determinação dos compostos de enxofre, nas condições otimizadas, podem ser vistos nas figuras 32 a 37.

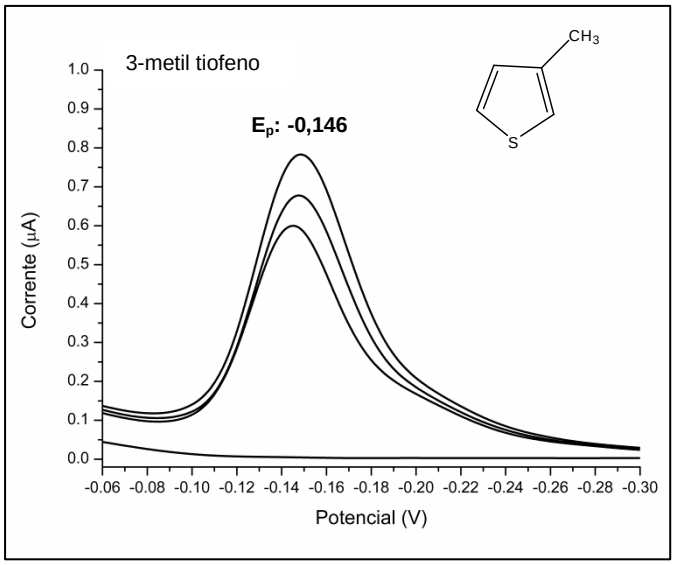


Figura 32: Voltamograma obtido para concentrações crescentes (10, 20, 30 ng L^{-1}) de 3-metil tiofeno representando a classe dos compostos tiofenos. Velocidade de varredura 50 mV s^{-1}.

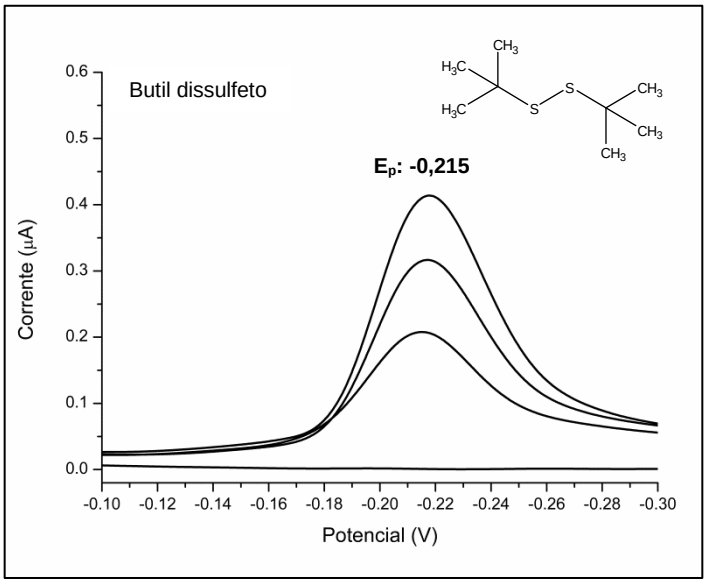


Figura 33: Voltamograma obtido para concentrações crescentes (1, 3, 5 mg L^{-1}) de Butil dissulfeto representando a classe dos compostos sulfetos alifáticos. Velocidade de varredura 50 mV s^{-1}.

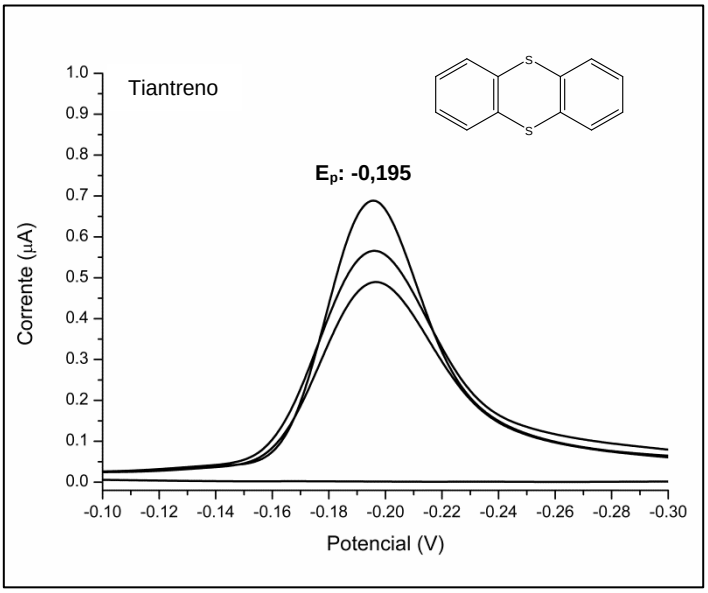


Figura 34: Voltamograma obtido para concentrações crescentes (0,03, 0,05, 0,08 mg L^{-1}) de Tiantreno representando a classe dos compostos sulfetos aromáticos. Velocidade de varredura 50 mV s^{-1}.

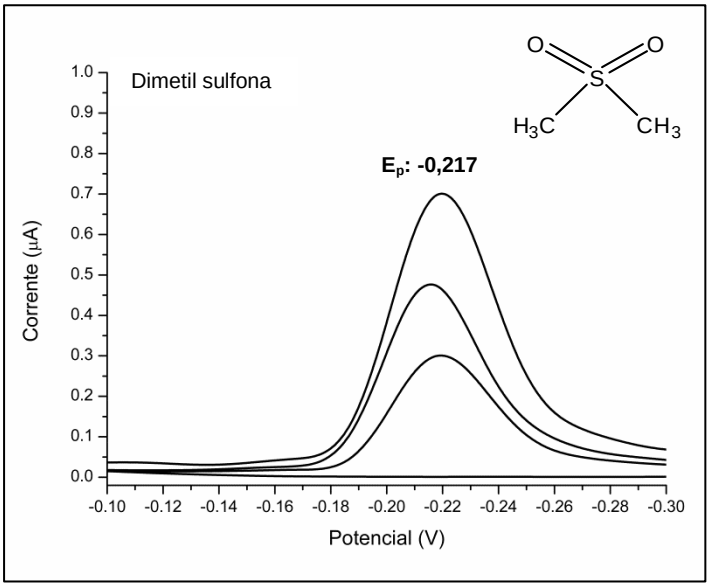


Figura 35: Voltamograma obtido para concentrações crescentes (10, 20, 30 μg L^{-1}) de Dimetil sulfona representando a classe dos compostos sulfonas alifáticas. Velocidade de varredura 50 mV s^{-1}.

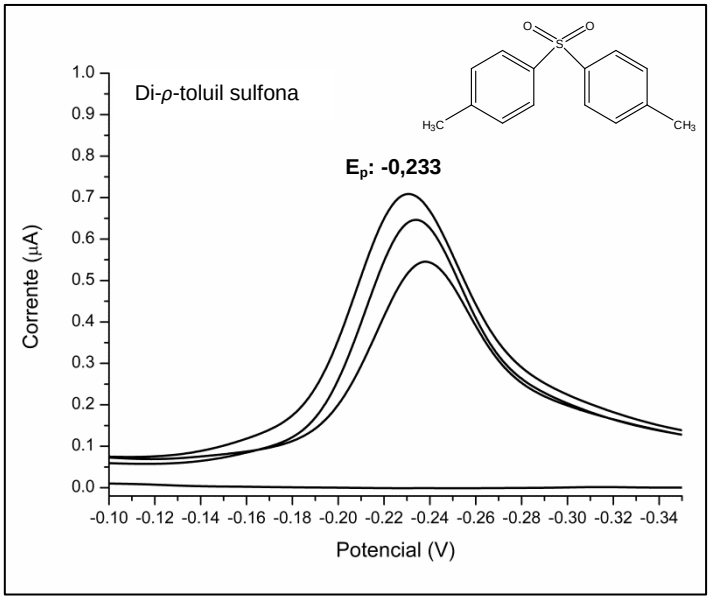


Figura 36: Voltamograma obtido para concentrações crescentes (1, 2, 3 mg L^{-1}) de Di-*ρ*-toluil sulfona representando a classe dos compostos sulfonas aromáticas. Velocidade de varredura 50 mV s^{-1}.

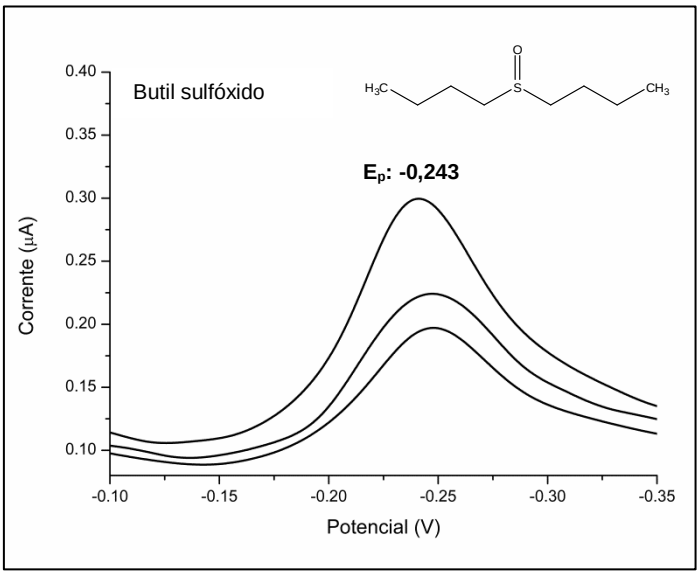


Figura 37: Voltamograma obtido para concentrações crescentes (1, 2, 3 mg L^{-1}) de Butil sulfóxido representando a classe dos compostos sulfóxidos. Velocidade de varredura 50 mV s^{-1}.

Baseado nos voltamogramas de determinação, os compostos de enxofre apresentaram picos de redução em potenciais bastante similares entre −0,1 a −0,3 V, o que já era esperado de acordo com o estudo realizado do comportamento eletroquímico dos compostos de enxofre, conforme relatado anteriormente (HENZE, 2001; CARVALHO & SCHWEDT, 2001). Com isso, uma sobreposição dos sinais voltamétricos para compostos de enxofre (sulfetos, tiofenos, sulfóxidos e sulfonas) é esperada em amostras de asfalto, uma vez que a amostra contém uma mistura de compostos sulfurados. No entanto, picos voltamétricos originados nesse potencial referem-se à totalidade de compostos sulfurados relativos a sulfetos, tiofenos, sulfóxidos e sulfonas em asfaltos, podendo ser empregados para o monitoramento da variação dessas classes em diferentes amostras de asfalto e entre amostras virgens e envelhecidas.

5.4 Parâmetros de validação

Concluída a etapa de otimização das condições para a determinação de compostos sulfurados, procedeu-se os estudos com algumas figuras de mérito. Neste trabalho os seguintes parâmetros de validação foram avaliados: limites de detecção (LD), limites de quantificação (LQ), faixa linear e coeficiente de correlação (r).

O limite de detecção representa a menor concentração do analito que pode ser detectada, mas não necessariamente quantificada. O LD foi calculado de acordo com a seguinte equação: LD = 3 x S / b, onde S é o desvio padrão do branco (n=7), e b é o coeficiente angular da curva de calibração de cada analito (BRITO, 2003).

O limite de quantificação representa a menor concentração do analito que pode ser quantificada. O LQ foi calculado de acordo com a seguinte equação:
LQ = 10 x S / b, onde S é o desvio padrão do branco (n=7), e b é o coeficiente angular da curva de calibração de cada analito (BRITO, 2003).

A faixa linear de trabalho ou linearidade refere-se à capacidade do método de fornecer resultados linearmente proporcionais à concentração do analito, dentro de uma determinada faixa de aplicação. Calculou-se também o coeficiente de correlação (r); este parâmetro permite estimar a qualidade das curvas obtidas, onde valores mais próximos de 1 indicam menor dispersão do conjunto de resultados experimentais (BRITO, 2003).

Os resultados obtidos para LD, LQ, faixa linear e coeficiente de correlação de cada um dos analitos estão expostos na tabela 2.

Tabela 2: Valores encontrados para os limites de detecção, limites de quantificação, faixa linear e coeficiente de correlação

Compostos sulfurados	LD	LQ	Faixa linear	r
TIOFENOS				
Dibenzotiofeno	0,028 ng L^{-1}	0,093 ng L^{-1}	0,8 - 8 ng L^{-1}	0,9978
3-metil tiofeno	0,01 ng L^{-1}	0,033 ng L^{-1}	1 - 50 ng L^{-1}	0,9904
4-metil dibenzotiofeno	0,018 µg L^{-1}	0,062 µg L^{-1}	0,1 - 5 µg L^{-1}	0,9469
3- metil benzotiofeno	0,048 µg L^{-1}	0,16 µg L^{-1}	0,5 - 5 µg L^{-1}	0,9851
4,6- dimetil dibenzotiofeno	0,025 µg L^{-1}	0,085 µg L^{-1}	0,05 - 0,8 µg L^{-1}	0,9832
SULFETOS				
Butil dissulfeto	0,025 mg L^{-1}	0,084 mg L^{-1}	0,3 - 5 mg L^{-1}	0,9764
Tianafteno	0,019 mg L^{-1}	0,065 mg L^{-1}	0,3 - 30 mg L^{-1}	0,9432
Tiantreno	0,01 mg L^{-1}	0,037 mg L^{-1}	0,01 - 0,3 mg L^{-1}	0,9373
Difenil sulfeto	0,008 mg L^{-1}	0,027 mg L^{-1}	0,01 - 0,3 mg L^{-1}	0,8963
Dibenzil sulfeto	0,033 µg L^{-1}	0,1 µg L^{-1}	3 - 50 µg L^{-1}	0,938
SULFÓXIDOS				
Butil sulfóxido	0,034 mg L^{-1}	0,1 mg L^{-1}	0,5 - 3 mg L^{-1}	0,9624
Dimetil sulfóxido	0,024 mg L^{-1}	0,079 mg L^{-1}	0,1 - 1 mg L^{-1}	0,9634
Metil fenil sulfóxido	0,017 µg L^{-1}	0,056 µg L^{-1}	1 - 8 µg L^{-1}	0,9793
SULFONAS				
Dimetil sulfona	0,0086 µg L^{-1}	0,028 µg L^{-1}	1 - 100 µg L^{-1}	0,9961
Di-ρ-toluil sulfona	0,013 mg L^{-1}	0,045 mg L^{-1}	1 - 8 mg L^{-1}	0,9688
Benzil sulfona	0,013 mg L^{-1}	0,044 mg L^{-1}	0,1 - 3 mg L^{-1}	0,9884

É importante salientar que o cálculo dos limites de detecção e limites de quantificação, assim como a obtenção da faixa linear de trabalho tem uma implicação um pouco diferente do que em outros métodos analíticos. Como o método voltamétrico proposto apresenta sinais em potenciais muito próximos, o LD, LQ e a faixa linear não visam à determinação individual de cada composto. Porém, esses limites permitem inferir quais os limites do método quando aplicado em amostras reais, uma vez que mesmo sendo os sinais obtidos atribuídos a uma mistura de compostos sulfurados, deve responder linearmente para o aumento de corrente quando adicionado de padrões. Isso permite avaliar a variação do sinal voltamétrico entre amostras virgens e envelhecidas sem o risco de saturar a

superfície do eletrodo, bem como trabalhar com sinais mensuráveis acima dos limites de detecção.

5.5 Aplicação do método em amostras de CAP

O método eletroquímico foi desenvolvido visando a determinação de compostos sulfurados em matrizes asfálticas virgens e envelhecidas, com o intuito de monitorar através do potencial de pico a presença destes compostos.

Após a otimização das condições do método, aplicou-se o mesmo nas frações tiofênicas virgens e envelhecidas resultantes do fracionamento dos CAP pelo método adaptado de Payzant. Aqui, utilizou-se a fração tiofênica do CAP em virtude de ser esta uma das principais classes de compostos sulfurados presentes em asfaltos (SPEIGHT, 2001). Além disso, de acordo com um estudo prévio realizado (SANT'ANA, 2015) em relação ao teor de enxofre presente nas três frações (saturados/aromáticos, sulfetos alifáticos e tiofenos) obtidas, observa-se que a classe dos compostos tiofênicos apresentou o maior teor na amostra virgem, diminuindo após ser submetido ao envelhecimento. Esse fato indica que o envelhecimento do CAP ocorre principalmente com a oxidação e a ruptura de anéis tiofênicos (SANT'ANA, 2015).

Inicialmente, aplicou-se o método na amostra 1 (fração tiofenos) virgem e em seus respectivos envelhecimentos (RTFOT, PAV e SUNTEST), não sendo detectada a presença de compostos de enxofre (figura 38). Já na amostra 2 (fração tiofenos) virgem foi possível verificar a presença de compostos de enxofre, sendo que em seus respectivos envelhecimentos (RTFOT, PAV e SUNTEST) não foi detectada também a presença dos compostos. O voltamograma típico desta determinação pode ser visto na figura 39.

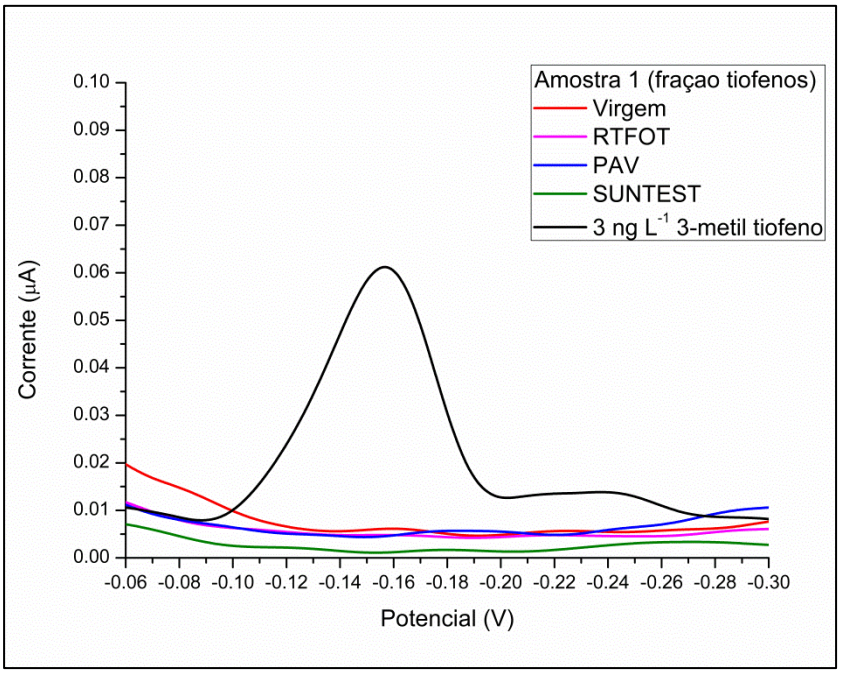


Figura 38: Voltamograma obtido para amostra 1 virgem e envelhecida RTFOT, PAV e SUNTEST, na concentração 3 ng L^{-1} de 3-metil tiofeno. Velocidade de varredura 50 mV s^{-1}.

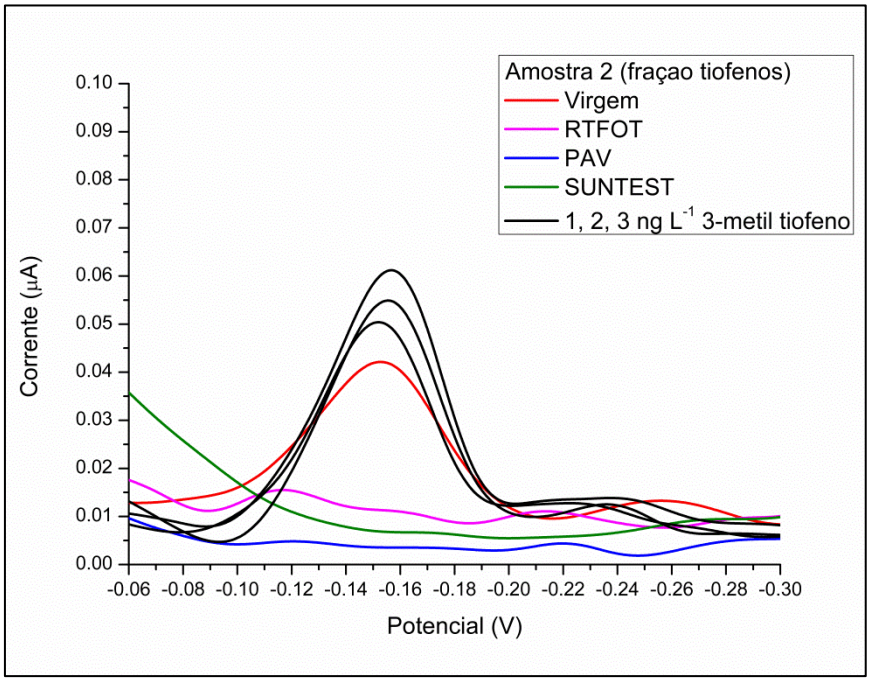


Figura 39: Voltamograma obtido para amostra 2 virgem e envelhecida RTFOT, PAV e SUNTEST, nas concentrações crescentes (1, 2, 3 ng L^{-1}) de 3-metil tiofeno. Velocidade de varredura 50 mV s^{-1}.

De acordo com esses resultados, na amostra 2 (fração tiofenos) virgem pode-se observar a presença dos compostos sulfurados. Porém, quando esta foi submetida aos processos de envelhecimento, não foi detectada a presença dos compostos. Isso pode ser explicado pela diminuição de compostos de enxofre nas suas formas reduzidas mais abundantes (sulfetos e tiofenos), já que no processo de envelhecimento a amostra passa por processos de altas temperaturas e pressão, sendo que parte dos compostos pode ser perdida por processos de volatilização. Além disso, podem ocorrer mudanças estruturais envolvendo quebras de ligações em anéis tiofênicos e formação de novos compostos, assim como a oxidação dos tiofenos a sulfóxidos e/ou sulfonas (formas oxidadas do enxofre). No entanto, é visível o envolvimento dos compostos sulfurados nos processos de envelhecimento dos CAPs pela varredura voltamétrica utilizada, uma vez que na amostra virgem foi possível confirmar a presença destes compostos. No entanto, um ajuste final na diluição mais apropriada da amostra envelhecida que torne visível essa diminuição dos compostos sulfurados deve ser realizado. Isso possibilitará o estudo da tendência do asfalto ao envelhecimento, baseado na variação da corrente de pico (I_p) das amostras virgens e envelhecidas.

Comparando os resultados da amostra 1 com a amostra 2, fica evidente a diferença que existe na distribuição de enxofre entre as amostras, sendo que ambas passaram pelos mesmos processos.

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

O comportamento eletroquímico de dezesseis compostos de enxofre em sua forma reduzida (–II) e oxidada (+II e +IV) foi elucidado utilizando um eletrodo de mercúrio de gota pendente (HMDE), aplicando voltametria de pulso diferencial em meio não aquoso.

Com base nos resultados obtidos de determinação voltamétrica dos compostos sulfurados, pode-se concluir que os compostos de enxofre no estado de oxidação –II, +II e +IV apresentaram picos voltamétricos em potenciais muito próximos entre –0,1 e –0,3 V.

Como já se tem conhecimento que com o envelhecimento dos CAPs acontece oxidação dos compostos sulfurados presentes na matriz, ocorre uma diminuição de sulfetos e tiofenos e formação de sulfóxidos e sulfonas (formas oxidadas do enxofre). Desta forma, torna-se difícil monitorar no eletrodo de mercúrio essa reação, uma vez que os compostos de enxofre na sua forma reduzida e oxidada mostraram correntes em potencias muito semelhantes. Com isso, uma sobreposição dos sinais voltamétricos para compostos de enxofre (sulfetos, tiofenos, sulfóxidos e sulfonas) é esperada em amostras de asfalto virgens e envelhecida. No entanto, picos voltamétricos originados nesse potencial referem-se à totalidade de compostos sulfurados relativos a sulfetos, tiofenos, sulfóxidos e sulfonas em asfalto, podendo ser empregados para o monitoramento da variação dessas classes em diferentes amostras de asfalto e entre amostras virgens e envelhecidas. Além disso, sulfóxidos e sulfonas apresentam sinais mais pronunciados de redução em potenciais entre –0,8 e –1,0 V, o que possibilita também a utilização destes sinais para o estudo comparativo de amostras após processos de envelhecimento oxidativo, já que se espera um aumento no teor de sulfóxidos e sulfonas nas matrizes envelhecidas.

Com base nos resultados obtidos da aplicação do método nas amostras virgens e envelhecidas, é possível se avaliar a variação do sinal voltamétrico referente aos compostos de enxofre e consequentemente a tendência do asfalto a envelhecer a partir de sua maior ou menor conversão em compostos oxidados de enxofre.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALEIXO, L. M. Voltametria: Conceitos e Técnicas. Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química S.P.C.P. 6154, 2003. Disponível em http:// www.chemkeys.com. Acesso em 26/01/2016.

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

ASTM D6521-08, Standar Pratice for Accelerated Aging of Asphalt Binder Using a Pressurized AgingVessel (PAV).

BERNUCCI, L. B.; MOTTA L. M. G.; CERATTI J. A. P.; SOARES J. B. Pavimentação Asfáltica: Formação Básica para Engenheiros. Rio de Janeiro, 2010.

BRITO, N. M.; JUNIOR, O. P. A.; POLESE, L.; RIBEIRO, M. L. Validação de métodos analíticos: Estratégia e Discussão. ***Pesticidas: R.Ecotoxicol. e Meio Ambiente,*** v. 13, p. 129-146, 2003.

CARVALHO, L. M.; SCHWEDT, G. Polarographic determination of dithionite and its decomposition products: kinetic aspects, stabilizers, and analytical application. ***Analytica Chimica Acta***., v. 436, p. 293-300, 2001.

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

DRUSHEL, H. V.; MILLER, J. F. Anodic Polarography of sulfur compounds in petroleum and its fractions. ***Analytica Chimica Acta,*** v. 15, p. 389-393, 1956.

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.

FERNANDES, D. R.; AGUIAR, P. F.; MIRANDA, J. L.; D'ELIA E. Electrochemical determination of elemental sulfur in Brazilian naphtha: method and validation. ***J Appl Electrochem,*** v. 39, p. 1655-1663, 2009.

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

GUIÑÓN, J. L.; MONZÓ, J. G.; UREÑA, C.; COSTA J. Determination of elemental sulfur, mercaptan and disulfide in petroleum naphtha by differential-pulse polarography. ***Analytical Chemistry,*** v. 337, p. 372-376, 1990.

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

HARRIS, D. C. Analise Química Quantitativa, 6ª edição, LTC – Livros Técnicos e Científicos. Editora S.A., Rio de Janeiro – RJ, 2005.

HENZE, G. Polarographie und Voltammetrie – Grundlagen und Praxis, Springer, Berlin, 2001.

IZUTSU, K. Electrochemistry in Nonaqueous Solutions, 2nd. ed., WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA., Weinheim – Alemanha, 2009.

KASHIKI M.; ISHIDA K. The S.W. polarography determination of disulfide, mercaptans and free sulfur in petroleum nafta, ***Chem Soc Jpn***, v. 40, p. 97-101, 1967.

KELLY, W. R.; PAULSEN, P. J.; MURPHY, K. E.; VOCKE Jr., R. D.; CHEN, L. T. Determination of sulfur in fossil fuels by isotope dilution thermal ionization mass spectrometry. ***Analytical Chemistry,*** v. 66, n. 15, p. 2505-2513, 1994.

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

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

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

OLOFSSON, B. R.; Determination of elemental sulfur in jet fuel by differential pulse polarography. ***Analytica Chimica Acta,*** v. 177, p. 167-173, 1985.

PAYZANT, J. D.; MOJELSKY, T. W.; STRAUSZ, 0. 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.

PETROBRAS. Disponível em: http://www.br.com.br/wps/portal/portalconteudo/produtos/asfalticos/cap. Acesso em: 25/01/2016.

PIECH, R.; BÁS, B.; KUBIAK, W. W.; PACZOSA-BATOR, B. Fast cathodic stripping voltammetric determination of elemental sulfur in petroleum fuels using renewable mercury film silver based electrode. ***Fuel,*** v. 97, p. 876-878, 2012.

POLAK, j.; JANACEK, L. Application of polarography in petrochemical analysis. ***Trends in Analytical Chemistry,*** v. 8, p. 145-150, 1989.

SANT'ANA, C. S. Especiação de Compostos de Enxofre, Níquel e Vanádio em Cimento Asfáltico de Petróleo (CAP) e sua relação com os Processos de Envelhecimento. Tese de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Química. Universidade Federal de Santa Maria. Santa Maria-RS, 2015.

SHELL. The Shell bitumen handbook. 5th. ed. Cambridge, 2003.

SHREVE, R.N.; BRINK, J.A.J. Indústrias de Processos Químicos, 4^{a}. ed., São Paulo, Ed. Guanabarra Koogan S.S, p. 717, 1977.

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

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

SPHEIGHT, J. G. Handbook of Petroleum Product analysis. ***John wiley & Sons***, Inc., Hoboken, New Jersey, 2001.

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.