

Este exemplar corresponde à redação final
da Tese defendida por José da Silva e aprova-
da pela Comissão Julgadora.

Campinas, 25 de fevereiro de 1986.

[Handwritten signature]

DETERMINAÇÃO DE ENXOFRE TOTAL EM ETANOL
POR POLAROGRAFIA E POTENCIOMETRIA, ES -
TUDO DO COMPORTAMENTO POLAROGRÁFICO DO
ÍON SULFETO E DO ENXOFRE ELEMENTAR EM
ETANOL.

José da Silva
Tese de Doutorado

[Handwritten notes]
N.A. de
S. P. S. S. S.
Campinas

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA

DETERMINAÇÃO DE ENXOFRE TOTAL EM ETANOL POR POLAROGRAFIA E POTENCIOMETRIA. ESTUDO DO COMPORTAMENTO POLAROGRAFICO DO ÍON SULFETO E DO ENXOFRE ELEMENTAR EM ETANOL.

JOSÉ DA SILVA

TESE DE DOUTORAMENTO

ORIENTADOR: PROF. DR. LUIZ MANOEL ALEIXO

CAMPINAS - SP

1985

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

À memória de meu pai,

À minha mãe,

À Elisabeth, Letícia, Patrícia e Sérgio.

AGRADECIMENTOS

- ao Prof. Dr. Luiz Manoel Aleixo, pela orientação deste trabalho;
- à Universidade Federal do Espírito Santo - UFES, pelo apoio concedido para a realização deste trabalho;
- à Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP e especialmente à Diretoria do Instituto de Química, pelas facilidades concedidas para a realização deste trabalho;
- ao Centro de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - CAPES, pela bolsa concedida através do Programa PICD/UFES;
- ao Programa das Nações Unidas Para o Desenvolvimento - PNUD, pelo apoio financeiro;
- ao Prof. Dr. Ari Ivaska pelas discussões durante o desenvolvimento deste trabalho;
- ao colega José Roberto Locatelli, pela gentileza da cessão de reagentes;
- aos amigos e companheiros de laboratório pelo estímulo e apoio: Nadja, Conceição, Gilberto, Roldão, Célio, Afonso, William, Torres, Nilson, Macedo, Locatelli, Jefferson e Jarbas;
- à Eliane Aparecida de Araujo, pelos desenhos;
- a Nilson José Ramos, pelo trabalho datilográfico.

ÍNDICE

	página
RESUMO	v
SUMMARY	vi
CAPÍTULO I	
I. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	1
I.1. HISTÓRICO E MÉTODOS DE OBTENÇÃO DO ETANOL	1
I.2. UTILIZAÇÃO E APLICAÇÕES DO ETANOL	3
I.3. OBJETIVOS DO TRABALHO	4
I.4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
CAPÍTULO II	
II. CONSIDERAÇÕES GERAIS	15
II.1. OS FUNDAMENTOS DA POLAROGRAFIA CLÁSSICA	15
II.2. POTENCIOSTATO DE TRÊS ELETRODOS	20
II.3. TÉCNICAS POLAROGRÁFICAS MODERNAS	22
II.3.1. Polarografia tast	23
II.3.2. Polarografia de Corrente Alternada	24
II.3.3. Polarografia de Onda Quadrada	27
II.3.4. Polarografia de Pulso Normal	28
II.3.5. Polarografia de Pulso Diferencial	30
II.4. POTENCIOMETRIA DIRETA COM ELETRODO ÍON-SELETIVO PARA SULFETO	32
CAPÍTULO III	
III. PARTE EXPERIMENTAL	37
III.1. APARELHAGEM	37
III.2. REAGENTES	38

III.3. SOLUÇÕES	39
III.3.1. Preparação das soluções padrões de sulfeto ...	39
III.3.2. Conservação das soluções padrões de sulfeto .	39
III.3.3. Padronização da solução estoque de sulfeto ..	41
III.3.4. Solução de eletrólito de suporte	41
III.3.5. Solução de recolhimento de H_2S	41
III.3.6. Soluções de sulfeto e enxofre elementar em etanol	42
III.4. PROCEDIMENTO	42
III.4.1. Ativação da liga de Raney	42
III.4.2. Redução dos compostos de enxofre e recolhimen- to de H_2S	42
III.4.3. Curva de calibração de sulfeto por polarogra - fia de pulso diferencial	44
III.4.4. Determinação polarográfica do sulfeto	44
III.4.5. Curva de calibração de sulfeto, por potencilo - metria direta	45
III.4.6. Determinação do sulfeto, por potenciometria direta	45
III.4.7. Estudo do comportamento polarográfico do íon sulfeto e do enxofre elementar em etanol	46
III.4.8. Remoção do oxigênio dissolvido em água e etanol	46
CAPÍTULO IV	
IV. RESULTADOS E DISCUSSÃO	48
IV.1. DETERMINAÇÃO DE ENXOFRE TOTAL EM ETANOL	48
IV.1.1. Estudos Exploratórios	48
IV.1.2. Características da corrente polarográfica do íon sulfeto em etanol	51
IV.1.3. Característica da corrente polarográfica do en- xofre elementar em etanol	54
IV.1.4. Estudo da estabilidade das soluções de íon sul- feto	55

IV.1.4.1. Estabilidade das soluções de íon sulfeto em etanol: variação da altura e do número de picos em função do tempo	55
IV.1.4.2. Estabilidade das soluções aquosas de íon sulfeto	64
IV.1.5. Estudo do comportamento polarográfico de amostras de etanol comercial	64
IV.1.6. Redução dos compostos de enxofre em etanol com a liga de Raney e a determinação polarográfica	70
IV.1.6.1. Tempo de recolhimento do H_2S	70
IV.1.6.2. Curva de calibração de sulfeto por polarografia	72
IV.1.6.3. Verificação da exatidão do método por polarografia	75
IV.1.7. Redução dos compostos de enxofre em etanol e a determinação potenciométrica direta com eletrodo íon-seletivo para sulfeto	78
IV.1.7.1. Curva de calibração de sulfeto por potenciometria direta com eletrodo íon-seletivo .	78
IV.1.7.2. Verificação da exatidão do método por potenciometria direta	80

CAPÍTULO V

V. APLICAÇÃO DOS MÉTODOS POLAROGRÁFICO E POTENCIOMÉTRICO NA DETERMINAÇÃO DE ENXOFRE TOTAL EM AMOSTRAS DE ETANOL	83
V.1. ESTUDO DA INTERFERÊNCIA DO ÍON Cu^{+2} NAS DETERMINAÇÕES DE ENXOFRE TOTAL EM ETANOL	85
V.2. CONCLUSÕES	87

CAPÍTULO VI

VI. ESTUDO DO COMPORTAMENTO POLAROGRÁFICO DO ÍON SULFETO E DO ENXOFRE ELEMENTAR EM ETANOL	89
VI.1. EFEITOS DE ADSORÇÃO NO ELETRODO DE MERCÚRIO GOTEJANTE	89

VI.2.	ESTUDO DO COMPORTAMENTO POLAROGRAFICO DO ÍON SULFETO EM ETANOL	90
VI.3.	ESTUDO DO COMPORTAMENTO POLAROGRAFICO DO ENXOFRE ELEMENTAR EM ETANOL	108
VI.4.	OBSERVAÇÕES SOBRE O PICO SITUADO NA REGIÃO DE -0,2 V EM SOLUÇÕES DE ETANOL	124
VI.5.	CONCLUSÕES	127
CAPÍTULO VII		
VII.	CONCLUSÕES GERAIS	129
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	130

RESUMO

Foi desenvolvido um método para a determinação de enxofre total em etanol usando-se a polarografia de pulso diferencial e a potenciometria direta com eletrodo íon-seletivo para sulfeto. Os compostos de enxofre são reduzidos com a liga de Raney e após a adição de ácido o H_2S liberado é recolhido em solução de NaOH 0,2 M e EDTA 0,02%. As determinações são realizadas diretamente na solução de recolhimento, por polarografia e potenciometria. As medições das correntes polarográficas utilizam o potencial de pico registrado em torno de -0,7V. Em amostras com concentração de enxofre superior a 1,8 ppm ($\mu g/g$) o desvio padrão relativo é de $\pm 4\%$. O método foi aplicado à determinação de enxofre total em concentrações superiores a 0,2 ppm em amostras de etanol. Foi realizado também o estudo do comportamento polarográfico do íon sulfeto e do enxofre elementar em etanol usando-se NaOH e LiCl como eletrólitos de suporte, respectivamente. Os resultados obtidos com a aplicação de várias técnicas polarográficas indicam o aparecimento de várias ondas e picos com o aumento da concentração das substâncias eletroativas, sugerindo a formação de filmes de produtos da reação na superfície do eletrodo de mercúrio gotejante.

S U M M A R Y

A method for determination of total sulphur in ethanol samples is described. It is based upon measurements of sulphide ion concentration by differential pulse polarography and direct potentiometry with a sulphide-selective electrode. The sulphur compounds are reduced by Raney-nickel alloy and the H_2S evolved after acid addition is absorbed in 0.2 M NaOH and 0.02% EDTA solution. The determinations of sulphide ion are performed directly in the solution of H_2S absorption. The measurements of the polarographic currents are based on peak potential registered about $-0,7V$. For samples with concentration of total sulphur higher than 1.8 ppm ($\mu g/g$) the relative standard deviation is $\pm 4\%$. The method has been applied for determination of total sulphur in ethanol samples with concentrations above 0.2 ppm. The study of polarographic behaviour of sulphide ion and elemental sulphur in ethanol has also been performed using NaOH and LiCl as support electrolyte, respectively. The results obtained by application of several polarographic techniques show many waves and peaks with increasing concentration of the electroactives species. It is probably due to film deposition of reaction products on the electrode surface.

CAPÍTULO I

I. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

I.1. HISTÓRICO E MÉTODOS DE OBTENÇÃO DO ETANOL

O etanol é não somente um dos mais antigos produtos de reações orgânicas utilizado pelo homem, como também um dos mais importantes ⁽¹⁾. Ele pode ser obtido por destilação de líquidos alcoólicos, por síntese e por fermentação, com posterior destilação ⁽²⁾.

A obtenção do etanol por síntese é conhecida há muito tempo. Em 1825 Hennel observou que tratando o gás de iluminação com ácido sulfúrico obtinha-se sulfato de etila que, por hidrólise, regenerava o ácido e produzia etanol. Esse processo apresentava um grande inconveniente, uma vez que para se obter 100 litros de etanol eram necessários 500 kg de ácido, com todos os problemas de trabalho envolvendo grandes quantidades de ácido. Entretanto, as técnicas modernas resolveram essas dificuldades e atualmente é considerável a concorrência que o etanol obtido por métodos sintéticos faz ao proveniente dos procedimentos de fermentação ⁽²⁾.

Como ponto de partida para a síntese de etanol podem ser citadas as seguintes matérias-primas, entre as principais: acetileno, etileno, gases de petróleo e sub-produtos na síntese de Fisher-Tropsch a partir da hulha ⁽²⁾.

Nos casos em que se dispõe de energia barata, o carbureto de cálcio pode se constituir numa fonte de produção de etanol. Nesse processo obtém-se acetileno tratando o carbureto de cálcio com água. Devido aos componentes ordinários da cal, o carbureto fica misturado com enxofre e fósforo, que ao reagirem com a água fornecem hidretos de enxofre e fósforo, motivo pelo qual é preciso purificar o acetileno obtido ⁽²⁾. O acetileno pode ser transformado cataliticamente em etileno, donde obtém-se o etanol pelo mesmo procedimento utilizado quando se parte dos gases procedentes do craqueamento do petróleo ⁽²⁾.

Uma vez obtido, o acetileno reage com a água, em solução ácida, na presença de compostos de mercúrio (sulfato), produzindo aldeído acético. Finalmente, reduzindo-se o aldeído acético mediante uma corrente de hidrogênio a 160-170°C e empregando o níquel como catalisador, obtêm-se o etanol.

O etanol também pode ser obtido indiretamente tratando-se o etileno com ácido sulfúrico, formando primeiramente o sulfato de etila e a seguir o sulfato neutro. Estes sulfatos, mediante tratamento com água se hidrolisam, fornecendo etanol e regenerando o ácido sulfúrico. Esse processo apresenta certa limitação, uma vez que o equilíbrio pode alterar-se por diluição da solução de ácido concentrada, numa das etapas do processo. Portanto, esse procedimento tem a desvantagem de que é necessário reconcentrar o ácido sulfúrico em concentrações bastante elevadas (2).

Um outro método é a hidratação direta do etileno. A reação de hidratação que se desenvolve, por ser exotérmica, é favorecida trabalhando-se em temperaturas baixas. Esse processo representa sobre o de absorção com ácido sulfúrico, a vantagem de que a instalação é mais simples e, principalmente, dispensar o uso de material especial resistente ao ataque do ácido. Por outro lado, a conversão por etapa é muito baixa nesse processo; mas, apesar disto, o custo do álcool é da mesma ordem que no procedimento de absorção por ácido concentrado.

Por fim, outro método de síntese é partindo-se do anidrido carbônico. O anidrido carbônico, que existe em grande quantidade disponível, pode ser reduzido a monóxido de carbono facilmente, ao passá-lo através de carvão incandescente. E na síntese de Fisher se processa a reação catalítica do monóxido de carbono com o hidrogênio, produzindo o etanol. Esse procedimento de síntese é muito utilizado nos Estados Unidos, onde se dispõe dos gases de partida a preços baixos. Dos métodos de síntese o mais utilizado é o da absorção, por ácido sulfúrico concentrado, do etileno procedente em geral da indústria de petróleo (2).

O método para obtenção de etanol mais difundido e utilizado com mais generalidade é o da fermentação. Qualquer pro-

duto que contenha açúcares ou hidratos de carbono facilmente transformáveis em açúcar fermentável, por exemplo celulose e amido, podem servir de material de partida, do ponto de vista estritamente teórico. Para utilização na prática é imprescindível considerar seu rendimento em etanol e o custo (3).

A transformação do amido em etanol é um processo muito mais complexo do que parece à primeira vista, sendo que a obtenção do etanol a partir de cana é bastante conhecida pelos técnicos nacionais. A sacarose, componente principal da cana-de-açúcar, pode ser transformada em etanol com o auxílio de processos tecnológicos convencionais (3).

O etanol utilizado em suas várias aplicações, em geral é preparado por hidratação do etileno ou por fermentação do açúcar de melaços e por vezes do amido, sendo que, as fontes últimas do etanol são o petróleo, a cana-de-açúcar e vários cereais (1).

I.2. UTILIZAÇÃO E APLICAÇÕES DO ETANOL

Emprega-se amplamente o etanol na indústria como solvente na preparação de tintas, vernizes, perfumes e essências, sendo também utilizado como meio onde se produzem as reações químicas e em recristalizações (1). Além disso é muito empregado como matéria-prima para a síntese catalítica de outros compostos, tais como o acetaldeído e butadieno (1,4).

O etanol pode ser utilizado como combustível para veículos automotores, puro ou em mistura com gasolina. No Brasil a tendência atual é de se utilizar os combustíveis recentes, de fácil reprodução e de curtos ciclos produtivos, modernamente denominados energias renováveis, dos quais alguns são de fácil obtenção e elevada produtividade agrícola, destacando-se os carboidratos nas suas formas de celulose, sacarose e amido (3). Desta forma foi empreendido nos últimos anos um grande programa de produção de etanol visando a sua utilização como combustível para veículos, o que aumentou a sua produção e reativou o interesse no conhecimento de certos aspectos desse

composto.

I.3. OBJETIVOS DO TRABALHO

A presença de compostos de enxofre no etanol adquire características indesejáveis, uma vez que se constitui num inibidor de catalisadores, podendo afetar os processos químicos em que o etanol seja utilizado (⁵).

A utilização do etanol como combustível para veículos evidencia a ocorrência de processos corrosivos. Este fenômeno é atribuído, em parte, à presença de compostos de enxofre no etanol, tais como H_2S , SO_2 , mercaptanas e tio-éteres (⁶). Portanto, é de interesse prático a determinação do enxofre total em etanol, considerando-se a sua utilização na indústria e laboratórios químicos e também como combustível para veículos. Entretanto, muitas vezes é necessário um método sensível para a determinação de traços de enxofre, especialmente nos casos onde ocorre envenenamento do catalisador no processo químico. Ao lado de outros métodos, os eletroanalíticos também têm sido utilizados para a determinação de traços de compostos de enxofre (^{7,8,9,10,11}).

Desta maneira julgou-se interessante o desenvolvimento de métodos eletroanalíticos para a determinação de enxofre total no etanol. Assim, um dos objetivos deste trabalho é o desenvolvimento de métodos para a determinação de enxofre total no etanol, baseados na polarografia e potenciometria direta com eletrodo íon-seletivo para sulfeto. Após considerar a natureza do sistema a ser estudado, optou-se pela redução dos compostos de enxofre com a liga de Raney e a sua determinação como íon sulfeto, em solução aquosa.

O estudo do comportamento polarográfico do íon sulfeto em soluções aquosas demonstra a ocorrência de formação de filmes de produtos da reação na superfície do eletrodo (^{12,13}). Esses filmes provocam o aparecimento de várias ondas polarográficas, conforme a concentração do íon sulfeto e produzem efeitos nas correntes polarográficas obtidas.

Em vista disso e ao ensejo do estudo do sistema de compostos de enxofre em etanol, um outro objetivo deste trabalho é o estudo do comportamento polarográfico do íon sulfeto e enxofre elementar em etanol, através de diversas técnicas polarográficas, com vistas a obtenção de dados de interesse analítico. Este estudo dará ênfase ao aspecto do número de ondas e picos que surgem em função da concentração utilizada, com as diversas técnicas polarográficas.

I.4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Os métodos eletroquímicos são bastante utilizados na determinação de compostos de enxofre através da determinação dos compostos diretamente, dos produtos de pirólise reductiva e oxidativa, de redução catalítica e de outros tipos de processamentos.

Em 1934, Revenda observou que aparecia uma onda anódica na presença do íon sulfeto, correspondendo à oxidação do mercúrio e à formação de HgS (¹⁴).

Kolthoff e Miller, em 1941, observaram que os íons sulfeto produzem uma onda anódica quantitativa bem definida numa solução de NaOH 0,1 M como eletrólito de suporte (¹⁵). Os íons sulfeto despolarizam o eletrodo de mercúrio, com a formação de sulfeto mercúrico. Eles registraram que o íon sulfeto apresenta potencial de meia-onda em torno de -0,7 V versus o eletrodo de calomelano saturado, usando uma solução de 1×10^{-3} M de íon sulfeto (¹⁵). Para explicar a forma da onda do íon sulfeto, esses pesquisadores sugeriram que o HgS permanecia em solução como um íon complexo HgS_2^{-2} no começo da onda, mas em correntes maiores se depositava na superfície do eletrodo provocando o desvio da onda de sua inclinação teórica (¹⁵).

O enxofre elementar foi determinado em frações de petróleo utilizando-se uma mistura de metanol, piridina e ácido clorídrico para extração e a seguir aplicação da polarografia de corrente contínua convencional (¹⁶). O método apresentou uma exatidão de $\pm 2\%$ de enxofre elementar contido numa faixa de

1 a 100 ppm. O método é rápido, pois consome 20 minutos por amostra, é sensível e livre de interferentes orgânicos, tais como sulfeto orgânico, dissulfeto e tiofeno (¹⁶).

Proske foi o primeiro a publicar um procedimento polarográfico para a determinação de enxofre da borracha após extração com piridina (¹⁷). O procedimento consiste em extrair o enxofre da borracha por refluxo com piridina e registro do polarograma após adição de um eletrólito constituído de ácido acético, acetato de sódio e tilose. Registrou-se uma onda em torno de $-0,6$ V versus o eletrodo de calomelano saturado.

Harrison e colaboradores procederam a determinação de enxofre elementar em frações de petróleo por polarografia de corrente contínua utilizando como solvente e eletrólito uma solução de acetato de amônio $0,2$ M em ácido acético glacial (¹⁸). O método apresentou bons resultados na determinação de enxofre livre, na faixa de $0,5$ a 10 ppm.

Shusharina e Gerber determinaram enxofre elementar em etanol 90% , por polarografia, na presença de ácido sulfúrico $0,05$ N, em etanol 85% na presença de iodeto de tetralquilamônio $0,02$ N e em uma mistura de benzeno em etanol (¹⁹). Em meio ácido sulfúrico o potencial de redução do enxofre localizou-se em $-0,2$ V.

Além da onda registrada anteriormente para o íon sulfeto (^{14,15}), a presença de uma segunda onda foi mostrada por Trifonov (²⁰), postulando que a primeira onda era uma pré-onda de adsorção, cuja corrente limite era atingida quando o eletrodo ficava recoberto por uma camada monomolecular de HgS. Ele sugeriu que a segunda onda, que era limitada pela difusão do íon sulfeto, correspondia à formação de HgS não adsorvido.

A determinação de enxofre elementar em gases liquefeitos de petróleo foi efetuada por polarografia de corrente contínua convencional (²¹). A amostra é coletada em bombas de aço inoxidável e após a volatilização da amostra o enxofre elementar residual é dissolvido numa mistura de piridina, metanol e ácido clorídrico. Esta solução é submetida ao processo polarográfico e foi conseguida a determinação de enxofre em níveis de concentração da ordem de $0,01$ ppm.

Granatelli (²²) desenvolveu um método para a determinação de compostos de enxofre baseado na redução catalítica dos compostos, seguida da adição de ácido e recolhimento de H_2S em solução de acetona e $NaOH$. O íon sulfeto é determinado por titulação com acetato de mercúrio, usando-se ditizona como indicador. O método foi testado em várias soluções padrões de compostos de enxofre e para uma amostra com o máximo recomendado de 50g, o método é aplicável a quantidades de enxofre da ordem de 0,1 ppm.

Foram realizadas determinações de íon sulfeto, polisulfetos e tiosulfato de amônio em mistura, pela titulação do íon sulfeto com $AgNO_3$ amoniacal e o tiosulfato com $HgCl_2$ (após a remoção do íon sulfeto por fervura com H_3BO_3 aquoso) (²³). Os polissulfetos são convertidos a tiosulfato pela ação do sulfeto e titulado como tal (²³). O ponto final das titulações potenciométricas é indicado pela técnica do ponto-morto (dead-stop) utilizando-se eletrodos de platina. Os resultados quando considerados em conjunto, apresentam boa concordância com aqueles das determinações de enxofre total, como sulfato, após oxidação com peróxido (²³).

Cadersky efetuou a determinação de microquantidades de íon sulfeto utilizando a coulometria argentométrica (^{24, 25, 26, 27}). Usando-se dois eletrodos indicadores polarizados de prata-sulfeto de prata, podem ser determinados de 3 até 100 μg de íon sulfeto em 10 ml de $NaOH$ 0,1 M e NH_3 aquoso em concentrações menores que 0,1 M por coulometria de corrente constante, com um ânodo de prata e um cátodo de platina. O erro relativo encontrado foi em torno de $\pm 1\%$ (²⁵). Foram estabelecidos também as condições ótimas para a determinação de traços de íon sulfeto com coulometria argentométrica com voltagem constante (²⁶). A solução teste (0,01 a 20 μg de íon sulfeto) é diluída até 40 ml com $NaOH$ 0,1 M e a eletrólise é processada em uma pequena célula contendo um eletrodo de prata e um eletrodo de calomelano saturado, de área grande. O coeficiente de variação nas determinações diminui de 2,58% para 0,01 μg até 0,42% para 20,4 μg de íon sulfeto (²⁶). O mesmo autor efetuou a determinação de íon sulfeto com coulometria argentométrica com cor-

rente constante usando mistura de NaCN e NaOH como eletrólito. O método permite a determinação de 4 a 85 µg de íon sulfeto, em um volume de amostra de 5 ml, com um erro médio de ± 1%, na presença de um excesso de cem vezes de cloreto, brometo, iodeto, tiocianato e tiosulfato (²⁷).

Zhdanov e Kiselev (²⁸) registraram a formação de 3 ondas anódicas para o íon sulfeto em KCl 0,1 M. Segundo esses autores a primeira onda se tratava de uma pré-onda de adsorção (como proposto por Trifonov) e as outras duas ondas eram controladas pela difusão. Observando o efeito da alteração do pH do eletrólito de suporte concluíram que HS⁻ e S⁻² participavam na formação das ondas de difusão.

Julien e Bernard (¹²) também registraram a presença de três ondas, usando a polarografia de corrente contínua convencional, para S⁻² em NaOH 0,1 M. Entretanto, seus resultados diferiram significativamente daqueles de Zhdanov e Kiselev (²⁸). Baseados na teoria da auto-inibição, Julien e Bernard (¹²) explicaram suas observações em termos da deposição de sucessivas camadas de HgS na superfície do eletrodo.

Um outro método polarográfico utilizado para a determinação de íon sulfeto baseia-se na reação quantitativa entre o sulfeto e dimetil-p-fenilenodiamina, em presença de íons Fe⁺³, produzindo o azul de metileno (²⁹). Este produto formado apresenta um pico bem definido e se presta para a determinação indireta de microquantidades de íon sulfeto, por polarografia de corrente alternada. O cloreto interfere, uma vez que sua onda recobre a do azul de metileno.

A reação estequiométrica entre o iodeto de metil-mercúrio (II) e o sulfeto solúvel constitui o fundamento de um método indireto para a determinação de íon sulfeto (³⁰). O método consta da determinação polarográfica do excesso de iodeto de metil-mercúrio (II) após a reação com íon sulfeto, baseando-se na onda polarográfica deste composto, com potencial de meia-onda em -0,45V. O método pode ser aplicado na determinação de íon sulfeto em níveis de concentração abaixo de 1 ppm, com precisão de ± 5%.

Entre os métodos eletroanalíticos deve ser considerado

o do eletrodo íon-seletivo para sulfeto, de membrana de Ag_2S , que apresenta elevada sensibilidade diante de muitos ânions, sendo um dos eletrodos mais sensíveis. Desta forma ele é bastante utilizado para determinar íon sulfeto em vários meios (^{31,32}), seja diretamente ou em titulações potenciométricas, como indicador do ponto final (^{33,9}).

Em determinações de íon sulfeto em solo e minerais o eletrodo íon-seletivo foi usado como indicador do ponto final das titulações com cádmio (³²). As amostras são submetidas a tratamento com HI e mercúrio como catalisador, sendo o H_2S liberado recolhido em solução de tampão anti-oxidante para sulfeto (SAOB) 50% e titulado com cádmio.

Florence e colaborador (³³) desenvolveram um método baseado em titulações de sulfeto com AgNO_3 usando o eletrodo íon-seletivo para sulfeto como indicador do ponto final. O método se aplica a quantidades tão pequenas quanto 2 μg de íon sulfeto e na faixa de 20 a 150 μg de íon sulfeto o desvio padrão relativo é de $\pm 2\%$. A titulação é não estequiométrica e alguns íons sulfeto aparentemente são adsorvidos no precipitado de sulfeto de chumbo. O desvio da estequiometria depende do meio da titulação. Usando-se um meio constituído de NaOH 1 M e hidrazina 1,5 M ou então NaOH , salicilato e ascorbato os resultados são mais exatos.

Clysters e Adams (⁹) utilizaram o eletrodo íon-seletivo para indicação do ponto final nas titulações de íon sulfeto com nitrato de chumbo. O método desenvolvido permite a determinação de sulfato, após redução com HI, Na_3PO_2 e ácido acético. Os sulfetos de metais, pouco solúveis, são determinados após tratamento com ácido. O enxofre elementar e os compostos orgânicos de enxofre são determinados após redução com a liga de Raney. Os métodos descritos foram aplicados na determinação de enxofre em aço, alguns produtos de petróleo e aerossóis.

Um método potenciométrico argentométrico foi usado na titulação sucessiva de íon sulfeto e enxofre dissolvidos em soluções de polissulfeto (³⁴). Antes da titulação os íons polissulfetos necessitam ser convertidos em íons tiocianato e sulfeto, por um excesso de cianeto de potássio. O excesso de íons cianeto é mas-

carado com formaldeído e ácido sulfúrico e a solução é alcalinizada com amônia. Efetua-se a titulação com AgNO_3 e quando o primeiro ponto de equivalência é alcançado, corresponde ao íon sulfeto. Acidula-se a solução com ácido sulfúrico e a titulação prossegue até o segundo ponto de equivalência ser atingido, correspondente ao enxofre. Este método é comparado com um método iodométrico e o método amperométrico, apresentando boa concordância (³⁴).

Aplicando-se a voltametria stripping catódica de pulso diferencial determinou-se a concentração de enxofre em esponja de titânio, nível de ppm, após tratamento com ácido e recolhimento do H_2S em uma solução de NaOH 0,1 M e NaCl 0,1 M (³⁵).

Zhdanov e Kiselev estudaram a redução do enxofre elementar em etanol com a polarografia convencional e métodos de impedância, utilizando como eletrólitos de suporte HClO_4 e LiClO_4 (³⁶). Eles concluíram que em potenciais maiores que -0,85 V (VS E.C.S.) a superfície do eletrodo fica recoberta, devido à reação química, com o filme de HgS adsorvido.

Devido aos resultados e interpretações conflitantes, Canterford e Buchanan, em 1973, empreenderam uma reinvestigação do comportamento polarográfico do íon sulfeto, usando polarografia de corrente alternada, além da polarografia de corrente contínua convencional (¹³). Os autores (¹³) utilizaram como eletrólitos de suporte NaClO_4 e NaOH 1 M com ambas as técnicas. Eles registraram o aparecimento de quatro ondas distintas com a polarografia de corrente contínua convencional, em altas concentrações de íon sulfeto, embora somente três ondas tenham sido registradas previamente. O aparecimento de quatro ondas, segundo os autores, podem ser explicadas pela deposição de três camadas sucessivas de HgS na superfície do eletrodo, as quais inibem a dissolução do mercúrio como HgS_2^{-2} . Com a polarografia de corrente alternada observaram três ondas, sendo que uma onda muito estreita verificada em todas as concentrações de íon sulfeto estudadas foi atribuída, provavelmente, à desorção do HgS da superfície do eletrodo.

Canterford (³⁷) num outro trabalho estudou o efeito da formação de filmes no comportamento do íon sulfeto, com pola -

rografia de pulso normal. Em concentrações de íon sulfeto abaixo de 2×10^{-4} M é registrada apenas uma simples onda polarográfica com a polarografia de corrente contínua e com a de corrente alternada. Entretanto, para a técnica de corrente contínua o número de ondas aumenta com o aumento da concentração de íon sulfeto, sendo observadas quatro ondas acima de $1,1 \times 10^{-3}$ M. Mas com a técnica de pulso normal somente uma onda foi observada até a concentração de íon sulfeto de $1,3 \times 10^{-3}$ M, acima da qual surge uma "depressão" no traçado da curva. O autor (³⁷) atribui o aparecimento de somente uma onda com a polarografia de pulso normal ao fato de que durante muito tempo da vida de cada gota o potencial é mantido a $-0,8$ V (versus o eletrodo de Ag/AgCl), ou seja, catódico ao potencial em que ocorre a formação de HgS e conseqüente deposição na superfície do eletrodo. Portanto, usando a polarografia de pulso normal é necessária uma concentração de íon sulfeto mais elevada para ser observado o efeito causado pela formação de filmes, ou seja, $1,3 \times 10^{-3}$ M comparado com 2×10^{-4} M para a polarografia de corrente contínua.

Foi desenvolvido um método para a determinação de íon sulfeto em água com o eletrodo íon-seletivo removendo-se os metais pesados por extração com ditizona (³⁸). Este procedimento ampliou a faixa de determinação até 30 ppb. Para determinações abaixo de 30 ppb, na faixa das águas naturais, efetuou-se uma pré-concentração, separando-se o sulfeto como sulfeto de zinco que coprecipita com hidróxido de zinco e sua posterior redissolução em uma solução alcalina de ácido ascórbico e EDTA.

O cianeto interfere na determinação do íon sulfeto em diversas técnicas utilizadas; entretanto, devido a elevada toxicidade de ambos, é importante o controle dos níveis destas espécies para a qualidade da água. Usando-se a polarografia de corrente contínua com tempo de gota controlado (rápido) foi desenvolvido um método simples para a determinação simultânea de íon sulfeto e cianeto (³⁹). O método é superior ao de corrente contínua convencional porque estende a faixa de concentração de íon sulfeto na qual os dois íons podem ser determinados (³⁹).

Renard e colaboradores (⁴⁰) desenvolveram um método polarográfico para a determinação sucessiva de íon sulfeto, polissulfeto, mercaptanas, tiosulfato e sulfito em líquidos de polpa de papel. Os autores (⁴⁰) aplicaram o método aos líquidos negro e branco e a concentração de sulfeto de sódio encontrada apresentou concordância com aquela encontrada pela titulação potenciométrica de sais de mercúrio (II). A reprodutibilidade de ambos os métodos são comparáveis. Eles utilizaram a polarografia de corrente alternada, com amplitude de 50 mV e a frequência de 50 Hz (⁴⁰).

A determinação de íon sulfeto e tiol na presença de vitamina B₁₂ em pH fisiológico foi realizada usando-se a polarografia de pulso diferencial (⁴¹).

O íon sulfeto foi determinado em águas anóxicas hipolimnéticas por polarografia de pulso diferencial e polarografia tast (⁴²). Numa única varredura foram determinados íon sulfeto, oxigênio dissolvido, Fe⁺³ e Mn⁺² em menos de três minutos (⁴²). Em outro trabalho (⁴³) tanto a polarografia de pulso diferencial quanto a polarografia tast foram utilizadas num estudo das interações entre o íon sulfeto e o íon Fe⁺² em águas anóxicas hipolimnéticas. As determinações polarográficas sazonais desses íons mostraram que a química inorgânica nas águas mais próximas do sedimento é dominada pela precipitação do sulfeto ferroso (⁴³). As polarografias de pulso normal e diferencial foram usadas para a determinação de íon sulfeto em águas naturais diretamente, indicando que os resultados obtidos com a polarografia de pulso normal apresentam uma boa concordância com aqueles da colorimetria direta (⁴⁴).

Noel (⁴⁵) também determinou íon sulfeto, tiosulfeto e sulfito nos líquidos negro e branco de polpa de papel, com a aplicação de polarografia de pulso diferencial e normal. O íon sulfeto foi determinado em NaOH 0,025 M e após adição de ácido para remover o H₂S, procedeu-se a análise do sulfito e tiosulfato. O potencial de pico do íon sulfeto ocorre em -0,78 V, com a técnica de pulso diferencial em NaOH 0,025 M. Os resultados obtidos são comparáveis àqueles da titulação potenciomé-

trica com perclorato de chumbo. O autor (⁴⁵) constatou que a polarografia de pulso é especialmente adequada para a análise de líquido negro oxidado, que normalmente contém baixa concentração de íon sulfeto e concentração relativamente elevada de tiosulfato.

Outros pesquisadores (⁴⁶) usando a polarografia de onda quadrada realizaram a determinação de íon sulfeto, sulfato e tiosulfato no líquido resultante do processo de remoção da lignina. Eles concluíram que a polarografia de onda quadrada é mais sensível que os métodos analíticos clássicos e a determinação potenciométrica com eletrodo íon-seletivo.

O eletrodo íon-seletivo foi usado na monitoração contínua dos níveis de íon sulfeto dos efluentes de água pesada numa central nuclear (⁴⁷). O monitor baseado no eletrodo íon-seletivo foi desenvolvido e aplicado na medição da concentração total de íon sulfeto dissolvido entre 0,01 a 100 mg.kg⁻¹.

Um método indireto para a determinação de enxofre em compostos orgânicos baseia-se na combustão dos compostos, produzindo sulfato (⁴⁸). O sulfato formado reage com excesso de dicromato de bário em solução de HCl. Após o ajuste do pH em torno de 12 separa-se o cromato de bário e o sulfato precipitado e procede-se a determinação do cromato livre por polarografia de corrente contínua. A análise de uma variedade de compostos forneceu resultados satisfatórios, com um erro médio absoluto para todos os resultados de $\pm 0,14\%$ e o erro máximo não superior a $\pm 0,4\%$.

A determinação de compostos de enxofre em etanol obtido de biomassa, foi realizada pelo método turbidimétrico (¹⁰). O fundamento do método é a determinação turbidimétrica do sulfato após o tratamento da amostra com solução diluída de peróxido de hidrogênio. Os autores relacionaram o teor de enxofre à acidez do etanol (¹⁰).

Recentemente (1981) foi desenvolvido um método para a determinação de enxofre total em hidrocarbonetos baseado na pirólise redutiva catalítica do enxofre e na detecção do H₂S por polarografia de pulso diferencial e voltametria stripping catódica de pulso diferencial (⁸). Este método mostrou-se ade-

quando para a determinação de traços de enxofre em matrizes contendo altas concentrações de cloreto, brometo ou nitrogênio, apresentando limite de detecção de 30 ppb de enxofre (⁸).

O controle do nível de enxofre na dopagem de índio e hipofosfeto de índio utilizados na fabricação de semicondutores, na faixa de 1 ppb a 100 ppm, é de grande interesse nesse tipo de indústria. Com a aplicação da voltametria stripping catódica de pulso diferencial, estabeleceu-se um método para a determinação de sulfeto, na faixa de 0,01 a 100 ppm, após recolhimento de H_2S (⁴⁹).

Para as determinações de sulfeto no campo o procedimento de padronização é realizado no laboratório e os padrões transportados até o campo e a calibração efetuada no local. Entretanto, o intervalo de tempo é, em geral, considerável, levando mesmo horas desde a padronização no laboratório até a calibração no campo e as medições nas amostras. Assim, sempre ocorre uma diminuição nas concentrações dos padrões mesmo utilizando-se o tampão anti-oxidante SAOB. Desenvolveu-se um método para determinação de íon sulfeto no campo, onde os cristais de Na_2S são pré-pesados no laboratório, colocados em frascos volumétricos e lacrados (⁵⁰). Os padrões são preparados no campo, adicionando-se tampão anti-oxidante aos frascos e completando-se o volume com água deionizada desaerada. Os resultados mostram que as concentrações da ordem de 6 ppb podem ser medidas com uma reprodutibilidade melhor que 10% (⁵⁰).

Bebshko e Oleshko efetuaram a determinação de enxofre em minerais submetendo a amostra à redução adequada num vaso de reação com temperatura entre 200 a 260°C (⁵¹). O H_2S formado é recolhido em 25 ml de tampão anti-oxidante SAOB e a determinação é feita diretamente com o eletrodo íon-seletivo para sulfeto. Estudaram o efeito de interferentes e concluíram que a interferência de Ag^{+1} e Hg^{+2} na função do eletrodo íon-seletivo pode ser eliminada com o uso de uma solução tampão com ácido ascórbico. Das misturas redutoras testadas a mais eficiente foi $Ti^{+3} + H_3PO_4 + SnCl_2$. O método é aplicável na faixa de 0,002 a 10% em diversos tipos de materiais brutos (⁵¹).

CAPÍTULO II

II. CONSIDERAÇÕES GERAIS

II.1. OS FUNDAMENTOS DA POLAROGRAFIA CLÁSSICA

Nos métodos voltamétricos são empregados microeletrodos polarizáveis aos quais se aplicam voltagens crescentes e mede-se a corrente que flui através da célula eletrolítica, em função da voltagem aplicada. Os eletrodos indicadores usados na Voltametria podem ser constituídos de diversos tipos de materiais, incluindo o mercúrio, platina, ouro e grafite.

A polarografia é um caso particular de voltametria onde o eletrodo de mercúrio gotejante é usado como eletrodo indicador, ou seja, é o microeletrodo polarizável. Portanto, a polarografia compreende a eletrólise de espécies eletro-redutíveis ou eletro-oxidáveis no eletrodo de mercúrio gotejante. Entre o eletrodo de mercúrio gotejante e um outro eletrodo tomado como referência se aplica uma variação crescente de potencial e medem-se as conseqüentes variações no fluxo da corrente, em função da voltagem aplicada.

O método polarográfico foi introduzido por Jaroslav Heyrovsky (⁵²) a partir de seus estudos sobre as anomalias apresentadas pela curva eletrocapilar do mercúrio quando as soluções continham substâncias redutíveis. A polarografia foi o primeiro método voltamétrico a ganhar notoriedade, sendo até hoje amplamente utilizada devido a muitas vantagens peculiares ao eletrodo de mercúrio gotejante. Este eletrodo consiste de um tubo capilar de vidro de pequeno diâmetro interno, do qual uma ponta é ligada a um reservatório de mercúrio e a outra é imersa na solução em estudo. Devido a pressão hidrostática do mercúrio, na ponta do eletrodo se formam gotas de mercúrio que crescem, atingem um certo tamanho e se destacam para o interior da solução, sucessivamente.

Uma das mais importantes vantagens do eletrodo de mercúrio gotejante é, provavelmente, que cada gota repete exata -

mente o comportamento da gota anterior. Para tanto é necessário que sejam observadas certas condições, tais como: a altura da coluna de mercúrio, o comprimento e o diâmetro interno do capilar. Em consequência, as correntes são exatamente reproduzíveis de uma gota para outra. Em geral não se acumulam produtos sólidos na superfície do eletrodo mudando suas propriedades, fenômeno comum com os eletrodos sólidos. Existem, naturalmente, algumas desvantagens associadas ao eletrodo de mercúrio gotejante como o fato de ser facilmente oxidável num potencial positivo. Uma outra desvantagem é que a contínua variação da área do eletrodo dá origem a correntes significativas, mesmo na ausência de substâncias eletro-redutíveis ou eletro-oxidáveis.

No método polarográfico clássico ou polarografia de corrente contínua aplica-se uma rampa de potencial contínuo e crescente através da solução que contém a espécie eletroativa. Quando o potencial alcança um determinado valor, as partículas da espécie eletroativa reagem na interface eletrodo-solução e se atinge, portanto, o chamado potencial de decomposição da espécie eletroativa.

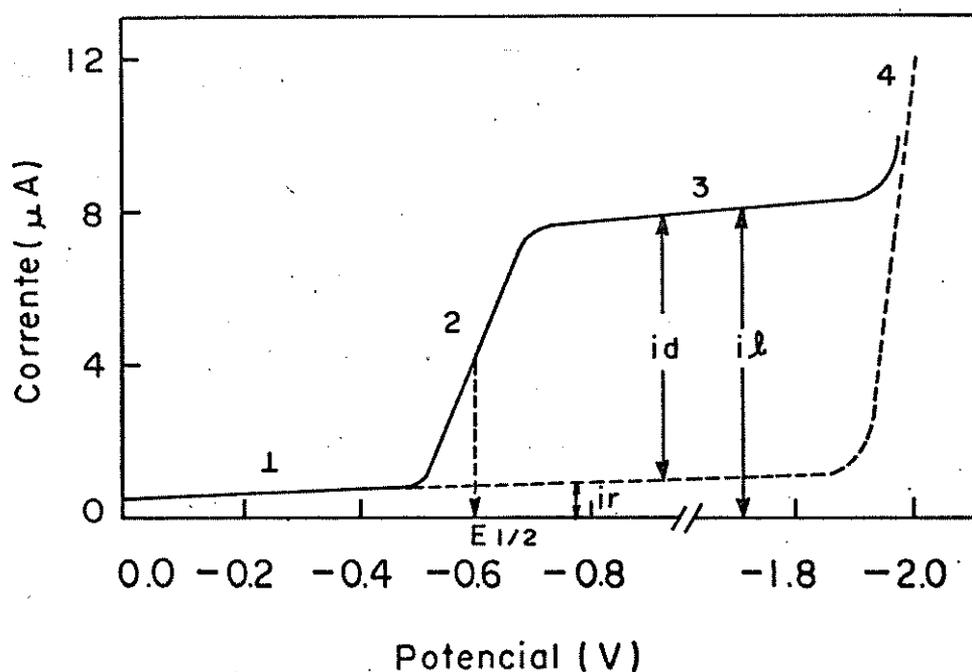


Figura 1 - Onda polarográfica ideal obtida com uma so -

ção de cloreto de cádmio 0,001 M e cloreto de potássio 0,1 M (eletrólito de suporte).

A curva corrente-voltagem que se obtém é denominada curva polarográfica e podem-se distinguir quatro regiões (Figura 1). A interpretação da onda é feita da seguinte maneira: o patamar correspondente à região 1 é provocado pelo fato dos potenciais aplicados serem muito baixos para permitirem que as espécies catiônicas, presentes na solução em concentrações elevadas, sofram reduções. Entretanto, nota-se que há passagem de uma pequena corrente através da célula. Essa pequena corrente que flui através da célula aplicando-se baixos potenciais negativos é chamada corrente residual (i_r). Ela resulta da soma de duas correntes distintas: uma, menos importante, é a devida redução de traços de impurezas presentes no eletrólito de suporte ou na água destilada, denomina-se corrente faradaica; outra que sempre aparece, mesmo que se empregue os reagentes mais puros possíveis, não tem natureza faradaica, é denominada corrente capacitiva. A corrente capacitiva é a componente principal da corrente residual. O valor da corrente capacitiva cresce quase linearmente com o aumento do potencial aplicado, pois se deve, fundamentalmente, à contínua carga das gotículas de mercúrio, uma vez que os metais formam uma dupla camada de íons quando mergulhados na solução de um eletrólito.

Uma vez atingido o potencial de decomposição da espécie eletroativa, a corrente aumenta acentuadamente com a aplicação de pequenos incrementos de potencial negativo, resultando a porção ascendente 2 que é provocada pela redução da espécie eletroativa na interface solução-mercúrio.

Com as soluções em repouso as espécies eletroativas podem atingir a superfície da gota de mercúrio através de um fenômeno de migração de íons devido ao campo elétrico existente entre a superfície da gotícula de mercúrio e a solução, ou devido a um fenômeno de difusão de espécies eletroativas nas vizinhanças da gotícula de mercúrio. Heyrovsky (⁵²) demonstrou que era possível eliminar a corrente de migração adicionando -

se grande quantidade de um eletrólito capaz de conduzir a corrente, porém incapaz de reagir com a espécie eletroativa estudada e de ser reduzido na interface eletrodo-solução, na faixa de potencial utilizada. Experimentalmente, a concentração desse eletrólito inerte, chamado de eletrólito de suporte, deve ser, no mínimo, 100 vezes maior que a concentração da espécie eletroativa, a fim de ser possível minimizar a corrente de migração.

O aumento da corrente que se observa na região 2 da curva é devido apenas ao fenômeno da difusão. Esta difusão ocorre até um certo limite, estabilizando-se em um valor máximo chamado corrente limite (i_l). A partir deste ponto a corrente limite aumenta linearmente, quase paralelamente ao prolongamento da corrente residual, com o aumento do potencial aplicado, dando origem à região 3 da curva. Na região 4 nota-se um aumento súbito da corrente, que é devido à descarga do cátion do eletrólito de suporte.

A substância eletroativa é caracterizada pelo potencial de meia-onda, $E_{1/2}$, isto é o valor de potencial que corresponde à metade do valor de corrente limite no ponto de inflexão da curva corrente - voltagem (Figura 1).

A diferença entre a corrente limite e a corrente residual é denominada corrente de difusão, uma vez que o fenômeno da difusão é o responsável pelo seu aparecimento. Tem-se:

$$i_d = i_l - i_r \quad (1)$$

O mecanismo do aparecimento da corrente de difusão é explicado da seguinte maneira: inicialmente nas vizinhanças da gota de mercúrio a concentração da espécie eletroativa é igual a concentração C_0 da espécie na solução; à medida em que a eletrólise se inicia, a concentração da espécie eletroativa na vizinhança imediata do eletrodo vai diminuindo e, simultaneamente, se inicia o processo de difusão onde se estabelece um gradiente de concentração. O processo de difusão depende, evidentemente, da diferença entre a concentração C_0 no seio da solução e a concentração C na vizinhança do cátodo. Tem-se

$$i_d = k (C_o - C) \quad (2)$$

À medida em que se aumenta a voltagem aplicada, a velocidade de difusão da espécie eletroativa também aumenta e com ela a diferença de concentração $C_o - C$. A partir de um certo potencial a corrente torna-se constante porque o número de partículas que se descarregam no catodo por unidade de tempo torna-se constante. Desta maneira a corrente se estabiliza porque o catodo está polarizado, tratando-se neste caso, de uma polarização de concentração. Assim, a concentração C da espécie eletroativa na solução em contato com as gotas de mercúrio torna-se igual a zero, de modo que a equação (2) assume a seguinte forma:

$$i_d = k.C \quad (3)$$

ou seja, a corrente de difusão limite é proporcional a concentração da espécie eletroativa.

A equação que permite calcular a corrente de difusão, foi estabelecida por Ilkovic (⁵³), em 1934:

$$i_d = K n F D^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} C \quad (4)$$

onde, K é uma constante natural;

n é o número de elétrons envolvidos no processo de redução ou oxidação da espécie eletroativa;

F é a quantidade de eletricidade correspondente a um Faraday;

C é a concentração da espécie eletroativa em moles ou milimoles por litro;

D é o coeficiente de difusão da espécie eletroativa em $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

m é o fluxo de mercúrio no eletrodo gotejando expresso em mg por segundo, e

t é o tempo de gotejamento, isto é, o tempo em segundo entre o desprendimento de duas gotas sucessivas.

Expressando-se i_d em microampères e C em milimoles por litro, tem-se a equação:

$$i_d = 607 n D^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} C \quad (5)$$

na qual a constante 607 engloba a constante natural K e o Faraday.

Percebe-se, portanto, pela equação (5) que embora a corrente de difusão i_d se relacione linearmente com a concentração da espécie eletroativa, depende de vários fatores. O termo m para um dado capilar é constante, desde que a altura da coluna de mercúrio seja mantida constante; o tempo de gotejamento t, embora dependa da pressão de mercúrio (altura da coluna), varia também com a temperatura, com a viscosidade da solução e com o potencial aplicado ao eletrodo de mercúrio gotejante. O coeficiente de difusão D varia com a natureza do eletrólito de suporte, com a viscosidade da solução, com o fato da espécie eletroativa se apresentar hidratada, complexada ou em estado molecular e com a temperatura. Além disso, a corrente de difusão somente é reproduzível quando as gotas se desprendem espontaneamente do capilar e por causa disto a solução deve ser mantida em absoluto repouso.

Enfim, para condições experimentais bem controladas podem ser determinados os valores constantes da equação (5) o que torna válida a equação (3) $i_d = k.C$, que é uma expressão simplificada da equação de Ilkovic (5).

II.2. POTENCIOSTATO DE TRÊS ELETRODOS

Uma característica da aparelhagem moderna para polarografia é o controle potenciostático do potencial do eletrodo. Na polarografia clássica a rampa de voltagem de corrente contínua era aplicada a toda a célula e não através da interface eletrodo de trabalho-solução (^{54, 55, 56}). Acontece que a corrente que percorre uma célula polarográfica de grande resis -

tência provoca uma apreciável queda de potencial e, assim, o potencial ao nível do eletrodo de mercúrio gotejante difere do que se observa na outra extremidade da célula polarográfica.

Uma queda ohmica (iR), devido ao fluxo de corrente através da célula, alcança proporções indesejáveis quando a resistência eletrolítica é relativamente alta, como no caso da utilização de solventes não aquosos. Isto pode alterar a voltagem do eletrodo de trabalho de maneira a produzir polarogramas de interpretação difícil ou até mesmo impossíveis de serem avaliados. Podem ocorrer efeitos indesejáveis, tais como: potenciais de meia-onda ou potenciais máximos desviados para valores mais negativos, menores correntes totais de redução, profundas distorções da forma da onda e declive do salto polarográfico (⁵⁴).

Embora ocorram esses inconvenientes muitas vezes há interesse em se trabalhar com solventes não aquosos, de alta resistência e soluções aquosas com eletrólito em concentração milimolar. A solução deste problema é a utilização de um terceiro eletrodo, ligado a um potenciostato conhecido como contra-eletrodo ou eletrodo auxiliar, na célula polarográfica. O eletrodo de referência pode ser considerado como um elemento de prova, colocado o mais próximo possível da gota de mercúrio, de modo que possa medir o potencial nesse ponto. Na figura 2 é mostrado um diagrama do potenciostato de três eletrodos (⁵⁴).

O eletrodo auxiliar está ligado ao polarógrafo por meio de um circuito no qual não passa, praticamente, qualquer corrente (ponto C). A impedância de entrada é, portanto, superior a 1×10^{14} ohms. Se a voltagem acusada pelo eletrodo de referência é inferior à voltagem fornecida ao amplificador de exploração, a retroalimentação deste, à custa da bobina de controle do amplificador operacional, fornece uma voltagem de correção suficiente para provocar uma variação da força eletromotriz aplicada, de modo a compensar a resistência da célula e do eletrólito. Desta forma a voltagem medida no ponto C será sempre igual à aplicada no ponto A, e se momentaneamente isto não acontece, a voltagem em B aumentará automaticamente, de

modo a restabelecer esta igualdade (⁵⁴).

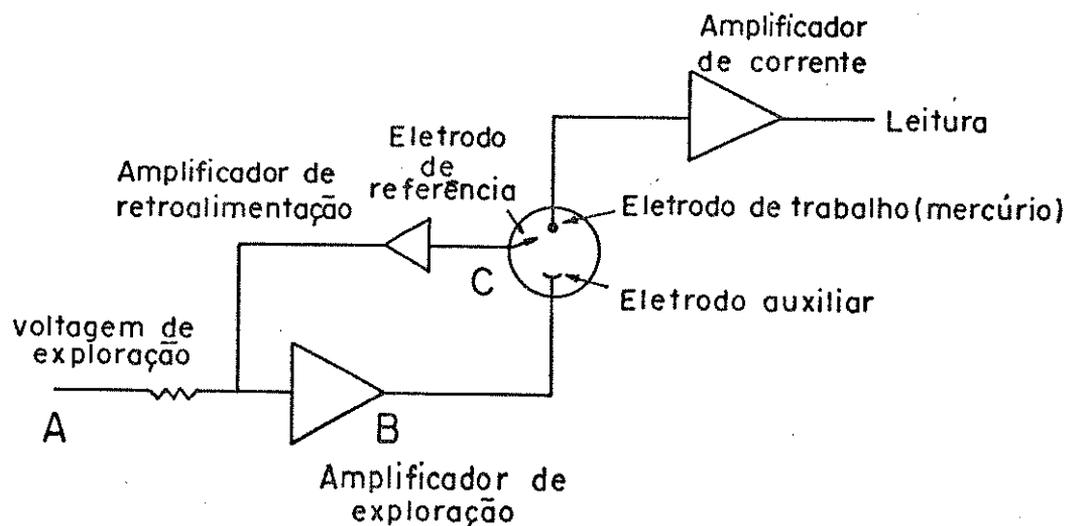


Figura 2 - Diagrama do potenciostato de três eletrodos.

Assim, um eletrodo de referência com potencial constante, colocado tão próximo quanto possível do eletrodo de trabalho é ligado ao instrumento através de um circuito que, essencialmente, não envolva consumo de corrente. Desta maneira, não se verifica fluxo de corrente entre a ponta do eletrodo de referência e o instrumento e tampouco há queda de potencial. Então, o laço de controle do amplificador operacional aplica um potencial compensador suficiente ao eletrodo auxiliar para assegurar que o potencial imposto ao eletrodo de trabalho seja o desejado. Este arranjo permite que a polarografia seja utilizada em solventes orgânicos muito apróticos e em soluções com concentrações baixas de eletrólito de suporte (^{55, 57}).

II.3. TÉCNICAS POLAROGRÁFICAS MODERNAS

Os limites de detecção alcançados pela polarografia

clássica, situados na faixa de 1×10^{-4} M, geralmente são estabelecidos pela magnitude da corrente capacitiva, a qual é resultante da contínua expansão da gota de mercúrio.

Para determinados fins analíticos é sempre desejável limites de detecção os mais baixos possíveis e, portanto, bastante esforço tem sido aplicado no desenvolvimento de métodos polarográficos com elevada sensibilidade. Desta forma, as variantes da polarografia clássica visam melhorar a sensibilidade pela eliminação da corrente capacitiva, devido a carga da dupla camada elétrica da gota de mercúrio.

É sabido que ocorre uma grande variação de corrente durante a vida de uma gota de mercúrio. Quando na interface do eletrodo de mercúrio gotejante se realiza de modo predominante o processo de redução de uma espécie eletroativa, a corrente faradaica aumenta em função do tempo elevado à potência $1/6$ (⁵⁸). Por outro lado, quando a solução não possui espécies redutíveis e o potencial aplicado é mais negativo que o zero eletrocapilar, a corrente que se observa é uma corrente de carga devida ao aumento da superfície da gota de mercúrio e, consequentemente, da capacitância ao seu redor. Essa corrente capacitiva é proporcional à razão de crescimento da área da gota de mercúrio, sendo que essa razão de crescimento é muito grande no início da vida da gota. Assim, a corrente capacitiva aumenta quase instantaneamente logo após a queda da gota e diminui em função do tempo elevado à potência $-1/3$ (⁵⁸).

II.3.1. Polarografia tast

Como foi visto anteriormente o uso da polarografia clássica é seriamente limitado quando a concentração da espécie eletroativa é menor que 10^{-4} M, devido a interferência da corrente capacitiva. Entretanto, no final da vida da gota de mercúrio a corrente capacitiva apresenta um valor muito mais baixo do que a corrente faradaica.

A polarografia tast se fundamenta no princípio de efe -

tuar a medição da corrente justamente no final da vida da gota de mercúrio (⁵⁹). Em um tempo fixo após o nascimento da gota a corrente é amostrada eletronicamente e o valor medido é lançado num registrador com leitura de saída constante, até a leitura da próxima gota. O potencial aplicado é aumentado lentamente e de maneira linear com o tempo, como na polarografia convencional. O tempo de gota é fixado num determinado valor fazendo-se o deslocamento mecânico da gota imediatamente após a medição da corrente. Esse procedimento permite um tempo de gota fixo, na faixa de potencial utilizada. A polarografia *tast*, além de minimizar o efeito da corrente capacitiva, apresenta a vantagem de eliminar do polarograma as oscilações agudas e não faradaicas que aparecem em cada gota (⁵⁹). Essas oscilações constituem um tipo de ruído e interferem na medida quantitativa de correntes faradaicas provenientes de soluções diluídas, na polarografia convencional. Do ponto de vista analítico as ondas obtidas com a técnica *tast* são particularmente convenientes uma vez que apresentam patamares de corrente limite mais horizontais que a polarografia convencional (⁵⁸). Pela natureza das medidas as oscilações da corrente são pequenas e, portanto, não há necessidade de amortecimento (*damping*).

A polarografia *tast* fornece limites de detecção próximos de 1×10^{-5} M, abaixo da polarografia convencional.

II.3.2. Polarografia de Corrente Alternada

Na polarografia de corrente alternada fundamental (1ª harmônico) sobrepõe-se uma voltagem senoidal, de amplitude relativamente pequena e baixa frequência, ao potencial direto e crescente usado na polarografia clássica (⁶⁰).

A polarografia de corrente alternada responde apenas a reações eletródicas reversíveis e quase-reversíveis (^{59,61}). Quando a reação não é reversível o pico não aparece, pois os produtos formados pela corrente contínua não fornece a espécie reagente para o transporte da corrente alternada corres -

pondente ao semiciclo da reação (^{59,61}). Quando a reação é pouco reversível a intensidade da corrente alternada passa a depender da frequência da fonte alternada e à medida em que a frequência aumenta, o tempo de semiciclo torna-se insuficiente para que a semi-reação lenta se complete. Portanto, a corrente alternada passa a ser limitada pela velocidade da reação e a corrente máxima obtida é menor que a corrente máxima de um processo reversível rápido (^{59,61}).

A componente contínua da corrente total é eliminada e só a componente alternada, depois de retificada e filtrada é registrada como função do potencial de corrente contínua (⁵⁶). Considerando-se apenas a fração alternada da corrente e detectando-se a sua amplitude o que se observa de fato é a diferença das correntes que circulam entre os potenciais mínimo e máximo aplicados, durante o período de modulação.

A altura máxima da corrente faradaica alternada é dada por:

$$i_{\max} = \frac{n F^2 A V C \omega^{1/2} D_{\text{OX}}^{1/2}}{2RT} \quad (6)$$

onde: A é a área do eletrodo;

n é o número de eletrons envolvidos;

F é a constante de Faraday;

V é a amplitude do sinal de voltagem;

ω é a frequência angular;

D_{OX} é o coeficiente de difusão da espécie na forma oxidada, em $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$;

R é a constante dos gases;

T é a temperatura absoluta.

C é a concentração da espécie eletroativa em moles ou milimoles por litro

A polarografia de corrente alternada fundamental (1º harmônico) tem a sensibilidade semelhante a polarografia convencional e poderia ter pouca utilidade se não fosse a possibilidade de usar vários dispositivos eletrônicos para minimi -

zar as contribuições da corrente capacitiva (⁶⁰). Estes dispositivos eletrônicos geralmente se baseiam na diferença dos ângulos de fase entre as duas componentes da corrente alternada: a corrente faradaica e a corrente capacitiva. A corrente capacitiva difere da voltagem aplicada em 90° no caso ideal, ao passo que a corrente faradaica reversível difere em 45° . Utilizando-se detectores fase-sensíveis consegue-se a discriminação da corrente capacitiva, minimizando a sua contribuição na corrente medida (⁶⁰).

Um outro processo eficaz utilizado para minimizar a contribuição da corrente capacitiva na corrente da célula consiste na medida do 2º harmônico (ou superior) da corrente alternada (⁵⁷). O método se baseia no fato de que a corrente capacitiva varia essencialmente de forma linear com a voltagem enquanto a corrente faradaica varia não linearmente. Assim, embora possa ser apreciável a primeira derivada da corrente capacitiva, a segunda derivada será próxima de zero.

Os polarogramas de corrente alternada usuais apresentam as oscilações devidas ao crescimento das gotas de mercúrio; porém, curvas aproximadamente contínuas podem ser obtidas mediante amostragem da corrente com gota sincronizada, sendo tomada uma única amostragem da corrente exatamente antes do deslocamento da gota de mercúrio (⁵⁶). Com o aparelho E 506 Polarocord, da Metrohm, considerando-se apenas o 1º harmônico, podem-se distinguir dois outros tipos de polarografia de corrente alternada, além da polarografia de corrente alternada "normal" (AC_1 normal) onde a medição da corrente não é integrada e a queda das gotas de mercúrio se processa pela ação da gravidade. Se denominam polarografia de corrente alternada de 1º harmônico (AC_1) e polarografia de corrente alternada tipo tast (AC_1 tast). Em ambos os casos, as gotas de mercúrio não se destacam livremente do capilar pela ação da gravidade, mas são deslocadas do capilar mecanicamente. Isto possibilita que os tempos de gota sejam controlados, podendo sincronizar a vida da gota com outras funções do aparelho (⁵⁵). Desta maneira torna-se possível a medição da corrente por integração durante uma parte ou o total da vida da gota de mercúrio, fornecendo pola-

rogramas livres de oscilações.

A técnica AC_1 utiliza um tempo de integração da corrente que se estende sobre o total da vida da gota, menos os 20 milissegundos iniciais. Por sua vez, a técnica AC_1 ^{tast} que é, em princípio, igual a AC_1 , registra apenas a corrente integral dos últimos 0,2 segundos da vida da gota (⁵⁵).

As curvas corrente - voltagem obtidas com a polarografia de corrente alternada tem a forma de pico e, portanto, apresenta melhor resolução que a polarografia convencional (⁶²). A sensibilidade em sistemas reversíveis situa-se em torno de 1×10^{-5} M, semelhante a polarografia clássica. Entretanto, com o uso de detectores fase-sensíveis a contribuição da corrente capacitiva é reduzida e a sensibilidade se estende até 1×10^{-6} ou mesmo 1×10^{-7} M (⁶²).

II.3.3. Polarografia de Onda Quadrada

A polarografia de onda quadrada foi introduzida por Barker e Jenkins (⁶³) e ao invés de um pulso de voltagem senoidal como na polarografia de corrente alternada, aplica-se à rampa de potencial de corrente contínua uma série de pulsos de onda quadrada numa frequência em torno de 225 ciclos por segundo e uma amplitude de cerca de 30 mV. Durante a porção ascendente da onda polarográfica ocorre, na polarografia de onda quadrada, o mesmo fenômeno que se verifica na polarografia de corrente alternada durante o semiciclo catódico. Entretanto, como o potencial é essencialmente constante durante este intervalo, a corrente capacitiva diminui rapidamente, tendendo a zero. Ao mesmo tempo a componente faradaica da corrente, que foi instantaneamente aumentada, diminui muito mais lentamente que a corrente capacitiva, uma vez que a concentração previamente estabelecida na camada de difusão deve ser reajustada e isto envolve um processo de transferência de massa relativamente lento. Quando o potencial é subitamente conduzido a um valor mais positivo para iniciar o semiciclo anódico, a cor -

rente capacitiva cai bruscamente. Esta diminuição é seguida por um intervalo durante o qual a alteração do gradiente de concentração que ocorreu durante o semiciclo catódico é restabelecido pela re-oxidação das espécies reduzidas. A diferença entre as correntes que fluem próximo ao final de sucessivos semiciclos é registrada contra o potencial de corrente contínua. Devido a minimização da corrente capacitiva durante o intervalo da medição, a sensibilidade do método situa-se em torno de 5×10^{-8} M para processos reversíveis. Em processos pouco reversíveis ou irreversíveis o limite de detecção fica situado em torno de 1×10^{-6} M. Como na polarografia de corrente alternada, a reversibilidade da semi-reação é um fator importante na polarografia de onda quadrada. É essencial que a resistência da célula seja tão baixa quanto possível, para se obter valores satisfatoriamente baixos da razão de capacitância para a corrente capacitiva total. Isto é conseguido com a utilização de altas concentrações do eletrólito de suporte ou, de preferência, com o uso de um sistema potenciostático de três eletrodos.

A curva corrente-voltagem tem a forma de pico, semelhante a obtida com a polarografia de corrente alternada.

II.3.4. Polarografia de Pulso Normal

A polarografia de pulso foi introduzida por Barker e Gardner (⁶⁴), em seqüência aos seus estudos de polarografia de onda quadrada. A polarografia de pulso normal se utiliza das diferentes dependências das correntes capacitiva e faradaica em relação ao tempo, onde uma série crescente de pulsos são aplicados às gotas sucessivas, num tempo pré-fixado, próximo ao final da vida de cada gota de mercúrio. A corrente capacitiva que inicialmente é alta decai rapidamente e a corrente faradaica é medida no final de um tempo de pulso de 50 a 60 milissegundos.

Conforme a figura 3, o eletrodo é mantido durante gran-

de parte da vida da gota num potencial E_b onde praticamente não ocorre eletrólise. Após um tempo prefixado a partir do início da vida da gota varia-se bruscamente o potencial até um valor E pela aplicação de um pulso de 50 a 60 milissegundos de duração (a). O potencial de pulso cessa, com o retorno ao potencial de base E_b . A corrente é medida num tempo próximo ao final do pulso e um sinal proporcional a este valor medido é registrado. Logo após o término do pulso a gota é deslocada e todo o ciclo se repete com sucessivas gotas, sendo que cada pulso aplicado é maior que o anterior. Enfim, essa seqüência de pulsos de amplitude crescente está superposta ao potencial E_b que é mantido constante em um valor um pouco mais positivo que o potencial de meia-onda.

Em consequência da medição da corrente se processar numa condição em que a corrente capacitiva está minimizada a sensibilidade é maior em relação à polarografia clássica, atingindo limites de detecção entre 10^{-6} e 10^{-7} M.

As curvas corrente-voltagem obtidas são semelhantes às obtidas na polarografia clássica.

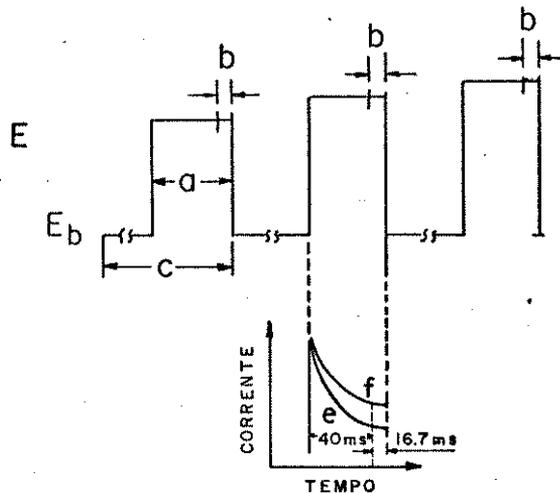


Figura 3 - Comportamento potencial-tempo e corrente-tempo na polarografia de pulso normal.

E_b - potencial de base

- a- período de duração do pulso (56,7 ms)
- b- período de medição da corrente (16,7 ms)
- c- período de repetição do pulso (0,5 a 5 s)
- e- corrente capacitiva
- f- corrente faradaica

II.3.5 Polarografia de Pulso Diferencial

Na polarografia de pulso diferencial os pulsos tem amplitude constante e são sobrepostos, a intervalos regulares, ao potencial lentamente variável e linearmente crescente usado na polarografia clássica.

O potencial continuamente aplicado é o potencial de referência contra o qual a corrente será medida no instante em que o pulso é aplicado. A aplicação do pulso é efetuada no final da vida da gota, tem a duração de 50 a 100 milissegundos, com pequena amplitude. O término da aplicação do pulso coincide com o fim da vida da gota. Em cada intervalo a corrente é medida duas vezes: imediatamente antes e nos instantes finais da aplicação do pulso, quando a corrente capacitiva atinge um valor mínimo. A diferença entre essas medidas é então registrada.

A figura 4 indica as relações corrente-tempo e potencial-tempo verificadas durante a aplicação dos pulsos.

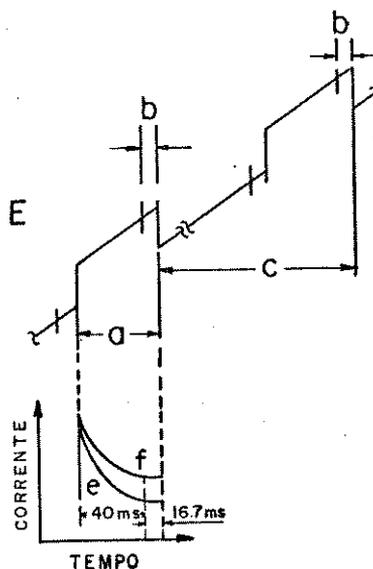


Figura 4 - Comportamento potencial-tempo e corrente-

- tempo na polarografia de pulso diferencial;
 a- período de duração do pulso (56,7 ms);
 b- período de medição da corrente (16,7 ms);
 c- período de repetição do pulso (0,5 a 5 s);
 e- corrente capacitiva;
 f- corrente faradaica.

Como o maior aumento da corrente para um dado incremento de voltagem ocorre no potencial de meia-onda, a curva corrente-voltagem na polarografia de pulso diferencial tem a forma de pico. A curva resultante tem a forma de pico e o seu máximo está em correspondência com o potencial de meia-onda.

A relação teórica existente entre a corrente de pico i_p e a amplitude de pulso ΔE foi derivada por Parry e Osteryoung (65). A corrente de pico máxima quando a amplitude de pulso é menor que o valor RT/nF é definida como:

$$i_p = \frac{n^2 F^2 A C_o}{4 RT} \left(\frac{D}{\pi t} \right)^{1/2} \cdot \Delta E \quad (7)$$

onde: C_o é a concentração da espécie eletroativa na solução em moles. l^{-1} ;

D o coeficiente de difusão da espécie eletroativa em $cm^2 \cdot s^{-1}$;

ΔE a amplitude do pulso aplicado;

A área do eletrodo gotejante em cm^2 ;

R a constante dos gases;

F a constante de Faraday;

t o tempo de gotejamento;

n o número de eletrons envolvidos na reação de eletrodo;

T a temperatura absoluta.

Para um polarograma de pulso diferencial com pequenos valores de amplitude de pulso ΔE o valor do potencial da corrente de pico coincide com o potencial de meia-onda $E_{1/2}$. Entretanto, para valores maiores de amplitude de pulso o potencial da corrente de pico não é mais coincidente com o poten -

cial de meia-onda; é dado por:

$$E_p = E_{1/2} - \Delta E/2 \quad (8)$$

Na polarografia de pulso diferencial a sensibilidade máxima é alcançada com grandes valores de ΔE . Porém o aumento de ΔE também resulta no alargamento do pico com conseqüente perda de resolução. A sensibilidade alcançada se situa na faixa de 10^{-8} M.

Entre as técnicas polarográficas que foram brevemente discutidas pode-se notar uma diferença marcante entre a polarografia convencional e as técnicas denominadas modernas, tanto no princípio de funcionamento, como também com relação ao limite de detecção alcançado. As técnicas modernas, que em conjunto representaram um notável avanço na polarografia, puderam ampliar o campo de aplicação desta técnica, minimizando os efeitos da corrente capacitiva, eliminando as perturbações provenientes de oscilações durante a medição da corrente e melhorando a capacidade de resolução. Outro aspecto importante é a possibilidade de se trabalhar com solventes não aquosos e com concentrações relativamente baixas de eletrólito de suporte, com a utilização do potenciostato com três eletrodos.

A utilização destas técnicas tem que levar em conta o tipo de sistema com que se vai trabalhar, considerando-se a natureza e a concentração da espécie eletroativa, o tipo e a concentração do eletrólito de suporte e a natureza do solvente. Enfim, de acordo com as informações que se pretende obter, seleciona-se a técnica ou o conjunto de técnicas a ser utilizado de modo a se obter informações complementares.

II.4. POTENCIOMETRIA DIRETA COM ELETRODO ÍON-SELETIVO PARA SULFETO

Nos últimos anos verificou-se uma notável expansão da potenciometria direta, decorrente do desenvolvimento dos ele -

trodos íon-seletivos. O desenvolvimento e contínuo melhoramento dos eletrodos íon-seletivos de membrana é de particular interesse, uma vez que do ponto de vista analítico, esses eletrodos constituem uma excelente ferramenta de trabalho devido a sua capacidade de monitorar a atividade de certos íons em solução de maneira contínua e não-destrutiva.

Os eletrodos íon-seletivos são baseados em membranas semi-permeáveis, ou seja, membranas que separam duas soluções de eletrólitos e não são igualmente permeáveis a todos tipos de íons, denominadas de membranas eletroquímicas (⁶⁶). Uma importante propriedade das membranas eletroquímicas é a diferença de potencial elétrico que surge entre as duas soluções separadas, denominada de potencial de membrana (⁶⁶).

A resposta de um eletrodo íon-seletivo significa o aparecimento de um determinado potencial elétrico após uma variação de atividade do íon para o qual ele é seletivo. Esse potencial que surge na interface membrana-solução pode ser originado através de diversos mecanismos (⁶⁶). Em algumas membranas tal mecanismo consiste de uma difusão de íons livres da solução para o interior de uma película hidratada localizada na parte externa de uma membrana, como no caso dos eletrodos de vidro (⁶⁷). Em outros tipos de membranas o mecanismo é devido ao estabelecimento de um determinado equilíbrio entre os íons constituintes da membrana e os íons livres na solução (⁶⁸). Neste grupo estão incluídas as membranas constituídas de macromoléculas com grupos ionizáveis immobilizadas numa matriz de plástico.

Com base na natureza ou estado físico da membrana os eletrodos íon-seletivos podem ser classificados em: eletrodos de vidro, eletrodos de membrana sólida, eletrodos de membrana líquida, eletrodos de membranas sensíveis a gases e eletrodos de enzimas (⁶⁸).

Os eletrodos de membrana de vidro foram os primeiros eletrodos seletivos a cátions. Atualmente, além do eletrodo tradicional para determinação do pH, existem eletrodos de vidro para a determinação de outros íons tais como Na^+ , K^+ , Rb^+ , Li^+ (⁶⁹).

Nos eletrodos de membrana sólida a membrana sensível é constituída de lâminas delgadas obtidas por cortes em monocristais iônicos, de sais fundidos solidificados ou grãos prensados de sais pulverizados (⁷⁰).

Os eletrodos de membrana líquida se baseiam no princípio da extração com solventes e utiliza um trocador iônico líquido, insolúvel em água, em solução num solvente orgânico. Tanto o trocador iônico quanto o seu solvente ficam suportados numa matriz plástica, produzindo um eletrodo de membrana semi-rígida (⁶⁹).

No caso dos eletrodos de membranas sensíveis a gases, uma fina membrana de um material permeável a gases é colocada entre a amostra e uma solução existentes no corpo do eletrodo, no qual se encontram um eletrodo seletivo e um eletrodo de referência. Ocorre uma difusão seletiva do gás para o qual a membrana é permeável, seguidas pela detecção, no líquido interno, do íon produzido pela dissolução do gás.

Os eletrodos de enzima se baseiam em reações químicas catalisadas por enzimas, com a enzima imobilizada numa matriz polimérica. O eletrodo para uréia se fundamenta na reação de decomposição da uréia catalisada pela enzima urease. O íon amônio produzido na reação é determinado por um eletrodo de vidro sensível a cátions e sua concentração é relacionada com a concentração de uréia (⁶⁸).

O eletrodo íon-seletivo para sulfeto construído com membrana de Ag_2S é, naturalmente, classificado entre os eletrodos de membrana sólida (⁷⁰). Existem basicamente 3 tipos de eletrodos íon-seletivos com membrana de Ag_2S (⁷¹). Um deles é construído a partir de uma membrana obtida com Ag_2S precipitado em borracha de silicone; uma modificação deste tipo de eletrodo envolve uma membrana de Ag_2S em uma matriz termoplástica. Um outro tipo de eletrodo é baseado no uso de Ag_2S polycristalino. O terceiro tipo, finalmente, são os eletrodos fabricados a partir de monocristais de Ag_2S . Na preparação do eletrodo os procedimentos empregados para preparação e purificação do Ag_2S são fundamentais como determinantes do desempenho do eletrodo. É recomendável a precipitação com excesso de

sulfeto ou o uso de H_2S gasoso. Independentemente do método utilizado é essencial que o material tenha composição estequiométrica, o que pode ser alcançado com cuidadosa purificação.

Em geral o eletrodo íon-seletivo para sulfeto com membrana de Ag_2S apresenta as seguintes características: tem um limite de detecção muito baixo, governado pelo K_{ps} ; é resistente a agentes oxidantes e redutores; é sensível aos íons S^{-2} e Ag^+ (⁷²).

A força eletromotriz da célula eletroquímica
 $Ag; AgCl_{(s)} | Ag^+ (0,1 M) | Ag_2S_{(s)} | Amostra | Eletrodo de referência$
 é dado por:

$$E = E^0 + 2,303 \frac{RT}{F} \log a_{Ag^+} \quad (9)$$

Uma pequena fração de íons Ag^+ é produzida pela solubilidade da membrana mesmo quando o eletrodo está imerso em uma solução que não contém íons Ag^+ . A atividade dos íons Ag^+ resultantes, em qualquer solução, é função da atividade do íon sulfeto e pode ser calculada pela expressão:

$$a_{Ag^+} = \frac{K_{ps}(Ag_2S)}{a_{S^{-2}}} \quad (10)$$

Das equações (9) e (10) obtém-se uma expressão que relaciona a força eletromotriz (f.e.m.) à atividade do íon sulfeto na amostra:

$$E = E^{0'} - 2,303 \frac{RT}{2F} \log a_{S^{-2}} \quad (11)$$

A nova constante $E^{0'}$ incorpora um fator adicional envolvendo a constante do produto de solubilidade (K_{ps}) do Ag_2S .

Pelos cálculos envolvendo a constante do produto de solubilidade (K_{ps}) o eletrodo deveria detectar íons Ag^+ em níveis de $1,26 \times 10^{-17}$ M e o íon S^{-2} em $6,3 \times 10^{-18}$ M. Entretanto

o limite verificado, em geral, situa-se em torno de 10^{-7} M, devido à contaminação durante as diluições e adsorção no eletrodo e nas paredes dos recipientes (⁷²).

O eletrodo íon-seletivo para sulfeto além de apresentar um tempo de resposta rápido, entre os anions ele responde quase que exclusivamente ao íon sulfeto em uma ampla faixa de atividades (abaixo de 10^{-19} M em solução de H_2S) apresentando como interferente apenas o íon cianeto, assim mesmo em concentrações elevadas. Entre os cátions o eletrodo responde ao íon prata, também numa ampla faixa de atividades, tendo como interferente apenas o íon Hg^{+2} (⁷²).

CAPÍTULO III

III. PARTE EXPERIMENTAL

III.1 APARELHAGEM

Para a redução dos compostos de enxofre foi usado o sistema de Granatelli (22) conforme a figura 5. Nas medidas polarográficas utilizou-se o polarógrafo Metrohm, Polarecord E-506 com stand polarográfico Metrohm E-505 e sistema de 3 eletrodos: de mercúrio gotejante, de platina e de prata-cloreto de prata com KCl saturado, aquoso.

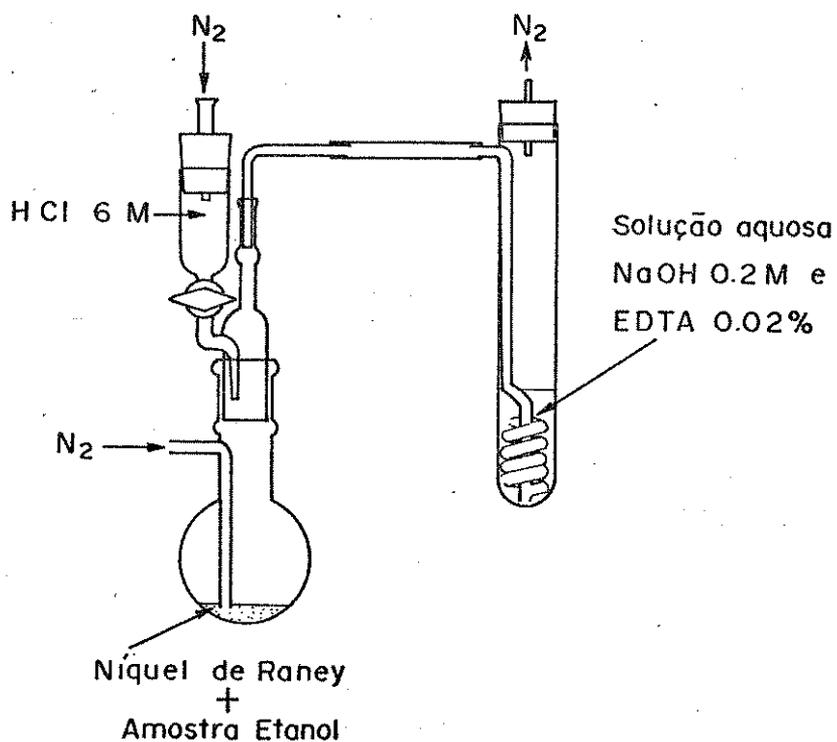


Figura 5 - Sistema de Granatelli para redução dos compostos de enxofre, desenvolvimento e recolhimento de H₂S:

Nas medidas potenciométricas foi usado o pH-metro da Orion Modelo 701, eletrodo íon-seletivo Orion Modelo 94-16 e eletrodo de prata-cloreto de prata de dupla junção da Orion Modelo 90-02, com solução externa de KNO_3 10%, aquosa. Nas medidas polarográficas de sulfeto diretamente em etanol, utilizou-se como referência o eletrodo de prata-cloreto de prata com cloreto de lítio saturado em etanol e uma ponte salina de nitrato de lítio 0,05 M entre a célula polarográfica e o eletrodo de referência.

III.2 REAGENTES

- As soluções de hidróxido de sódio foram preparadas com NaOH P.A., da Merck.
- As soluções de EDTA foram preparadas com o sal dissódico, P.A., da Merck.
- As soluções padrões em etanol foram preparadas usando-se o etanol P.A., da Merck, sem purificação anterior.
- As soluções de nitrato de chumbo foram preparadas com $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, P.A., proveniente da Chimie Test - Produtos Químicos Ltda.
- As soluções de cloreto de lítio foram preparadas a partir do LiCl, P.A., de J.T. Baker Chemical Co.
- As soluções de hidróxido de lítio foram preparadas a partir do $\text{LiOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, P.A., proveniente da Riedel-de Haenag, reembalado pela Hoechst do Brasil, Quim. e Farmacêutica S/A.
- As soluções de sulfeto de sódio foram preparadas a partir do $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, P.A., da Merck.
- As soluções de ácido clorídrico foram preparadas a partir do HCl P.A., marca Carlo Erba, sem purificação anterior.
- As soluções de enxofre elementar foram preparadas a partir do enxofre cristalizado puríssimo, P.A., proveniente da Riedel de Haenag, Seelze-Hanover.
- A liga de Raney utilizada foi fornecida pela Carlo Erba.
- As soluções de cloreto de cobre foram preparadas a partir do $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, P.A., proveniente da Carlo Erba.

III.3 SOLUÇÕES

III.3.1 Preparação das soluções padrões de sulfeto

As soluções padrões de sulfeto foram preparadas a partir do $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Os cristais foram lavados com três porções de água destilada, a seguir com etanol e secados a vácuo no dessecador. Para facilitar a pesagem os cristais foram triturados em almofariz depois da secagem. Finalmente, após a pesagem, o sulfeto de sódio foi transferido para balão volumétrico e o volume completado com solução aquosa de NaOH 0,01 M, de modo a fornecer uma solução de íon sulfeto 0,01M.

III.3.2 Conservação das soluções padrões de sulfeto

Uma vez preparada, a solução de sulfeto foi colocada em garrafa de vidro, com torneira de três caminhos (figura 6) e fez-se passar um fluxo de nitrogênio através da mesma para remover o oxigênio dissolvido. A seguir fechou-se a garrafa e a solução ficou conservada sob pressão de nitrogênio. A tomada de alíquotas da solução se processava com a garrafa completamente fechada, dispensando-se a solução através de fluxo de nitrogênio.

Para uma série de tomadas de alíquotas, uma maneira prática de se trabalhar foi a expulsão da solução estoque para um pequeno frasco conectado à garrafa (figura 6). A solução transferida para esse pequeno frasco ficava sob o fluxo constante de nitrogênio na superfície, de modo a não permitir a entrada de oxigênio.

Esse frasco era vedado com uma rolha de cortiça com a superfície recoberta com borracha de silicone, contendo um orifício para a tomada de alíquotas, com pipeta. Após a tomada de alíquotas o orifício era tampado com uma rolha de cortiça de

tamanho menor, com uma pequena saída para o nitrogênio. Deste modo a atmosfera no interior do pequeno frasco ficava sempre saturada de nitrogênio, uma vez que o orifício de entrada de nitrogênio era maior que o de saída. Assim, dispunha-se de solução de sulfeto, cuja retirada de alíquotas era bem mais simples do que se fosse realizada diretamente da garrafa contendo a solução estoque. Terminada a tomada de alíquotas a solução remanescente no pequeno frasco era descartada, devido a dificuldade de retorná-la à garrafa.

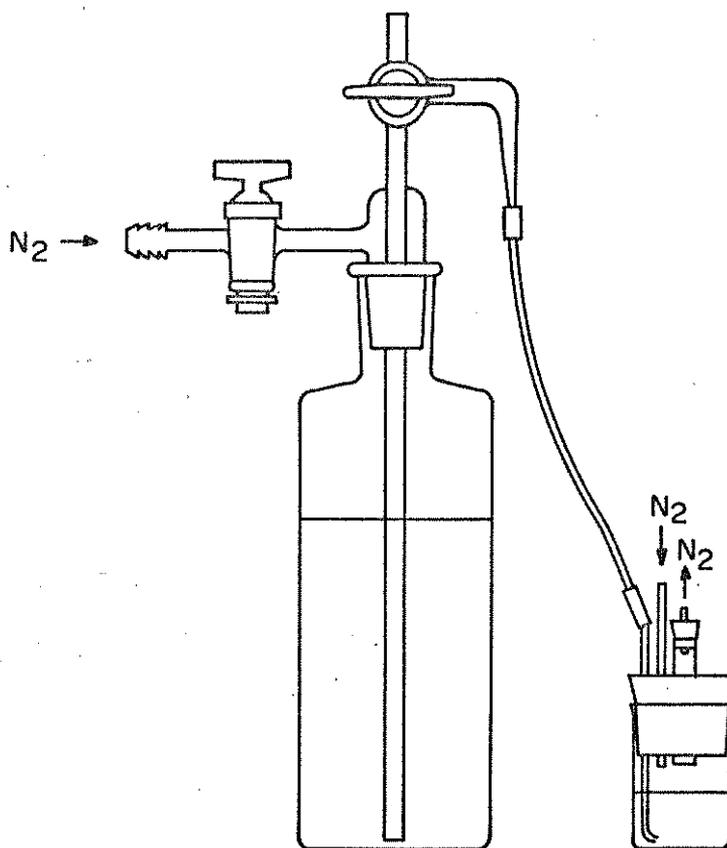


Figura 6 - Garrafa para conservação de solução de sulfeto de sódio em conjunto com frasco para tomada de alíquotas. Sistema mantido sob pressão de nitrogênio.

III.3.3 Padronização da solução estoque de sulfeto

A solução estoque de sulfeto, uma vez acondicionada na garrafa apropriada, sob pressão de nitrogênio, foi padronizada com solução de nitrato de chumbo, utilizando-se o eletrodo íon-seletivo para sulfeto, para indicação do ponto final. A solução de nitrato de chumbo foi padronizada com solução de EDTA, conforme a literatura (⁷³). As soluções mais diluídas de sulfeto foram preparadas pela diluição adequada da solução estoque padrão. Nestes casos o solvente foi sempre submetido a uma prévia remoção do oxigênio dissolvido, pela passagem de fluxo de nitrogênio. A solução estoque foi padronizada regularmente, num intervalo de 7 a 10 dias. Durante a titulação manteve-se um fluxo de nitrogênio permanente através da solução de sulfeto, na célula de titulação.

III.3.4 Soluções de eletrólito de suporte

As soluções de eletrólito de suporte foram preparadas pela dissolução da substância diretamente em água destilada ou em etanol.

III.3.5 Solução de recolhimento de H₂S

Essa solução foi preparada pela dissolução das substâncias diretamente em água, de modo a fornecer uma solução de NaOH 0,2 M e EDTA 0,02%.

III.3.6 Soluções de sulfeto e enxofre elementar em etanol

As soluções de enxofre elementar foram preparadas pela dissolução da substância em etanol. As soluções de sulfeto foram preparadas ou pela dissolução do sulfeto de sódio diretamente em etanol ou pela adição de alíquotas da solução padrão de sulfeto ao etanol, contendo o eletrólito de suporte na concentração desejada.

III.4. PROCEDIMENTO

III.4.1 Ativação da Liga de Raney

Foram adicionados 10 ml de solução de NaOH 2,5 M ao balão de reação do sistema de Granatelli (²²), contendo cerca de 0,3g da liga de Raney e a mistura foi agitada levemente. Quando cessou a evolução de gás desprezou-se o sobrenadante e a liga foi lavada com três porções de 5 ml de água, para remoção do aluminato formado e do excesso de NaOH. Em cada lavagem houve formação de uma suspensão da liga que rapidamente decantava, permitindo a remoção do sobrenadante por escoamento. Nesta etapa tomou-se o cuidado necessário para evitar que parte da liga fosse arrastada com a lavagem. Concluída a lavagem a liga de Raney estava pronta para uso nos processos de redução. Sempre procurou-se evitar o contato prolongado da liga com o ar, depois da ativação.

III.4.2 Redução dos compostos de enxofre e recolhimento de H_2S

A amostra de etanol (1 a 10 g) que fora previamente pesada em pe-

sa-filtro foi imediatamente transferida para o balão de reação, contendo a liga ativada. Com o sistema de Granatelli (²²) completamente montado (figura 5) ligou-se a manta de aquecimento com o Varivolt em 35 V e permitiu-se, então, a passagem de nitrogênio no balão de redução, mantendo-se fechada a torneira do reservatório de ácido. Quando iniciou a formação de bolhas de gás na superfície da liga esperou-se a redução se processar por 30 minutos, ao mesmo tempo em que se efetuava a desaeração da solução de recolhimento (NaOH 0,2 M e EDTA 0,02%) pela passagem de nitrogênio através da mesma. Ao término dos 30 minutos de redução abriu-se a torneira do reservatório de ácido e deixou-se escoar 10 ml de HCl 6 M, por gotejamento lento e mantendo, sempre, um lento fluxo de nitrogênio através do balão de redução. Terminado o escoamento do ácido, fechou-se a torneira do reservatório, mantendo-se aberto, entretanto, o fluxo de nitrogênio. A temperatura da manta foi aumentada para cerca de 60°C, de maneira a permitir um refluxo brando no interior do balão de redução. O processo de recolhimento compreende 40 minutos, incluindo o tempo de adição do ácido. Durante o tempo de recolhimento a torneira do reservatório era aberta e fechada novamente, de modo intermitente. No final do tempo de recolhimento o fluxo de nitrogênio era fechado momentaneamente e colocava-se a mão sobre o balão de reação para que a solução de recolhimento subisse pelo conduto de passagem de nitrogênio, mas somente na parte integrante do frasco de recolhimento. Esta operação visava recolher possíveis frações de H₂S existentes no conduto de passagem de nitrogênio e foi repetida três vezes, sempre abrindo-se o nitrogênio novamente, para expulsar a solução do conduto para o interior do frasco. Concluído todo o processamento a solução foi transferida para os recipientes adequados à determinação polarográfica ou potenciométrica. O sistema de Granatelli (²²) foi, então, desmontado, removida toda a graxa das juntas de vidro, lavado com HNO₃ 15%, com água e secado.

III.4.3 Curva de calibração de sulfeto por polarografia de pulso diferencial

Caso houvesse recuperação incompleta, no frasco de recolhimento, do sulfeto proveniente da redução das amostras, acarretaria erros a utilização de uma curva de calibração construída a partir da leitura direta das soluções padrões de sulfeto. Para evitar problemas dessa natureza, na elaboração da curva de calibração de sulfeto as alíquotas de soluções padrões foram submetidas ao mesmo processamento das amostras, no sistema de Granatelli, sem a presença da liga de Raney (^{22, 11}). As alíquotas foram tomadas de maneira a fornecerem, num volume fixo da solução de recolhimento de H₂S (NaOH 0,2 M e EDTA 0,02%), as concentrações de sulfeto desejadas.

Para simular as condições experimentais de redução das amostras, foram adicionadas ao balão de reação 5 ml de etanol Merck P.A.. Cada ponto da curva de calibração foi obtido em triplicata, seguindo o mesmo procedimento usado nas amostras.

Neste caso adicionou-se as alíquotas de sulfeto ao balão de reação contendo o etanol Merck e já sob o fluxo de nitrogênio, para evitar o contato do sulfeto com o ar e a seguir foi imediatamente montado todo o sistema de Granatelli (²²).

III.4.4 Determinação polarográfica do sulfeto

Terminado o recolhimento de H₂S o frasco contendo a solução de recolhimento foi retirado do sistema e o seu conteúdo transferido para o copo do polarógrafo, o qual foi imediatamente adaptado ao aparelho.

Depois da remoção do oxigênio dissolvido, pela passagem de nitrogênio através da solução, registrava-se o polarograma. Utilizou-se para as medidas de corrente a altura de pico registrada em torno de -0,7 V, nos polarogramas obtidos por polarografia de pulso diferencial. Salvo nos casos em que hou-

ver especificação em contrário, as condições polarográficas para as determinações foram as seguintes: tempo de gotejamento de 1 segundo, velocidade de varredura de 1 mV por segundo e amplitude de pulso de 50 mV. A varredura foi sempre no sentido dos potenciais positivos, isto é, com início em -1,0 V e término em zero Volt. Para avaliação do nível de oxigênio dissolvido sempre registrou-se um polarograma com início em -1,6 ou -1,4 V com término em zero Volt. As determinações polarográficas foram realizadas, sem termostatização, à temperatura ambiente de $23 \pm 1^{\circ}\text{C}$ em sala com ar condicionado.

III.4.5 Curva de calibração de sulfeto, por potenciometria direta

Em linhas gerais a curva de calibração para sulfeto por potenciometria direta obedeceu ao mesmo procedimento descrito para a polarografia. Após o recolhimento de H_2S a solução foi transferida para a célula de determinação, consistindo do eletrodo íon-seletivo para sulfeto e o eletrodo de referência de prata-cloreto de prata. A leitura do potencial registrado foi feita após a estabilização, com agitação constante, sem termostatização. Durante todo o período de determinação permitiu-se um lento fluxo de nitrogênio no interior da solução, de modo a evitar a entrada de oxigênio. A curva de calibração obtida era aferida diariamente, antes da determinação das amostras.

III.4.6 Determinação do sulfeto, por potenciometria direta

Antes de se efetuar a determinação das amostras a curva de calibração foi sempre aferida, tomando-se como padrão o valor médio da faixa de concentração compreendida pela curva. Da

leitura fornecida pelo padrão fazia-se a correção da curva de calibração.

A determinação do sulfeto nas amostras foi efetuada da maneira descrita, ou seja, transferindo-se o conteúdo do frasco de recolhimento de H_2S para a célula de determinação e fazendo-se a leitura após a estabilização.

III.4.7 Estudo do comportamento polarográfico do íon sulfeto e do enxofre elementar em etanol

Esta etapa compreendeu o registro dos polarogramas de sulfeto e enxofre elementar em etanol, com várias técnicas polarográficas, numa ampla faixa de concentrações. O estudo foi realizado passo a passo, pela adição sucessiva de alíquotas de soluções padrões a um determinado volume do "branco", constituído do eletrólito de suporte utilizado, em etanol. Nos intervalos das adições, antes do registro do polarograma, promovia-se a remoção do oxigênio dissolvido.

III.4.8 Remoção do oxigênio dissolvido em água e etanol

A remoção do oxigênio dissolvido em soluções aquosas, principalmente na solução de recolhimento de H_2S , consumiu um tempo médio de 50 minutos, usando-se nitrogênio pré-purificado da White Martins (99,99%). Antes de alcançar a célula polarográfica o nitrogênio passava através de uma solução de cloreto vanadoso em ácido clorídrico, em contato com amálgama de zinco, para remover traços de oxigênio. Para contrabalançar perdas de solvente pelo arraste com nitrogênio, este ao sair da coluna de lavagem passava por um frasco contendo um pequeno volume da solução "branco", constituída do eletrólito de suporte e o solvente em estudo.

Com a utilização de dois frascos lavadores contendo solução de cloreto de crômio II com ácido clorídrico em contato com amálgama de zinco, além do frasco com vanádio, o tempo de remoção de oxigênio diminuiu de 50 para 25 minutos em soluções aquosas de NaOH 0,2 M e EDTA 0,02%. A série de três frascos lavadores de nitrogênio foi adaptada para permitir a remoção de oxigênio dissolvido em etanol a níveis aceitáveis para o estudo.

CAPÍTULO IV

IV. RESULTADOS E DISCUSSÃO

IV.1 DETERMINAÇÃO DE ENXOFRE TOTAL EM ETANOL

IV.1.1 Estudos exploratórios

Inicialmente imaginou-se uma maneira de se efetuar a determinação do enxofre total, em nível de traços, diretamente em etanol, utilizando-se a polarografia de pulso diferencial. Para tanto foram empreendidos os testes preliminares que pudessem indicar o perfil do polarograma do enxofre elementar e do íon sulfeto em etanol.

Como foi visto, dos trabalhos de Kolthoff e Miller (¹⁵) em solução aquosa sabe-se que o íon sulfeto apresenta uma onda anódica bem definida em solução de NaOH 0,1 M como eletrólito de suporte, registrando-se uma onda polarográfica com potencial de meia-onda em torno de -0,7 V com a técnica convencional de corrente contínua, versus o eletrodo de calomelano saturado. No trabalho de Gerber e Shusharina (¹⁹) o enxofre sublimado foi determinado em etanol 90 %, na presença de H₂SO₄ 0,05 N, por polarografia convencional, mostrando um potencial de redução em -0,2 V.

Para os testes iniciais foi selecionado como eletrólito de suporte o hidróxido de lítio 0,01 M, em etanol. As soluções apresentaram ligeira turvação, de imediato. Os polarogramas do íon sulfeto nesse eletrólito apresentaram inúmeros ruídos, com oscilações e irregularidades na linha de base e no traçado geral do polarograma. As curvas de calibração corrente versus concentração apresentaram os pontos muito dispersos. Todos os polarogramas de hidróxido de lítio 0,01 M evidenciaram acentuada interferência do oxigênio dissolvido, tendo sido infrutíferos todos os esforços no sentido de removê-lo por borbu

lhamento de nitrogênio através da solução, mesmo num período de quatro horas. Experimentou-se, então, além do nitrogênio 99,99% da White - Martins, a lavagem do gás pela passagem através de uma solução de cloreto vanadoso em ácido clorídrico, em contato com amálgama de zinco. O aporte de nitrogênio à solução de lavagem se realizava através de um conduto com ponta de vidro sinterizado, situado no interior do frasco de lavagem, possibilitando a formação de inúmeras bolhas de pequeno tamanho, aumentando a eficiência da lavagem do nitrogênio.

Nos testes com enxofre elementar em etanol 95% v/v utilizando-se cloreto de lítio 0,01 M como eletrólito de suporte, foram registrados dois picos, situados em -0,77 e -0,26 V por polarografia de pulso diferencial, com tempo de gota de 0,8 segundos e amplitude de pulso de 50 mV. Uma curva de calibração compreendendo a faixa de $3,1 \times 10^{-6}$ a $2,3 \times 10^{-5}$ M apresentou linearidade, tomando-se a corrente versus concentração. O tempo de remoção do oxigênio dissolvido foi inicialmente de 40 minutos e de 5 minutos entre as adições de alíquotas da solução de enxofre elementar. O polarograma de enxofre elementar em etanol, no eletrólito de suporte referido é apresentado na figura 7.

Nos testes com o íon sulfeto em etanol 95% v/v, experimentou-se a mistura de cloreto de lítio 0,05 M e hidróxido de sódio 0,01 M como eletrólito de suporte. Foram registrados dois picos localizados em -0,67 e -0,25 V. Entretanto, na faixa de concentração estudada verificou-se a ocorrência de vários picos menores nos polarogramas, sendo que o pico localizado em -0,25 V apresenta um aspecto anômalo, sugerindo uma depressão no perfil do polarograma. Foi estudada a faixa de $4,0 \times 10^{-5}$ a $1,3 \times 10^{-3}$ M e verificou-se haver linearidade entre a corrente versus concentração até $2,3 \times 10^{-4}$ M, tomando-se como referência o pico em -0,67 V, sendo que a partir desse ponto ocorre desvio da relação linear, aproximando-se de um patamar.

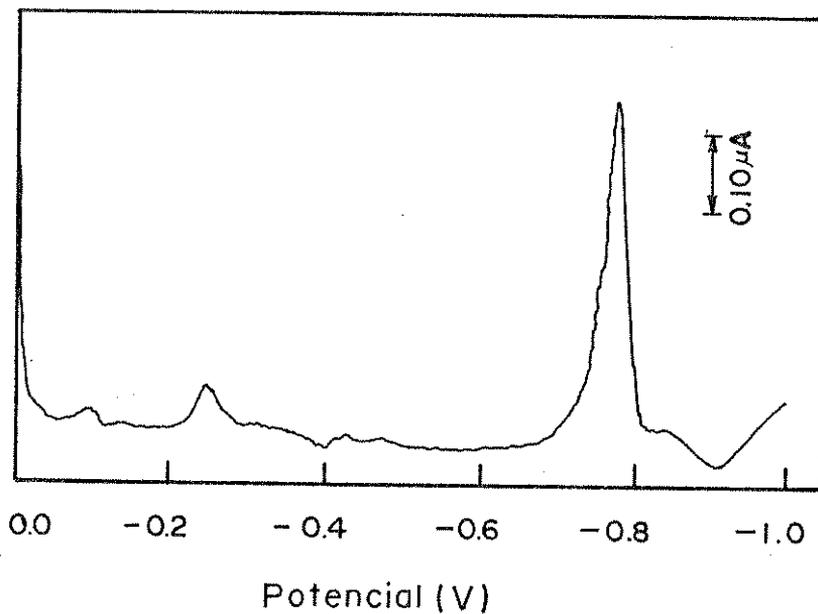


Figura 7 - Polarograma de enxofre elementar em etanol 95% v/v. Polarografia de pulso diferencial (DP). Eletrólito de suporte: LiCl 0,01 M. Solução de enxofre elementar $1,6 \times 10^{-5}$ M. Tempo de gota: 0,8 s. Amplitude de pulso: 50 mV.

Utilizando-se o íon sulfeto em etanol 50% v/v, no mesmo eletrólito de suporte, foram encontrados resultados semelhantes, conforme o polarograma da figura 8.

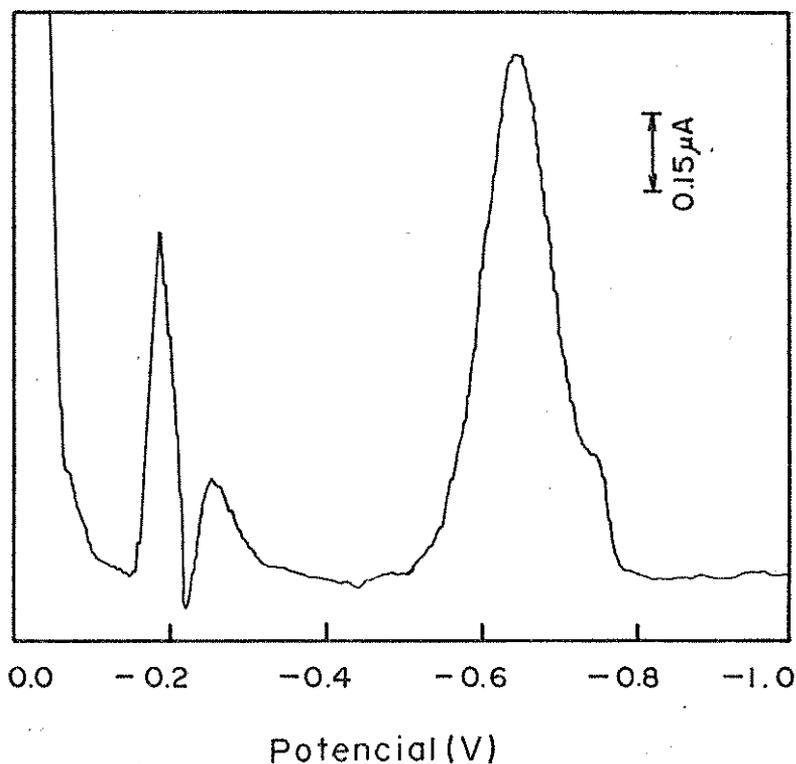


Figura 8 - Polarograma de íon sulfeto em etanol 50% v/v. Polarografia de pulso diferencial (DP). Eletrólito de suporte: NaOH 0,01 M e LiCl 0,05M. Tempo de gota: 1 s. Amplitude de pulso: 50 mV. Solução de íon sulfeto: $2,0 \times 10^{-4}$ M.

IV.1.2 Características da corrente polarográfica do íon sulfeto em etanol

Os processos eletroquímicos em que as reações do eletrodo ocorrem devido à difusão da espécie eletroativa são descritos pela equação de Ilkovic (⁵³), estabelecendo uma dependência entre a corrente medida e a concentração da espécie em estudo. Nesses casos onde é obedecida a equação (3) pode-se simplificar a expressão que dá o valor da corrente limite de difusão pela expressão:

$$i_d = K \cdot h^{1/2} \quad (11)$$

onde: K é uma constante de proporcionalidade que engloba as variáveis do eletrodo gotejante e da solução.

h é a altura da coluna de mercúrio do eletrodo gotejante.

A proporcionalidade entre a corrente polarográfica limite e a raiz quadrada da altura da coluna de mercúrio foi estudada utilizando-se uma solução de íon sulfeto $2,0 \times 10^{-4}$ M em etanol 95% e como eletrólito de suporte uma solução de hidróxido de sódio 0,01 M e cloreto de lítio 0,05 M. A corrente de difusão limite foi medida empregando-se a polarografia convencional de corrente contínua, variando-se a altura da coluna do eletrodo gotejante de mercúrio.

Os resultados experimentais mostrados na tabela 1 e figura 9 indicam que existe proporcionalidade entre a corrente polarográfica obtida e a altura da coluna de mercúrio.

Tabela 1. Dependência entre a corrente limite do íon sulfeto em etanol 95% v/v e a altura da coluna de mercúrio. Polarografia convencional de corrente contínua. Eletrólito de suporte: NaOH 0,01 M e LiCl 0,05 M. Solução de íon sulfeto $2,0 \times 10^{-4}$ M.

corrente (μA)	altura da coluna de mercúrio, (h) (cm)	$h^{1/2}$ ($\text{cm}^{1/2}$)
0,89	36,0	6,0
1,09	47,0	6,9
1,29	58,0	7,6
1,47	67,0	8,2

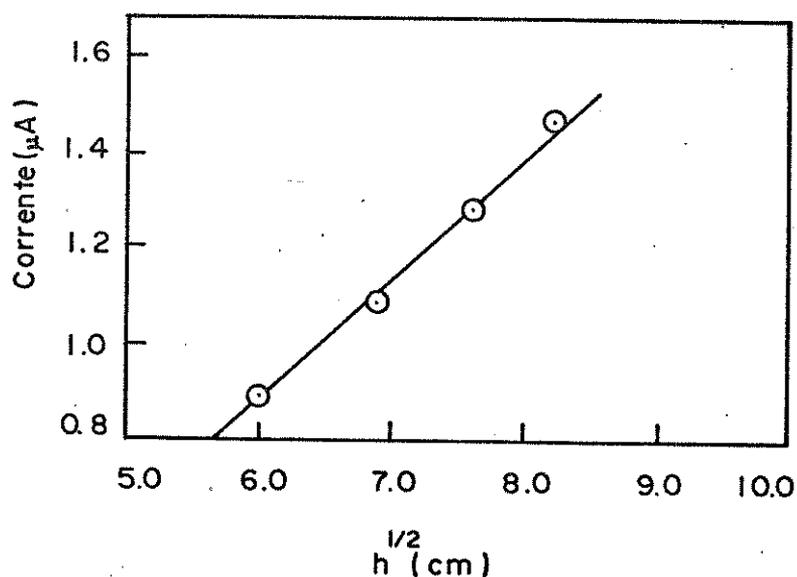


Figura 9 - Relação entre a corrente limite do íon sulfeto em etanol 95% v/v e a altura da coluna de mercúrio. Polarografia DC. Eletrólito de suporte: NaOH 0,01 M e LiCl 0,05 M. Solução de íon sulfeto $2,0 \times 10^{-4}$ M.

Como o comportamento observado está de acordo com a equação 11, indica que o mecanismo da reação eletródica do íon sulfeto em etanol é um processo governado pela difusão.

IV.1.3 Características da corrente polarográfica do enxofre elementar em etanol

Foi estudada também a proporcionalidade entre a corrente de difusão e a raiz quadrada da altura da coluna de mercúrio, usando-se uma solução de enxofre elementar $1,0 \times 10^{-4}$ M em etanol e cloreto de lítio 0,05 M como eletrólito de suporte. De acordo com os resultados mostrados na tabela 2 e figura 10 a reação do enxofre elementar no eletrodo de mercúrio gotejante é também um processo governado pela difusão, nas condições estudadas.

Tabela 2. Dependência entre a corrente limite do enxofre elementar em etanol 95% v/v e a altura da coluna de mercúrio. Polarografia convencional de corrente contínua. Eletrólito de suporte: LiCl 0,05 M. Solução de enxofre elementar $1,0 \times 10^{-4}$ M em etanol.

corrente (μ A)	altura da coluna de mercúrio (h) (cm)	$h^{1/2}$ ($\text{cm}^{1/2}$)
0,78	36,0	6,0
0,87	47,0	6,9
0,96	58,0	7,6
1,05	67,0	8,2

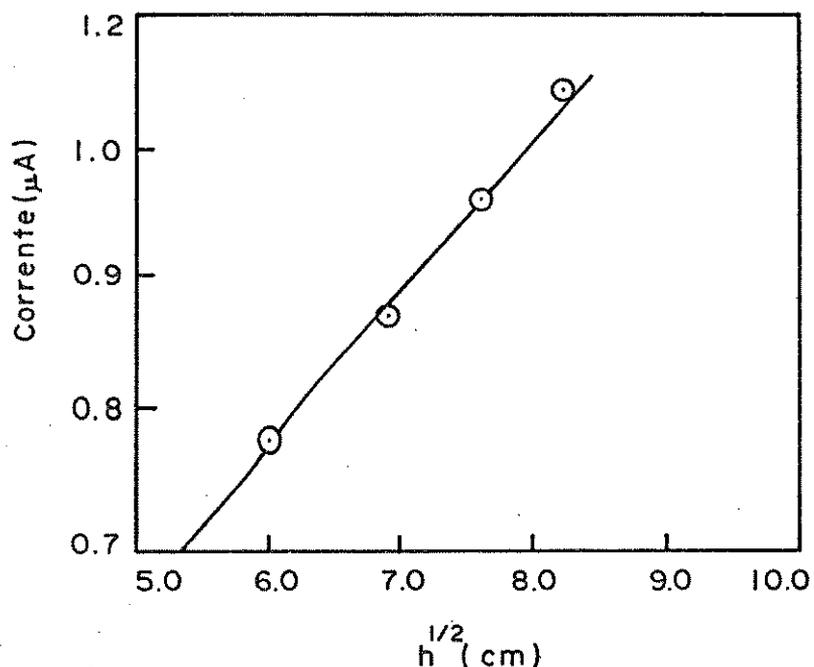


Figura 10 - Relação entre a corrente polarográfica do enxofre elementar em etanol 95% v/v e a altura da coluna de mercúrio. Polarografia DC. Eletrólito de suporte: LiCl 0,05 M. Solução de enxofre elementar $1,0 \times 10^{-4}$ M.

IV.1.4 Estudo da estabilidade das soluções de íon sulfeto

IV.1.4.1 Estabilidade das soluções de íon sulfeto em etanol: variação da altura e do número de picos em função do tempo

Com o intuito de se observar a variação da altura e do número de picos do íon sulfeto em etanol 95% v/v em função do tempo, foi selecionada uma solução relativamente concentrada,

ou seja, $2,0 \times 10^{-4}$ M usando-se como eletrólito de suporte hidróxido de sódio 0,01 M e cloreto de lítio 0,05 M. A solução de íon sulfeto foi acondicionada em garrafa de polietileno de paredes grossas e o teste serviu para verificar também a estabilidade das soluções de íon sulfeto nesse tipo de recipiente.

Na tabela 3 são mostrados alguns valores de corrente de pico do íon sulfeto e suas variações com o tempo, obtidos com a polarografia de pulso diferencial.

Observando-se também alguns polarogramas obtidos em função do tempo (figura 11) nota-se que mesmo uma solução relativamente concentrada de íon sulfeto sofre profundas transformações ao longo do tempo. Os picos bem definidos, registrados logo após a preparação da solução, desaparecem quase totalmente ao final de 20 dias e completamente ao final de 56 dias. É válido supor que se trata da oxidação do sulfeto pelo oxigênio do ar em contato com a solução e o proveniente da difusão através das paredes do recipiente.

Tabela 3. Estabilidade da solução de íon sulfeto em etanol 95% v/v, acondicionada em garrafa de polietileno. Variação da corrente em função do tempo. Polarografia de pulso diferencial (DP). Tempo de gota = 1 s, vel. de varredura 1 mm/s, amplitude de pulso: 50 mV. Solução de S^{2-} : $2,0 \times 10^{-4}$ M. Eletrólito de suporte: LiCl 0,05 M e NaOH 0,01 M.

tempo (dias)	potencial de pico (V)	Corrente (μ A)
0	- 0,78	0,09
	- 0,70	0,97
	- 0,44	-
	- 0,24	0,61
1	- 0,78	0,09
	- 0,70	0,34
	- 0,44	0,01
	- 0,24	0,51
2	- 0,78	0,04
	- 0,70	0,11
	- 0,44	0,01
	- 0,24	0,23
20	-	-
	-	-
	-	-
	- 0,24	0,12
56	-	-
	-	-
	-	-
	-	-

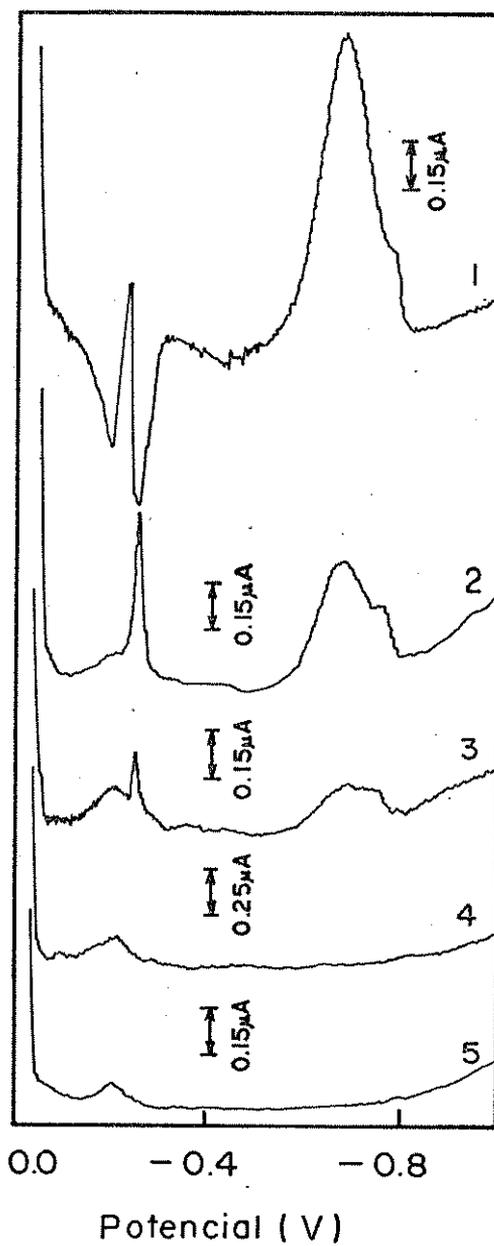


Figura 11 - Polarogramas da solução de íon sulfeto em etanol 95% v/v em função do tempo de conservação em frasco de polietileno. Polarografia DP. Eletrólito de suporte: NaOH 0,01 M e LiCl 0,05 M. Solução de íon sulfeto $2,0 \times 10^{-4}$ M. Tempo de gota: 1s. Amplitude de pulso: 50 mV.

- | | |
|---------------------------|------------|
| 1 - tempo de conservação: | 1 h; |
| 2 - " " " | : 24 h; |
| 3 - " " " | : 48 h; |
| 4 - " " " | : 20 dias; |
| 5 - " " " | : 56 dias. |

Em estudo semelhante, o íon sulfeto em etanol 50% v/v apresentou comportamento análogo, cujos polarogramas estão na figura 12.

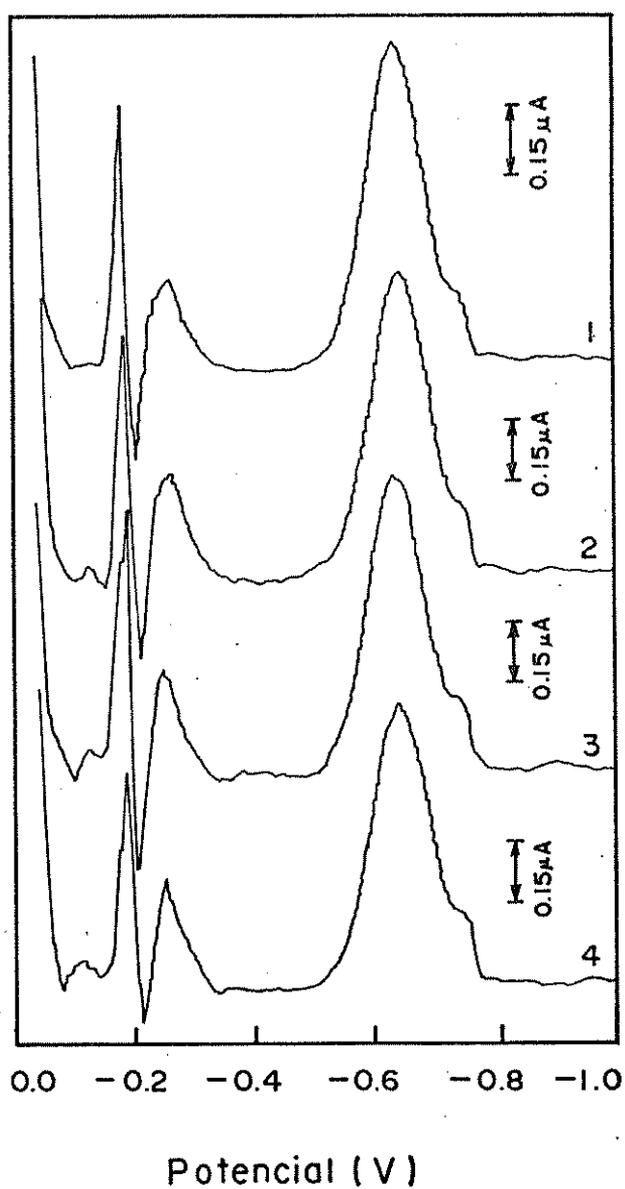


Figura 12 - Polarogramas da solução de íon sulfeto em

etanol 50% v/v em função do tempo de conservação em frasco de polietileno. Polarografia DP. Eletrólito de suporte: NaOH 0,01 M e LiCl 0,05 M. Solução de íon sulfeto $4,0 \times 10^{-5}$ M. Tempo de gota: 1 s. Amplitude de pulso: 50 mV.

- 1 - tempo de conservação: 10 min.;
- 2 - " " : 20 min.;
- 3 - " " : 30 min.;
- 4 - " " : 150 min..

Conforme a tabela 4 observa-se uma discreta diminuição da corrente de pico no intervalo de 10 a 150 minutos para uma solução de íon sulfeto $4,0 \times 10^{-5}$ M, notadamente nos picos localizados em -0,70 e -0,20 V.

Tabela 4. Estabilidade da solução de íon sulfeto em etanol 50% v/v acondicionado em garrafa de polietileno. Variação da corrente em função do tempo. Polarografia de pulso diferencial. Tempo de gota = 1 s, vel. de varredura = 1 mm/s, amplitude de pulso = 50 mV. Solução de S^{2-} $4,0 \times 10^{-5}$ M. Eletrólito de suporte: LiCl 0,05 M e NaOH 0,01 M.

tempo (min.)	potencial de pico (V)	Corrente (μ A)
10	- 0,78	0,07
	- 0,70	0,77
	- 0,44	-
	- 0,20	0,78
20	- 0,78	0,07
	- 0,70	0,77
	- 0,44	-
	- 0,20	0,82
30	- 0,78	0,07
	- 0,70	0,76
	- 0,44	-
	- 0,20	0,82
150	- 0,78	0,07
	- 0,70	0,72
	- 0,44	-
	- 0,20	0,69

O mesmo estudo realizado com uma solução $2,0 \times 10^{-4}$ M, num intervalo de 48 horas evidencia o desaparecimento quase total dos picos bem definidos registrados logo após a preparação da solução, conforme a figura 13 e tabela 5.

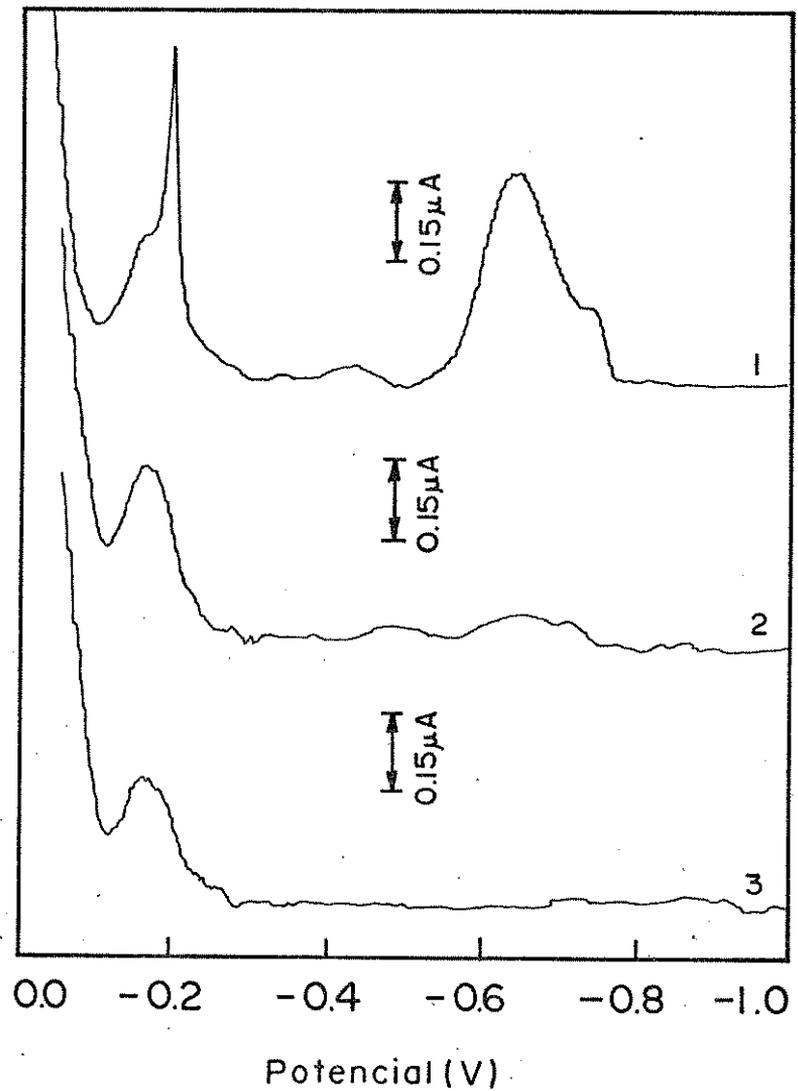


Figura 13 - Polarogramas da solução de íon sulfeto em etanol 50% v/v em função do tempo de conservação em frasco de polietileno. Polarografia DP. Eletrólito de suporte: NaOH 0,01 M e LiCl $0,05$ M. Solução de íon sulfeto $2,0 \times 10^{-4}$ M. Tempo de gota: 1s. Amplitude de pulso: 50 mV.

- 1 - tempo de conservação: 1 h;
 2 - " " " : 24 h;
 3 - " " " : 48 h.

Tabela 5. Estabilidade da solução de íon sulfeto em etanol 50% v/v, acondicionada em garrafa de polietileno. Variação da corrente em função do tempo. Polarografia de pulso diferencial. Tempo de gota: 1 s, velocidade de varredura: 1 mm/s, amplitude de pulso: 50 mV. Solução de S^{2-} $2,0 \times 10^{-4}$ M. Eletrólito de Suporte: LiCl 0,05 M e NaOH 0,01 M.

tempo (dias)	potencial de pico (V)	Corrente (μ A)
0	-0,78	0,06
	-0,70	0,41
	-0,44	0,03
	-0,20	0,57
1	-0,78	0,02
	-0,70	0,05
	-0,44	0,02
	-0,20	0,19
2	-	-
	-	-
	-	-
	-0,20	0,16

Assim, os resultados sugerem que as soluções de íon sulfeto em etanol 95% v/v e 50% v/v, acondicionadas em garrafas de polietileno devidamente fechadas, não apresentam a estabilidade suficiente para o estudo analítico proposto.

IV.1.4.2 Estabilidade das soluções aquosas de íon sulfeto

As soluções aquosas de íon sulfeto também apresentaram acentuada diminuição na concentração quando conservadas em garrafas de polietileno, mesmo em atmosfera de nitrogênio. Entretanto, as soluções quando conservadas em garrafa especial (figura 6), sob pressão de nitrogênio, apresentaram um aumento considerável na estabilidade. As padronizações da solução estoque de íon sulfeto ($1,0 \times 10^{-2}$ M) em NaOH 0,01 M apresentaram, no geral, uma diminuição média da concentração em torno de 4% em 15 dias. A mesma variação na concentração foi registrada até mesmo em 20 dias.

IV.1.5 Estudo do comportamento polarográfico de amostras de etanol comercial

Inicialmente previa-se a determinação de compostos de enxofre diretamente em etanol. Com o estudo exploratório tentou-se obter informações através dos polarogramas das soluções de íon sulfeto e do enxofre elementar em etanol, com diversos eletrólitos de suporte. Constatou-se, então, que ambas as formas de enxofre apresentavam picos em torno de -0,7 e -0,2 V em solução de hidróxido de sódio 0,01 M e cloreto de lítio 0,05 M. Foram registradas ligeiras modificações na posição desses picos quando se alterou a concentração dos eletrólitos de suporte, quando tomados isoladamente.

Através desses experimentos procurou-se tomar conhecimento do número e posição dos picos de íon sulfeto e enxofre elementar em etanol. Das observações a respeito da estabilidade das soluções de íon sulfeto, imaginou-se que se ocorresse o íon sulfeto em etanol provavelmente ocorreria simultaneamente o enxofre elementar, devido à oxidação do íon sulfeto pelo oxigênio do ar, ainda que em nível de traços. Conforme os picos obtidos com o íon sulfeto e o enxofre elementar seria relati -

vamente simples a determinação dessas espécies, tomando-se como referencial os picos principais apresentados, através de curva de calibração da espécie desejada em etanol.

Para se obter informações a respeito dos picos apresentados pelas amostras naturais de etanol, foram selecionadas duas marcas de etanol comercial, cujos teores de compostos de enxofre seriam bastante elevados. Como eletrólito de suporte escolheu-se o hidróxido de sódio 0,02 M e o cloreto de lítio 0,02 M, o que possibilitaria apreciar o comportamento polarográfico em condições bem distintas em termos de pH.

O álcool comercial marca Zumbi tendo como eletrólito de suporte hidróxido de sódio 0,02 M, com 70 minutos de remoção de oxigênio, forneceu 5 picos situados em -1,52, -1,38, -0,94, -0,72 e -0,09 V, numa varredura de -1,6 a zero volt, por polarografia de pulso diferencial (figura 14). Visualizando-se o intervalo de -1,0 a zero volt constata-se a ocorrência de 3 picos: em -0,94, -0,72 e -0,09 V. Notar que neste mesmo intervalo o íon sulfeto e o enxofre elementar forneceram picos em posições diferentes.

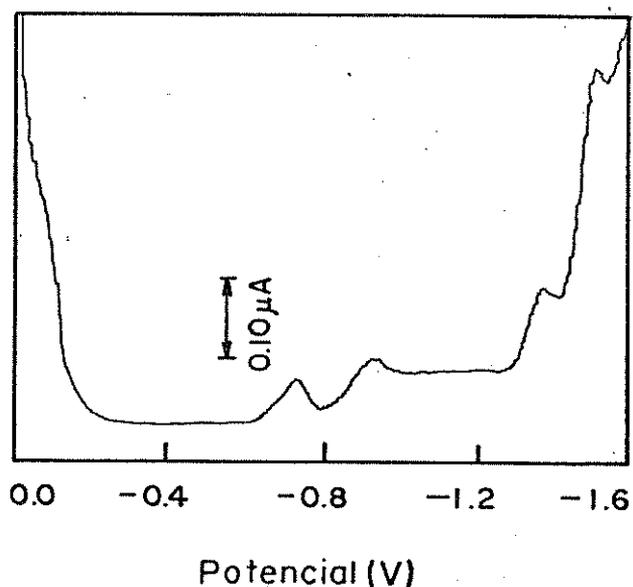


Figura 14 - Polarograma de álcool comercial marca Zumbi. Polarografia DP. Eletrólito de suporte: NaOH 0,02M. Tempo de gota: 1 s. Amplitude de pulso: 50 mV.

Em procedimento semelhante com o álcool comercial marca Zulu, no mesmo eletrólito de suporte, foram encontrados 4 picos situados em -1,07, -0,72, -0,21 e -0,09 V, no intervalo de -1,6 a zero volt, conforme a figura 15. No intervalo de -1,0 a zero volt verifica-se a ocorrência de 3 picos em -0,72, -0,21 e -0,09 V. Comparando-se os perfis dos polarogramas no tocante ao número, posição e forma dos picos notam-se acentuadas diferenças entre as duas marcas de álcool comercial. Isto sugere a ocorrência de espécies químicas diferentes nas duas amostras, podendo inclusive tratar-se de compostos de enxofre diferentes nos álcoois examinados.

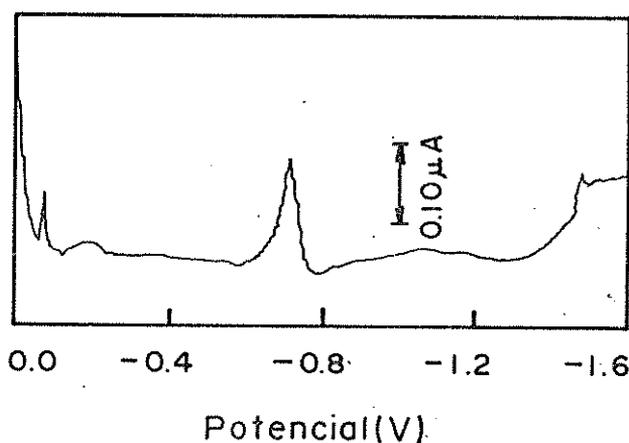


Figura 15 - Polarograma de álcool comercial marca Zulu. Polarografia DP. Eletrólito de suporte: NaOH 0,02 M. Tempo de gota: 1 s. Amplitude de pulso: 50 mV.

No polarograma de álcool comercial Zumbi usando-se como eletrólito de suporte o cloreto de lítio 0,02 M, verifica-se o aparecimento de 3 picos em -1,49, -1,38 e -0,70 V, conforme

a figura 16.

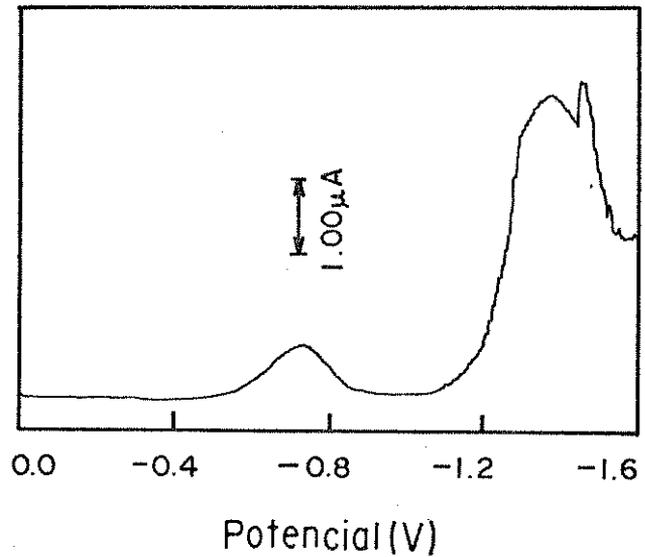


Figura 16 - Polarograma de álcool comercial marca Zumbi. Polarografia DP. Eletrólito de suporte: LiCl 0,02 M. Tempo de gota: 1 s. Amplitude de pulso: 50 mV.

Com o aumento da sensibilidade do aparelho fica mais evidente a ocorrência de um pico em -0,20 V além do registrado em -0,70 V, numa varredura de -1,0 a zero volt de acordo com a figura 17.

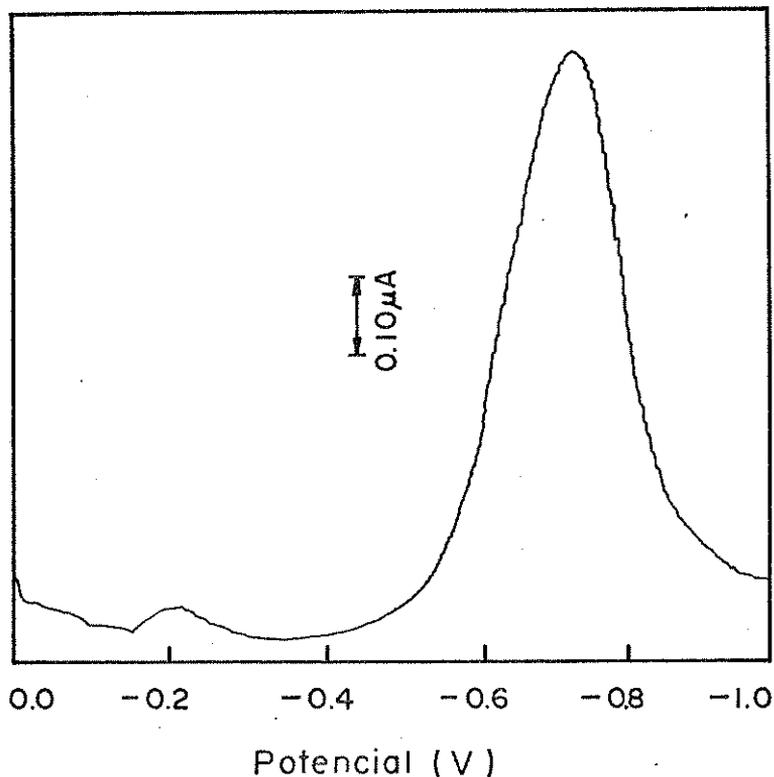


Figura 17 - Polarograma de álcool comercial marca Zumbi. Polarografia DP. Eletrólito de suporte: LiCl 0,02 M. Tempo de gota: 1s. Amplitude de pulso: 50 mV.

Com o álcool comercial marca Zulu em cloreto de lítio 0,02 M registra-se o aparecimento de 5 picos, situados em -1,12, -0,83, -0,77, -0,46 e -0,21 V, numa varredura de -1,6 a zero volt, conforme a figura 18. No intervalo de varredura de -1,0 a zero volt são registrados os 4 picos em -0,83, -0,77, -0,46 e -0,21 V. Comparando-se os polarogramas obtidos em cloreto de lítio como eletrólito de suporte, notam-se diferenças entre as duas marcas de álcool, como ocorrera em hidróxido de sódio. É provável que as diferenças encontradas entre o mesmo álcool nos diferentes eletrólitos possam ser atribuídas ao efeito do eletrólito em si, configurando meios distintos e produzindo deslocamento dos picos e até mesmo modificações das espécies existentes no álcool.

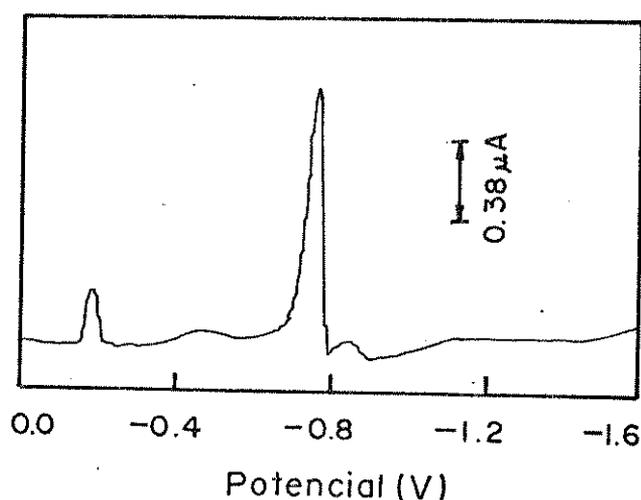


Figura 18 - Polarograma de álcool comercial marca Zulu. Polarografia DP. Eletrólito de suporte: LiCl 0,02 M. Tempo de gota: 1s. Amplitude de pulso: 50 mV.

Além dessas duas marcas de etanol foram registrados os polarogramas de etanol Merck em ambos os eletrólitos, nos intervalos de potenciais estudados, não se verificando a ocorrência de picos.

Pelos resultados obtidos verificou-se que alguns fatores dificultariam a determinação dos compostos de enxofre diretamente em etanol. Dentre estes podem ser citados: a grande variedade de compostos de enxofre que ocorreriam numa única amostra de etanol, provavelmente diferentes de uma amostra para outra e o difícil provimento de padrões correspondentes. Haveria também a necessidade de um trabalho de especificação para identificar as espécies. No caso de ocorrerem espécies voláteis, estas poderiam ser arrastadas pelo fluxo de nitrogênio que passa através da solução para remoção do oxigênio dissolvido. Considerou-se, ainda, as vantagens decorrentes em se extrair o conteúdo dos compostos de enxofre da matriz original, no sentido da eliminação de possíveis interferentes. Além disto, a comodidade de se obter os compostos de enxofre numa única forma, conduziu à opção de se determinar o enxofre

total em etanol após redução a sulfeto, usando a liga de Raney.

IV.1.6. Redução dos compostos de enxofre em etanol com a liga de Raney e a determinação polarográfica

A determinação do enxofre total após redução através da liga de Raney é um processo conhecido. Granatelli (²²) executou a determinação de enxofre em petróleo e alguns solventes, pela titulação do sulfeto com acetato de mercúrio e usando ditizona como indicador, depois da redução com a liga de Raney.

Neste trabalho o enxofre total da amostra seria reduzido, recolhido em solução alcalina pela evolução de H_2S e determinado na forma de sulfeto, por polarografia. Procurou-se, então, verificar o comportamento do íon sulfeto em solução alcalina, por polarografia de pulso diferencial e as condições para levantamento da curva de calibração. Tendo em vista que o enxofre seria determinado na forma de íon sulfeto, seria necessário que a solução de recolhimento fosse alcalina, em geral com pH igual ou superior a 12, para que o íon sulfeto permanecesse exclusivamente nesta forma. Foram experimentados vários hidróxidos alcalinos, em diversas concentrações e vários tempos de gota e foi selecionada como condição de trabalho o tempo de gota de 1 s, velocidade de varredura de 1 mm/s, amplitude de pulso de 50 mV e solução de eletrólito de suporte de NaOH 0,2 M. Para se eliminar as interferências de íons metálicos que poderiam formar os respectivos sulfetos, adicionou-se EDTA 0,02% à solução de recolhimento, alcalina. As medidas polarográficas foram tomadas, com base no pico do íon sulfeto localizado na região de -0,7 V.

IV.1.6.1 Tempo de recolhimento do H_2S

Um dos parâmetros importantes para se efetuar a deter-

minação do enxofre total usando o sistema de redução é o tempo de recolhimento do H_2S desenvolvido, após a adição de ácido ao balão de reação. Devido a isso procedeu-se um estudo para avaliar o tempo adequado para recolhimento do H_2S , em determinadas condições de fluxo de nitrogênio. Os resultados obtidos com o uso de soluções padrões de sulfeto de sódio são mostrados na tabela 6 e figura 19.

Tabela 6. Tempo de recolhimento de H_2S no sistema de Granatelli. Polarografia de pulso diferencial. Potencial de Pico: $-0,7$ V. Tempo de gota: 1 s, velocidade de varredura: 1 mm/s, amplitude de pulso: 50 mV. Concentração de Íon sulfeto na solução de recolhimento (e na célula polarográfica): $2,069 \times 10^{-5}$ M (0,663 ppm). Eletrólito de suporte: NaOH 0,2 M e EDTA 0,02%.

tempo de recolhimento de H_2S (min.)	corrente (μA)
5	$20,0 \times 10^{-2}$
10	$27,5 \times 10^{-2}$
20	$33,0 \times 10^{-2}$
40	$35,8 \times 10^{-2}$
60	$35,8 \times 10^{-2}$

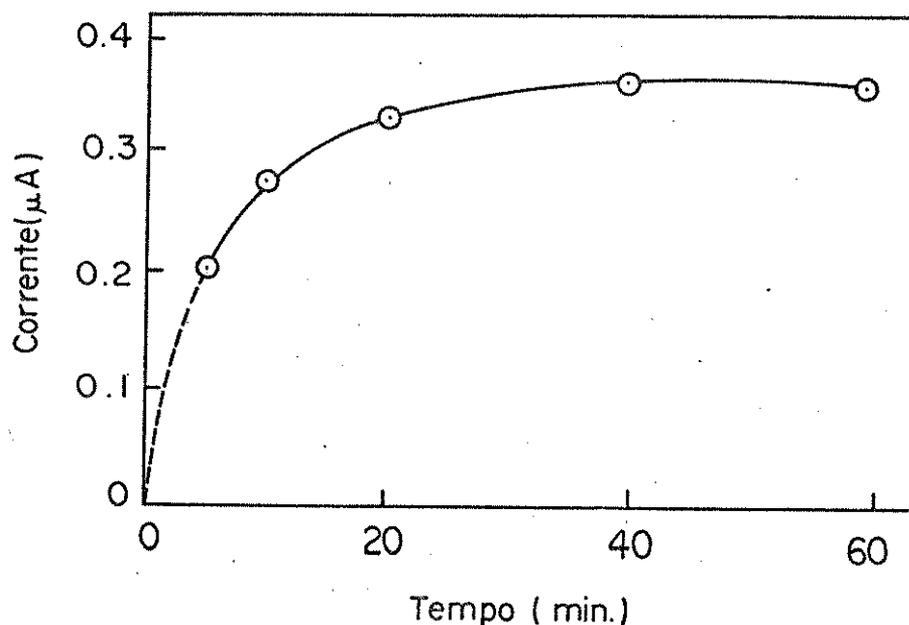


Figura 19 - Tempo de recolhimento de H_2S no sistema de Granatelli.

Polarografia de pulso diferencial (DP). Eletrólito de suporte (solução de recolhimento): NaOH 0,2 M e EDTA 0,02%. Tempo de gota: 1 s. Amplitude de pulso: 50 mV.

Os resultados obtidos permitem concluir que o tempo ideal para o recolhimento de H_2S é de 40 minutos, com fluxo lento de nitrogênio, no sistema de redução.

IV.1.6.2 Curva de calibração de sulfeto por polarografia

A curva de calibração, conforme descrito na parte experimental, foi obtida submetendo-se alíquotas de padrões do íon sulfeto ao mesmo processamento da amostra, no sistema de redução e recolhimento, naturalmente sem a presença da liga de Raney. Os resultados obtidos são mostrados na tabela 7 e figura 20.

Tabela 7. Resultados da curva de calibração, corrente polarográfica versus concentração de sulfeto. Polarografia de pulso diferencial. Aliquotas de soluções padrões de sulfeto. Potencial de pico em $-0,7$ V. Eletrólito de suporte: NaOH $0,2$ M e EDTA $0,02\%$.

Concentração de sulfeto, ppm	Corrente, μA
$2,5 \times 10^{-2}$	$1,8 \times 10^{-2}$
$4,1 \times 10^{-2}$	$1,9 \times 10^{-2}$
$8,1 \times 10^{-2}$	$5,9 \times 10^{-2}$
$12,6 \times 10^{-2}$	$10,2 \times 10^{-2}$
$17,4 \times 10^{-2}$	$14,7 \times 10^{-2}$
$25,6 \times 10^{-2}$	$20,4 \times 10^{-2}$
$31,3 \times 10^{-2}$	$25,7 \times 10^{-2}$
$42,4 \times 10^{-2}$	$35,4 \times 10^{-2}$
$62,3 \times 10^{-2}$	$51,2 \times 10^{-2}$

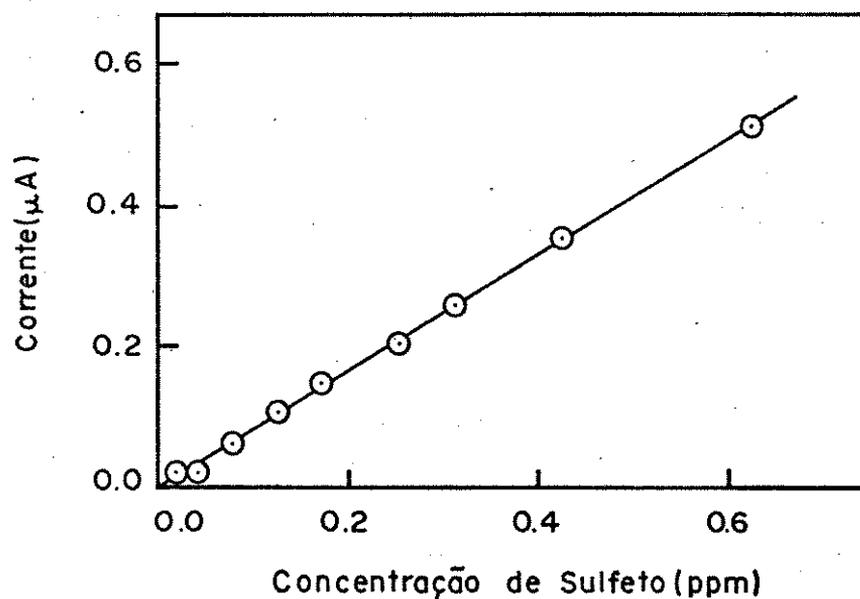


Figura 20 - Curva de calibração corrente polarográfica versus concentração de íon sulfeto. Polaro-

grafia de pulso diferencial (DP). Potencial de pico: $-0,7$ V. Eletrólito de suporte: NaOH $0,2$ M e EDTA $0,02\%$.
 Tempo de gota: 1 s. Amplitude de pulso: 50 mV.

Os parâmetros da reta obtidos com o método dos quadrados mínimos são os seguintes: coeficiente angular: $8,38 \times 10^{-1}$, coeficiente linear: $-6,43 \times 10^{-3}$, coeficiente de correlação: $9,994 \times 10^{-1}$.

Entretanto, tendo em vista a mudança do capilar do eletrodo de mercúrio gotejante, a verificação regular da curva de calibração mostrou, em determinado ponto do trabalho, a necessidade de se obter uma nova curva de calibração. Nessa altura, como já era conhecida a faixa de trabalho, foi obtida uma nova curva de calibração, sem a preocupação em se atingir o limite de detecção, cujos resultados são mostrados na tabela 8 e figura 21.

Tabela 8. Resultados da curva de calibração, corrente polarográfica versus concentração de sulfeto. Polarografia de pulso diferencial. Alíquotas de padrões de sulfeto. Potencial de pico em $-0,7$ V. Eletrólito de suporte: NaOH $0,2$ M e EDTA $0,02\%$.

Concentração de sulfeto, ppm	corrente, μA
$1,55 \times 10^{-1}$	$8,0 \times 10^{-2}$
$2,52 \times 10^{-1}$	$13,4 \times 10^{-2}$
$3,55 \times 10^{-1}$	$19,4 \times 10^{-2}$
$5,00 \times 10^{-1}$	$27,3 \times 10^{-2}$
$6,70 \times 10^{-1}$	$35,3 \times 10^{-2}$

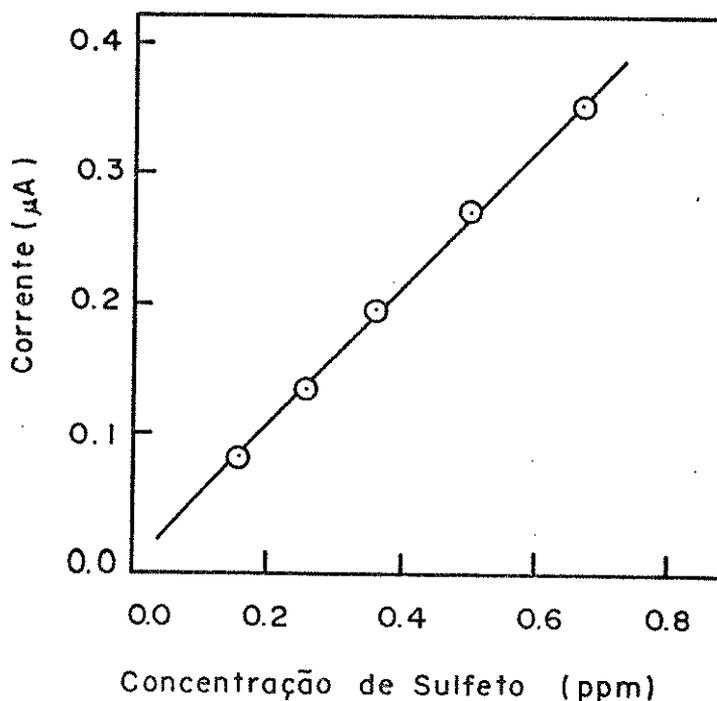


Figura 21 - Curva de calibração corrente polarográfica versus concentração do íon sulfeto. Polarografia de pulso diferencial (DP). Potencial de pico: $-0,7V$. Eletrólito de suporte: NaOH 0,2 M e EDTA 0,02%. Tempo de gota: 1 s. Amplitude de pulso: 50 mV.

Os parâmetros da reta obtidos com o método dos quadrados mínimos são os seguintes: coeficiente angular: $5,33 \times 10^{-1}$, coeficiente linear: $6,85 \times 10^{-4}$, coeficiente de correlação: $9,990 \times 10^{-1}$.

IV.1.6.3 Verificação da exatidão do método por polarografia

Um dos aspectos importantes considerados no desenvolvimento do método relaciona-se à exatidão das medidas. Baseado nisto procurou-se verificar em que extensão a determinação do

sulfeto na solução de recolhimento, que era transferida para a célula polarográfica, correspondia ao sulfeto produzido pela redução dos compostos de enxofre. Uma das maneiras de se efetuar a verificação foi através da utilização de alíquotas de padrões de sulfeto. Essas alíquotas foram adicionadas ao balão do sistema de redução e submetidas ao mesmo tratamento das amostras, sem a presença da liga de Raney. A fim de reconstituir as condições experimentais das amostras adicionou-se ao balão cerca de 5 ml de etanol cuja determinação de compostos de enxofre indicou que estava abaixo do limite de detecção do método (branco). Foram selecionadas alíquotas de sulfeto de maneira que, após todo o processamento e recolhimento de H_2S , fornecesse concentrações de sulfeto na solução de recolhimento que abrangessem pontos acima e abaixo do ponto médio da curva de calibração.

A concentração de sulfeto prevista, por cálculo, na solução de recolhimento e, por conseguinte, na célula polarográfica, é obtida a partir da alíquota padrão de sulfeto, diluída no volume utilizado da solução de recolhimento de H_2S (NaOH 0,2 M e EDTA 0,02%).

Os resultados obtidos são mostrados na tabela 9.

Tabela 9. Resultados obtidos pelo processamento de alíquotas de padrões de sulfeto no sistema de redução. Polarografia de pulso diferencial. Eletrólito de suporte: NaOH 0,2 M e EDTA 0,02%.

concentração de sulfeto na célula polarográfica, ppm		Erro Relati- vo %	n	desvio padrão relativo %
calculada	encontrada			
$1,8 \times 10^{-1}$	$1,6 \times 10^{-1}$	-11,1	3	± 4
$2,7 \times 10^{-1}$	$2,5 \times 10^{-1}$	- 7,4	3	± 5
$3,6 \times 10^{-1}$	$3,7 \times 10^{-1}$	- 2,8	3	± 2
$4,7 \times 10^{-1}$	$4,9 \times 10^{-1}$	+ 4,3	3	± 3
$6,0 \times 10^{-1}$	$6,1 \times 10^{-1}$	+ 1,7	3	± 2

n = nº de determinações

Para que a exatidão do método fosse avaliada numa condição que envolvesse também a etapa de redução com a liga de Raney, foi efetuado o mesmo processamento, com alíquotas de solução de enxofre elementar em etanol. Os resultados obtidos são mostrados na tabela 10.

Tabela 10. Resultados obtidos pelo processamento de alíquotas de solução de enxofre elementar no sistema de redução. Polarografia de pulso diferencial. Eletrólito de suporte: NaOH 0,2 M e EDTA 0,02%.

concentração de sulfeto na célula polarográfica, ppm		Erro Relativo %	n	desvio padrão relativo %
calculada	encontrada			
$1,3 \times 10^{-1}$	$1,2 \times 10^{-1}$	-7,7	5	± 7
$3,2 \times 10^{-1}$	$3,3 \times 10^{-1}$	+3,1	5	± 9

n = número de determinações

Os resultados obtidos mostram que a exatidão para o método polarográfico situa-se em limites razoáveis, uma vez que o maior valor encontrado para o erro relativo encontra-se na faixa de 11%. Este valor se refere ao mais baixo nível de concentração estudado: $1,8 \times 10^{-1}$ ppm de íon sulfeto na célula polarográfica.

O sistema utilizando o íon sulfeto apresenta resultados que pouco diferem em relação aos obtidos com o enxofre elementar, inclusive quanto ao desvio padrão relativo percentual para uma medida.

IV.1.7 Redução dos compostos de enxofre em etanol e a determinação potenciométrica direta com eletrodo íon-seletivo para sulfeto

Na mesma linha de procedimento adotado para as determinações polarográficas, foi desenvolvido um outro método para a determinação de enxofre total em etanol, por potenciometria direta. O método consta da medição do conteúdo de sulfeto na solução de recolhimento, usando-se o eletrodo íon-seletivo para sulfeto, depois da redução dos compostos e desenvolvimento de H_2S .

A escolha do eletrodo íon-seletivo para as determinações do sulfeto está ligada à sua sensibilidade, rápido tempo de estabilização da leitura e facilidade de operação. Neste método também foi utilizada curva de calibração para a obtenção das medidas.

IV.1.7.1 Curva de Calibração de sulfeto por potenciometria direta com eletrodo íon-seletivo

A curva de calibração, conforme detalhado na parte experimental, foi obtida submetendo-se alíquotas de soluções padrões de sulfeto ao mesmo processamento das amostras no sistema de redução, sem a liga de Raney. Os resultados são apresentados na tabela 11 e na figura 22.

Tabela 11. Resultados da curva de calibração, potencial versus concentração de sulfeto. Potenciometria direta com eletrodo íon-seletivo para sulfeto. Determinação de sulfeto em solução de recolhimento NaOH 0,2 M e EDTA 0,02%.

concentração de sulfeto, Molaridade	leitura do potencial, mV
$2,089 \times 10^{-6}$	- 698
$1,039 \times 10^{-5}$	- 724
$5,193 \times 10^{-5}$	- 749

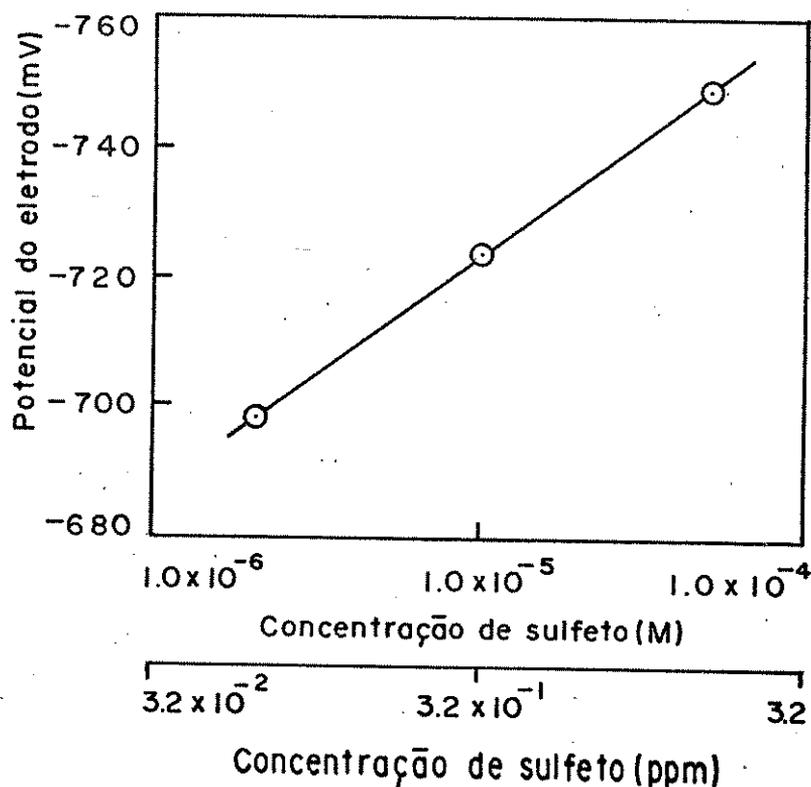


Figura 22 - Curva de calibração potencial de eletrodo versus concentração de íon sulfeto (escala

semi-log). Potenciometria direta com eletrodo íon-seletivo para sulfeto. Sulfeto em solução de recolhimento NaOH 0,2 M e EDTA 0,02%.

Os parâmetros da reta, obtidos com o método dos quadrados mínimos, são os seguintes: coeficiente angular: 36,5 mV, coeficiente linear: -905 , coeficiente de correlação: $9,999 \times 10^{-1}$.

A curva de calibração foi aferida diariamente, antes das tomadas das medidas, através de um padrão de sulfeto.

IV.1.7.2 Verificação da exatidão do método por potenciometria direta

Antes de se iniciar a aplicação do método, também neste caso procedeu-se a verificação da exatidão, utilizando-se alíquotas de padrões de sulfeto no sistema de redução, sem a liga de Raney. Depois da evolução e recolhimento de H₂S efetuou-se a determinação do sulfeto na solução de NaOH 0,2 M e EDTA 0,02%. De maneira semelhante ao método polarográfico, a concentração de sulfeto na solução de recolhimento, que é transferida para a célula de determinação potenciométrica, foi calculada a partir da alíquota padrão de sulfeto, diluída no volume usado da solução de NaOH 0,2 M e EDTA 0,02%. Os resultados são apresentados na tabela 12.

Tabela 12. Resultados obtidos pelo processamento de alíquotas de padrão de sulfeto no sistema de redução. Potenciometria direta com eletrodô ion-seletivo. Determinação de sulfeto em solução de recolhimento NaOH 0,2 M e EDTA 0,02%.

concentração de sulfeto na célula potenciométrica, ppm		Erro Relati-vo %	n	desvio padrão relativo %
calculada	encontrada			
$1,8 \times 10^{-1}$	$1,9 \times 10^{-1}$	+ 5,6	3	± 3
$2,7 \times 10^{-1}$	$3,1 \times 10^{-1}$	+15,0	3	± 4
$3,6 \times 10^{-1}$	$3,7 \times 10^{-1}$	+ 2,8	3	± 4
$4,7 \times 10^{-1}$	$4,9 \times 10^{-1}$	+ 4,3	3	± 6
$6,0 \times 10^{-1}$	$6,2 \times 10^{-1}$	+ 3,3	3	± 4

n = número de determinações

A verificação da exatidão do método potenciométrico foi também realizada utilizando-se alíquotas de padrões de enxofre elementar em etanol e redução com a liga de Raney. Os resultados são apresentados na tabela 13.

Tabela 13. Resultados obtidos pelo processamento de alíquotas de solução de enxofre elementar no sistema de redução. Potenciometria direta com eletrodo íon-seletivo para sulfeto. Determinação de sulfeto em solução de recolhimento NaOH 0,2 M e EDTA 0,02%.

concentração de sulfeto na célula potenciométrica, ppm		Erro Relativo %	n	desvio padrão relativo %
calculada	encontrada			
$1,3 \times 10^{-1}$	$1,2 \times 10^{-1}$	-7,7	5	± 9
$3,2 \times 10^{-1}$	$3,4 \times 10^{-1}$	+6,3	5	± 5

n = número de determinações.

Os resultados obtidos com o método potenciométrico apresentam exatidão satisfatória. O maior erro relativo está situado em torno de 7%, registrado com o menor nível de concentração estudado, de $1,3 \times 10^{-1}$ ppm. Não foram constatadas grandes diferenças na exatidão, pela aplicação do método potenciométrico, comparando-se os resultados obtidos com as soluções de íon sulfeto e de enxofre elementar. Entretanto, as soluções de enxofre elementar tanto pelo método polarográfico quanto pelo método potenciométrico, apresentaram desvios padrões relativos percentuais para uma medida maiores que os obtidos com soluções padrões de íon sulfeto.

CAPÍTULO V

V. APLICAÇÃO DOS MÉTODOS POLAROGRAFICO E POTENCIOMÉTRICO NA DETERMINAÇÃO DE ENXOFRE TOTAL EM AMOSTRAS DE ETANOL

Nos capítulos anteriores foram apresentados e discutidos os estudos exploratórios e também a seleção e o estabelecimento das condições e procedimentos para a determinação de enxofre total, utilizando soluções sintéticas de enxofre elementar e íon sulfeto. Entretanto, para a avaliação da aplicação do método foram utilizadas amostras de etanol de diversas procedências.

Os procedimentos experimentais, conforme já descrito, constou da redução com a liga de Raney, evolução e recolhimento de H_2S e a determinação do íon sulfeto por polarografia e potenciometria direta. Na avaliação dos resultados considerouse a diluição do íon sulfeto na solução de recolhimento e foram utilizadas curvas de calibração em ambos os métodos. Os resultados obtidos são apresentados na tabela 14.

Os resultados obtidos confirmam a viabilidade da aplicação dos métodos polarográfico e potenciométrico na determinação de enxofre total em amostras de etanol, de acordo com os procedimentos estabelecidos no curso do trabalho. Esses resultados estão em concordância com aqueles obtidos com soluções sintéticas de íon sulfeto e enxofre elementar em etanol, embora nas amostras ocorram maiores diferenças, quando se compara os dois métodos. Confrontando-se os resultados obtidos por ambos os métodos nota-se que os relativos à potenciometria apresentam-se mais elevados, no geral. Entretanto, considerando-se o nível de concentração das amostras e, principalmente, que as concentrações de determinação nas células polarográfica e potenciométrica são, no mínimo, cerca de 10 vezes mais diluídas que as das amostras, verifica-se que esta diferença é aceitável em determinações nesse nível de concentração.

Tabela 14. Resultados da determinação de enxofre total em amostras de etanol por polarografia de pulso diferencial e potenciometria direta com eletrodo íon-seletivo para sulfeto. Solução de Recolhimento: NaOH 0,2 M e EDTA 0,02%.

Amostra	Polarografia			Potenciometria		
	conc. amostra em sulfeto, ppm (µg/g)	n	desvio padrão relativo %	conc. amostra em sulfeto, ppm (µg/g)	n	desvio padrão relativo %
Etanol Nordeste - Oxiteno	1,6	3	± 4	1,8	5	± 3
Etanol 006-A - Copersucar	4,1	3	± 2	5,2	3	± 1
Álcool Zulu	13,1	3	± 5	15,5	6	± 4
Álcool Zumbi	14,8	3	± 6	16,1	3	± 0,4
Etanol 004-H-Copersucar	2,0	3	± 4	2,6	3	± 3
Álcool de Posto	3,4	3	± 4	4,0	5	± 3
Álcool de tanque de Automóvel	12,6	3	± 1	15,8	3	± 6
Etanol 007-A- Copersucar	<0,2	3		<0,2	3	
Etanol 005-H- Copersucar	<0,2	3		<0,2	3	

n = nº de determinações

Os desvios padrões relativos percentuais verificados nos resultados de determinações em amostras de etanol são menores que os obtidos com soluções de enxofre elementar. Desta forma, o fato dos resultados obtidos com soluções de enxofre elementar terem apresentado desvios maiores que os das soluções de íon sulfeto parece não estar associado ao processo de redução com a liga de Raney.

V.1. ESTUDO DA INTERFERÊNCIA DO ÍON Cu^{+2} NAS DETERMINAÇÕES DE ENXOFRE TOTAL EM ETANOL

Ainda é comum a utilização de cobre metálico nas instalações de usinas de processamento de etanol, embora em menor intensidade que no passado. Portanto, existe a possibilidade da ocorrência de cobre como contaminante do etanol. A legislação no Brasil permite a concentração máxima de 0,07 ppm de cobre no álcool hidratado, usado como combustível para veículos (⁷⁴).

Durante o processo de redução dos compostos de enxofre com a liga de Raney no balão de reação do sistema, há formação de sulfeto de níquel e somente após a adição de ácido clorídrico o sulfeto produzido pela redução é recolhido na forma de H_2S , em solução alcalina. A presença de Cu^{+2} no balão de reação poderia conduzir à formação de CuS , cujo K_{ps} é 8×10^{-36} , enquanto o de NiS é igual a 2×10^{-21} . Em vista disto, procedeu-se o estudo da interferência do Cu^{+2} nas determinações e os resultados são apresentados na tabela 15.

Os resultados indicam que até 38 μg de Cu^{+2} presentes no balão de redução, junto com soluções de enxofre elementar em etanol, não produzem interferências nas determinações. Porém, na presença de 318 μg de Cu^{+2} nota-se, pelos resultados, que ocorre diminuição da quantidade de enxofre determinada em relação à quantidade adicionada. Em concentrações superiores de Cu^{+2} a interferência permanece, na mesma intensidade.

A massa de 38 μg de Cu^{+2} no volume de etanol onde normalmente foram realizadas as experiências forneceria uma con -

Tabela 15. Estudo da interferência de Cu^{2+} na determinação de enxofre total em etanol, no sistema de redução. Polarografia de pulso diferencial e potenciometria direta com eletrodo íon-seletivo para sulfeto. Eletrólito de suporte: NaOH 0,2 M e EDTA 0,02%. Volume de etanol no balão de reação: 5 ml.

Cu^{2+} adicionado, μg	Polarografia			Potenciometria		
	enxofre adicionado, μg	encontra- do, μg	Erro re- lativo % padrão relativo %	enxofre re- desvio padrão relativo %	encon- trado, μg	Erro re- lativo % padrão relati- vo %
0	15,7	16,1	+ 2,5	± 9	16,9	+ 7,6
3,8	15,7	15,1	- 3,8	± 4	14,6	- 7,0
38	15,7	15,4	- 1,9	± 5	15,0	- 4,5
318	15,7	13,2	-15,9	± 8	12,6	-19,7
635	15,7	13,8	-12,1	± 6	13,2	-15,9

centração de 7,6 ppm. Esta concentração de Cu^{+2} é cerca de 100 vezes superior a permitida, no Brasil, para o álcool hidratado, usado como combustível para veículos. Tendo em vista que nessa concentração de Cu^{+2} não ocorreu interferência nas determinações, não houve interesse na localização exata da massa mínima de Cu^{+2} que iniciaria tal interferência.

Considerando-se o aspecto da dissolução dos sulfetos de cobre e níquel em ácido clorídrico 6 M, nota-se que o sulfeto de cobre (CuS), ao contrário do sulfeto de níquel (NiS) é pouco solúvel no ácido. Deste ponto de vista poderia se esperar uma interferência mais acentuada do Cu^{+2} nas determinações. Entretanto, deve-se considerar que há passagem de nitrogênio continuamente através do balão de reação, arrastando H_2S . A saída de H_2S do meio talvez provoque o deslocamento do equilíbrio no sentido da formação de H_2S , minimizando, desta maneira, a interferência do Cu^{+2} nas determinações.

V. 2. CONCLUSÕES

Os métodos que foram desenvolvidos, com base na polarografia e potenciometria com eletrodo íon-seletivo, se prestam para a determinação de enxofre total em etanol, apresentando bons resultados para os níveis de concentração estudados, quanto à exatidão e precisão. Ambos os métodos apresentam a mesma eficiência na determinação de enxofre total em etanol, nas condições estudadas. O fato dos compostos de enxofre serem reduzidos com a liga de Raney e determinados na forma de sulfeto, após a evolução de H_2S , diminui a possibilidade de interferências diretas na determinação, por substâncias existentes na matriz. Foi verificado que ocorre uma discreta interferência do Cu^{+2} na determinação de enxofre total em etanol. Esta interferência está associada à presença de Cu^{+2} no etanol presente no balão de reação durante a redução, uma vez que o sulfeto obtido é extraído e determinado fora da matriz, na solução de recolhimento de H_2S .

A determinação de enxofre total diretamente em etanol somente seria

possível após um trabalho de especificação e o provimento de padrões respectivos para as espécies presentes no etanol, as quais poderiam ser diferentes de uma amostra para outra. Neste caso a possibilidade de utilização do eletrodo íon-seletivo para sulfeto estaria, de certo modo, afastada.

Na utilização dos métodos em rotina de laboratório poderiam ser montados vários sistemas de redução para aumentar o número de determinações por unidade de tempo. Na seleção do método a ser aplicado em rotina de laboratório, algumas considerações devem ser feitas:

Polarografia

- 1- 50 minutos de borbulhamento de nitrogênio, antes do registro do polarograma; 25 minutos com sistema de 3 frascos de lavagem de nitrogênio.
- 2- Instrumentos mais caros.
- 3- Permite apreciação qualitativa e quantitativa de outras substâncias presentes.
- 4- Mais versátil, apresentando mais possibilidades em geral, devido à maior sensibilidade.

Potenciometria

- 1- Nas amostras e padrões estudados o tempo máximo para estabilização da leitura foi de 15 minutos.
- 2- Instrumentos mais baratos.
- 3- Não permite apreciação qualitativa das substâncias presentes.
- 4- Menos versátil.

CAPÍTULO VI

VI. ESTUDO DO COMPORTAMENTO POLAROGRAFICO DO ÍON SULFETO E DO ENXOFRE ELEMENTAR EM ETANOL

VI.1. EFEITOS DE ADSORÇÃO NO ELETRODO DE MERCÚRIO GOTEJANTE

O eletrodo de mercúrio gotejante adsorve certos componentes e produtos de despolarização da solução (⁷⁵). Esta adsorção é devido a forças de superfície, cuja faixa geralmente não excede dimensões moleculares e, como regra, as partículas adsorvidas formam uma camada monomolecular (⁷⁵). As partículas da substância dissolvida podem estar ligadas à superfície por forças físicas, químicas ou elétricas. As forças capilares que causam adsorção em soluções são consideradas como forças físicas. Se a substância dissolvida apresenta afinidade específica pela superfície estas forças podem adquirir o caráter de uma ligação química e são envolvidas forças elétricas quando a superfície está carregada. O processo de adsorção é acompanhado por um característico calor de adsorção. A uma dada temperatura, a quantidade de substância adsorvida depende da concentração (a dependência é dada por uma isoterma de adsorção) e, como regra, ela diminui com o aumento da temperatura (⁷⁵).

A adsorção no eletrodo de mercúrio gotejante causa mudanças na corrente capacitiva e também influencia a corrente faradaica. O último efeito, junto com as trocas resultantes e as modificações características na forma das ondas polarográficas serão consideradas neste capítulo.

Essencialmente, dois mecanismos são distinguidos quando as correntes polarográficas são influenciadas pela adsorção (⁷⁵):

- 1) O despolarizante ou seus produtos de reação é adsorvido. Neste caso, uma onda separada, a chamada onda de adsorção, é formada. Os processos irreversíveis são mais complicados. Além da onda de adsorção podem ocorrer mínimos e depressões na corrente limite.

- 2) Alguns outros componentes da solução são adsorvidos e por suas presenças na superfície do eletrodo influenciam o processo de despolarização (por exemplo, deslocamentos, deformações ou desdobramentos da onda para o despolarizante).

VI.2 ESTUDO DO COMPORTAMENTO POLAROGRÁFICO DO ÍON SULFETO EM ETANOL

O comportamento polarográfico do íon sulfeto em soluções aquosas já foi estudado por diversos pesquisadores usando-se a polarografia convencional (^{20, 28, 12, 13}) e, mais recentemente, a polarografia de corrente alternada rápida (¹³). Esses estudos mostram a formação de várias ondas polarográficas, à medida em que se aumenta a concentração do íon sulfeto, devido à formação de filmes de produtos de reação na superfície do eletrodo de mercúrio gotejante. No reestudo feito recentemente (¹³) registrou-se a formação de uma nova onda polarográfica, além das três registradas em estudos anteriores, com a polarografia convencional de corrente contínua. Os resultados, em geral, apresentam-se conflitantes, como as suas interpretações.

Entendeu-se, portanto, ser interessante o estudo do comportamento eletroquímico do íon sulfeto e do enxofre elementar em etanol, por polarografia, usando-se várias técnicas, uma vez que o etanol por si mesmo provoca a formação de filmes no eletrodo de mercúrio gotejante (⁷⁶) e também ao ensejo do estudo do sistema constituído de íon sulfeto e de enxofre elementar em etanol. Basicamente a formação desses filmes é um fator interferente numa determinação, uma vez que provoca desvio da proporcionalidade direta existente entre a corrente polarográfica e a concentração de sulfeto, estudado em solução aquosa. O intuito deste estudo é verificar, além da formação de filmes no eletrodo de mercúrio gotejante, as faixas lineares corrente versus concentração de sulfeto ou enxofre em etanol, com vistas à obtenção de dados de interesse analítico.

Desta forma, foi empreendido o estudo do comportamento do íon sulfeto em etanol absoluto utilizando-se como eletrólito de suporte NaOH 0,1 M, concentração suficientemente alcalina para manter a espécie eletroativa na forma de íon sulfeto, concen-

tração de eletrólito que fora também utilizada em alguns estudos iniciais efetuados em solução aquosa (12, 13).

O estudo do comportamento polarográfico do íon sulfeto em etanol, tendo como eletrólito de suporte hidróxido de sódio 0,1 M, foi efetuado numa ampla faixa de concentração, variando de $4,9 \times 10^{-7}$ a $1,6 \times 10^{-3}$ M. Nesse estudo foram aplicadas as seguintes técnicas: polarografia de pulso diferencial e normal, polarografia convencional de corrente contínua e do tipo tast, polarografia de corrente alternada e do tipo tast. Os resultados obtidos podem ser resumidos, conforme a tabela 16, que indica a técnica utilizada, a faixa de concentração onde surgem os picos ou ondas, o número de picos ou ondas e o potencial respectivo.

Pelos resultados apresentados na tabela 16 verifica-se que, numa visão geral, com as várias técnicas utilizadas foram registrados basicamente quatro picos ou ondas, localizados em -0,75, -0,69, -0,45 e -0,20 V. Entretanto, embora o número e a posição dos picos e ondas sejam praticamente as mesmas em todas as técnicas, existem diferenças quanto às faixas onde eles surgem e permanecem. Assim, se forem analisadas as faixas de aparecimento dos picos, tomando-se isoladamente as técnicas de corrente alternada (AC_1) e corrente alternada tipo tast (AC_1 tast) observa-se que em ambas o íon sulfeto apresenta o mesmo comportamento. Para concentrações até $4,6 \times 10^{-5}$ M foram registrados dois picos: em -0,75 e -0,20 V, conforme a figura 23. Em concentrações superiores a $4,6 \times 10^{-5}$ M surge um terceiro pico localizado em -0,69 V que permanece até a concentração de $1,8 \times 10^{-4}$ M, além dos já registrados anteriormente, conforme a figura 23. Em concentrações acima de $1,8 \times 10^{-4}$ M verifica-se o aparecimento de um quarto pico localizado em -0,45 V que permanece, juntamente com os anteriores, até $1,6 \times 10^{-3}$ M, a concentração máxima estudada, conforme a figura 23.

Tabela 16. Picos e ondas do íon sulfeto em etanol de acordo com a faixa de concentração, utilizando várias técnicas polarográficas. Eletrólito de suporte: NaOH 0,1 M.

Técnica polarográfica	Faixa de concentração do íon sulfeto, M	Potencial de Pico ou $E_{1/2}$ (V)			
		1º	2º	3º	4º
AC ₁ e AC ₁ tast	4,9 x 10 ⁻⁷ a 4,6 x 10 ⁻⁵	-0,75	-0,20		
"	>4,6 x 10 ⁻⁴ a 1,8 x 10 ⁻³	-0,75	-0,20	-0,69	
"	>1,8 x 10 ⁻⁷ a 1,6 x 10 ⁻⁴	-0,75	-0,20	-0,69	-0,45
DP	4,9 x 10 ⁻⁴ a 3,7 x 10 ⁻⁴	-0,75	-0,20		
"	>3,7 x 10 ⁻⁴ a 7,2 x 10 ⁻³	-0,75	-0,20	-0,67	
"	>7,2 x 10 ⁻⁵ a 1,6 x 10 ⁻⁴	-0,75	-0,20	-0,67	-0,45
DC tast	4,6 x 10 ⁻⁴ a 3,7 x 10 ⁻³	-0,75	-0,20		
"	>3,7 x 10 ⁻⁵ a 1,6 x 10 ⁻³	-0,75	-0,20	-0,69	
DC	4,6 x 10 ⁻³ a 1,0 x 10 ⁻³	-0,75	-0,20		
"	>1,0 x 10 ⁻⁵ a 1,6 x 10 ⁻³	-0,75	-0,20	-0,69	-0,45
NP	4,7 x 10 ⁻⁵ a 1,6 x 10 ⁻³	-0,75	-0,20		

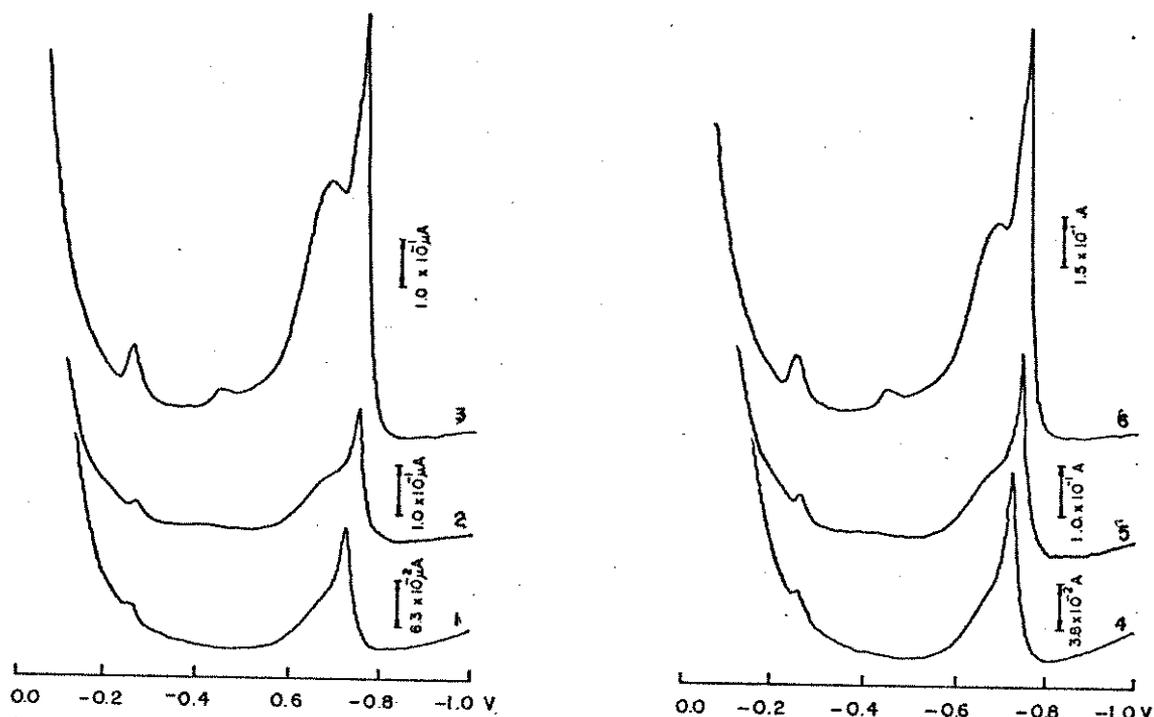


Figura 23 - Polarogramas de íon sulfeto em etanol. Eletrólito de suporte: NaOH 0,1 M. Polarografia de corrente alternada (AC_1) e Polarografia do corrente alternada tipo tast (AC_1 tast). Voltagem de corrente alternada aplicada: 15 mV. Frequência: 5 Hz.

AC_1 1-	$4,6 \times 10^{-5}$ M	AC_1 tast 4-	$4,6 \times 10^{-5}$ M
2-	$1,8 \times 10^{-4}$ M	5-	$1,8 \times 10^{-4}$ M
3-	$7,0 \times 10^{-4}$ M	6-	$7,0 \times 10^{-4}$ M

Com a técnica de pulso diferencial são registrados dois picos em $-0,20$ e $-0,75$ V, respectivamente, até a concentração de $3,7 \times 10^{-4}$ M. Em concentrações superiores a $3,7 \times 10^{-4}$ M verifica-se o aparecimento de um terceiro pico, situado em $-0,67$ V. Acima da concentração de $7,2 \times 10^{-4}$ M surge um quartopico em $-0,45$ V, sendo que na figura 24 são mostrados os polarogramas típicos de cada faixa.

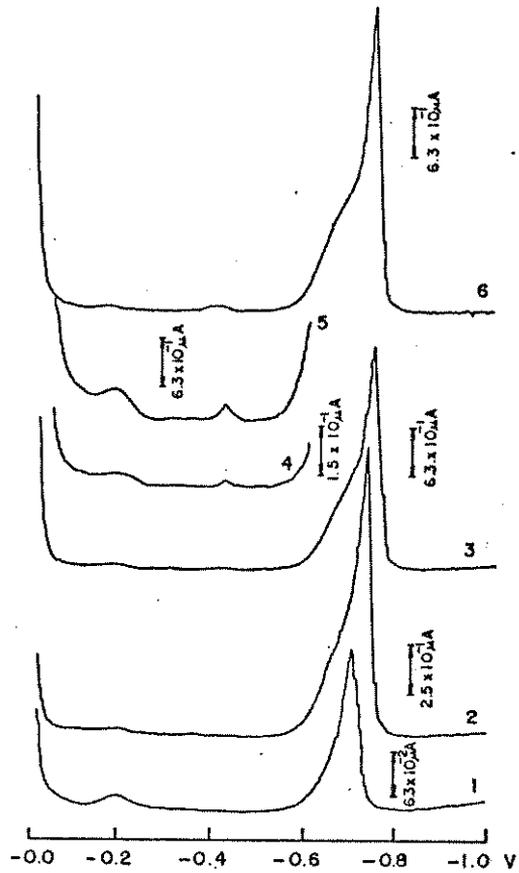


Figura 24 - Polarogramas de íon sulfeto em etanol. Eletrólito de suporte: NaOH 0,1 M. Polarografia de pulso diferencial. Tempo de gota: 1s, amplitude de pulso: 50 mV

1- $4,6 \times 10^{-5}$ M 3,4,5 - $7,2 \times 10^{-4}$ M
 2- $3,7 \times 10^{-4}$ M 6 - $1,0 \times 10^{-3}$ M

Os resultados obtidos com a técnica convencional de corrente contínua tipo tast (DC tast) indicam que o íon sulfeto apresenta duas ondas localizadas em $-0,75$ e $-0,20$ V na faixa de $4,6 \times 10^{-5}$ a $3,7 \times 10^{-4}$ M (figura 25). Em concentrações superiores a $3,7 \times 10^{-4}$ M surge uma terceira onda localizada em $-0,69$ V, que permanece até a concentração de $1,6 \times 10^{-3}$ M (figura 25).

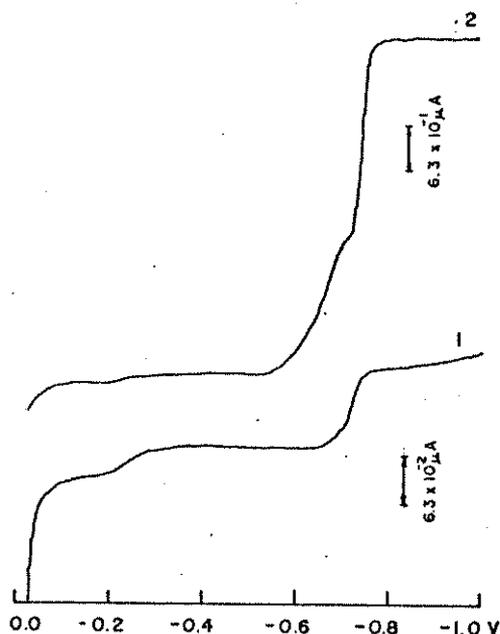


Figura 25 - Polarogramas de íon sulfeto em etanol. Eletrólito de suporte: NaOH 0,1 M. Polarografia convencional tipo tast (DC tast). Tempo de gota: 1 s.
 1- $4,6 \times 10^{-5}$ M
 2- $1,6 \times 10^{-3}$ M

Com a técnica convencional de corrente contínua (DC) foram registradas duas ondas localizadas em $-0,75$ e $-0,20$ V, respectivamente, entre as concentrações de $4,6 \times 10^{-5}$ a $1,0 \times 10^{-3}$ M (figura 26). Em concentrações superiores a $1,0 \times 10^{-3}$ M surgem uma terceira e quarta ondas, localizadas em $-0,69$ e $-0,45$ V, respectivamente, até a concentração de $1,6 \times 10^{-3}$ M (figura 26).

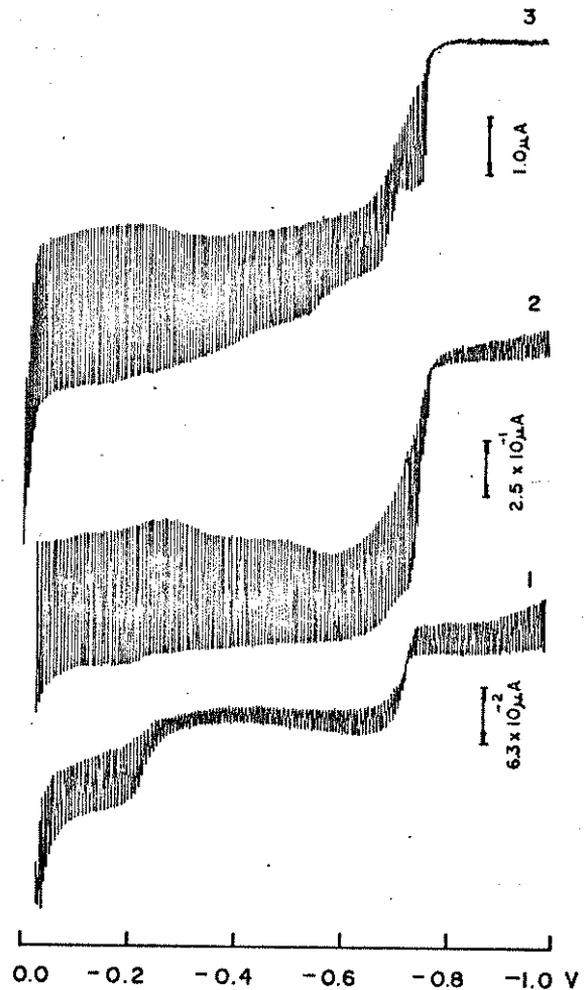


Figura 26 - Polarogramas de íon sulfeto em etanol. Eletrólito de suporte: NaOH 0,1 M. Polarografia convencional de corrente contínua (DC). Tempo de gota: 4 s.

- 1- $4,6 \times 10^{-5}$ M
- 2- $3,7 \times 10^{-4}$ M
- 3- $1,6 \times 10^{-3}$ M

Utilizando-se a técnica de pulso normal foram registradas somente duas ondas localizadas em $-0,75$ e $-0,20$ V, respectivamente, desde $4,7 \times 10^{-5}$ até $1,6 \times 10^{-3}$ M, conforme a figura 27.

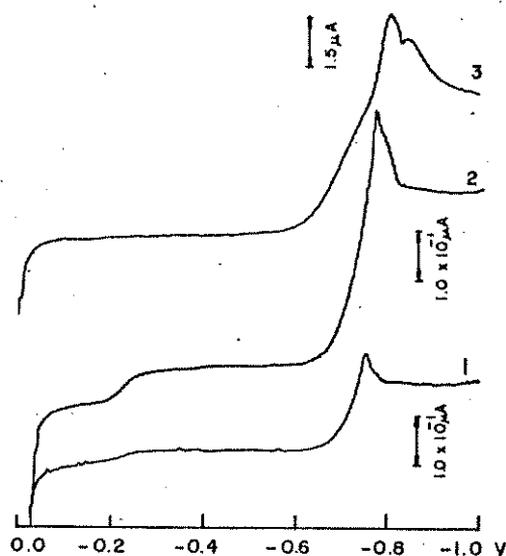


Figura 27 - Polarogramas de íon sulfeto em etanol. Eletrólito de suporte: NaOH 0,1 M. Polarografia de pulso normal (NP). Tempo de gota: 1 s. Pulso de base: 360 mV.

- 1- $4,6 \times 10^{-5}$ M
- 2- $1,6 \times 10^{-4}$ M
- 3- $1,6 \times 10^{-3}$ M

Comparando-se as técnicas de corrente alternada com a polarografia de pulso diferencial (DP) observa-se que existe uma ligeira diferença na concentração onde começa a surgir o pico em $-0,69$ V. Enquanto nas técnicas de corrente alternada são registrados apenas os picos em $-0,75$ e $-0,20$ V até a concentração de $4,6 \times 10^{-5}$ M, na técnica de pulso diferencial esses picos permanecem até a concentração de $3,7 \times 10^{-4}$ M e a partir desse ponto surge um terceiro pico localizado em $-0,67$ V.

Utilizando-se as técnicas DC e DC tast foram registra -

das apenas duas ondas em $-0,75$ e $-0,20$ V, respectivamente, até a concentração de $3,7 \times 10^{-4}$ M, sendo que nesta concentração as técnicas AC_1 e AC_1 tast apresentam um terceiro pico localizado em $-0,69$ V, que surge na concentração de $6,9 \times 10^{-5}$ M. Portanto, para a faixa de concentração até $1,8 \times 10^{-4}$ M são registrados 3 picos localizados em $-0,75$, $-0,20$ e $-0,69$ V com as técnicas AC_1 e AC_1 tast e 2 ondas localizadas em $-0,75$ e $-0,20$ para as técnicas DC e DC tast (figura 25 -1 e 26 -1). Com a técnica DC surge uma quarta onda, localizada em $-0,45$ V em concentrações superiores a $1,0 \times 10^{-3}$ M. Contudo, essa onda, à semelhança daquela localizada em $-0,69$ V, é de difícil medição. Com a técnica DC tast não foi registrada uma quarta onda na região de $-0,45$ V. Com as técnicas AC_1 e AC_1 tast foi registrado um quarto pico localizado em $-0,45$ V, em concentrações superiores a $1,8 \times 10^{-4}$ M.

Os picos localizados em $-0,75$ e $-0,20$ V são registrados a partir da concentração $4,9 \times 10^{-7}$ M com a técnica DP, mas com as técnicas DC e DC tast surgem na concentração de $4,6 \times 10^{-5}$ M. Enquanto o pico localizado em $-0,67$ V obtido com a polarografia DP aparece na concentração de $3,7 \times 10^{-4}$ M, a onda localizada em $-0,69$ V com a técnica DC surge na concentração de $1,0 \times 10^{-3}$ M. Com a técnica DC tast a mesma onda localizada em $-0,69$ V surge na concentração de $3,7 \times 10^{-4}$ M. Utilizando-se a técnica DP registra-se um pico em $-0,45$ V em concentrações superiores a $7,2 \times 10^{-4}$ M; entretanto, com a técnica DC tast não se verifica a ocorrência de nenhuma onda nessa região até a concentração de $1,6 \times 10^{-3}$ M. Com a técnica DC surge uma quarta onda em $-0,45$ V em concentrações acima de $1,0 \times 10^{-3}$ M e, como foi dito, de difícil medição e pouco definida.

Como a técnica de pulso normal (NP) apresenta somente duas ondas na faixa de $4,7 \times 10^{-5}$ até $1,6 \times 10^{-3}$ M, quando comparadas com as outras técnicas utilizadas, nas concentrações máximas estudadas, apresenta um número de ondas menor.

De acordo com a figura 24 nota-se que o pico localizado em $-0,75$ V, obtido com a técnica de pulso diferencial é bem definido, embora agudo. O pico localizado em $-0,20$ V também se apresenta bem definido, em grande parte da faixa de concentra-

ção estudada. É interessante registrar que o pico principal localizado em $-0,75$ V para as técnicas utilizadas, não sofre modificações significativas em sua localização, conforme a técnica, concentração e sensibilidade. Em geral esse pico principal não pode ser confundido com os picos secundários que surgem em potenciais mais positivos, devido ao seu aspecto, nitidez e corrente molar.

Canterford e Buchanan (¹³) aplicaram a técnica de corrente alternada ao estudo do comportamento polarográfico do íon sulfeto em meio aquoso, utilizando NaOH 1 M como eletrólito de suporte e obtiveram 3 picos localizados em torno de $-0,8$, $-0,7$ e $-0,3$ V para concentrações superiores a 2×10^{-4} M. Os resultados obtidos em etanol com as técnicas AC_1 e AC_1 *tast* apresentam alguma semelhança. Contudo, em meio aquoso o pico localizado em $-0,3$ V diminui à medida em que aumenta a concentração do íon sulfeto; em etanol isto não foi verificado, tendo os picos surgido e aumentado em altura, com o aumento da concentração. O terceiro pico obtido em etanol ($-0,69$ V) foi se delineando com o aumento da concentração, enquanto o seu correspondente em meio aquoso, situado em torno de $-0,7$ V, ficou menos agudo e diminuiu em altura com o aumento da concentração. Os resultados em etanol não mostram outro aspecto encontrado em meio aquoso para esse pico em $-0,7$ V, ou seja, seu desaparecimento quando do surgimento de uma segunda onda obtida com a técnica DC. Os resultados obtidos em meio aquoso indicam que, com a diminuição da voltagem de corrente alternada aplicada, o pico localizado em $-0,7$ V diminui em altura até o desaparecimento. Os resultados obtidos em etanol, variando-se a voltagem aplicada, não indicam o desaparecimento dos picos registrados. Os autores (¹³) sugerem que em meio aquoso, utilizando NaOH 0,1 M, os picos em $-0,8$ e $-0,7$ V não seriam resolvidos. Em etanol, embora não se tenha conseguido uma resolução completa entre os picos localizados em $-0,75$ e $-0,69$ V, este último está bem delineado e menos agudo que o seu correspondente em meio aquoso (figura 23). Enfim, em meio aquoso foram obtidos três picos localizados em $-0,8$, $-0,7$ e $-0,3$ V, enquanto em etanol foram registrados quatro picos em $-0,75$, $-0,69$,

-0,45 e -0,20 V. Porém, o pico localizado em -0,20 V, conforme será comentado, surge até mesmo na solução do eletrólito de suporte, e parece estar associado ao oxigênio dissolvido em etanol, não havendo correspondência com os picos registrados em meio aquoso.

Canterford e Buchanan (¹³) usando a técnica de corrente contínua convencional (DC) obtêm uma quarta onda, além das três já registradas na literatura (¹²), utilizando como eletrólitos de suporte NaClO_4 1 M e NaOH 1 M. De acordo com seus resultados os autores afirmam que as curvas corrente-voltagem em NaOH não começam descontinuamente como em NaClO_4 . Os resultados obtidos em etanol também registram a formação de quatro ondas, conforme a figura 26, embora as ondas 3 e 4 sejam pouco definidas e de difícil medição. Em etanol, utilizando NaOH 0,1 M a onda DC começa descontinuamente, ou seja, a corrente tem um aumento abrupto, a partir do início da varredura, no sentido do potencial de meia-onda. Os resultados registrados na literatura (¹²), inclusive os de Canterford (¹³), denotam que o surgimento da segunda onda tanto na técnica de corrente alternada quanto na de corrente contínua, ocorrem em concentrações de íon sulfeto mais elevadas que os registrados em etanol, para as mesmas técnicas.

Outro ponto verificado neste estudo foi a relação entre a corrente polarográfica e a concentração do íon sulfeto. Com as várias técnicas, certos picos apresentaram uma relação linear entre a corrente polarográfica obtida e a concentração do íon sulfeto. Na tabela 17 são apresentadas as faixas lineares das curvas corrente versus concentração do íon sulfeto, a técnica utilizada e o potencial do pico ou onda tomado como referência. Nos casos onde existe variação da inclinação da curva, porém mantendo a linearidade, a faixa está representada em intervalos.

Na figura 28 está representado o gráfico corrente versus concentração obtido com a polarografia de pulso diferencial, na faixa de $4,9 \times 10^{-7}$ a $5,3 \times 10^{-6}$ M de íon sulfeto.

Tabela 17. Faixas lineares das curvas corrente polarográfica versus concentração do íon sulfeto em etanol, a técnica utilizada e a localização do pico ou onda de referência. Eletrólito de suporte: NaOH 0,1 M.

Técnica Polarográfica	Faixa de concentração (Molaridade)	Pico ou onda (V)
DP	$4,9 \times 10^{-7}$	$5,3 \times 10^{-6}$
DP	0,0	$6,2 \times 10^{-5}$ a $1,9 \times 10^{-4}$
NP	0,0	$6,2 \times 10^{-5}$ a $1,9 \times 10^{-4}$
AC _I tast	$6,2 \times 10^{-6}$	$2,5 \times 10^{-5}$ a $1,9 \times 10^{-4}$
AC _I	$6,2 \times 10^{-5}$	$2,5 \times 10^{-5}$ a $1,9 \times 10^{-4}$
DC	$4,5 \times 10^{-5}$	$2,5 \times 10^{-4}$ a $1,9 \times 10^{-4}$
DC tast	$4,5 \times 10^{-4}$	$1,9 \times 10^{-4}$ a $1,9 \times 10^{-4}$
AC _I	$1,9 \times 10^{-4}$	$1,6 \times 10^{-3}$ a $1,6 \times 10^{-3}$
AC _I tast	$1,9 \times 10^{-4}$	$1,6 \times 10^{-4}$ a $1,6 \times 10^{-4}$
DP	$1,9 \times 10^{-4}$	8×10^{-4} a $1,6 \times 10^{-3}$
NP	$1,9 \times 10^{-4}$	$1,6 \times 10^{-3}$ a $1,6 \times 10^{-3}$
DC	$1,9 \times 10^{-4}$	6×10^{-4} a $1,6 \times 10^{-3}$
DC tast	6×10^{-4}	$1,4 \times 10^{-3}$ a $1,4 \times 10^{-3}$

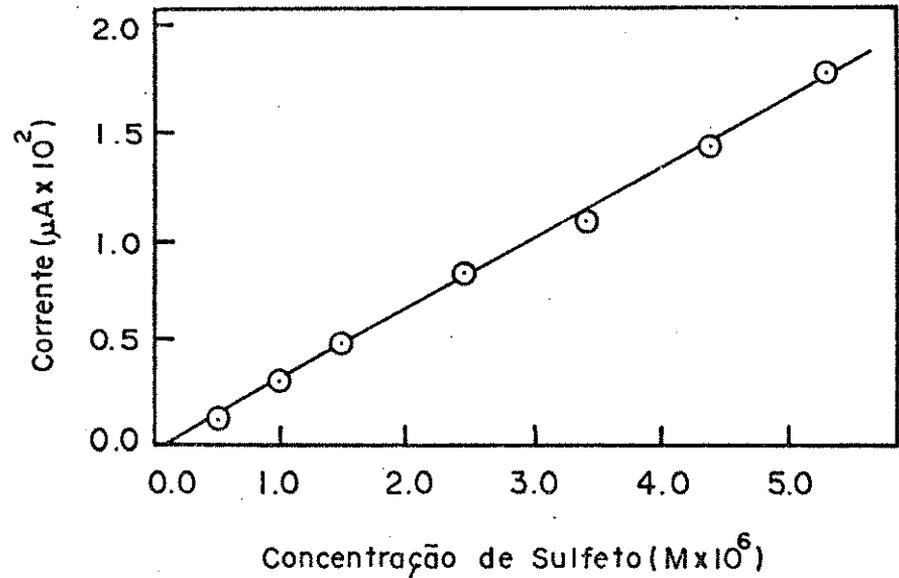


Figura 28 - Curva corrente polarográfica versus concentração do íon sulfeto em etanol. Polarografia de pulso diferencial (DP). Potencial de pico: $-0,75$ V. Eletrólito de suporte: NaOH $0,1$ M. Tempo de gota: 1 s. Amplitude de pulso: 50 mV.

Na figura seguinte nota-se a linearidade da curva obtida com a técnica de pulso normal, na faixa de $2,0 \times 10^{-4}$ a $1,6 \times 10^{-3}$ M. Entretanto, com a polarografia de pulso diferencial há desvio da linearidade em torno de $8,0 \times 10^{-4}$ M, seguindo-se um patamar.

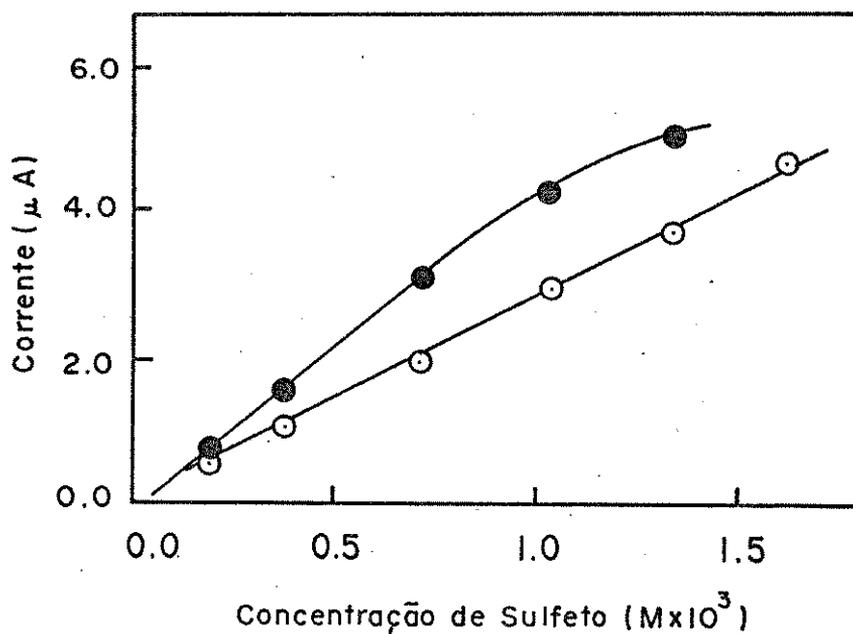


Figura 29 - Curva corrente polarográfica versus concentração de íon sulfeto em etanol. Potencial de pico: $-0,75$ V. Eletrólito de suporte: NaOH 0,1 M.

○ Polarografia de pulso normal (NP). Tempo de gota: 1 s. Pulso de base: 360 mV.

● Polarografia de pulso diferencial (DP). Tempo de gota: 1 s. Amplitude de pulso: 50 mV.

Na figura 30 são apresentadas as curvas obtidas com as técnicas AC_1 e AC_1 tast e DC e DC tast, na faixa de 0,0 a $1,9 \times 10^{-4}$ M de íon sulfeto. As curvas referentes as técnicas AC_1 e AC_1 tast são lineares até $2,5 \times 10^{-5}$ M, sendo que a partir deste ponto há desvio nas inclinações das curvas. Todavia, nos pontos seguintes continua existindo linearidade, com a nova inclinação, até $1,9 \times 10^{-4}$ M. As técnicas DC e DC tast aplicadas a partir de $4,5 \times 10^{-5}$ são lineares até $1,9 \times 10^{-4}$ M.

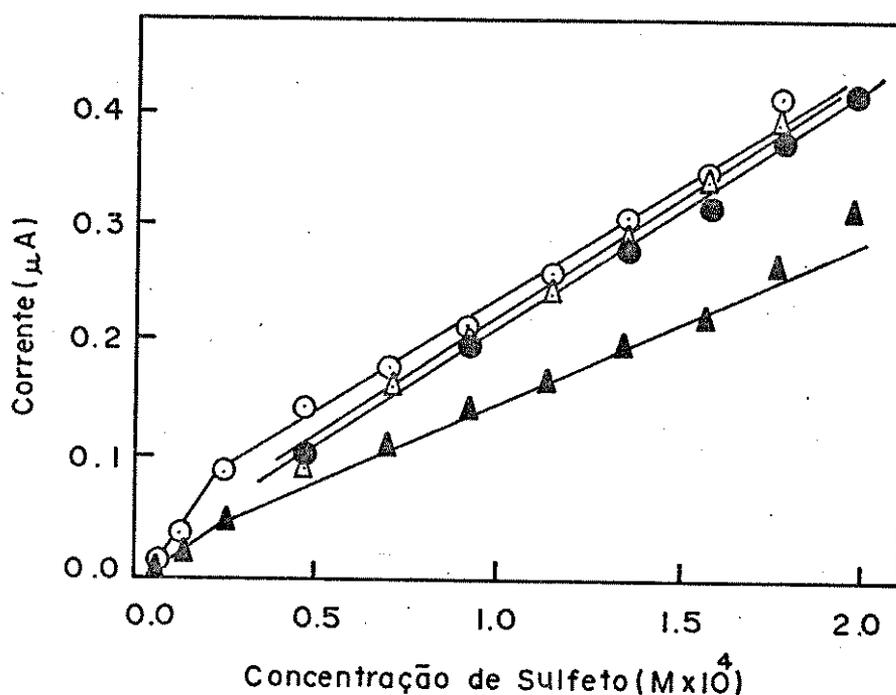


Figura 30. Curva corrente polarográfica versus concentração do íon sulfeto em etanol.

- ▲ Polarografia de corrente alternada (AC_1)
 - Polarografia de corrente alternada (AC_1 tast)
 - △ Polarografia convencional de corrente contínua (DC)
 - Polarografia convencional tipo tast (DC tast)
- Potencial de pico: $-0,75$ V. Eletrólito de suporte: NaOH 0,1 M.

Na faixa de concentração entre $1,9 \times 10^{-4}$ e $1,6 \times 10^{-3}$ M de íon sulfeto, as curvas obtidas com as técnicas de corrente alternada (AC_1) e corrente alternada tipo tast (AC_1 tast) apresentam linearidade em toda sua extensão, conforme a figura 31.

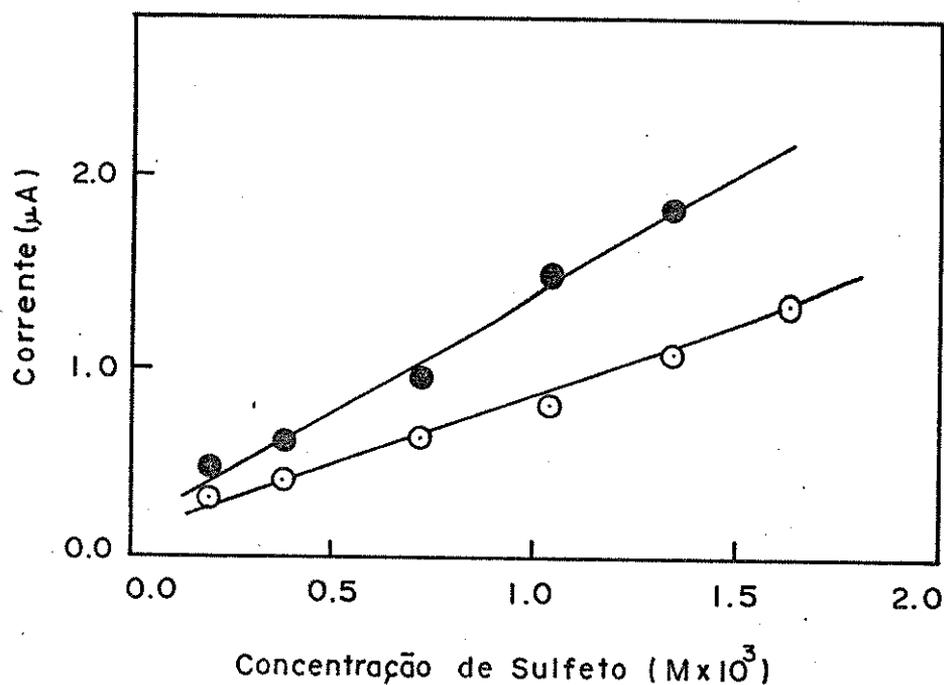


Figura 31 - Curva corrente polarográfica versus concentração de íon sulfeto em etanol.

- Polarografia de corrente alternada (AC_1).
- Polarografia de corrente alternada (AC_1 tast)

Potencial de pico: $-0,75$ V.

Eletrólito de suporte: NaOH 0,1 M.

Os resultados de corrente polarográfica versus concentração de íon sulfeto em etanol, com as várias técnicas polarográficas, diferem dos dados registrados na literatura para o meio aquoso (¹²). Tomando-se o estudo de Canterford e Buchanan (¹³) que praticamente refaz os estudos anteriores, incluindo a técnica de corrente alternada, nota-se que após o apareci -

mento de uma segunda onda DC, a corrente relativa à primeira onda torna-se independente da concentração do íon sulfeto. Isto ocorre também, sucessivamente, com o aparecimento das terceira e quarta ondas. Por sua vez, a corrente limite total continua como uma função linear da concentração de íon sulfeto, na faixa de concentração estudada, de zero a $2,2 \times 10^{-3}$ M, apesar do número de ondas presentes.

No estudo em etanol, a corrente limite total não se apresentou como uma função linear da concentração do íon sulfeto, com as várias técnicas estudadas, assim como os picos e ondas secundárias. Entretanto, em muitos casos o pico ou onda principal, localizados em $-0,75$ V apresentaram correntes como função linear da concentração, mesmo após o aparecimento de outros picos e ondas (comparar tabelas 16 e 17). Para ilustrar, pode-se tomar como exemplo a figura 31 que mostra haver linearidade entre a corrente obtida com o pico localizado em $-0,75$ V e a concentração de íon sulfeto. Neste caso foram utilizadas as técnicas AC_1 e AC_1 *tast*, na faixa de concentração de $1,8 \times 10^{-4}$ a $1,6 \times 10^{-3}$ M, quando já existe a ocorrência dos picos em $-0,20$, $-0,69$ e $-0,45$ V, além do pico em $-0,75$ V. No presente estudo foi verificado que ocorre variação da inclinação da curva em certos casos (figura 30) e, desta maneira, certas faixas de concentração apresentam curvas corrente versus concentração com dois trechos lineares. Esse fenômeno não é registrado na literatura para o estudo do íon sulfeto em meio aquoso, com a técnica DC (¹², ¹³). Canterford e Buchanan (¹³) apresentam os resultados corrente versus concentração para a técnica DC que mostram uma linearidade entre a corrente total e a concentração do íon sulfeto, mas não apresentam os resultados relativos a tal estudo, com a técnica de corrente alternada.

Recentemente Armstrong e colaboradores estudaram a interface mercúrio-sulfeto usando técnicas de impedância e potenciostáticas (⁷⁷). Eles registraram que em soluções de sulfeto altamente alcalinas o mercúrio passa para a solução como o complexo solúvel HgS_2^{-2} . Numa investigação do crescimento de filmes anódicos de sulfeto de mercúrio em um eletrodo de mer-

cúrio foi verificado que nos estágios iniciais do crescimento do filme o HgS se deposita no eletrodo na forma de duas sucessivas camadas monomoleculares. A presença de cada camada inibe drasticamente a velocidade com que o Hg se dissolve como HgS_2^{-2} , aparecendo, então, uma segunda onda num potencial suficientemente positivo para permitir que a reação eletroquímica inibida possa se realizar. Para explicar se o aparecimento de uma quarta onda DC correspondia a um terceiro filme de HgS na superfície do eletrodo, Canterford e Buchanan realizaram estudos de corrente versus tempo para cada gota, em meio aquoso, em NaOH 1 M como eletrólito de suporte (¹³). Apesar das tradições existentes na literatura os autores concordam com a sugestão da formação de filmes de HgS inibindo a dissolução do HgS_2^{-2} , já sugerido por Kolthoff (¹⁵).

Como os resultados obtidos em etanol confirmam a formação de diversas ondas e picos com o aumento da concentração de sulfeto, não sendo quanto ao número e posição muito diferentes dos obtidos em meio aquoso, pode-se supor que ocorre mecanismo semelhante de formação de filmes de HgS na superfície do eletrodo, inibindo a dissolução do HgS_2^{-2} , conforme a técnica DC.

As faixas de aparecimento dos picos e ondas em etanol são geralmente mais baixas que os verificados em solução aquosa, mesmo em concentrações iguais de eletrólito de suporte (NaOH), usando-se a técnica de corrente contínua convencional (¹²). Com relação as curvas corrente versus concentração não se pode considerar que haja exatamente o mesmo comportamento. Em solução aquosa a corrente limite total é função linear da concentração do íon sulfeto, embora os picos e ondas individuais não o sejam, após o aparecimento dos picos e ondas secundários. Em etanol os picos e ondas individuais apresentam-se como função linear da concentração do íon sulfeto em várias faixas de concentração, ocorrendo também a mudança de inclinação da curva em determinadas faixas. Este estudo em etanol sugere que é possível o aproveitamento dessas curvas para fins analíticos de determinação de sulfeto em etanol, usando as várias técnicas em determinadas faixas de concentração, tomando-se como

referência o pico ou onda localizado em $-0,75$ V.

VI.3. ESTUDO DO COMPORTAMENTO POLAROGRÁFICO DO ENXOFRE ELEMENTAR EM ETANOL

Em vista do estudo do comportamento eletroquímico do íon sulfeto em etanol, julgou-se interessante efetuar estudo semelhante com enxofre elementar.

Na tabela 18 são apresentados os resultados obtidos utilizando-se várias técnicas polarográficas, indicando a localização e o número de picos ou ondas que surgem, nas faixas de concentração estudadas.

Pelos resultados obtidos observa-se que, basicamente, com as técnicas polarográficas utilizadas, o enxofre elementar em etanol apresenta picos e ondas localizados em torno de $-0,74$, $-0,64$, $-0,25$ e $-0,68$ V, usando-se como eletrólito de suporte LiCl $0,1$ M.

Aplicando-se as técnicas AC_1 e AC_1 tast surgem inicialmente dois picos em $-0,74$ e $-0,64$ V, na concentração de $3,5 \times 10^{-6}$ M de enxofre, que permanecem até a concentração de $1,2 \times 10^{-5}$ M. Acima desta concentração surge um terceiro pico localizado em $-0,25$ V, desaparecendo, neste ponto, o segundo pico localizado em $-0,64$ V. Na faixa acima de $3,7 \times 10^{-4}$ M de enxofre surge um novo pico, situado em torno de $-0,22$ V, sendo que em concentrações superiores a $9,6 \times 10^{-4}$ M surge um quinto pico localizado em torno de $-0,56$ V que permanece até a concentração máxima estudada, $1,6 \times 10^{-3}$ M. Na figura 32 são mostrados os polarogramas representativos de cada faixa de concentração mencionada, usando-se as técnicas AC_1 e AC_1 tast.

Tabela 18 - Picos e ondas do enxofre elementar em etanol de acordo com a faixa de concentração, utilizando várias técnicas polarográficas. Eletrólito de suporte: LiCl 0,1 M.

Técnica Polarográfica	Faixa de concentração do enxofre elementar, M	Potencial de Pico ou $E_{1/2}$ (V)				
		1º	2º	3º	4º	5º
AC ₁ e AC ₁ tast	$3,5 \times 10^{-6}$ a $1,2 \times 10^{-5}$	-0,74	-0,64			
" "	> $1,2 \times 10^{-5}$ a $4,8 \times 10^{-5}$	-0,74	-	-0,25		
" "	> $4,8 \times 10^{-4}$ a $9,4 \times 10^{-4}$	-0,74	-	-0,25		
" "	> $3,7 \times 10^{-4}$ a $9,6 \times 10^{-3}$	-0,74	-	-0,25	-0,22	
" "	> $9,6 \times 10^{-7}$ a $1,6 \times 10^{-5}$	-0,74	-	-0,25	-0,22	-0,56
DP	9,0 x 10 ⁻⁵ a 4,7 x 10 ⁻³	-0,64	-0,26			
" "	> $4,7 \times 10^{-6}$ a $1,6 \times 10^{-5}$	-0,74	-0,26			
DC e DC tast	6,1 x 10 ⁻⁵ a 2,4 x 10 ⁻⁴	-0,68				
" "	> $2,4 \times 10^{-4}$ a $3,7 \times 10^{-3}$	-0,80	-0,24			
" "	> $3,7 \times 10^{-4}$ a $1,6 \times 10^{-3}$	-0,80	-0,24	-0,75		

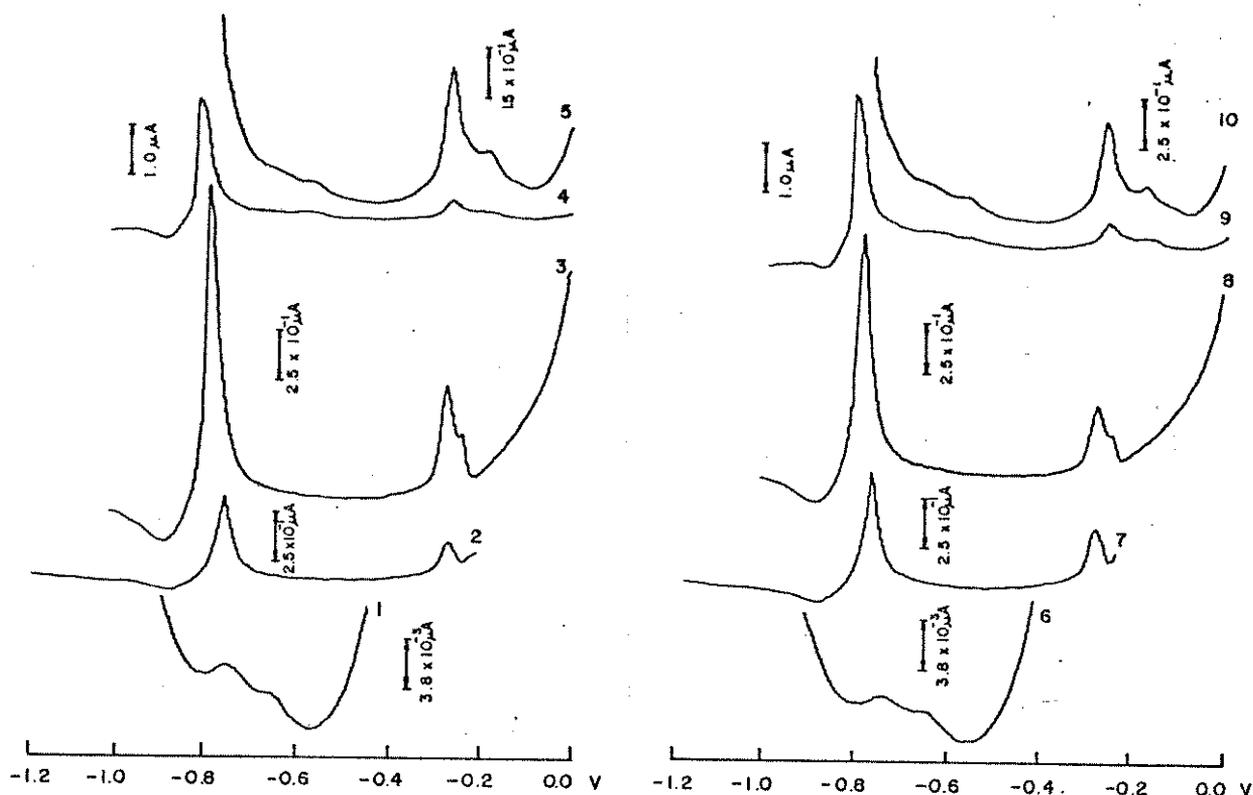


Figura 32 - Polarogramas de enxofre elementar em etanol. Eletrólito de suporte: LiCl 0,1M. Polarografia de corrente alternada (AC_1) e Polarografia de corrente alternada tipo tast (AC_1 tast). Tempo de gota: 1 s. Voltagem de corrente alternada aplicada: 15 mV. Frequência: 5 Hz.

AC_1 1-	$3,5 \times 10^{-6}$ M	AC_1 tast 6-	$3,5 \times 10^{-6}$ M
2-	$1,4 \times 10^{-5}$ M	7-	$1,4 \times 10^{-5}$ M
3-	$3,7 \times 10^{-4}$ M	8-	$3,7 \times 10^{-4}$ M
4,5-	$1,2 \times 10^{-3}$ M	9,10-	$1,2 \times 10^{-3}$ M

Os resultados decorrentes da aplicação da polarografia de pulso diferencial mostram dois picos situados em -0,26 e

-0,64 V, respectivamente, desde a concentração de $9,0 \times 10^{-7}$ M. Esses picos surgem numa faixa de concentração bem mais baixa, quando comparados com os mesmos picos obtidos com as técnicas de corrente alternada (AC_1 e AC_1 tast). Em concentrações superiores a $4,7 \times 10^{-5}$ M o pico principal, localizado em -0,64 V se desloca para -0,74 V, na faixa estudada (figura 33).

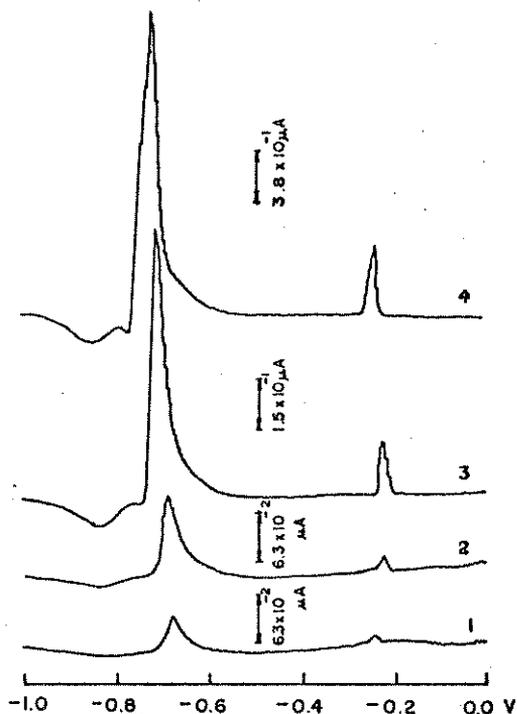


Figura 33: Polarogramas de enxofre elementar em etanol.
 Eletrólito de suporte: LiCl 0,1 M
 Polarografia de pulso diferencial (DP). Tempo de gota: 1 s. Amplitude de pulso: 50 mV.
 1- $6,1 \times 10^{-6}$ M
 2- $1,2 \times 10^{-5}$ M
 3- $7,1 \times 10^{-5}$ M
 4- $2,0 \times 10^{-4}$ M

Com a polarografia convencional de corrente contínua e convencional tipo tast o enxofre elementar apresenta uma onda em torno de $-0,68$ V que surge na concentração de $6,1 \times 10^{-6}$ M. Para concentrações superiores a $2,4 \times 10^{-5}$ M aparece uma segunda onda situada em $-0,24$ V e a primeira onda localizada inicialmente em $-0,68$ V desloca-se para $-0,80$ V, conforme as figuras 34 e 35.

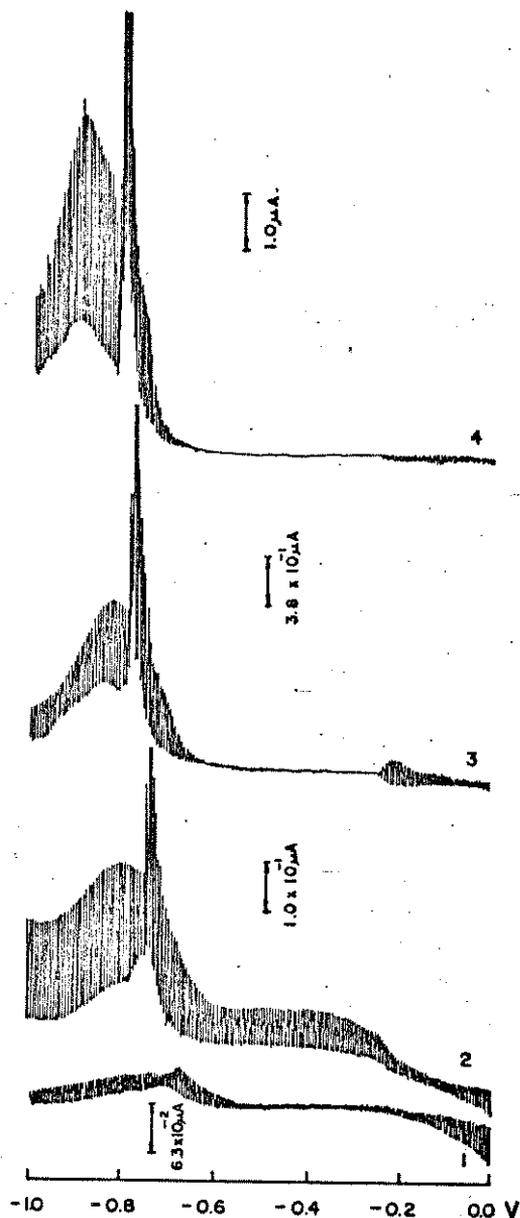


Figura 34 - Polarogramas de enxofre elementar em etanol.

Eletrólito de suporte: LiCl 0,1 M.

Polarografia convencional de corrente con -
tínua (DC).

Tempo de gota: 4 s.

1- $1,2 \times 10^{-5}$ M

2- $7,1 \times 10^{-5}$ M

3- $3,7 \times 10^{-4}$ M

4- $1,6 \times 10^{-3}$ M

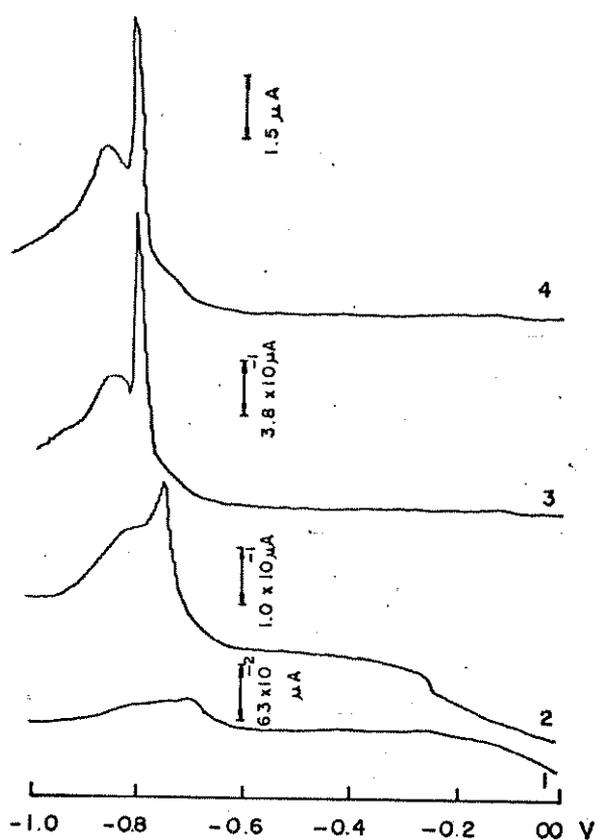


Figura 35 - Polarogramas de enxofre elementar em etanol.
Eletrólito de suporte: LiCl 0,1 M. Polarografia de corrente contínua tipo tast (DC tast).

Tempo de gota: 1 s

1- $1,2 \times 10^{-5}$ M

2- $7,1 \times 10^{-5}$ M

3- $3,7 \times 10^{-4}$ M

4- $1,6 \times 10^{-3}$ M

Para ambas as técnicas (DC e DC tast) a segunda onda localizada em $-0,24$ V nas concentrações mais elevadas é registrada de maneira discreta na figura, devido à baixa sensibilidade utilizada no aparelho, uma vez que a corrente molar obtida nessas concentrações é elevada. Em concentrações superiores a $3,7 \times 10^{-4}$ M nota-se o aparecimento de uma terceira onda em $-0,75$ V para ambas as técnicas, registrada discretamente nas figuras 34 e 35 e mais nitidamente na figura 36, com a técnica DC, ampliada.

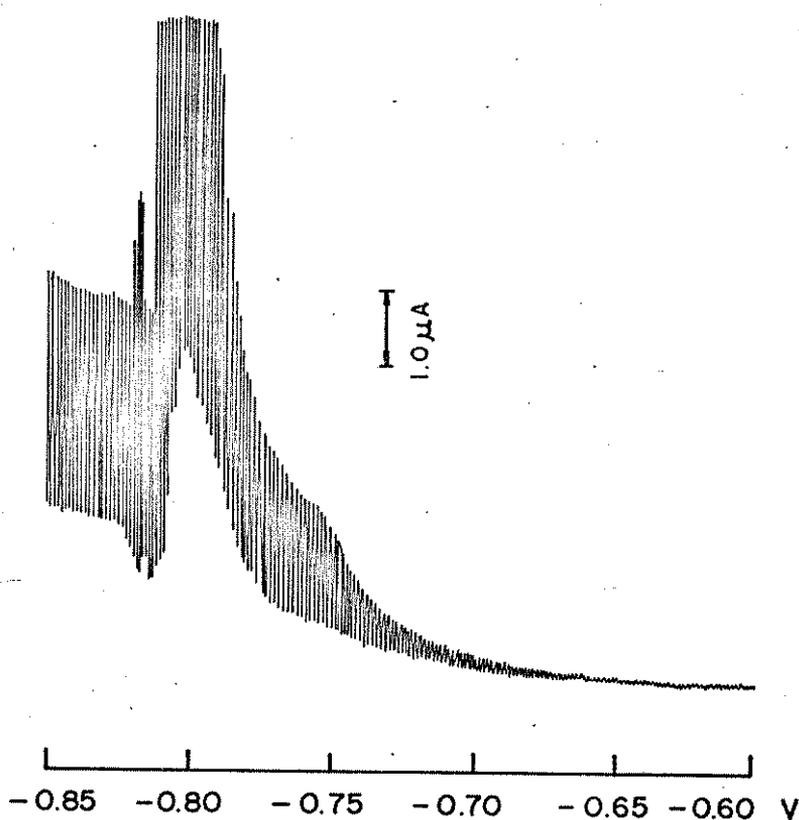


Figura 36 - Polarograma de enxofre elementar em etanol. Eletrólito de suporte: LiCl 0,1 M. Polarografia convencional de corrente contínua (DC). Tempo de gota: 4 s. Solução de enxofre: $1,6 \times 10^{-3}$ M.

Com as técnicas DC e DC tast os polarogramas apresentam um máximo na primeira onda, localizada em $-0,68$ V e posteriormente deslocada para $-0,80$ V. Neste estudo não foi utilizado um supressor de máximo polarográfico, uma vez que isto implicaria na modificação das condições na vizinhança do eletrodo, afastando-se, portanto, das condições naturais do sistema enxofre em etanol. Esse máximo polarográfico observado dificultou a medição da altura da primeira onda. Apesar da baixa atenuação pode-se notar que, com a técnica convencional, a corrente polarográfica aumenta de modo contínuo, de maneira diferente do observado para o íon sulfeto em etanol (figura 26), que aumenta de modo descontínuo. Em soluções aquosas o íon sulfeto apresenta uma onda polarográfica cuja corrente aumenta de modo descontínuo em meio perclórico e de modo contínuo em hidróxido de sódio (¹³).

Zhdanov e Kiselev estudaram a redução do enxofre elementar em etanol com a polarografia convencional e métodos de impedância, utilizando como eletrólitos de suporte HClO_4 e LiClO_4 (³⁶). Eles concluíram que em potenciais maiores que $-0,85$ V (vs E.C.S.) a superfície do eletrodo fica recoberta com o filme de HgS adsorvido, devido à reação química (³⁶). Eles verificaram também que a espessura do filme, em um tempo constante, depende da concentração de enxofre e que o filme formado teria várias camadas monomoleculares (³⁶). Embora este estudo em etanol não tenha sido realizado nas mesmas condições daquele dos autores (³⁶), com a aplicação da técnica DC registra-se a ocorrência de várias ondas com o aumento da concentração do enxofre elementar, sugerindo a formação de filmes de produtos da reação na superfície do eletrodo.

Comparando-se os resultados das técnicas aplicadas entre si pode-se observar que, no caso do enxofre elementar em etanol, a polarografia de pulso diferencial atinge limites de detecção bem mais baixos, ou seja, na faixa de 1×10^{-7} M. Com relação ao número de picos ou ondas as técnicas utilizadas apresentaram desde os limites de detecção 2 picos ou ondas, com exceção das técnicas DC e DC tast, que entre $6,1 \times 10^{-6}$ a $2,4 \times 10^{-5}$ M apresentam apenas uma onda em torno de $-0,68$ V.

O enxofre em etanol apresenta um comportamento distinto com as técnicas AC_1 e AC_1 tast nos limites superiores da faixa de concentração estudada, onde são apresentados quatro picos: A partir de $3,7 \times 10^{-4}$ M surge, discretamente, o quarto pico localizado em $-0,22$ V, muito próximo, portanto, do terceiro pico localizado em $-0,25$ V. Não há comportamento similar com essas técnicas (AC_1 e AC_1 tast) dentre as utilizadas, que apresenta em concentrações superiores a $9,6 \times 10^{-4}$ M um quinto pico localizado em $-0,56$ V.

Numa comparação geral verifica-se que o pico localizado em $-0,74$ V com as técnicas AC_1 e AC_1 tast corresponde aos picos em $-0,64$ e $-0,68$ V ($0,80$ V) com as técnicas DP e DC tast, respectivamente. A aplicação da polarografia de pulso normal, à semelhança do que foi observado para o íon sulfeto em etanol, não produziu polarogramas bem definidos. Os polarogramas obtidos apresentaram um pico principal em torno de $-0,74$ V, acompanhado de máximo e bastante distorcido. As tentativas de se obter melhores resultados, isto é, polarogramas bem definidos, pela modificação do pulso de base e das condições gerais, resultaram infrutíferas.

A variação da voltagem aplicada e da frequência não produziram alterações no perfil do polarograma, principalmente quanto ao número e forma dos picos registrados com as técnicas AC_1 e AC_1 tast. Esse procedimento também não introduziu modificações nos polarogramas do íon sulfeto em etanol, conforme verificado para o íon sulfeto em solução aquosa, fazendo praticamente desaparecer um pico agudo registrado em $-0,75$ V, próximo ao pico principal em $-0,80$ V, em NaOH 1 M como eletrólito de suporte ⁽¹³⁾.

Esses resultados obtidos com o enxofre elementar em etanol, à semelhança dos obtidos com o íon sulfeto em etanol, com tempo de gota de 1 segundo, não foram substancialmente diferentes daqueles obtidos, nas mesmas condições, com tempos de gota maior (2 s) e menor (0,8 s), com as técnicas utilizadas.

Ainda comparando os resultados obtidos com o íon sulfeto e enxofre elementar em etanol, com a ressalva de que foram utilizados eletrólitos de suporte diferentes, nota-se que com as técnicas AC_1 e AC_1 ^{tast} o número de picos registrados é praticamente o mesmo. Entretanto, existem diferenças na localização dos picos e na faixa de concentração onde surgem. Com o íon sulfeto ocorre um pico em $-0,69$ V, próximo ao pico principal, sendo que este se define com o aumento da concentração. Esse pico não ocorre com o enxofre elementar, ou melhor, em concentrações muito baixas surge um pico em $-0,64$ V que desaparece em concentrações superiores a $1,2 \times 10^{-5}$ M (figura 32). Por sua vez, no enxofre elementar o pico inicial em $-0,25$ V é acompanhado de um pico em $-0,22$ V (figura 32) o que não ocorre com o íon sulfeto em etanol.

Com a técnica DP registra-se maior número de picos para o íon sulfeto, em relação ao enxofre, inclusive com dois picos situados em $-0,67$ e $-0,45$ V, respectivamente, que não encontram correspondência com os obtidos para o enxofre elementar em etanol. O pico do enxofre elementar localizado em $-0,64$ V, na concentração de $9,0 \times 10^{-7}$ M, trata-se do pico principal que em concentrações superiores a $4,7 \times 10^{-5}$ M se desloca para $-0,74$ V. Em ambos os casos não se verifica uma relação rigorosa quanto à posição dos picos. Existe semelhança na agudeza e assimetria do pico principal em concentrações na faixa de 1×10^{-5} M, com a diferença de que com o íon sulfeto ocorre um pico secundário (2º pico), localizado nas proximidades do pico principal em $-0,67$ V.

Pelos resultados obtidos o íon sulfeto em etanol apresenta ondas bem definidas em $-0,75$ V, $-0,20$ V (DC e DC ^{tast}) e em $-0,69$ V (DC ^{tast}). Com a técnica DC verificam-se ondas em $-0,69$ e $-0,45$ V; porém, pouco definidas ou associadas a máximos e perturbações no registro do polarograma (figura 26). Mas, o enxofre elementar, apesar do máximo polarográfico, apresenta duas ondas bem definidas, localizadas, respectivamente, em $-0,68$ ($-0,80$) e $-0,24$ V. O aparecimento dessas ondas (limite de detecção) parece ser bem mais sensível para o enxofre elementar em etanol, considerando-se que o mesmo já apresenta

registros na concentração de $6,1 \times 10^{-6}$ M, ao passo que o íon sulfeto começa a ser registrado, com relação às ondas discutidas, em $4,6 \times 10^{-5}$ M.

No caso do íon sulfeto em etanol, com a técnica NP, não se conseguiu polarogramas adequados para a medição da corrente, devido a presença de máximos e inclinação pouco satisfatória, embora algo melhor que os obtidos com o enxofre elementar em etanol.

Os gráficos corrente polarográfica versus concentração de enxofre elementar, apresentam proporcionalidade direta em determinadas faixas com as várias técnicas utilizadas.

Na tabela 19 são apresentadas as faixas lineares obtidas, com o respectivo pico ou onda tomado como referência e a técnica polarográfica utilizada.

Tabela 19 - Faixas lineares das curvas corrente polarográfica versus concentração de enxofre elementar em etanol. Eletrólito de suporte: LiCl 0,1 M.

Técnica Polarográfica	Faixa de Concentração, M	Localização do Pico ou onda (V)
DP	$9,4 \times 10^{-7}$ a $6,6 \times 10^{-6}$	-0,64
DP	0,0 a $1,9 \times 10^{-4}$	-0,64
AC ₁ e AC ₁ tast	$2,5 \times 10^{-5}$ a $1,7 \times 10^{-4}$	-0,74
DC e DC tast	$6,2 \times 10^{-6}$ a $1,9 \times 10^{-4}$	-0,68
AC ₁ e AC ₁ tast	$3,7 \times 10^{-4}$ a $1,6 \times 10^{-3}$	-0,68

A seguir são mostrados algumas figuras com os gráficos corrente versus concentração de enxofre elementar.

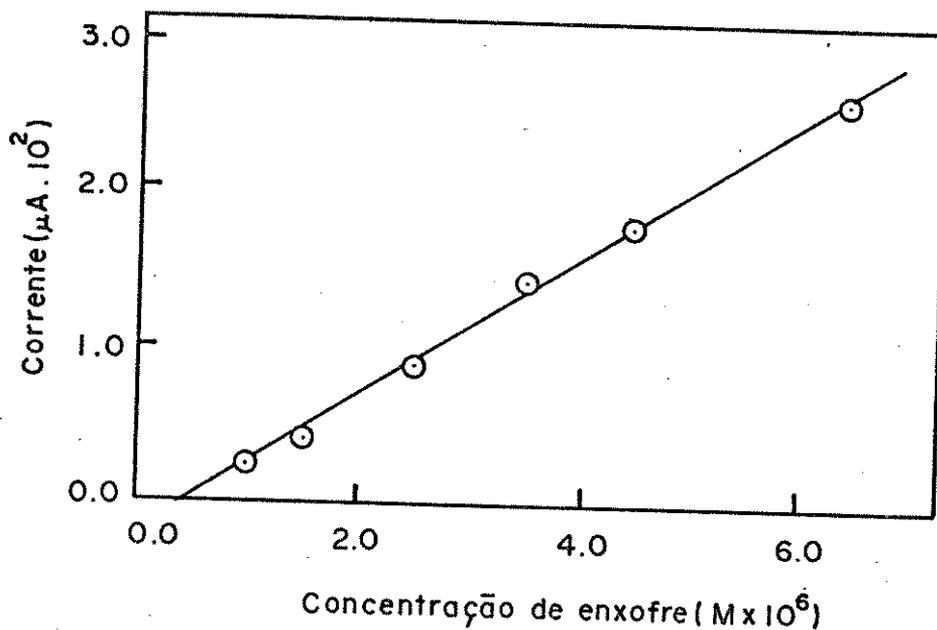


Figura 37 - Curva corrente polarográfica versus concentração de enxofre em etanol. Polarografia de pulso diferencial (DP). Eletrólito de suporte: LiCl 0,1 M. Potencial de pico: -0,64 V.

Tempo de gota: 1 s. Amplitude de pulso: 50 mV.

Na figura 37, nota-se que a sensibilidade da técnica para a detecção de enxofre elementar em etanol fica situada em torno de $9,4 \times 10^{-7}$ M em LiCl 0,1 M. Deve-se ressaltar que mesmo com o surgimento do segundo pico em -0,26 V, o pico principal continua apresentando correntes que são funções lineares da concentração de enxofre, mesmo em concentrações superiores, conforme mostra a figura 38, até a faixa de $1,9 \times 10^{-4}$ M.

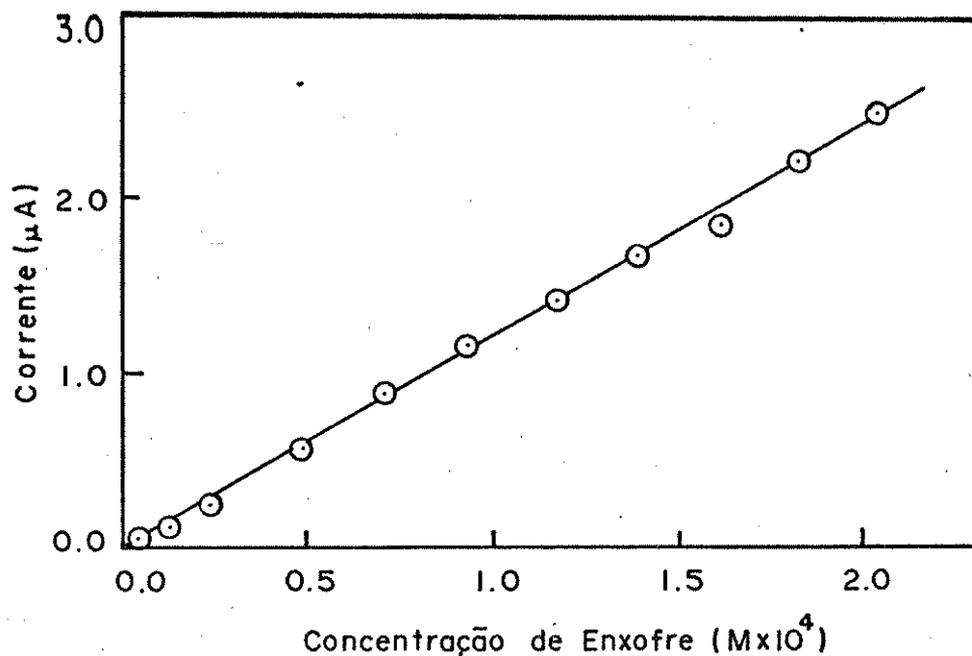


Figura 38 - Curva corrente polarográfica versus concentração de enxofre em etanol. Polarografia de pulso diferencial (DP). Eletrólito de suporte: LiCl 0,1 M. Potencial de pico: -0,64 V.
Tempo de gota: 1 s. Amplitude de pulso: 50 mV.

Porém, em concentrações superiores não foi observado tal comportamento. Com o segundo pico (-0,26 V) também não foi observado aumento linear da corrente polarográfica com a concentração.

Com as técnicas de corrente alternada (AC_1) e corrente alternada tipo tast (AC_1 tast) existe linearidade de $2,5 \times 10^{-5}$ a $1,7 \times 10^{-4}$ M (figura 39), tomando-se como referência o pico em torno de $-0,74$ V.

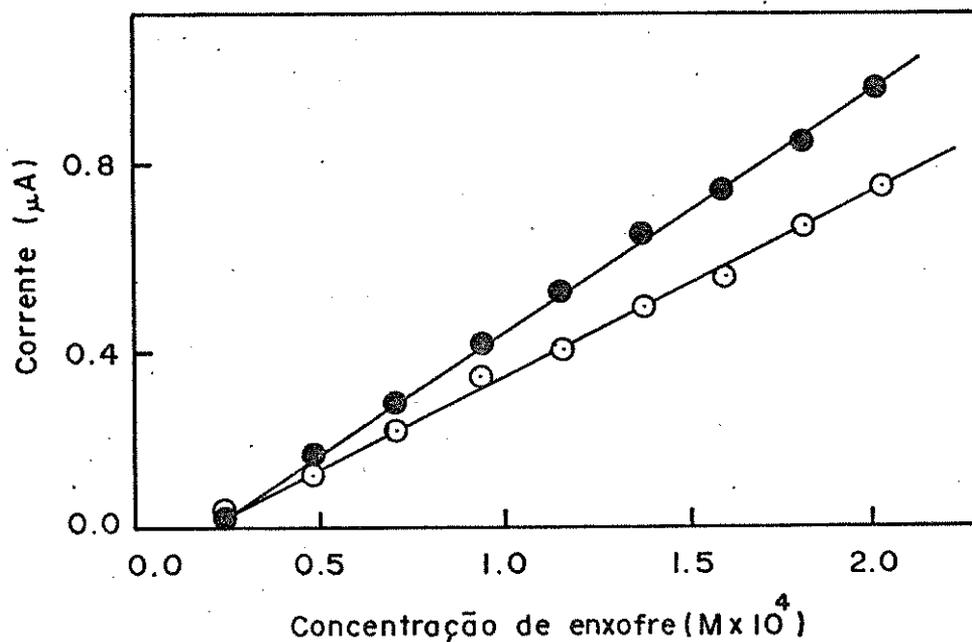


Figura 39. - Curva corrente polarográfica versus concentração de enxofre em etanol.

- Polarografia de corrente alternada (AC_1).
- Polarografia de corrente alternada tast (AC_1 tast).

Eletrólito de suporte: LiCl 0,1 M.

Potencial de pico: $-0,74$ V.

Tempo de gota: 1 s. Voltagem de corrente alternada aplicada: 15 mV.

Frequência: 5 Hz.

Com as mesmas técnicas (AC_1 e AC_1 tast) também ocorre linearidade corrente versus concentração na faixa de $3,7 \times 10^{-4}$ a $1,6 \times 10^{-3}$ M considerando-se o pico principal (primeiro pico) deslocando-se de $-0,74$ para $-0,68$ V nessas concentrações superiores (figura 40).

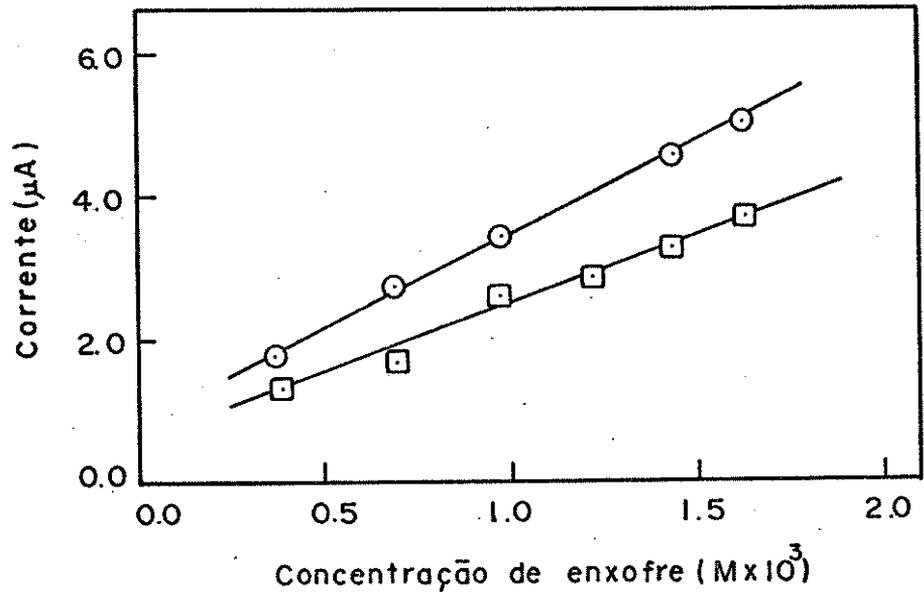


Figura 40 - Curva corrente polarográfica versus concentração de enxofre elementar em etanol.

- Polarografia de corrente alternada (AC_1).
 - Polarografia de corrente alternada tast (AC_1 tast).
- Eletrólito de suporte: LiCl 0,1 M.
 Potencial de pico: $-0,74$ V. Tempo de gota: 1 s. Voltagem de corrente alternada aplicada: 15 mV. Frequência: 5 Hz..

Em comparação com o íon sulfeto em etanol verifica-se que na faixa entre $1,0 \times 10^{-5}$ e $1,6 \times 10^{-4}$ M ocorre uma mudança na inclinação (figura 30 e tabela 17) não encontrada para o enxofre (tabela 19), com as técnicas AC_1 e AC_1 tast em etanol. Exceto

esse aspecto, ocorre certa semelhança quando são comparados os resultados acima do enxofre (figura 40) com os do íon sulfeto em etanol (figura 31).

Com o enxofre elementar também verificou-se haver linearidade corrente versus concentração, com as técnicas DC e DC tast entre $1,0 \times 10^{-5}$ e $1,9 \times 10^{-4}$ M, de acordo com a onda localizada em $-0,68$ V, conforme a figura 41.

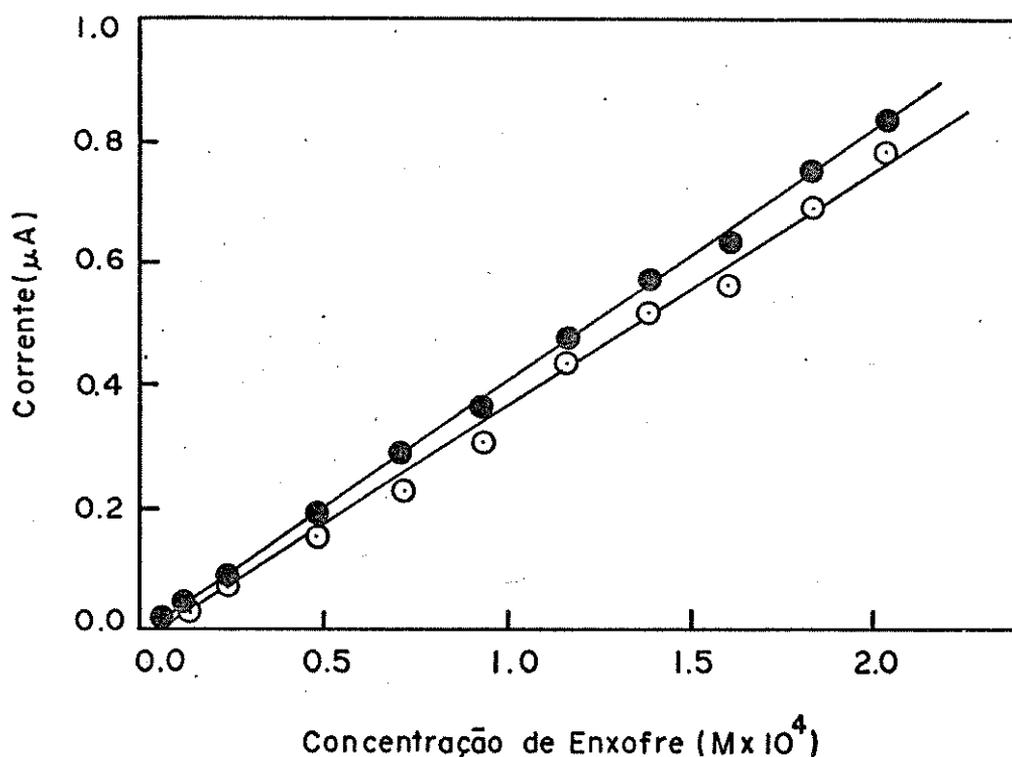


Figura 41 - Curva corrente polarográfica versus concentração de enxofre elementar em etanol. Eletrólito de suporte: LiCl 0,1 M. Potencial de Pico: $-0,68$ V.

- Polarografia convencional de corrente contínua (DC). Tempo de gota: 4 s.
- Polarografia convencional de corrente contínua tipo tast (DC tast). Tempo de gota: 1 s.

No estudo realizado, para o íon sulfeto e enxofre ele - mentar em etanol, deve ser considerado que o eletrólito de suporte utilizado em cada caso foi diferente. Isto pode contribuir para diferenças nos resultados, inclusive com relação ao limite de detecção, corrente molar, posição dos picos e ondas e as respectivas faixas de aparecimento.

VI.4. OBSERVAÇÕES SOBRE O PICO SITUADO NA REGIÃO DE $-0,2$ V EM SOLUÇÕES DE ETANOL

Em soluções de etanol, tendo o hidróxido de sódio como eletrólito de suporte, sempre surgem 2 picos devido ao oxigênio dissolvido, situados na região de $-0,2$ e $-1,1$ V. A remoção do oxigênio dissolvido é particularmente crítica em soluções de etanol, quando comparadas com soluções aquosas, uma vez que o oxigênio se dissolve muito mais no etanol que na água (⁷⁸). Em soluções alcalinas parece ser ainda mais difícil a remoção do oxigênio dissolvido no etanol, pela passagem de nitrogênio através da solução, conforme verificado na prática. Em soluções de hidróxido de sódio, após prolongado tempo de borbulhamento de nitrogênio gasoso, ainda persiste a presença do pico situado em $-0,2$ V, além do pico em $-1,1$ V, sendo que em soluções de hidróxido de sódio $0,01$ M um pouco menos que em soluções $0,1$ M, mas ainda bastante nítida. Esta presença é acentuada no caso de se trabalhar em níveis de traços, quando se faz necessário operar com o polarógrafo em elevadas sensibilidades.

Na tentativa de resolver este problema, foi montado um sistema de 3 frascos lavadores do nitrogênio pré-purificado ($99,99\%$), mas ainda assim, em sensibilidades elevadas do aparelho conseguiu-se, apenas, atingir um limite mínimo de oxigênio dissolvido (figura 42). Baseado nisto, sempre antes das medições era registrado um polarograma da solução "branco", para avaliar se já havia sido atingido o limite mínimo de oxigênio dissolvido. Uma vez alcançado o limite, efetuava-se, normal -

mente, o registro do polarograma do íon sulfeto. Nos estudos da remoção do oxigênio dissolvido, em solução de hidróxido de sódio 0,1 M em etanol, verificou-se que, com 3 frascos lavadores, em torno de 25 minutos atingia-se o nível mínimo de oxigênio dissolvido, com ambos os picos. Nesses estudos, foi simulada a adição de alíquotas ao copo do polarógrafo, removendo-se uma das tampas tipo rolha para a adição da alíquota, consumindo-se um tempo de cerca de 5 segundos. Observou-se que ambos os picos aumentavam significativamente em altura, sendo necessário o borbulhamento de nitrogênio por algum tempo para que a altura do pico retornasse ao ponto inicial, na condição mínima de oxigênio dissolvido. Para a simulação de 1 adição (5 segundos) foi necessário a passagem posterior de nitrogênio durante 10 minutos; 2 adições, 15 minutos e 3 adições, 25 minutos.

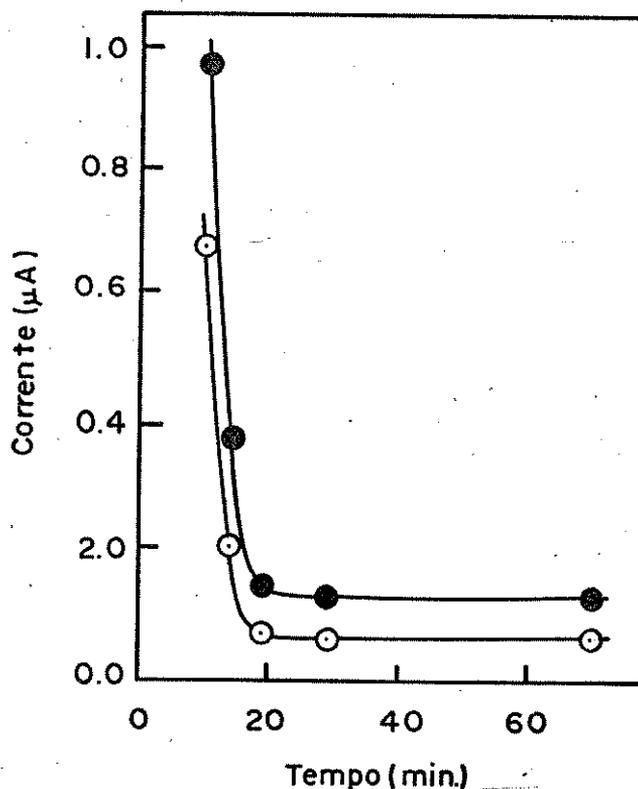


Figura 42 - Tempo de remoção do oxigênio dissolvido em etanol 95% (v/v). Eletrólito de suporte: NaOH 0,1M. Pola -

rografia de pulso diferencial (DP).

Tempo de gota: 1 s. Amplitude de pulso: 50 mV.

Potencial de pico: ● -0,20 V

○ -1,1 V

Nitrogênio pré-purificado e passagem em soluções de cloreto vanadoso e cloreto de crômio em HCl em contato com amálgama de zinco.

À medida em que aumentou o número de adições também aumentou a altura de ambos os picos, principalmente o localizado em -0,2 V em relação ao de -1,1 V. Compreende-se o crescimento da altura destes picos da seguinte maneira: ao retirar-se uma das tampas do copo do polarógrafo para a adição de alíquotas, há uma reabsorção rápida e apreciável de oxigênio pela solução de etanol, daí o aumento da altura do pico.

Efetuando-se adições sucessivas de sulfeto à solução de hidróxido de sódio em etanol, muitas vezes encontrou-se proporcionalidade direta entre a corrente de pico (-0,72 V) e a concentração do íon sulfeto. Mas, na maioria dos casos, o pico localizado em -0,2 V comportou-se de maneira profundamente irregular, não apresentando um crescimento da corrente de pico, em função do aumento da concentração do íon sulfeto.

Em certos casos, na fase de estudos exploratórios, utilizando-se como eletrólito de suporte misturas de hidróxido de sódio 0,01 M e cloreto de lítio 0,05 M e sensibilidade baixa do aparelho, verificou-se a presença do pico do oxigênio dissolvido, mas a partir de uma certa concentração de íon sulfeto, observou-se uma modificação na altura e no aspecto do pico em -0,2 V. Entretanto, pode ter sido ocasionado pela contínua absorção de oxigênio, sem a devida remoção posterior pela passagem de nitrogênio.

Nos trabalhos com enxofre elementar, normalmente em meio de cloreto de lítio como eletrólito de suporte, conseguiu-se a eliminação total do oxigênio dissolvido nas soluções

"branco" e o aparecimento de um pico localizado em $-0,2$ V quando as adições de alíquotas forneceram uma solução em torno de $6,1 \times 10^{-6}$ M, na célula polarográfica. Esse pico, ao contrário do pico verificado no caso do íon sulfeto apresentou um comportamento bem regular, mostrando, inclusive, linearidade entre a altura de pico e a concentração de enxofre.

Desta forma, no caso do íon sulfeto, onde já existe um pico situado em $-0,2$ V na ausência do íon, ou seja, nas soluções de "branco", fica difícil afirmar que a presença desse pico seja devido a reações eletroquímicas do íon sulfeto. Poderia, ainda, tentar-se atribuir a presença do pico em $-0,2$ V e seu comportamento irregular, às reações eletroquímicas do íon sulfeto, influenciadas pela presença do oxigênio dissolvido. Entretanto, não existem evidências experimentais que confirmem este pressuposto, apesar dos estudos feitos no sentido de esclarecer este aspecto e minimizar os seus efeitos. Como foi visto, em alguns casos, como no estudo da estabilidade das soluções, a altura desse pico aumentou ao invés de diminuir.

Em vista do observado as evidências são mais favoráveis no sentido de considerar o pico localizado em $-0,2$ V como associado à presença de oxigênio dissolvido no etanol.

VI.5 CONCLUSÕES

Pelos resultados obtidos com a aplicação de diversas técnicas polarográficas ao estudo do comportamento eletroquímico do íon sulfeto e do enxofre elementar em etanol pode-se concluir que com ambas as espécies há o registro de vários picos ou ondas à medida em que se aumenta a concentração. Esse fenômeno é semelhante ao verificado para o íon sulfeto em soluções aquosas e para o enxofre elementar em etanol, utilizando-se HClO_4 e LiClO_4 como eletrólitos de suporte.

O número de picos ou ondas encontradas varia conforme a técnica utilizada, e a localização do pico ou onda principal varia ligeiramente com a concentração e a sensibilidade do apa-

relho. Nos casos da aplicação das técnicas AC_1 e AC_1 a variação da voltagem aplicada não provoca modificações profundas nos picos do íon sulfeto e do enxofre elementar, diferente do íon sulfeto em solução aquosa cujo pico em $-0,75$ V (2º pico) desaparece com a diminuição da voltagem aplicada.

Os picos e ondas secundários registrados pelo íon sulfeto e enxofre elementar não apresentam linearidade com a concentração das espécies. Tampouco a soma total das correntes apresentam linearidade com a concentração, conforme foi encontrado para o íon sulfeto em solução aquosa. Entretanto, o pico ou onda principal na maioria dos casos apresenta linearidade entre a corrente polarográfica e a concentração da espécie eletroativa, mesmo após o aparecimento de picos ou ondas secundários. Em água, o íon sulfeto, após o aparecimento de picos ou ondas secundários a corrente do pico ou onda principal continua proporcional à concentração; embora não mais de forma linear.

As tentativas de variação do tempo de gota (tempos maiores e menores) não produziram modificações consideráveis quanto ao aspecto, localização e número de picos e ondas do enxofre elementar e do íon sulfeto, mas somente variações na corrente molar.

As faixas de concentração onde surgem os picos ou ondas do íon sulfeto em etanol são geralmente mais baixas que as verificadas em solução aquosa, mesmo em concentrações iguais do eletrólito de suporte (NaOH), usando-se a técnica de corrente contínua convencional.

Embora em certas faixas de concentração ocorra variação da inclinação das curvas corrente polarográfica versus concentração da espécie eletroativa, este estudo indica que as curvas obtidas podem ser usadas para fins analíticos.

CAPÍTULO VII

VII. CONCLUSÕES GERAIS

Os resultados indicam que os métodos desenvolvidos, baseados na polarografia e potenciometria direta com eletrodo íon-seletivo para sulfeto, são aplicáveis à determinação de enxofre em amostras de etanol em concentrações superiores a 0,2 ppm, apresentando desvio padrão relativo de $\pm 4\%$ para amostras com concentração de enxofre em torno de 1,8 ppm. A presença do íon Cu^{+2} no etanol em concentração superior a 7,6 ppm provoca uma discreta interferência nas determinações. Essa concentração de íon Cu^{+2} é 100 vezes a concentração permitida, no Brasil, para o álcool hidratado utilizado como combustível para veículos.

Os estudos realizados indicam que a determinação dos compostos diretamente em etanol, por polarografia, seria possível após um estudo de especificação e o provimento de padrões para as espécies presentes em etanol, provavelmente diferentes de uma amostra para outra.

As soluções padrões de íon sulfeto devem ser conservadas e manipuladas em atmosfera de nitrogênio, devido à sua instabilidade.

O estudo do comportamento polarográfico do íon sulfeto e do enxofre elementar em etanol sugerem a formação de filmes de produtos da reação na superfície do eletrodo de mercúrio gotejante. Há possibilidade de aproveitamento analítico dos resultados obtidos em certas faixas de concentração, para ambas as espécies.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (¹) MORRISON, R.T. AND BOYD, R.N., *Organic Chemistry*, 3rd Ed., Allyn and Bacon Inc., Boston, p. 492-511 (1976).
- (²) LLAMES, HERNÁN PALACIO, *Fabricación del Alcohol*, Salvat Editores, Barcelona, p. 21-33 (1956).
- (³) LIMA, L.R., *Álcool carburante, alternativa para a crise energética brasileira*, boletim técnico-informativo da Associação Brasileira de Química, secção regional de Minas Gerais, outubro, p. 7-23 (1979).
- (⁴) COPERBO, *Ethanol Internal Specifications*, apud LIMA, C.G., MAIA, E.R. AND BALTAR, C.M., *Turbidimetric determination of some sulphur compounds in ethanol from fermentation*. *Talanta*, 27, 1096 (1980).
- (⁵) KISSA, E., *Determination of trace amounts of sulfur in organic solvents*, *Anal. Chem.* 54, 1450 (1982).
- (⁶) MARTRAIRE, M., *Bull. Assoc. Chim.*, 58, 293 (1941), apud LIMA, C.G., MAIA, E.R. AND BALTAR, C.M., *Turbidimetric determination of some sulphur compounds in ethanol from fermentation*, *Talanta*, 27, 1096 (1980).
- (⁷) CANTERFORD, D.R. AND BUCHANAN, A.S., *Application of differential pulse polarography to anodic electrode processes involving mercury compound formation*, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, 44, 291 (1973).
- (⁸) REIM, R.E. AND HAWN, D.D., *Determination of total sulfur in hydrocarbons by reductive pyrolysis with polarographic determination*, *Anal. Chem.* 53, 1088 (1981).
- (⁹) CLYSTERS, H. AND ADAMS, F., *Potentiometric determinations with the silver sulfide membrane electrode*, *Anal. Chim. Acta*, 92, 251 (1977).
- (¹⁰) LIMA, C.G., MAIA E.R. AND BALTAR, C.M., *Turbidimetric determination of some sulphur compounds in ethanol from fermentation*, *Talanta*, 27, 1096 (1980).

- (¹¹) BUDD, M.S. AND BEWICK, H.A., *Photometric determination of sulfide and reducible sulfur in alkalies*. Anal. Chem. 24, 1536 (1952).
- (¹²) JULIEN, L. AND BERNARD, M.L., *Sur le comportement anodique à l'électrode à goutte de mercure des solutions de sulfure em milieu alcalin*, Rev. Chim. Min. 5, 521 (1968).
- (¹³) CANTERFORD, D.R. AND BUCHANAN, A.S., *Polarographic behaviour of sulphide ion*, J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem., 45, 193 (1973).
- (¹⁴) REVENDA, J., *Polarographic studies with the dropping mercury electrode. Part I - Anodic Polarization and the influence of anions.*, Collect. Czech. Chem. Commum, 6, 453 (1934).
- (¹⁵) KOLTHOFF, I.M. AND MILLER, C.S., *Anodic Waves Involving Electrooxidation of Mercury at the dropping mercury electrode*, J. Am. Chem. Soc. 63, 1405 (1941).
- (¹⁶) HALL, M.E., *Polarographic determination of elemental sulfur in petroleum fractions*, Anal. Chem., 22, 1137 (1950).
- (¹⁷) PROSKE, G., *Polarographic behaviour of sulfur. Analytical application. Reaction with vulcanization accelerators*, Chem. Abstr. 41, 7807 h (1947).
- (¹⁸) HARRISON, S. AND HARVEY, D., *Polarographic determination of free sulphur in petroleum fractions*, Analyst, 79, 640 (1954).
- (¹⁹) GERBER, M.I., SHUSHARINA, A.D., *Polarographic Analysis of sulfidic compounds. II - Elemental sulfur and disulfides*, Chem. Abstr. 44, 10593 a (1950).
- (²⁰) Trifonov, A., *Izv. Klim. Inst. Bulg. Acad. Nauk.*, 4, 21 (1956), apud CANTERFORD, D.R. AND BUCHANAN, A.S., *Polarographic behaviour of sulphide ion*, J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem. 45, 193 (1973).

- (²¹) GREGORY, J.B. AND HATSUYAMA, G., *Polarographic determination of elemental sulfur in liquefied petroleum gases*, Anal. Chem., 28, 1343 (1956).
- (²²) GRANATELLI, L, *Determination of microgram quantities of sulfur by reduction with Raney Nickel*, Anal. Chem. 31, 434 (1959).
- (²³) KISS, S.A., *Titration of sulphide, polysulphide and thiosulphate with dead-stop indicator*, Anal. Abstr. 10, 112 (1963).
- (²⁴) CADERSKY, I. AND PRIBYL, M., *Coulometric argentimetry of microgram amounts of sulphide. I. Behaviour and properties of silver sulphide-silver electrode in ammoniacal-alkaline electrolytes*, Anal. Abstr. 14, 3948 (1967).
- (²⁵) _____ . *ibid.* Part II. *Direct determination of micrograms amounts of sulphide by constant-current coulometric argentimetry*, Anal. Abstr. 14, 3948 (1967).
- (²⁶) _____ . *Coulometric argentimetry of microgram amounts of sulphide. III. Direct Determination of micrograms and sub-microgram amounts of sulphide by coulometric argentimetry with a constant applied voltage*, Anal. Abstr. 16, 120 (1969).
- (²⁷) CADERSKY, I., *Coulometric argentometry of micrograms amounts of sulphide. IV. Direct determination of microgram amounts of sulphide by constant-current coulometric argentometry in cyanide-alkaline electrolytes*, Z. Anal. Chem. 239 (1), 14, (1968).
- (²⁸) ZHDANOV, S. AND KISELEV, B., *Polarography*, 1964, Vol. 1, Macmillan, London, p.337 (1966), apud CANTERFORD, D.R., AND BUCHANAN, A.S., *Polarographic behaviour of sulphide ion*, J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem., 45, 193 (1973).

- (²⁹) HASEBE, K. AND KAMBARA, T., *Application of the AC Polarographic method to the micro-determination of the sulphide ion by the methylene blue procedure*, Bull. Chem. Soc. Japan, 43, 2110 (1970).
- (³⁰) GRUEN, L.C., *A rapid polarographic determination of sulphide*, Anal. Chim. Acta, 52, 123 (1970).
- (³¹) MOR, E., SCOTTO, V., MARCENARO G., ALABISCO G., *The use of membrane electrodes in the determination of sulphides in sea water*, Anal. Chim. Acta, 75, 159 (1975).
- (³²) SORENSEN, D.L., KNEIB, W.A. AND PORCELLA, D.B., *Determination of sulphide in Pyritic soils and minerals with a sulphide ion electrode*, Anal. Chem. 51, 1870 (1970).
- (³³) FLORENCE, T.M. AND FARRAR, Y.J., *Titration of microgram amounts of sulphide with a sulphide-selective electrode*, Anal. Chim. Acta, 116, 175 (1980).
- (³⁴) IKEDA, S., SATAKE, H., HISANO, T. AND TERAZAWA, T., *Potenciometric argentimetric method for the successive titration of sulphide and dissolved sulphur in polysulphide solutions*, Talanta, 19, 1650 (1972).
- (³⁵) MIWA, T., FUJII, Y. MIZUIKE, A., *Cathodic stripping voltammetry of sulphide*, Anal. Chim. Acta, 60, 475 (1972).
- (³⁶) KISELEV, B.A., ZHDANOV, S.I., *Mechanism for the reduction of elemental sulfur at dropping mercury electrodes*, Chem. Abstr., 80, 33228K (1974).
- (³⁷) CANTERFORD, D.R., *Effect of film formation on the normal pulse polarographic behaviour of sulphide*, J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem., 52, 144 (1974).
- (³⁸) BAUMANN, E.W., *Determination of parts per billion sulphide in water with the sulphide-selective electrode*, Anal. Chem., 46, 1345 (1974).

- (³⁹) CANTERFORD, D.R., *Simultaneous determination of cyanide and sulphide with rapid direct current polarography*, Anal. Chem. 47, 88 (1975).
- (⁴⁰) RENARD, J.J., KUBES, G. AND BOLKER, H.I., *Polarographic determination of sulfur compounds in pulping liquors*, Anal. Chem. 47, 1347 (1975).
- (⁴¹) YOUSSEFI, M. AND BIRKE, R.L., *Determination of sulphide and thiols in the presence of Vitamin B_{12a} by pulse polarography*, Anal. Chem., 49, 1380 (1977).
- (⁴²) DAVISON, W., *The polarographic measurement of O₂, Fe⁺², Mn⁺² and S⁻² in hypolimnetic water*, Limnol. Oceanogr. 22, 746 (1977).
- (⁴³) DAVISON, W. AND HEANEY, S.I., *Ferrous iron-sulphide interactions in anoxic hypolimnetic waters* Limnol. Oceanogr. 23, 1194 (1978).
- (⁴⁴) DAVISON, W. AND GABBUTT, C.D., *Polarographic methods for measuring uncomplexed sulphide ions in natural waters*, J. Electroanal. Chem. 99, 311 (1979).
- (⁴⁵) NOEL, D.L., *Sulphur compounds in kraft pulping liquor. Determination by pulse polarography*, Tappi, 61, 73 (1978).
- (⁴⁶) CERNÁK, J., BLAZEY, A., SUTY, L. AND GIGAR, J., *Square-Wave polarographic determination of sulphide, sulphate and thiosulphate of delignification liquor*, Cellulose Chem. Technol. 13, 621 (1979).
- (⁴⁷) GULENS, J., *Continuous monitoring of a heavy water plant effluent with a sulphide-selective electrode*, Anal. Chim. Acta, 96, 23 (1978).
- (⁴⁸) AL-ABACHI, M.Q., AL-DABAGH, F.H. AND SULAIMAN, S.T., *Indirect polarographic microdetermination of sulphur in organic compounds*, Talanta, 27, 1077 (1980).

- (⁴⁹) ELLIOTT, C.R. AND O'BRIEN, S., *Determination of sulphur in semiconductor-grade indium and indium phosphide by cathodic-stripping voltammetry*, *Analyst*, 107, 571 (1982).
- (⁵⁰) WILSON, B.L., SCHWARZER, R.R. AND CHUKWUENYE, C.O., *A field electrode method for the determination of sulfide*, *Microchem. Journal*, 27, 558 (1982).
- (⁵¹) BEBESHKO, G.I. AND OLESHKO, O.N., *Ionometric determination of sulfur with a sulfide electrode in mineral raw materials*, *J. Anal. Chem. U.S.S.R.*, 37, 481 (1982).
- (⁵²) HEYROVSKY, J., *Chem. Listy*, 16, 256 (1922), apud HEYROVSKY, J., KUTA, J., *Principles of Polarography*, Academic Press, New York, p.24 (1966).
- (⁵³) ILKOVIC, D., *Polarographic studies with the dropping mercury kathode. Part XLIV. The dependence of limiting currents on the diffusion constant, on the rate of dropping and on the size of drops*, *Collection Czechoslov. Chem. Commun.*, 6, 498 (1934).
- (⁵⁴) WILLARD, H., *Análise Instrumental*, 2^a Ed., Fundação Calouste, Lisboa, p. 751-752.
- (⁵⁵) CATÁLOGO POLAROGRAFO E-506 POLARECORD DA METROHM, p.118-119.
- (⁵⁶) OHWEILER, O.A., *Fundamentos de Análise Instrumental*, Livros Técnicos e Científicos, Rio de Janeiro, p. 420-421.
- (⁵⁷) WILLARD, H., *Análise Instrumental*, 2^a Ed., Fundação Calouste, Lisboa, p.758.
- (⁵⁸) CROW, D.R., AND WESTWOOD, J.V., *Polarography*, Methuen and Co. Ltd., London, p. 59-60 (1968).
- (⁵⁹) MEITES, L., *Polarographic Techniques*, 2nd Ed., Interscience Publishers, New York, p. 591 (1965).
- (⁶⁰) SMYTH, W.F., *Polarography of Molecules of Biological Significance*, Academic Press, London, p. 61-62 (1979).

- (⁶¹) SKOOG, D.A., WEST, D.M., *Principles of Instrumental Analysis*, Holt, Rinehart and Winston, Inc., p. 589-591 (1971).
- (⁶²) CROW, D.R. AND WESTWOOD, J.V., *Polarography*, Methuen and Co. Ltd., London, p. 129 (1968).
- (⁶³) BARKER, G.C. AND JENKINS, I.L., *Square-Wave Polarography*, *Analyst*, 77, 685 (1952).
- (⁶⁴) BARKER, G.C. AND GARDNER, A.W., *Pulse Polarography*, *Z. Anal. Chem.* 173, 79 (1960).
- (⁶⁵) PARRY, E.P. AND OSTERYOUNG, R.A., *Evaluation of Analytical Pulse Polarography*, *Anal. Chem.* 37, 1634 (1965).
- (⁶⁶) KORITA, J., *Ion Selective Electrodes*, Cambridge University Press, London, p. 6-43 (1975).
- (⁶⁷) MOODY, G.J., THOMAS, J.D.R., *Selective Ion Sensitive Electrode*, Merrow Publishing Co. Ltd., England, p. 33-35 (1971).
- (⁶⁸) CHRISTIAN, G.D., *Analytical Chemistry*, 2nd Ed., John Wiley & Sons, New York, p. 356-361 (1977).
- (⁶⁹) SKOOG, D.A., WEST, D.M., *Principles of Instrumental Analysis*, Holt, Rinehart and Winston, Inc., p. 459 (1971).
- (⁷⁰) KORYTA, J., *Ion Selective Electrodes*, Cambridge University Press, London, p. 49 (1975).
- (⁷¹) _____ . *ibid.*, p. 94-95.
- (⁷²) MOODY, G.J., THOMAS, J.D.R., *Selective Ion Sensitive Electrode*, Merrow Publishing Co. Ltd., England, p. 79-83 (1971).
- (⁷³) FLASCHKA, H.A., *EDTA Titrations - An Introduction to theory and practice*, Pergamon Press, London, p. 80-81, (1964).
- (⁷⁴) RESOLUÇÃO Nº 8 DO CONSELHO NACIONAL DO PETRÓLEO, Ministério das Minas e Energia, 06 de março de 1979, Diário Oficial de 28 de março de 1979, p. 4591 - 4592.

- (⁷⁵) HEYROVSKY, J., KUTA, J., *Principles of Polarography*, Academic Press, New York, p. 287-310 (1966).
- (⁷⁶) HALLS, D.J., TOWNSHEND, A. AND ZUMAN, P., *Polarography of some sulphur-containing compounds. Part XIII. Anodic Waves of dialkyldithiocarbamates*, *Anal. Chim. Acta*, 41, 51 (1968).
- (⁷⁷) ARMSTRONG, R.D., PORTER, D.F. AND THIRSK, H.R., *The anodic dissolution of mercury in sulphide ions solutions*, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, 14, 17 (1967).
- (⁷⁸) RUNNER, M.E. AND WAGNER, E.C., *Polarographic reduction and indicated tautomeric states of the nitroacetanilides in ethanol*, *J. Am. Chem. Soc.* 74, 2529 (1952).