

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA

DETERMINAÇÃO DE TRAÇOS DE ENXOFRE ORGÂNICO  
E ELEMENTAR, ATRAVÉS DE REDUÇÃO A SULFETO  
PELO NÍQUEL DE RANEY E DETECÇÃO POR  
VOLTAMETRIA DE REDISSOLUÇÃO CATÓDICA  
Tese de Mestrado

SUSANNE RATH

Orientador: Prof.Dr. Luiz M. Aleixo

NOVEMBRO

1986

BIBLIOTECA CENTRAL  
UNICAMP

"Só se vê bem com o coração,  
o essencial é invisível aos olhos".

- Antoine de Saint-Exupéry -

*Dedico:*

*À meus pais,  
Heidemarie e Fritz,  
à minha irmã Monika  
e o meu cunhado  
Freddy, que apesar  
da distância sempre  
estiveram comigo.*

*Ao Maurício,  
pelo carinho e  
compreensão nas  
horas mais difíceis.*

*À Bete, Eliana,  
Mércia, Rô e Sônia  
pela amizade e  
constante apoio nesta  
caminhada.*

## AGRADECIMENTOS

- Ao Prof.Dr. Luiz M. Aleixo, pela confiança, compreensão e orientação desta tese.
- Ao Instituto de Química da UNICAMP pela oportunidade e facilidades concedidas à realização deste trabalho, como também pela bolsa incentivo.
- Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela bolsa de estudos.
- À Fundação de Amparo à pesquisa do Estado de São Paulo, FAPESP, pelos auxílios concedidos.
- Aos Profs.Drs. Oswaldo E.S. Godinho e Wilson de F. Jardim pelas discussões e sugestões valiosas no decorrer deste trabalho.
- Ao Prof.Dr. Antônio C. Barbosa, da Universidade de Brasília, por ter despertado em mim o interesse pela eletroanalítica, pela amizade e pelo constante apoio e incentivo ao longo destes anos.
- Ao Maurício C. dos Santos, pelos contatos e auxílios prestados junto à Micronal.
- Ao Sr. Jayme Weiss da Micronal pela gentileza do fornecimento de peças do eletrodo.
- Ao Jarbas Rohwedder, meu especial agradecimento, pelas discussões e auxílios prestados durante o desenvolvimento da parte experimental.
- À todos os amigos e funcionários do Instituto de Química, e em especial aos colegas do laboratório de eletroanalítica por proporcionarem sempre um ambiente alegre.
- À Valda pela paciência na datilografia.
- À Rosângela e Eliane pelos desenhos.

Título: DETERMINAÇÃO DE TRAÇOS DE ENXOFRE ORGÂNICO E ELEMENTAR EM ETANOL, ATRAVÉS DE REDUÇÃO A SULFETO PELO NÍQUEL DE RANEY E DETECÇÃO POR VOLTAMETRIA DE REDISSOLUÇÃO CATÓDICA

Orientador: Prof.Dr. Luiz M. Aleixo

Aluna: SUSANNE RATH

#### RESUMO

Foi desenvolvido um método analítico para a análise de traços de enxofre orgânico e elementar em amostras de etanol baseado na determinação de sulfeto por Voltametria de Redissolução Catódica de Pulso Diferencial (VRCPD). As amostras foram tratadas com níquel de Raney, para converter o enxofre orgânico e elementar a sulfeto. O sulfeto foi liberado na forma de  $H_2S$  e absorvido subsequentemente em uma solução tampão SAOB II 10% (sulfide anti-oxidant buffer), constituída de 8,0 g/l de NaOH; 6,7 g/l de edta e 3,5 g/l de ácido ascórbico, e determinado por VRCPD com o eletrodo de gota pendente de mercúrio (EGPM). As condições voltamétricas foram estabelecidas em estudos preliminares: área superficial da gota de mercúrio do EGPM:  $2,20 \pm 0,05 \text{ mm}^2$ ; potencial de deposição:  $-0,30 \text{ V}$  versus o eletrodo de referência Ag/AgCl, KCl 3 M; tempo de deposição: 60 s para concentrações entre 1 a 40 ppb de sulfeto na célula; tempo de equilíbrio: 30 s; amplitude do pulso:  $-75 \text{ mV}$ ; e velocidade de varredura:  $4 \text{ mV/s}$ . A corrente de pico, para a espécie de interesse, foi medida à  $-0,74 \text{ V}$ . Com um limite de detecção para o sulfeto de 3 ng/ml na solução de recolhimento do sistema de redução, o método pode ser aplicado, nas condições estudadas, a amostras de etanol que contenham concentrações de enxofre superiores à 15 ng/g (15ppb) e inferiores à 20  $\mu\text{g/g}$  (20ppm), com uma estimativa do desvio padrão relativo na faixa de 5 a 10%.

Title: DETERMINATION OF TRACES OF ORGANIC AND ELEMENTAR SULFUR  
IN ETHANOL, THROUGH REDUCTION TO SULFIDE WITH RANEY NICKEL  
AND DETECTION BY CATHODIC STRIPPING VOLTAMMETRY

Thesis Supervisor: Prof.Dr. Luiz M. Aleixo

Student: SUSANNE RATH

#### ABSTRACT

An analytical method for trace analysis of organic and elemental sulfur in ethanol samples was developed based on sulfide determination by Differential Pulse Cathodic Stripping Voltammetry (DPCSV). The ethanol samples were treated with Raney nickel to convert organic and elemental sulfur into sulfide. The sulfide was released as  $H_2S$  which was subsequently absorbed with a sulfide anti-oxidant buffer, SAOB II, composed of NaOH (8,0 g/l); edta (6,7 g/l) and ascorbic acid (3,5 g/l), and was determined by DPCSV with a hanging mercury drop electrode (HMDE). The voltammetric conditions were established in preliminary studies: mercury drop surface area:  $2,20 \pm 0,05 \text{ mm}^2$ ; deposition potential:  $-0,3 \text{ V}$  versus Ag/AgCl, KCl 3 M electrode; deposition time: 60 s for solutions containing 1 to 40 ppb of sulfide in the cell; equilibrium time: 30 s; pulse amplitude:  $-75 \text{ mV}$  and scan rate:  $4 \text{ mV/s}$ . The peak current of the species of interest was measured at  $-0,74 \text{ V}$ . With a detection limit of 3 ng/ml for sulfide in the absorbent solution of the reduction system, using to the specified conditions, the method can be applied to ethanol samples which have sulfur concentrations superior to 15 ng/g (15 ppb) and inferior to  $20 \mu\text{g/g}$  (20 ppm) with a relative standard deviation in the range of 5 to 10%.

## ÍNDICE

	pag.
LISTA DE FIGURAS .....	vi
LISTA DE TABELAS .....	ix
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS .....	xi
CAPÍTULO 1	
<u>INTRODUÇÃO</u>	
1.1 HISTÓRICO .....	1
1.2 OBTENÇÃO E TECNOLOGIA DO PROCESSO DO ETANOL.	2
1.2.1 <u>Álcool a partir de produtos da petroquímica.</u>	3
1.2.2 <u>Álcool a partir da biomassa</u>	3
1.3 IMPORTÂNCIA DO ETANOL E CONTAMINAÇÃO POR COM- POSTOS DE ENXOFRE .....	6
1.4 DETERMINAÇÃO DE COMPOSTOS DE ENXOFRE POR DI- VERSOS MÉTODOS .....	7
1.5 OBJETIVO DA PESQUISA .....	16
1.6 A PRESENÇA DE ENXOFRE EM OUTRAS MATRIZES ...	19
CAPÍTULO 2	
<u>PRINCÍPIOS DA VOLTAMETRIA</u>	
2.1 HISTÓRICO E DESENVOLVIMENTO DA VOLTAME- TRIA .....	21
2.2 FUNDAMENTOS DA POLAROGRAFIA CLÁSSICA .....	23
2.3 TÉCNICAS VOLTAMÉTRICAS MODERNAS .....	29
2.3.1 <u>Controle potenciostático</u> .....	29

2.3.2	<u>Polarografia de corrente contínua (PCC) amostrada</u> .....	31
2.3.3	<u>Polarografia de corrente alternada (PCA)</u> ...	32
2.3.4	<u>Polarografia de pulso normal (PPN)</u> .....	36
2.3.5	<u>Polarografia de pulso diferencial (PPD)</u> ....	38
2.4	FUNDAMENTOS DA VOLTAMETRIA DE REDISSOLUÇÃO .	40
2.4.1	<u>Voltametria de redissolução catódica (VRC)</u> .	41
2.4.2	<u>Voltametria de redissolução anódica (VRA)</u> ..	42
2.5	VOLTAMETRIA ADSORTIVA DE REDISSOLUÇÃO (VAdsR) .....	45

### CAPÍTULO 3

#### DESCRIÇÃO DA PARTE EXPERIMENTAL

3.1	APARELHAGEM .....	48
3.1.1	<u>Voltametria</u> .....	48
3.1.2	<u>Polarografia</u> .....	48
3.1.3	<u>Titulação potenciométrica</u> .....	48
3.1.4	<u>Frasco empregado para estocar a solução padrão de sulfeto de sódio</u> .....	49
3.1.5	<u>Sistema para reduzir o enxofre a sulfeto</u> ...	50
3.2	REAGENTES .....	51
3.3	PREPARAÇÃO, CONSERVAÇÃO, PADRONIZAÇÃO E DILUIÇÃO DA SOLUÇÃO ESTOQUE DE SULFETO .....	52
3.4	MÉTODO POLAROGRÁFICO PARA AFERIR O TÍTULO DA SOLUÇÃO ESTOQUE DE SULFETO .....	53
3.5	SOLUÇÃO TAMPÃO SAOB II .....	54

	pag.
3.5.1	<u>Diluição da solução estoque de sulfeto</u> ..... 55
3.5.2	<u>Eletrólito suporte</u> ..... 55
3.5.3	<u>Solução de recolhimento no sistema de redução</u> ..... 55
3.6	CURVAS DE CALIBRAÇÃO PARA O SULFETO POR VOLTAMETRIA ..... 56
3.6.1	<u>Polarografia de corrente contínua (PCC) amostrada</u> ..... 56
3.6.2	<u>Polarografia de pulso diferencial (PPD)</u> .... 56
3.6.3	<u>Voltametria de redissolução catódica de pulso diferencial (VRCPD)</u> ..... 57
3.6.4	<u>VRCPD - Sistema de redução</u> ..... 57
3.7	REDUÇÃO DOS COMPOSTOS DE ENXOFRE, RECOLHIMENTO DO H <sub>2</sub> S E DETERMINAÇÃO DO SULFETO ..... 58
3.7.1	<u>Ativação do níquel de Raney</u> ..... 58
3.7.2	<u>Redução dos compostos de enxofre</u> ..... 59
3.7.3	<u>Absorção do gás sulfídrico</u> ..... 59
3.7.4	<u>Detecção do sulfeto por VRCPD</u> ..... 60
3.8	ANÁLISE DE ENXOFRE ELEMENTAR (SUBSTÂNCIA PADRÃO) ..... 60
3.9	LIMPEZA ENVOLVIDA NO MATERIAL UTILIZADO .... 61

#### CAPÍTULO 4

ESTUDO DAS CONDIÇÕES VOLTAMÉTRICAS PARA A ANÁLISE DE SULFETO EM SOLUÇÃO AQUOSA  
RESULTADOS E DISCUSSÃO



	pag.
4.1	CONSIDERAÇÕES GERAIS ..... 62
4.2	POLAROGRAFIA DE CORRENTE CONTÍNUA AMOSTRADA (PCC) - CURVA DE CALIBRAÇÃO PARA SOLUÇÕES CONCENTRADAS DE SULFETO ..... 65
4.3	VOLTAMETRIA DE REDISSOLUÇÃO CATÓDICA. ESTUDO DAS CONDIÇÕES E COMPORTAMENTO DO SULFETO ... 70
4.3.1	<u>Eletrodo de gota pendente de mercúrio (EGPM)</u> <u>área da gota</u> ..... 70
4.3.2	<u>Eletrólito suporte</u> ..... 71
4.3.3	<u>Estabilidade do sulfeto no eletrólito supor-</u> <u>te</u> ..... 78
4.3.4	<u>Amplitude do pulso</u> ..... 81
4.3.5	<u>Condições de deposição</u> ..... 85
4.3.6	<u>VRCPD - curva de calibração</u> ..... 87
4.3.7	<u>VRCPD versus PPD</u> ..... 93
4.4	CONCLUSÃO ..... 98

## CAPÍTULO 5

### DETERMINAÇÃO DE MICROGRAMAS DE ENXOFRE EM ETANOL ATRAVÉS DE REDUÇÃO A SULFETO PELO NÍQUEL DE RANEY E DETECÇÃO POR VRCPD

5.1	CONSIDERAÇÕES GERAIS ..... 100
5.2	OTIMIZAÇÃO DO MÉTODO DE REDUÇÃO DO ENXOFRE E RECOLHIMENTO DO H <sub>2</sub> S ..... 102
5.2.1	<u>Eficiência do sistema relativa à recuperação</u> <u>de sulfeto</u> ..... 102

	pag.
5.2.2 <u>Análise do branco</u> .....	109
5.3 LIMITE DE DETECÇÃO .....	112
5.4 EXATIDÃO DO MÉTODO .....	116
5.5 APLICAÇÃO DO MÉTODO. DETERMINAÇÃO DE ENXOFRE ORGÂNICO TOTAL E ELEMENTAR EM AMOSTRA DE ETANOL	118
 CAPÍTULO 6	
<u>CONCLUSÃO FINAL</u> .....	123
 APÊNDICE I	
<u>ELETRODO DE GOTA PENDENTE DE MERCÚRIO (EGPM) DA METROHM MODELO EA 290</u> .....	126
 APÊNDICE II	
<u>PROCEDIMENTO ANALÍTICO COMPLETO PARA A ANÁLISE DE UMA AMOSTRA</u> .....	130
 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	 133

## LISTA DE FIGURAS

	pag.
Fig. 1. Polarograma característico - polarografia de corrente contínua convencional .....	25
Fig. 2. Sistema potenciostático de três eletrodos ....	30
Fig. 3. Polarograma característico para duas espécies eletroativas - polarografia de corrente contínua amostrada .....	32
Fig. 4. Polarograma característico para uma espécie eletroativa - polarografia de corrente alternada .....	35
Fig. 5. Sinal de excitação usado na polarografia de pulso normal .....	36
Fig. 6. Forma das ondas de tensão e corrente na polarografia de pulsos .....	37
Fig. 7. Sinal de excitação usado na polarografia de pulso diferencial .....	39
Fig. 8. Polarograma característico - polarografia de pulso diferencial .....	40
Fig. 9. Variação do potencial em função do tempo na voltametria de redissolução .....	43
Fig. 10. Frasco utilizado para conservar, sob pressão de nitrogênio, a solução estoque de sulfeto de sódio, em conjunção com o recipiente para a tomadas de alíquotas .....	49

Fig. 11. Sistema empregado para reduzir o enxofre orgânico e elementar a sulfeto .....	50
Fig. 12. Polarogramas obtidos pelo método de adição padrão múltipla da solução de sulfeto ao eletrólito suporte NaOH 0,2 M-edta 0,02% m/v - polarografia de corrente contínua (PCC) .....	68
Fig. 13. Curva de calibração (corrente de difusão vs. concentração de sulfeto)- PCC amostrada .....	69
Fig. 14. Dependência da corrente de pico em função da concentração do eletrólito suporte, SAOB II-VRCPD .....	75
Fig. 15. Voltamogramas obtidos para a análise de íon sulfeto em dois eletrólitos suportes diferentes (SAOB II 10%/NaOH 0,1 M-NaCl 0,1 M) pela VRCPD .....	77
Fig. 16. Estabilidade do íon sulfeto no eletrólito suporte, SAOB II 10%, na célula voltamétrica, em função do tempo .....	80
Fig. 17. Dependência da corrente de pico para o íon sulfeto com a amplitude do pulso - VRCPD .....	83
Fig. 18. Influência da amplitude do pulso ( $\Delta E$ ) sobre a corrente e forma do pico na determinação do íon sulfeto pela VRCPD .....	84
Fig. 19. Curvas de calibração (corrente de pico vs. concentração de sulfeto) .....	90

Fig. 20. Voltamogramas obtidos pelo método de adição padrão múltipla da solução de sulfeto ao eletrólito suporte SAOB II 10% - VRCPD .....	91
Fig. 21. Curva de calibração (corrente de pico vs. concentração de sulfeto) - PPD .....	95
Fig. 22. Polarogramas obtidos pelo método de adição padrão múltipla da solução de sulfeto ao eletrólito suporte SAOB II 10% - PPD .....	96
Fig. 23. Curvas de calibração (corrente de pico vs. concentração de sulfeto) - VRCPD A- Adições de sulfeto diretamente à célula voltamétrica sobre o eletrólito suporte. B- Adições de sulfeto ao sistema de redução e posterior análise voltamétrica da solução de recolhimento .....	107
Fig. 24. Perda percentual de sulfeto no sistema de redução em função da concentração teórica inicial .....	108
Fig. 25. Corte do eletrodo de gota pendente de mercúrio (EGPM) da Metrohm, modelo EA 290 .....	129

## LISTA DE TABELAS

	pag.
Tab. 1. Curva de calibração para o íon sulfeto. PCC amostrada, método de adição padrão múltipla	67
Tab. 2. Influência da concentração do eletrólito suporte, NaOH-edta 0,02%, na determinação de sulfeto pela VRCPD .....	73
Tab. 3. Influência da concentração do eletrólito suporte, SAOB II, na determinação de sulfeto pela VRCPD .....	74
Tab. 4. Comparação entre dois eletrólitos suportes (SAOB II 10% vs. NaOH 0,1 M-NaCl 0,1 M) na determinação de sulfeto pela VRCPD .....	76
Tab. 5. Estabilidade do íon sulfeto no SAOB II 10%. Apresentação da estimativa do desvio padrão absoluto (S) e relativo ( $S_R$ ) para as curvas I e II da fig. 16 (duas concentrações diferentes de sulfeto na célula), considerando apenas a parte linear .....	81
Tab. 6. Variação da corrente de pico em função da amplitude do pulso, na determinação de sulfeto pela VRCPD .....	82
Tab. 7. Curva de calibração (I) para o íon sulfeto (corrente de pico vs. concentração de sulfeto). VRCPD - método de adição padrão única .....	88

pag.

Tab. 8.	Curva de calibração (II) para o íon sulfeto (corrente de pico vs. concentração de sulfeto). VRCPD - método de adição padrão múltipla .....	89
Tab. 9.	Curva de calibração para o íon sulfeto (corrente de pico vs. concentração de sulfeto). PPD - método de adição padrão múltipla .....	94
Tab. 10.	Curva de calibração A (corrente de pico vs. concentração de sulfeto) por VRCPD .....	103
Tab. 11.	Curva de calibração - B (corrente de pico vs. concentração de sulfeto). Adições padrões únicas de sulfeto ao sistema de redução e detecção do íon sulfeto na solução de recolhimento, SAOB III10%, por VRCPD .....	105
Tab. 12.	Resultados da análise de enxofre na liga de Raney .....	111
Tab. 13.	Resultados obtidos na análise de padrões de enxofre elementar .....	117
Tab. 14.	Resultados obtidos na determinação de enxofre orgânico e elementar em amostras de etanol .	120
Tab. 15.	Comparação dos resultados obtidos por Silva [29], na análise de enxofre em etanol pela PPD e potenciometria direta com os obtidos pela VRCPD apresentados na tab. 14. ....	121

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

PCC	: polarografia de corrente contínua .....	23
PCA	: polarografia de corrente alternada .....	32
PPN	: polarografia de pulso normal .....	36
PPD	: polarografia de pulso diferencial .....	38
VRC	: voltametria de redissolução catódica .....	41
VRA	: voltametria de redissolução anódica .....	42
VRCPD	: voltametria de redissolução catódica de pulso diferencial .....	63
VAdsR	: voltametria adsortiva de redissolução .....	45
EGM	: eletrodo gotejante de mercúrio .....	21
EGPM	: eletrodo de gota pendente de mercúrio .....	41
EFFM	: eletrodo de filme fino de mercúrio .....	41
$i_R$	: corrente residual .....	26
$i_l$	: corrente limite .....	26
$i_d$	: corrente de difusão .....	27
$i_F$	: corrente faradaica .....	26
$i_C$	: corrente capacitiva .....	26
$I_p$	: corrente de pico .....	44
$E_{1/2}$	: potencial de meia-onda .....	27
$E_d$	: potencial de deposição .....	26
$E_p$	: potencial de pico .....	39
$\Delta E$	: amplitude do pulso .....	36
SAOB	: sulfide anti-oxidant buffer (tampão anti-oxidante para o sulfeto) .....	54
$\gamma$	: sensibilidade .....	112
$\underline{C}$	: limite de detecção (concentração mínima detectável .....	113



## CAPÍTULO 1

### INTRODUÇÃO

#### 1.1 HISTÓRICO

O álcool é um dos produtos mais antigos conhecidos pelo homem, sendo que a prática da fermentação alcoólica pode ser mais antiga do que a mais primitiva agricultura organizada. A palavra álcool tem sua origem na designação mesopotâmica para pintura dos olhos, guhlu, que pode ter sido usada como repelente para insetos e antídoto contra infecções [1].

Os indígenas brasileiros já conheciam processos simples de fermentação, para obtenção de álcool a partir de raízes e cereais, antes mesmo dos portugueses desembarcarem no Brasil [2]. Na Europa, no século XVIII, quando o açúcar de beterraba começou a ser produzido, Lavoisier intuitivamente sugeriu que a essência da fermentação pela qual se produzia o álcool era a decomposição do açúcar. Durante o século XIX foram desenvolvidas pesquisas e experiências referentes à sacarificação do amido e celulose, com o objetivo de produzir o álcool a partir de outras matérias-primas. No final do século XIX, devido ao alto custo do petróleo, surgiram as primeiras tentativas de empregar o álcool como substituto de combustíveis pesados [1]. No Brasil as primeiras experiências do álcool combustível se deram na década de

1920, sendo que o álcool já era utilizado na iluminação pública. Em 1931, o governo, com o intuito de normalizar a situação do setor açucareiro em crise, oficializava o emprego do álcool, decretando a obrigatoriedade de sua adição à gasolina importada. Em 1958 foi criada a COPERBO (Companhia Pernambucana de Borracha Sintética) que pretendia utilizar o álcool para obter borracha sintética, entretanto o baixo custo do petróleo e a crescente aceitação do açúcar no mercado internacional vieram a prejudicar o projeto e o desenvolvimento em alcoolquímica [2].

Com exceção da indústria de bebidas, perfumaria e medicamentos que empregam cereais como matéria-prima para a obtenção do álcool etílico, outras matérias-primas, além da cana-de-açúcar, praticamente não tiveram uma participação significativa dentro do cenário histórico nacional. Ainda em 1978, 99,7% do álcool obtido no país provieram da cana-de-açúcar e mesmo em 1986 outras matérias-primas contribuirão no máximo com 10% do total. Graças à existência de uma estrutura agro-industrial tradicionalmente poderosa no que se refere ao cultivo e processamento da cana-de-açúcar, existe atualmente um programa de substituição de derivados de petróleo por etanol, atraindo inclusive parte da atenção mundial no tocante a soluções energéticas [2].

## 1.2. OBTENÇÃO E TECNOLOGIA DO PROCESSO DO ETANOL

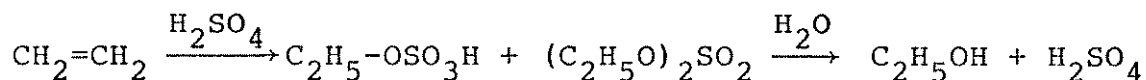
O álcool etílico pode ser obtido por processos que utilizam a fermentação de açúcares ou hidratos de carbono oriun-

dos da biomassa e os que utilizam matéria-prima originária da petroquímica [2,4].

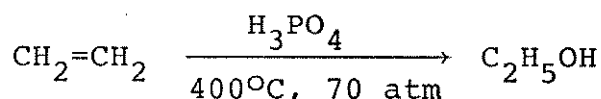
### 1.2.1 Álcool a partir de produtos da petroquímica [2,3,4]

Neste caso, o etanol é obtido sinteticamente pela hidratação do etileno proveniente do craque do petróleo. Dois processos se destacam:

Hidratação indireta: reação com ácido sulfúrico. Este processo contribuiu com cerca de 75% da produção mundial em 1981.



Hidratação direta: emprega um catalisador a base de ácido fosfórico depositado em um suporte.



### 1.2.2 Álcool a partir da biomassa [2,3,4]

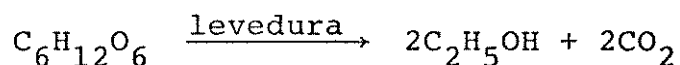
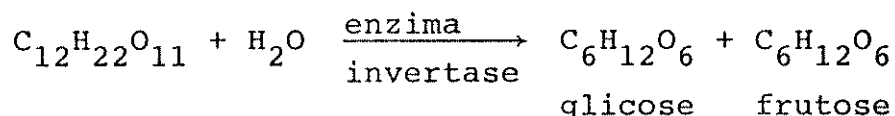
Apesar do processo da utilização da conversão da biomassa contribuir somente com 13% da produção mundial (1981), no Brasil a produção de álcool etílico é ainda efetuada única e exclusivamente com base na tecnologia da fermentação, devido à situação geográfica e condição édafo-climática favorável.

O processo de obtenção de álcool a partir da biomassa

(açúcares, amiláceos ou celulósicos) compreende quatro fases: obtenção da matéria-prima, preparação do mosto, fermentação e destilação. As duas primeiras fases dependem da matéria-prima a ser processada, enquanto as duas últimas são idênticas para os três grupos da biomassa.

Como no Brasil o álcool etílico é obtido principalmente dos açúcares, mais especificamente da cana-de-açúcar, somente este processo será apresentado aqui, contudo bastante simplificado.

A cana-de-açúcar, uma vez cortada, é levada a um conjunto de moendas onde passa por um processo de moagem e/ou difusão para a extração do caldo. Este, por sua vez, recebe a adição de ácido sulfúrico com o intuito de evitar a contaminação do meio de cultura e favorecer as condições para a posterior fermentação. Corrigido o pH do caldo, este passa por um processo de clarificação o qual pode ser realizado tanto por agentes químicos (neste caso o mais usado é o sulfito) como por aquecimento, e tem como finalidade a precipitação de materiais sólidos como proteínas, polissacarídeos, etc. Após eliminação dos sólidos é preparado o substrato de fermentação mediante a adição de nutrientes ao caldo, formando o chamado mosto, que segue para as dornas de fermentação, onde receberá a levedura (*Saccharomyces Cerevisiae*). A terceira fase, a fermentação, catalisada por enzimas, se processa durante um período de aproximadamente 36 horas e envolve as seguintes reações:



O vinho ou mosto fermentado é filtrado para a recuperação da levedura. O filtrado possui cerca de 8 a 10% de álcool e é levado à unidade de destilação. Numa primeira destilação obtém-se um álcool com grande percentagem de água e substâncias indesejáveis e uma quantidade relevante de vinhoto, o qual permanece no fundo da coluna. O vinhoto contém açúcares não fermentados e uma elevada concentração de substâncias orgânicas tais como: dextrinas, melanioidinas, resinas, gomas, amidos, aminoácidos e ácidos orgânicos, assim como uma elevada concentração de enxofre. O álcool impuro segue para uma segunda coluna para a eliminação de impurezas. A partir desta destilação fracionada obtém-se o óleo fúsel (mistura de álcoois, amílico, n-propílico, butílico, glicerina, etc.), álcool etílico 96°GL (4% de água em peso) e frações leves como aldeídos, acetais e outros.

Neste processo tem-se um rendimento médio de 67 litros de etanol por tonelada de cana e 12 a 17 litros de vinhoto por litro de álcool.

### 1.3 IMPORTÂNCIA DO ETANOL E CONTAMINAÇÃO POR COMPOSTOS DE ENXOFRE

Os álcoois em geral são compostos muito versáteis, podendo ser transformados quase em todas as demais classes de compostos alifáticos [4]. Entre estes o mais importante é o álcool etílico que possui uma ampla aplicação na indústria química e farmacêutica. Também é utilizado em bebidas como ingrediente ativo. Atualmente ganha importância pelo fato de ser uma fonte de energia alternativa para produtos do petróleo, principalmente no que se refere ao emprego do etanol como combustível para veículos automotores.

Diversos outros produtos químicos podem ser obtidos a partir do etanol através de rotas alcoolquímicas, muitas vezes com substanciais vantagens em relação as rotas petroquímicas utilizadas. Estes compostos podem ser divididos em quatro grupos, englobando seus derivados: I- eteno, II- derivados halogenados, III- acetaldeído e IV- butadieno [2].

De um modo geral os compostos de enxofre são contaminantes indesejáveis no etanol. Na utilização do etanol obtido por fermentação, como combustível, tem-se evidenciado processos corrosivos, devido à presença de compostos de enxofre como: dióxido de enxofre, ácido sulfídrico, mercaptanas e tio-éteres. Mesmo quando o etanol é adicionado à gasolina o combustível apresenta propriedades corrosivas [5].

Os compostos de enxofre também são indesejáveis no

etanol, quando este for empregado como matéria-prima para sínteses orgânicas. Na síntese catalítica do acetaldeído e butadieno, o enxofre provoca o envenenamento do catalisador [6,7].

A contaminação do álcool etílico por compostos de enxofre, quando este é obtido a partir da biomassa, pode ser proveniente das seguintes fontes: adição de ácido sulfúrico para diminuir o pH do caldo, adição de sulfito no processo de clarificação, adição de nutrientes como sulfato de amônio na preparação do substrato de fermentação ou mesmo da decomposição da matéria orgânica durante o processo de fermentação.

#### 1.4 DETERMINAÇÃO DE COMPOSTOS DE ENXOFRE POR DIVERSOS MÉTODOS

Muitos são os casos em que se faz necessária a rápida determinação de pequenas quantidades de enxofre. Os métodos utilizados para a determinação de enxofre em compostos orgânicos baseiam-se principalmente nos processos de oxidação e redução, fornecendo íons sulfato e sulfeto respectivamente [8]. Para a análise do íon sulfeto os métodos são geralmente mais sensíveis e exatos do que os para a determinação dos produtos da oxidação como sulfato, dióxido de enxofre e outros [9].

A titulação iodimétrica, baseada na volumetria, tem sido empregada para determinar o íon sulfeto em concentrações em torno de  $10^{-2}$  M. O sulfeto é adicionado a uma solução acidificada de iodo e o excesso deste último é titulado com uma solu-

ção padrão de tiosulfato, usando-se o amido como indicador [10, 11]. Sharma e colaboradores propõem um método iodimétrico para a determinação de sulfeto, sulfito e tiosulfato, empregando o perclorato ou sulfato de tálio (III) e o iodeto de potássio [12].

Granatelli, em 1951, desenvolveu um método para a determinação de compostos de enxofre, baseado na redução a sulfeto pelo níquel de Raney. O sulfeto era liberado na forma de  $H_2S$  mediante a adição de ácido. O gás sulfídrico era então absorvido em uma solução de hidróxido de sódio e acetona, onde o sulfeto era titulado com acetato de mercúrio, usando-se a ditizona como indicador. Até 0,1 ppm de enxofre podem ser determinadas por este método para 50 g de amostra [13].

Compostos de enxofre podem ser determinados espectrofotometricamente como azul de metileno. Os compostos uma vez reduzidos à sulfeto reagem com N,N-dimetil-p-fenilenodiamina e íons férrico produzindo uma intensa coloração azul [14,15,16]. A reação do azul de metileno para a identificação de  $H_2S$  já foi recomendada por Fischer em 1883 [17].

Outro método absorciométrico foi baseado no desenvolvimento de uma coloração verde quando o sulfeto, numa faixa de concentração de 8 a 1200 mg/l, foi tratado em solução amoniacal com íons férrico e um excesso de ácido nitrilo triacético [18].

A turbidimetria tem se mostrado eficiente na determinação de  $\mu g/g$  de sulfato em diversas amostras. Na literatura [19] foi proposto um método para a determinação de compostos de enxofre no etanol obtido a partir do processo de fermentação. A



amostra foi tratada com peróxido de hidrogênio e o sulfato resultante foi precipitado com cloreto de bário e determinado pela turbidimetria.

Shahwan e Heithmar determinaram o sulfeto inorgânico, na forma de gás sulfídrico, em esgotos pela espectrometria de fluorescência atômica e fotometria de chama [20].

Embora os métodos até aqui apresentados tenham sido utilizados na determinação de compostos de enxofre, os métodos eletroanalíticos ainda são os mais sensíveis e seletivos no que se refere à determinação de sulfeto, sulfito, tiosulfato e outros compostos sulfurados em misturas complexas [21]. Entre estes métodos destacam-se a amperometria, coulometria, potenciométrica, polarografia, voltametria de redissolução catódica e a voltametria adsortiva de redissolução.

Para superar as dificuldades encontradas na detecção visual do ponto final na titulação iodimétrica, Levin e Swann [22] propuseram um método amperométrico baseado na iodimetria para determinar microgramas de enxofre em sólidos e ácido sulfídrico no ar. O sulfeto uma vez precipitado na forma de sulfeto de cádmio reagiu em um sistema fechado com iodeto onde o excesso foi titulado pela amperometria com tiosulfato.

Um método coulométrico de corrente constante foi desenvolvido com fundamento na baixa solubilidade do sulfeto mercúrico. Empregou-se como eletrodo de trabalho um eletrodo de ouro recoberto com mercúrio metálico, sendo que os íons mercúricos gerados foram usados na titulação de pequenas quantidades (ppm)

de sulfeto [23]. Grondelle e colaboradores [24] desenvolveram um método para a determinação de traços de enxofre baseado na titulação coulométrica de dióxido de enxofre.

Tanto a titulação potenciométrica, como a potenciometria direta e indireta têm sido amplamente empregadas na determinação de sulfeto em soluções alcalinas.

Hseu e Rechnitz [25] estudaram o comportamento do eletrodo de membrana de íon seletivo para sulfeto, afirmando que este pode ser usado para determinar a concentração do íon sulfeto livre como também a concentração total de sulfeto se o valor do pH da solução for determinado simultaneamente. Adicionando-se alíquotas de uma solução padrão de sulfeto à célula potenciométrica, e tomando-se as devidas precauções para evitar a oxidação da espécie de interesse, foi possível calibrar o eletrodo de membrana de íon seletivo da Orion, modelo 94-16, para concentrações de sulfeto em torno de  $2 \cdot 10^{-7}$  M [26]. O eletrodo de membrana de íon seletivo para sulfeto, devido a sua ótima sensibilidade e seletividade, tem sido utilizado na determinação de sulfeto em matrizes complexas como a água do mar [27].

A vantagem da titulação potenciométrica sobre a potenciometria direta é que esta não necessita de uma calibração frequente do eletrodo indicador com padrões. Ehman [28] determinou traços de ácido sulfídrico no ar, mediante a absorção do gás em uma solução de hidróxido de sódio e ácido ascórbico onde titulou o sulfeto com uma solução padrão de sulfato de cádmio, usando o eletrodo de membrana de íon seletivo para sulfeto para a detec-

ção do ponto final. Segundo Florence e Farrar [11] esta titulação não é estequiométrica pois o sulfeto é aparentemente adsorvido no precipitado. Entretanto resultados mais exatos podem ser obtidos quando for empregado o chumbo (II) como titulante e o sulfeto, espécie a ser titulada, estiver dissolvida em um meio composto de uma mistura de hidróxido de sódio com hidrazina ou hidróxido de sódio, ácido salicílico e ácido ascórbico [11]. A titulação potenciométrica tem sido aplicada à padronização de soluções de sulfeto [29] como também à determinação de enxofre em aços, aerossóis e produtos derivados do petróleo [30].

Um dos métodos de potenciometria indireta consiste na adição de íons cádmio (II) em excesso à uma amostra contendo sulfeto. O cádmio que não reagiu é titulado com edta usando-se um eletrodo sólido de íon seletivo para cádmio [31].

Baseado nos princípios da polarografia, Kolthoff e Miller em 1941, usando o eletrodo gotejante de mercúrio, observaram uma onda anódica para o sulfeto a um potencial em torno de  $-0,6$  V versus o eletrodo saturado de calomelano (ESC) para concentrações em torno de  $10^{-3}$  M. Eles sugeriram que no início da onda o sulfeto mercúrico permanecia em solução na forma de complexo  $\text{HgS}_2^{2-}$ , contudo a correntes maiores o sulfeto mercúrico depositava na superfície do eletrodo provocando a deformação da onda [32].

A determinação de substâncias que formam compostos insolúveis com o mercúrio pela polarografia torna-se bastante complicada devido à formação de um filme do sal insolúvel na super-

fície da gota [33,34,35,36]. No caso do sulfeto, forma-se um filme de  $\text{HgS}$ , e resultados falsos e não reprodutíveis podem ser obtidos pelo fato de que a corrente é determinada pelas características do filme e não pela velocidade de difusão da espécie para a superfície do eletrodo. Em consequência podem surgir ondas deformadas, máximos e curvas analíticas não lineares [34].

Em 1954 foi determinado o enxofre orgânico, após redução a sulfeto com níquel de Raney, pela polarografia. Além do método direto da análise do sulfeto em hidróxido de sódio, foi proposto um indireto onde o sulfeto reage com cádmio e o excesso deste último é determinado polarograficamente [37]. Outro método indireto baseia-se na análise quantitativa do excesso de iodeto de metil-mercúrio (II) que apresenta uma onda polarográfica característica a  $-0,45$  V, visto que este composto reage estequiometricamente com o sulfeto na razão de 2:1 [38].

Canterford empregou a polarografia de corrente contínua rápida, isto é, com o tempo de gota controlado, para a determinação simultânea de sulfeto e cianeto. Foi utilizada uma mistura de hidróxido de sódio e ácido bórico como eletrólito suporte, de modo que o pH final da solução ficasse entre 9 e 10. Os limites de detecção encontrados foram  $5 \cdot 10^{-6}$  M e  $4 \cdot 10^{-6}$  M respectivamente para os íons cianeto e sulfeto [35].

Compostos de enxofre foram determinados em líquidos de polpa de papel pelo método polarográfico [21,33]. Descobriu-se que metil-mercaptanas, tiosulfato, sulfito além do sulfeto podem ser analisados diretamente pela polarografia e que a técnica pode

ser estendida à análise de polissulfetos [33]. Noel [21] aplicou a polarografia de pulso normal e diferencial à determinação simultânea de sulfeto, sulfito e tiosulfato, sendo que primeiramente determinou o sulfeto em hidróxido de sódio 0,025 M e após adição de ácido acético analisou as duas outras espécies.

Concentrações de sulfeto em torno de  $10^{-6}$  M foram determinadas pela polarografia de pulso normal diretamente em águas naturais, obtendo-se resultados semelhantes aos encontrados pelo método espectrofotométrico [36]. Foi investigada a aplicação da polarografia de pulso diferencial e corrente contínua para a determinação de oxigênio dissolvido, íons ferroso, manganoso e sulfeto, em águas hipolimnéticas de um lago produtivo [39]. Também foi estudada a interação do íon ferroso com o sulfeto [40].

Em 1984, Silva, Aleixo e Ivaska [41] apresentaram resultados referentes à determinação de compostos de enxofre em etanol. Os compostos de enxofre foram reduzidos com níquel de Raney e após adição de ácido o  $H_2S$  liberado foi absorvido em uma solução de hidróxido de sódio 0,2 M e edta 0,02%. As determinações foram feitas diretamente na solução de recolhimento pela polarografia de pulso diferencial e potenciometria direta com eletrodo de membrana de íon seletivo para sulfeto. Concentrações superiores a 0,2  $\mu g/g$  de enxofre podem ser analisadas por ambos os métodos.

Neeb, em 1962, discutiu as vantagens da aplicação da voltametria inversa à análise de traços, determinação de subs-

tâncias na ordem de nanogramas, visto que esta técnica é de 100 a 1000 vezes mais sensível do que a polarografia [42].

A voltametria de redissolução catódica (VRC), que se baseia num processo de pré-concentração da espécie de interesse na superfície do eletrodo, tem sido utilizada para a determinação de inúmeros compostos orgânicos e inorgânicos que formam sais insolúveis com o mercúrio [43]. A concentração dos ânions no eletrodo de gota pendente de mercúrio na voltametria de redissolução catódica é fundamentada na formação e crescimento de núcleos de sais pouco solúveis na superfície do eletrodo durante a dissolução (oxidação) do material do eletrodo [44].

Com auxílio da VRC, Berge e Jeroschewski, determinaram traços de sulfeto em hidróxido de sódio 0,1 M. Concentrações mínimas de 3 ng/ml (3 ppb) de sulfeto foram analisadas quantitativamente, mediante o emprego de uma curva de calibração, com um erro relativo na faixa de 3 a 6% [45].

Foram determinadas  $\mu\text{g/g}$  de enxofre em esponja de titânio. Após tratamento da amostra com ácidos e absorção do  $\text{H}_2\text{S}$  em uma solução de hidróxido de sódio 0,1 M - cloreto de sódio 0,1 M o sulfeto foi determinado pela VRC. O emprego de uma solução de hidróxido de sódio como eletrólito suporte não é conveniente pois a altura do pico para o sulfeto é muito sensível à concentração deste [46].

Elliot e O'Brien determinaram enxofre em semicondutores, mediante a análise do sulfeto em hidróxido de sódio 0,2 M - ácido ascórbico 1% m/v pela voltametria de redissolução catódica

de pulso diferencial. Com 300 s de pré-concentração no eletrodo de gota pendente de mercúrio foi possível detectar até 5 ng/ml de sulfeto [47].

Analisou-se o teor de enxofre total em hidrocarbonetos, mediante conversão a  $H_2S$  pela pirólise redutiva e detecção pela polarografia de pulso diferencial e voltametria de redissolução catódica de pulso diferencial [48].

Baseado no princípio de que compostos orgânicos podem ser concentrados na superfície de um eletrodo, formando um filme resultante da reação do enxofre presente nos compostos com os íons do material do eletrodo, foram estudadas as condições ótimas para a análise de mercaptanas, mono e dissulfetos pela voltametria de redissolução catódica [49]. Florence, usando a VRC determinou tióis, dissulfetos, flavinas, flavonas, pterinas e poriferinas em concentrações de  $10^{-8}$  M. Para um nível de  $2 \cdot 10^{-7}$  M, foi encontrada uma precisão de  $\pm 3-5\%$  [50]. Davidson e Smyth [51] desenvolveram um método para determinar tioamidas no plasma e urina pela VRC, visando a aplicação também a outras drogas que contenham enxofre.

Foi investigado o comportamento de filmes de sulfeto de prata em um eletrodo rotatório de platina, com o objetivo de determinar o sulfeto pela VRC. Foram avaliados vários fatores como: velocidade de rotação, velocidade de varredura, potencial e tempo de deposição e concentração de sulfeto [52].

Com o intuito de aplicar os eletrodos de membrana metalizados à VRC, em 1984, foi testada a técnica de VRC por cole-

ção pneumática à determinação de  $H_2S$  com um eletrodo de membrana porosa de teflon recoberto com prata [53].

Stará e Kopanica discutiram o uso da voltametria adsorptiva de redissolução para a determinação de tiouréia,  $\alpha$ -nafiltiouréia e difeniltiouréia. O método se baseia na adsorção destes compostos no eletrodo de gota pendente de mercúrio mediante a aplicação de um potencial positivo ou com o circuito aberto. Podem ser atingidos limites de detecção na ordem de  $10^{-9}$  g/l [54].

#### 1.5 OBJETIVO DA PESQUISA

Conforme discutido anteriormente, desde que o Brasil passou a adotar uma política de substituição energética apoiada no álcool etílico, houve um crescimento do uso deste, tanto para fins carburante como para insumo para a indústria química, trazendo consigo problemas que evidenciam a necessidade do desenvolvimento de pesquisas relacionadas aos processos químicos envolvidos.

Devido à adição de reagentes sulfurados no processo de obtenção do etanol a partir da fermentação da biomassa, evidencia-se no produto final a presença de compostos de enxofre. O grau de contaminação depende do processo utilizado, como também do emprego ou não de posteriores processos de purificação. Uma vez que os compostos de enxofre no etanol são contaminantes indesejáveis e geralmente inevitáveis ( ver item 1.3), é necessá-



rio haver um controle destas substâncias.

Silva e Aleixo [29] propuseram, em 1985, um método para a determinação de enxofre total em etanol, através da análise de sulfeto pela polarografia de pulso diferencial e potenciometria direta com eletrodo de íon seletivo para sulfeto. A redução foi realizada com o níquel de Raney e fundamentado no trabalho de Granatelli [13]. O método pôde ser aplicado com sucesso à determinação de compostos de enxofre em concentrações superiores a 0,2 µg/g (0,2 ppm) em amostras.

O objetivo deste trabalho, apoiado nestes fatos e dando continuidade às pesquisas desenvolvidas por Silva e Aleixo, visa a determinação de traços, na ordem de ng/g (ppb), de enxofre orgânico e elementar em amostras de etanol de diversas procedências. Embora atualmente existam muitos métodos para a determinação do enxofre sob a forma reduzida ou oxidada (conforme apresentado no item 1.4) poucos são eficientes na análise de elementos traços. Os métodos mais sensíveis ainda são os eletroanalíticos, baseados na análise do enxofre na forma de sulfeto, e dentre estes destaca-se a Voltametria de Redissolução Catódica de Pulso Diferencial (VRCPD).

Em função disto pretende-se reduzir os compostos de enxofre a sulfeto pelo níquel de Raney em um sistema semelhante ao usado por Granatelli [13], onde o sulfeto é liberado como  $H_2S$  e absorvido subsequentemente em uma solução alcalina. A detecção do sulfeto, por sua vez, será efetivada diretamente na solução de recolhimento mediante a VRCPD com um eletrodo de gota penden-

te de mercúrio.

Convém observar que na análise quantitativa de traços, a incerteza torna-se relativamente grande e muitas vezes compara-se à concentração da espécie a ser determinada. Existem muitos fatores que levam à obtenção de resultados com valores abaixo do esperado, devido a perdas da espécie de interesse, como também resultados altos provocados por fontes inesperadas de contaminação. O efeito conjunto em uma série de repetições é tal que a combinação de perda e contaminação pode ser ampla e, em consequência, os resultados finais de uma análise facilmente apresentam um grande coeficiente de variação [55].

Devido aos poucos trabalhos relatados na literatura e muitas divergências entre autores no que concerne à determinação de sulfetos pela VRCPD, associada à complexidade da análise quantitativa de elementos traços é que se pretende realizar um estudo mais detalhado do comportamento do sulfeto frente a esta técnica. Com o intuito de estabelecer um método de análise, vários parâmetros fundamentais serão averiguados como: eletrólito suporte, condições de deposição, estabilidade do sulfeto no eletrólito suporte, etc.

Uma vez que o sulfeto é liberado da matriz, o método proposto poderá ser aplicado também a outros tipos de amostras que contenham compostos de enxofre, como por exemplo: águas naturais, solventes orgânicos, sedimentos e outros.

## 1.6 A PRESENÇA DE ENXOFRE EM OUTRAS MATRIZES

Tanto quanto a tecnologia química, como o controle da poluição ambiental, têm exigido cada vez mais a determinação de enxofre em uma grande variedade de matrizes a níveis menores do que 1 µg/g (1 ppm) [48].

Sulfetos podem ser descarregados nos sistemas aquáticos através de fontes industriais. Reagem na água para formar diversas formas, inclusive o  $H_2S$ , dependendo do pH, temperatura e composição química do meio. Também são produzidos no próprio ambiente aquático por microorganismos através do ciclo do enxofre [56]. Baseado na proteção de uma população balanceada de um ciclo de vida aquático completo, é recomendado que o máximo de  $H_2S$ , não dissociado, não exceda 0,002 mg/l (2 ppb) [57].

A água pode conter, também, enxofre na forma orgânica, como sulfonatos e sulfatos originários de detergentes [24].

O sulfeto inorgânico está geralmente presente em efluentes industriais e esgotos municipais, como um resultado da redução do sulfato por bactérias e da decomposição de sulfetos orgânicos. O sulfeto total abrange uma mistura de sulfetos metálicos insolúveis e sulfetos solúveis,  $H_2S$  e  $HS^-$  dependendo do pH do meio. O  $H_2S$  é liberado na atmosfera, contudo também é conhecido como um causador de problemas de corrosão no concreto dos reservatórios, uma vez que o sulfeto é oxidado na presença de oxigênio, água e bactérias formando ácido sulfúrico [20].

Por causa da elevada toxidez do  $H_2S$  e dos problemas

ambientais que este pode ocasionar, existe a necessidade de um monitoriamento de baixas concentrações de sulfeto por métodos diretos, sensíveis e rápidos em amostras de águas naturais, efluentes e efluentes [20].

Em sedimentos de água doce e marinha encontra-se presente o sulfeto de ferro, geralmente na forma de pirita ou monossulfeto, os quais podem ser liberados pelo ácido clorídrico. Estes sulfetos voláteis ácidos provocam uma intensa coloração preta o que é característico de sedimentos anóxicos [58]. A razão de pirita para o sulfeto volátil ácido tem sido usada como um indicador histórico para determinar sob que condições o sedimento foi formado [59].

Na obtenção de hidrogênio e gás a partir de destilados de petróleo de baixo ponto de ebulição, a presença de compostos de enxofre é indesejável, visto que desativam o catalisador [16].

A determinação de pequenas quantidades de enxofre em líquidos de polpa de papel é necessária para o controle de parâmetros operacionais dos fornos como também para manter um controle da poluição ambiental [21].

Além destes exemplos, muitas outras amostras de natureza diversa exigem a análise quantitativa de compostos de enxofre.

## CAPÍTULO 2

PRINCÍPIOS DA VOLTAMETRIA

## 2.1 HISTÓRICO E DESENVOLVIMENTO DA VOLTAMETRIA

A voltametria compreende a interpretação das curvas de corrente-voltagem obtidas quando soluções de espécies eletroativas são eletrolizadas em células compostas de um micro-eletródo polarizável e um eletródo auxiliar não polarizável. O micro-eletródo é usualmente construído de algum material inerte condutor como ouro, platina, carbono, mercúrio; neste último caso temos o eletródo gotejante de mercúrio (EGM), e a técnica é denominada polarografia.

Em 1922, Jaroslav Heyrovsky descobriu que a corrente que circula entre um eletródo auxiliar e o eletródo gotejante de mercúrio, a um potencial particular, estava relacionado com a concentração de uma das espécies presentes em solução. A partir daí, a polarografia tem sido usada com uma técnica analítica [60]. Em 1927, quando o trabalho inicial estava efetuado, os métodos instrumentais eram bastante escassos e o desenvolvimento desta técnica não foi possível devido a dificuldades no uso de registradores fotográficos e galvanômetros mecânicos. A técnica polarográfica básica de corrente contínua sofria inúmeros defeitos, dificultando a interpretação dos resultados obtidos, tornando-a imprópria para análises de rotina. No início da década

de 60, com o advento dos amplificadores operacionais, diversas dificuldades começaram a ser superadas. De fato, a década de 1955 para 1965 pode ser caracterizada como sendo o período no qual ocorreram os maiores avanços técnicos na polarografia [60, 61].

Um número considerável de novas técnicas voltamétricas têm sido desenvolvidas para suplementar a polarografia de corrente contínua convencional, como: pulso normal, pulso diferencial, corrente alternada de 1<sup>o</sup> e 2<sup>o</sup> harmônicos, de ondas quadradas e outras. A importância da polarografia reflete-se na sua ampla aplicação e uso em todas as sub-áreas da química, não somente na química analítica para determinar, detectar e identificar compostos mas também pode ser útil na elucidação de mecanismos de reações, dedução da composição de complexos, estudos cinéticos e termodinâmicos, etc. [62].

Nos últimos anos houve uma demanda crescente na detecção e quantificação de componentes traços em matrizes complexas. A conscientização dos efeitos prejudiciais de alguns elementos traços em meios como alimentos, águas naturais, efluentes industriais e esgotos domésticos fez com que surgissem rigorosas legislações públicas direcionadas ao monitoramento destes componentes em amostras a níveis de parte por bilhão (ppb). Para isso, métodos analíticos mais sensíveis eram necessários. Uma nova técnica voltamétrica destinada à análise de traços foi desenvolvida, a voltametria de redissolução. Apesar de outras técnicas analíticas sensíveis e confiáveis (como espectrometria de

absorção atômica, análise por ativação de neutrons, etc.) terem sido utilizadas na análise de traços, fatores, tais como alto custo de instrumentação, extensiva preparação das amostras e seletividade limitada, reduzem a eficácia destas técnicas principalmente quando aplicadas à análise de multi-componentes em matrizes de amostras complexas [63].

A voltametria de redissolução é muito similar à polarografia, com uma pequena mas significativa alteração no procedimento. É uma técnica que envolve duas etapas distintas. Numa primeira fase, a espécie química é depositada sobre a superfície de um eletrodo inerte a um potencial constante, o que corresponde a uma pré-concentração. Na segunda fase, em consequência da aplicação de uma varredura de potencial sobre o eletrodo, a espécie química é dissolvida eletroliticamente de volta na solução, gerando uma corrente a um potencial determinado.

## 2.2 FUNDAMENTOS DA POLAROGRAFIA CLÁSSICA

A polarografia clássica ou fundamental de corrente contínua envolve a aplicação de um potencial, linearmente variável em função do tempo, entre o eletrodo de trabalho (EGM) e um eletrodo de referência, imersos em uma solução que contém a espécie eletroativa. A corrente que circula entre os eletrodos como consequência da transferência de elétrons entre o eletrodo e os componentes da solução, é registrada em função do potencial aplicado.

O EGM é constituído de um capilar, de diâmetro interno muito pequeno, ligado a um reservatório de mercúrio por meio de um tubo de borracha. O mercúrio, por gravidade, atravessa o capilar formando pequenas gotas que se desprendem a intervalos regulares. O tempo de vida de uma gota, isto é, do crescimento até a queda, é regulado pelo ajuste da altura do reservatório.

O EGM apresenta as seguintes vantagens:

1. a superfície do eletrodo é continuamente renovada e com isso efeitos indesejáveis como adsorção de impurezas são minimizados;
2. ótima reprodutibilidade, cada gota possui exatamente a mesma área, conseqüentemente não é preciso fazer nenhum pré-tratamento, como nos eletrodos sólidos;
3. elevada sobrevoltagem do íon hidrogênio para o mercúrio, por essa razão uma grande variedade de compostos que sofrem redução eletroquímica podem ser investigados;
4. disponibilidade, o mercúrio é relativamente barato e de fácil aquisição no estado puro, além disso pode ser reprocessado.

A maior limitação do EGM é a oxidação do mercúrio a potenciais relativamente baixos (positivos). Além disso, cuidados especiais devem ser tomados no manuseio do mercúrio, devido ao seu considerável grau de toxidez.

A figura a seguir mostra uma curva característica de corrente versus potencial obtida pela polarografia convencional (PCC).



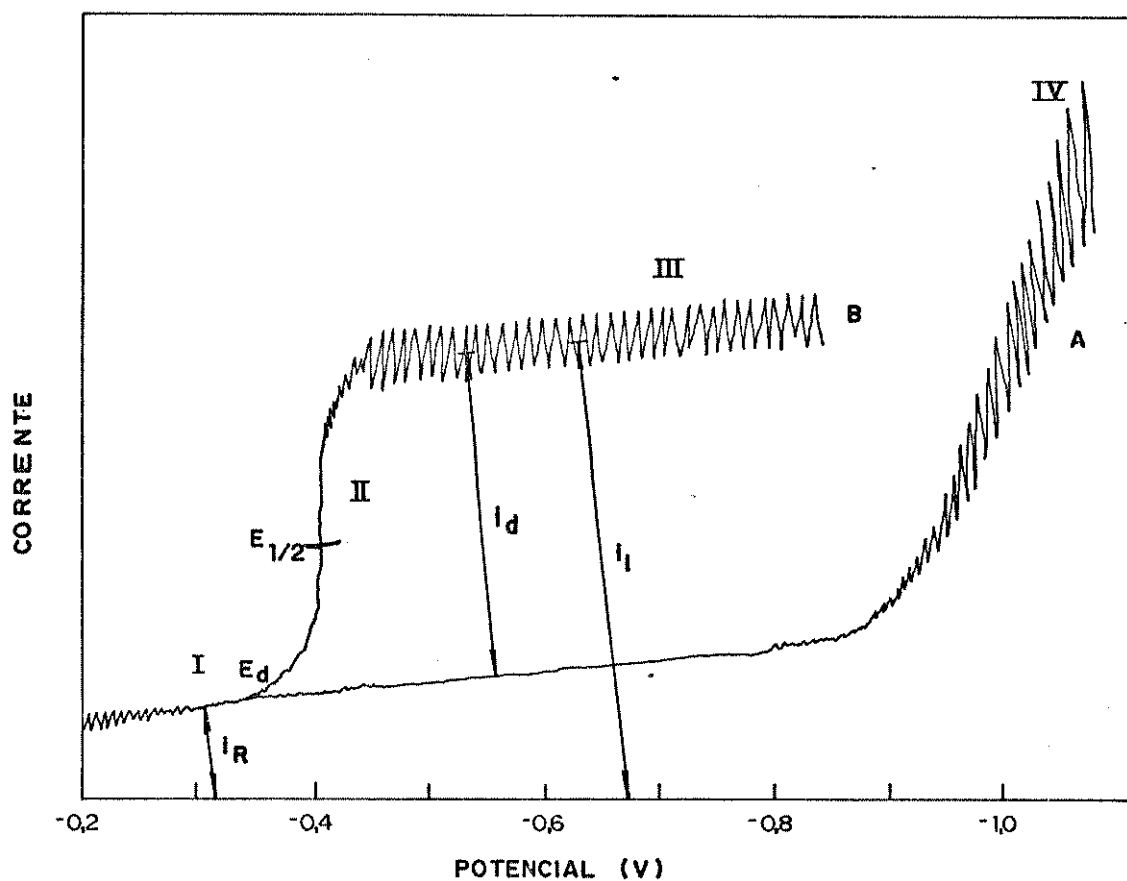


Fig. 1. Polarograma característico - polarografia de corrente contínua convencional.

A - Eletrólito suporte;

B - Adição de uma espécie eletroativa.

As oscilações que aparecem no polarograma são decorrentes da variação da área superficial da gota no eletrodo. Para facilitar a interpretação, a curva é dividida em quatro partes (I, II, III e IV).

I (A e B): nesta região constata-se uma pequena corrente, denomi-

nada corrente residual ( $i_R$ ), que é a somatória de duas outras. Uma componente é a faradaica e é proveniente da redução ou oxidação dos traços de impurezas presentes no eletrólito suporte. A outra componente é de origem capacitiva que se origina do contínuo carregamento da dupla camada de Helmholtz, devido à constante renovação e aumento superficial da gota de mercúrio, a qual possui uma densidade de carga constante a um potencial determinado.

II(B): Após haver alcançado o potencial de decomposição ( $E_d$ ), observa-se que uma pequena variação no potencial provoca um aumento brusco na corrente até ser atingido um valor limite ( $i_l$ ). Esta corrente adicional é causada pela redução da espécie eletroativa na interface eletro-solução e se deve apenas ao fenômeno da difusão, portanto é denominada corrente de difusão.

III(B): a corrente se tornou independente do potencial e possui um valor limite. É uma região onde o estado estacionário foi atingido. Os íons são reduzidos assim que entram em contato com o eletrodo de trabalho. Normalmente a corrente aumenta lenta e uniformemente numa direção paralela à corrente residual.

IV(A e B): em um potencial suficientemente negativo, aparece novamente um aumento acentuado na corrente, desta vez devido à redução do solvente.

O potencial no qual a corrente equivale à metade do valor da corrente de difusão, é conhecido como potencial de meia-onda ( $E_{1/2}$ ) e é uma característica da espécie eletroativa. Muitas vezes o  $E_{1/2}$  é também uma função das condições da solução, eletrólito suporte, pH, etc.

Os íons que serão reduzidos ou oxidados podem, em princípio, atingir o eletrodo por razões diferentes citadas a seguir:

Difusão: devido a um gradiente de concentração nas vizinhanças do eletrodo, que se inicia na eletrólise quando a concentração da espécie eletroativa circunvizinha ao eletrodo vai diminuindo. De acordo com a Lei de Fick, a velocidade de movimento de qualquer espécie, devido à difusão, é proporcional ao gradiente de concentração, que é a diferença de concentração entre dois pontos dividida pela distância entre eles [64].

$$\frac{dC}{dt} = D \frac{dC}{dx} \quad (1)$$

onde C é a concentração das espécies difundidas e D é a constante de difusão.

Migração: é uma consequência da força elétrica pelas quais os íons eletroativos alcançam a superfície do eletrodo gotejante. Esta corrente é indesejável e Heyrovsky mostrou que pode ser eliminada pela adição de um eletrólito suporte, numa concentração pelo menos 100 vezes mais concentrada do que o material eletroativo. Neste caso são os íons do eletrólito que praticamente "carre-

gam" toda a corrente.

Convexão: transporte de massa determinada pela agitação da solução a ser analisada, deve ser igualmente eliminada.

Como já descrito anteriormente, sabe-se que a corrente de difusão é proporcional à concentração da espécie eletroativa. Em 1934 Ilkovic obteve, a partir de cálculos teóricos, uma equação para a corrente de difusão, sendo o eletrodo o EGM [65].

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

onde:

$i_d$  = corrente de difusão ( $\mu A$ );

$n$  = número de elétrons envolvidos;

$D$  = coeficiente de difusão da espécie eletroativa ( $cm^2 s^{-1}$ );

$m$  = vazão média do fluxo do mercúrio através do capilar ( $mgs^{-1}$ );

$t$  = tempo de vida de uma gota (s);

607 = é uma constante que engloba a constante de Faraday e uma constante natural  $K$ ;

$C$  = concentração da espécie eletroativa ( $mMl^{-1}$ ).

A equação permite destacar alguns fatos importantes: desde que "D" é uma função da temperatura, natureza do eletrólito suporte, viscosidade da solução e "m" e "t" são dependentes da dimensão do capilar do eletrodo e da pressão do mercúrio exercida sobre o capilar (regulável pela altura do reservatório),

as condições experimentais necessitam ser rigorosamente controladas. Mantidos constantes estes parâmetros, a corrente de difusão medida é diretamente proporcional à concentração da espécie eletroativa na célula, e esta relação constitui o fundamento da polarografia.

### 2.3 TÉCNICAS VOLTAMÉTRICAS MODERNAS

Na polarografia clássica assume-se que a corrente medida seja decorrente apenas do processo de difusão. Cálculos a partir do modelo teórico para o processo de difusão juntamente com algumas suposições sobre o eletrodo, mostraram uma concordância com os resultados experimentais para soluções puras e relativamente concentradas [60]. Infelizmente a corrente real medida não é apenas a corrente faradaica, a qual é controlada pela difusão, mas sim uma somatória de todas as correntes presentes de diversas origens como: a capacitiva, as produzidas pela redução de outras espécies presentes na solução e as de fundo ou vindos do próprio instrumento. Justamente para se fazer uma distinção destes sinais todos e apenas registrar a corrente de interesse, a fim de obter melhores limites de detecção, é que surgiram as técnicas voltamétricas modernas.

#### 2.3.1 Controle potencioestático

O método polarográfico depende da suposição básica de que um potencial de corrente contínua definido exista no ele-

trodo de trabalho. Desde que o potencial era aplicado através da célula toda e não somente na interface eletrodo-solução, a polarografia clássica estava limitada a análises em soluções aquosas ou em sistemas de baixa resistência. No caso de soluções de alta resistência, erros consideráveis surgiam como consequência de uma queda de potencial. Deslocamentos do potencial de meia onda e ondas polarográficas deformadas eram registradas. Para eliminar estes efeitos indesejáveis, os instrumentos modernos incorporam um potenciostato para controlar o potencial na interface eletrodo de trabalho - solução e evitar uma possível polarização do eletrodo de referência.

O potenciostato compreende um sistema de 3 eletrodos, como pode ser observado na figura a seguir [60]:

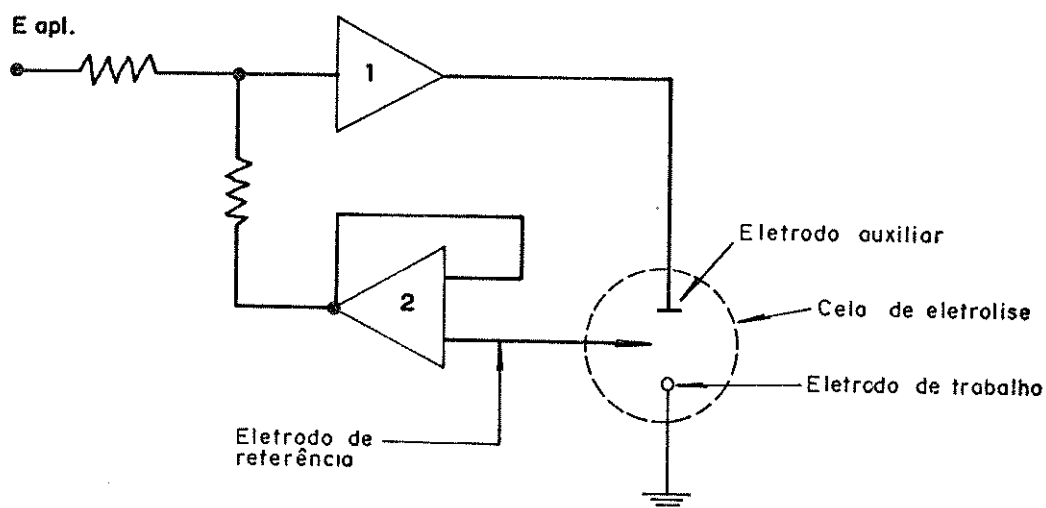


Fig. 2. Sistema potenciostático de três eletrodos.

O "loop" do amplificador operacional tem como objetivo compensar o potencial através do eletrodo auxiliar para asse-

gurar a voltagem desejada no eletrodo de referência, sempre que a solução provocar uma resistência e causar uma queda ôhmica. O eletrodo de referência com um potencial constante é conectado ao instrumento através de um circuito, o qual não retira corrente através dele e devido à alta impedância de entrada não circula corrente entre este e o instrumento, evitando assim a queda ôhmica. Uma vez que é somente feita uma compensação da queda de voltagem entre o eletrodo de referência e auxiliar, o eletrodo de trabalho deve ser posicionado o mais próximo possível do eletrodo de referência [60,61,66].

### 2.3.2 Polarografia de corrente contínua (PCC) amostrada

Enquanto na polarografia clássica a corrente é medida continuamente no EGM e as gotas se destacam livremente apenas como consequência da pressão do mercúrio, na técnica amostrada ("tast"), a corrente é integrada nos últimos milissegundos da vida da gota; as gotas se destacam do eletrodo, mecanicamente, pela ação em uma martelo no capilar, a intervalos regulares.

Uma vez que as correntes faradaica e capacitiva são funções do tempo de gota e proporcionais a  $t^{1/6}$  e  $t^{-1/3}$ , respectivamente, o valor máximo da razão  $i_F/i_C$  é obtido medindo-se a corrente no final do crescimento da gota. Portanto, a leitura da corrente no final da vida da gota minimiza o efeito da corrente capacitiva, e assim melhores limites de detecção podem ser conseguidos, aproximadamente  $10^{-6}$  M [67].

Os polarogramas na técnica amostrada são similares aos

obtidos na polarografia convencional, apenas não aparecem as oscilações agudas. Em vez disso, constituem-se de uma série de degraus onde a parte ascendente corresponde ao intervalo de tempo no qual a corrente é amostrada [62].

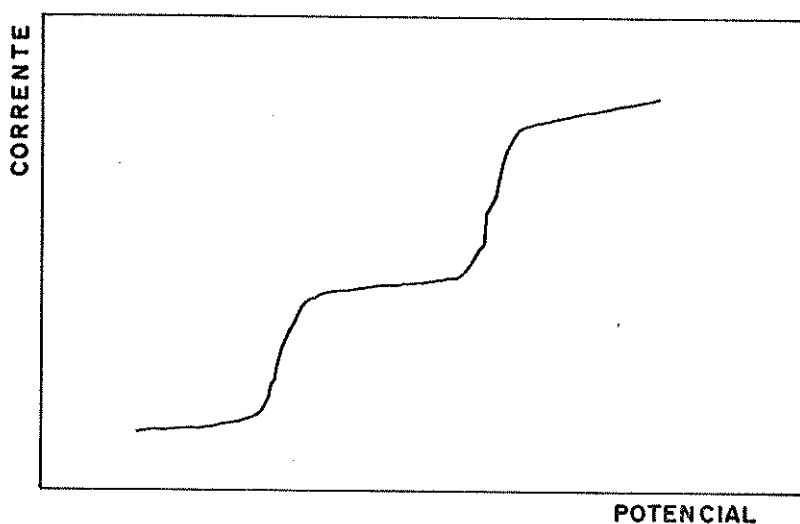


Fig. 3. Polarograma característico para duas espécies eletroativas - polarografia de corrente contínua amostrada.

### 2.3.3 Polarografia de corrente alternada (PCA)

A polarografia de corrente alternada (PCA) consiste na sobreposição de uma tensão senoidal de pequena amplitude e baixa frequência sobre o potencial linearmente crescente usado na polarografia convencional.

Somente a componente alternada da corrente total que circula no eletrodo de trabalho, é registrada como função do potencial de corrente contínua; a componente contínua da corrente total é eliminada.



Ao observar apenas a porção alternada na corrente que circula e ao detectar sua amplitude, observa-se a diferença de corrente que flui entre os potenciais máximo e mínimo aplicados durante o período da modulação, em consequência, a forma da onda é um pico [60]. Também na PCA o sinal proveniente da corrente capacitiva pode ser suprimido. Como a corrente faradaica reversível difere do potencial aplicado em  $45^\circ$  e a capacitiva no caso ideal em  $90^\circ$ , torna-se possível selecionar a corrente de interesse através de um detector de fase sensível. Isto é extremamente importante nos estudos de cinética e adsorção, onde somente a corrente capacitiva interessa.

A posição, altura e forma do pico obtido na PCA são completamente dependentes da reação específica que ocorre no eletrodo. Teoricamente e experimentalmente, tem-se estabelecido que esta técnica responde a todos os tipos de processos eletródicos, incluindo casos quase-reversíveis e irreversíveis [68] e não somente os reversíveis, como se pensava. Portanto, pode-se descrever inteiramente o processo que ocorre no eletrodo em termos de parâmetros cinéticos, e por conveniência estes processos eletródicos de corrente alternada são divididos em 4 classes: reversíveis, quase reversíveis, irreversíveis e processos com reações químicas acopladas, que podem ser distinguidos pela análise de diversos parâmetros.

A corrente produzida por uma onda de corrente alternada reversível, no harmônico fundamental (1º harmônico), é dado pela seguinte expressão [67,68]:

$$I(wt) = \frac{n^2 F^2 A C_o (wD_o)^{1/2} \Delta E}{4RT \cosh^2(j/2)} \sin(wt + \pi/4) \quad (3)$$

onde:

$n$  = número de elétrons envolvidos no processo de transferência de carga;

$F$  = constante de Faraday;

$A$  = área do eletrodo;

$C_o$  = concentração da espécie eletroativa;

$w$  = frequência angular;

$D_o$  = coeficiente de difusão da espécie eletroativa;

$\Delta E$  = amplitude do potencial alternado aplicado;

$t$  = tempo;

$j = \frac{nF}{RT} (E_{c.c} - E_{1/2}^r)$ ;

$E_{c.c}$  = componente de corrente contínua do potencial;

$E_{1/2}^r$  = potencial de meia onda reversível;

$R$  = constante dos gases;

$T$  = temperatura absoluta.

A técnica de 2º harmônico se baseia no fato de que a corrente capacitiva varia de forma linear com a voltagem, enquanto a corrente faradaica varia não linearmente. O sinal atravessa o ponto zero no potencial de meia onda, sendo esta uma vantagem, especialmente nas misturas complexas onde existe o problema da resolução. Além de ser possível selecionar o 1º ou 2º harmônico na PCA, pode-se combinar com estas, os modos: normal (desprendimento das gotas de mercúrio apenas pela ação da

gravidade e a corrente é medida continuamente); rápida (as gotas são destacadas mecanicamente do capilar e a corrente é lida durante toda a vida da gota com exceção dos 20 milissegundos iniciais) e amostrada (similar a rápida, só que a integração da corrente ocorre nos 20 milissegundos finais da vida da gota).

O limite de detecção da polarografia de corrente alternada situa-se na faixa de  $10^{-6}$  a  $10^{-7}$  M, dependendo do uso ou não de detectores de fases sensíveis, portanto possui uma melhor sensibilidade do que a polarografia de corrente contínua (PCC) [67].

Um polarograma típico pode ser representado pela figura a seguir:

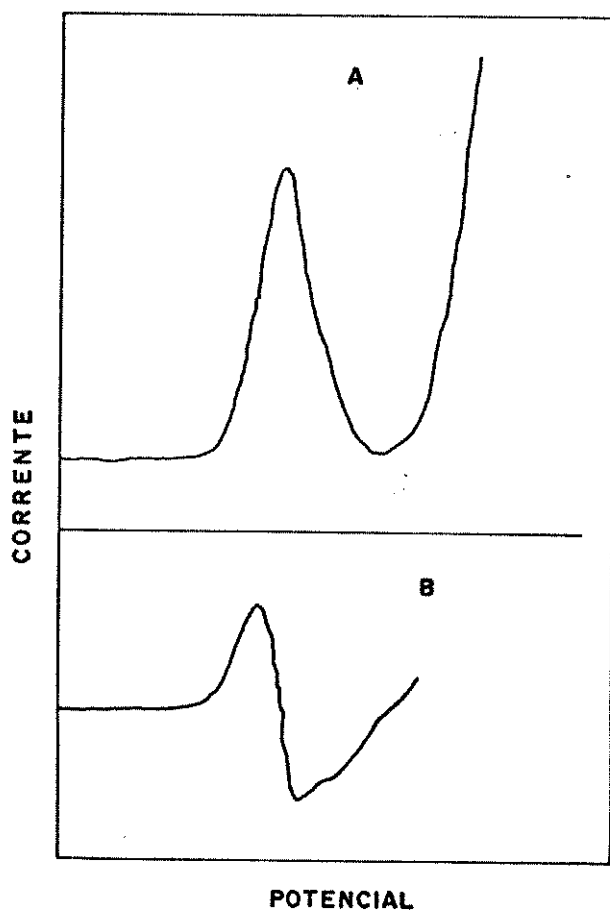


Fig. 4. Polarograma característico para uma espécie eletroativa-polarografia de corrente alternada. A- fase sensível de 1º harmônico. B- fase sensível de 2º harmônico.

### 2.3.4 Polarografia de pulso normal (PPN)

Esta técnica foi introduzida por Barker e Gardner, e consiste na sobreposição de pulsos de amplitude crescente a um potencial de corrente contínua [68]. A aplicação do pulso é sincronizada com o tempo de gota, isto é, 40 a 60 ms antes do final da vida da gota [62].

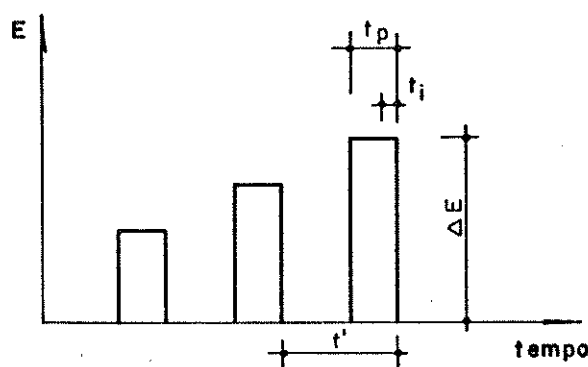


Fig. 5. Sinal de excitação usado na polarografia de pulso normal.

$\Delta E$ : amplitude do pulso;

$t_i$ : intervalo de tempo em que é feita a leitura da corrente (15 a 20 ms);

$t_p$ : duração do pulso (40 a 60 ms);

$t'$ : período de repetição do pulso.

O início do pulso é caracterizado por uma contribuição grande das correntes capacitiva e faradaica. As duas correntes decaem em função do tempo e no final da aplicação do pulso e da

vida da gota, a corrente capacitiva atingiu um mínimo, enquanto que a corrente faradaica ainda possui um certo valor correspondente à corrente de difusão.

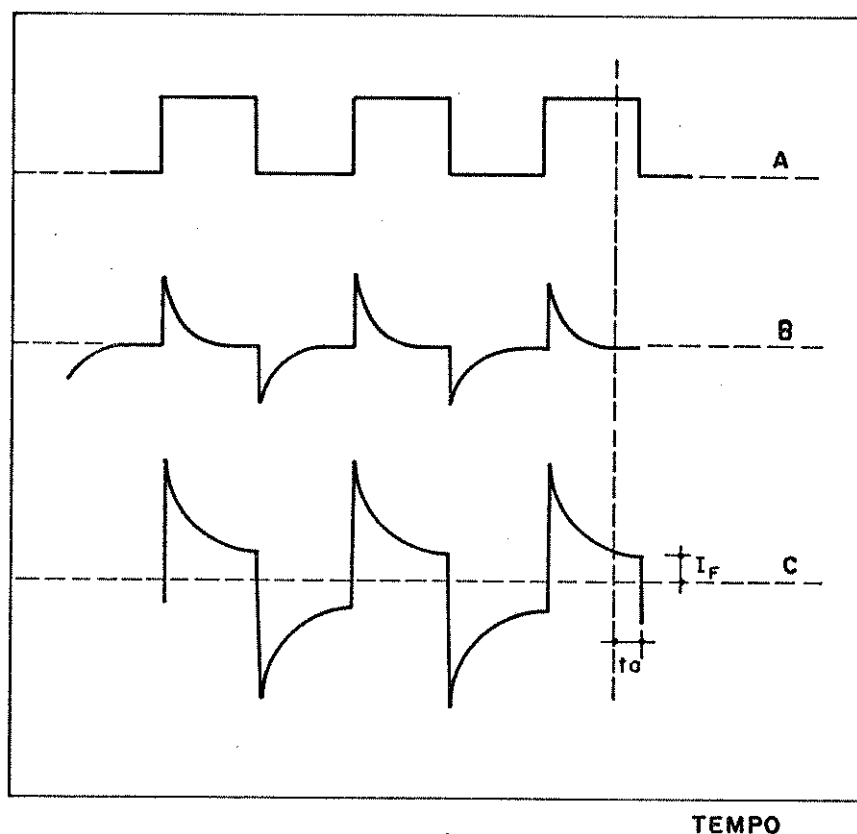


Fig. 6. Forma das ondas de tensão e corrente na polarografia de pulsos.

A - potencial de pulso;

B - variação da corrente capacitiva, devido à aplicação do pulso, em função do tempo;

C - dependência da corrente total (faradaica e capacitiva) com o tempo;

$I_F$ : corrente faradaica;

$t_a$ : tempo da amostragem de corrente na técnica "tast".

Visto que o pulso é aplicado no eletrodo por um curto período de tempo, o gradiente de difusão é muito pequeno e, conseqüentemente, uma maior corrente circula na PPN do que na PCC [62]; o limite de detecção atinge concentrações na faixa de  $10^{-6}$  a  $10^{-7}$  M [67].

Uma vantagem desta técnica é que os efeitos de adsorção são menos pronunciadas, uma vez que ocorre uma "limpeza" no eletrodo quando o potencial aplicado a ele volta ao valor inicial. Conseqüentemente, podem ser analisadas mais facilmente substâncias que possuem uma tendência de adsorção na superfície da gota de mercúrio.

A forma da curva é semelhante a um polarograma obtido na técnica de corrente contínua amostrada (ver fig. 3).

### 2.3.5 Polarografia de pulso diferencial (PPD)

A PPD é uma variação da polarografia clássica desenvolvida na Inglaterra nos anos 50 [60]. Esta técnica sobrepõe a intervalos regulares um pulso de amplitude definida e de curta duração sobre o potencial lentamente variável associado à polarografia de corrente contínua. A aplicação dos pulsos é controlada e sincronizada com o tempo de gota. A corrente é amostrada duas vezes: antes e no final da aplicação do pulso.

O valor da primeira leitura da corrente é armazenado na memória do instrumento, e corresponde àquele observado na polarografia de corrente contínua. A segunda amostragem é realizada um pouco antes do final do pulso e o fenômeno, que ocorre

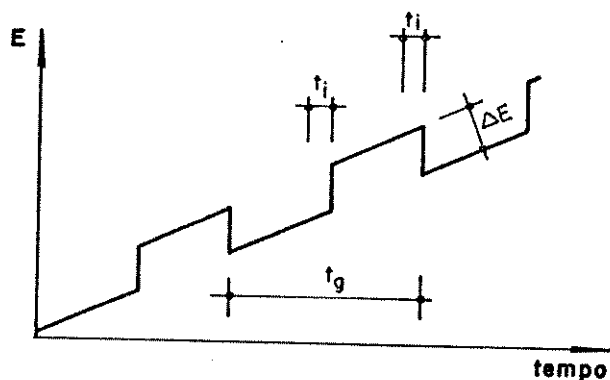


Fig. 7. Sinal de excitação usado na polarografia de pulso diferencial .

$\Delta E$  = amplitude do pulso;

$t_i$  = intervalo de tempo em que é feita a leitura da corrente;

$t_g$  = tempo de gota.

neste ponto relativo à discriminação da corrente capacitiva, é o mesmo que explicado anteriormente para a PPN. A diferença dos dois resultados obtidos são amplificados e registrados em seguida. No potencial de meia onda, que agora é denominado de potencial de pico ( $E_p$ ), desde que a onda se apresenta na forma de um pico, a altura desse é proporcional à concentração da espécie eletroativa na solução. O  $E_p$  é característico também da espécie, pH, temperatura, etc. e se o sistema foi reversível relaciona-se com o  $E_{1/2}$ , obedecendo à seguinte equação [69]:

$$E_p = E_{1/2} - \frac{\Delta E}{2} \quad (4)$$

onde  $\Delta E$  = amplitude do pulso.

A sensibilidade desta técnica se situa na faixa de concentração de  $10^{-8}$  M e é alcançado com grandes valores de  $\Delta E$ . Porém grandes amplitudes de pulso causam um alargamento no pico e conseqüentemente perda na resolução.

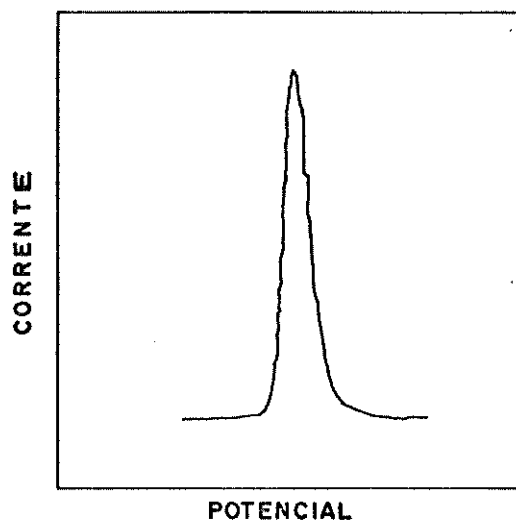


Fig. 8. Polarograma característico - polarografia de pulso diferencial.

#### 2.4 FUNDAMENTOS DA VOLTAMETRIA DE REDISSOLUÇÃO

A voltametria de redissolução é fundamentalmente uma técnica para análise de traços, e similarmente à polarografia consiste na interpretação das curvas corrente-voltagem. A técnica se procede em duas etapas: primeiramente se faz uma pré-concentração da espécie química na superfície de um eletrodo inerte, que nada mais é do que uma deposição eletrolítica a um potencial constante; e a segunda e última fase consiste na disso-



lução eletrolítica ou redissolução da espécie anteriormente depositada através da aplicação de uma varredura de potencial sobre o eletrodo [10,42,63].

O eletrodo de trabalho deve ser estacionário, possuir uma área superficial reproduzível e baixa corrente residual e para que ocorra a pré-concentração o material depositado obrigatoriamente precisa aderir na superfície deste. Eletrodos sólidos como platina, ouro, carbono vítreo, grafite impregnada com cera e outros têm sido usados, mas apesar da boa sensibilidade possuem a desvantagem de possibilitar a análise de apenas uma espécie por vez, devido à inviabilidade da homogeneização de diversas espécies depositadas no processo anterior à redissolução. O eletrodo mais adequado para a voltametria de redissolução emprega mercúrio em sua superfície, e os principais são o eletrodo de gota pendente de mercúrio (EGPM) e os de filme fino de mercúrio (EFFM). O EGPM é mais conveniente para a análise de rotinas, uma vez que cada análise é feita em uma gota de mercúrio "nova", enquanto que o EFFM apresenta uma maior sensibilidade porém requer maiores cuidados na preparação.

Existem dois tipos de voltametria de redissolução, similares no conceito, porém empregados em análises de substâncias completamente diferentes:

#### 2.4.1 Voltametria de redissolução catódica (VRC)

É usada para a determinação de substâncias que formam sais pouco solúveis com os íons mercurioso ou mercúrico do ele-

trodo de trabalho. A técnica consiste na polarização anódica do eletrodo em cuja superfície se deposita uma camada do composto pouco solúvel, formada por ânions da espécie e cátions do eletrodo, seguida da eletroredução da camada depositada através da varredura do potencial no sentido catódico.

Espécies que podem ser determinadas por esta técnica: arsênio, cloreto, brometo, iodeto, sulfeto e outros.

#### 2.4.2 Voltametria de redissolução anódica (VRA)

É empregada para a determinação de traços de metais como cádmio, chumbo, zinco, cobre, ouro, estanho, etc. Aplica-se um potencial mais negativo do que o potencial de meia onda do metal em questão para a etapa de pré-concentração e uma varredura anódica para a oxidação do metal anteriormente reduzido de volta à solução. Considerando-se o EGPM como eletrodo de trabalho durante a deposição ocorre a formação de uma amálgama, e portanto a VRA somente pode ser usada para determinar metais que possuam uma apreciável solubilidade no mercúrio.

Na análise de uma substância por VRC ou VRA, o potencial aplicado sobre o eletrodo em função do tempo compreende fundamentalmente quatro estágios: condicionamento, deposição, equilíbrio e redissolução.

No condicionamento, um potencial específico é aplicado ao eletrodo por um tempo controlado, a fim de remover possíveis contaminantes ou substâncias não removidas durante o processo de redissolução da superfície do eletrodo. O condiciona-

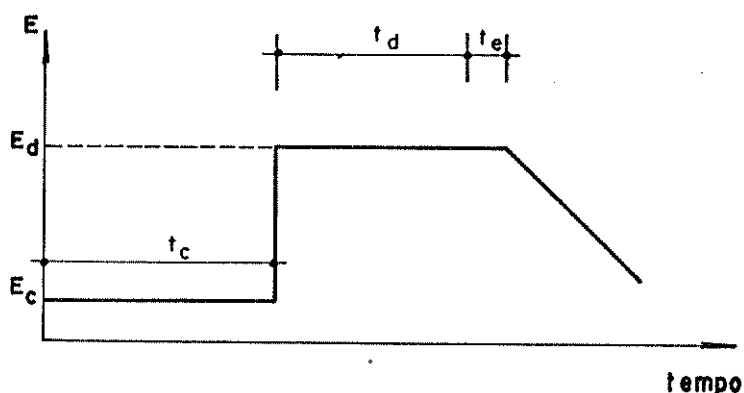


Fig. 9. Variação do potencial em função do tempo na voltametria de redissolução.

$E_c$  : potencial de condicionamento;

$E_d$  : potencial de deposição;

$t_c$ ,  $t_d$  e  $t_e$ : tempos de condicionamento, deposição e equilíbrio, respectivamente.

mento não é necessário quando se usa o EGPM, uma vez que para cada determinação uma nova gota é usada. Para provocar a deposição da espécie na superfície do eletrodo, um segundo potencial é aplicado ( $E_d$ ) durante um tempo definido, com agitação vigorosa da solução, para aumentar o contato espécie-eletrodo. A escolha deste potencial depende da substância a ser analisada e pode fornecer seletividade nas medidas. Se uma sensibilidade maior for desejada, simplesmente aumenta-se o tempo de deposição, que em consequência aumenta o grau de pré-concentração. Terminado o tempo de deposição, a agitação é cessada, entretanto o potencial

continua sendo aplicado ao eletrodo, está assim iniciando a fase de equilíbrio. A corrente de convexão cai a um nível desprezível e com isso ocorre uma estabilização do amálgama ou filme. No último estágio, a redissolução, um sinal de excitação é aplicado (corrente contínua, pulso diferencial, etc.) a qual eletroliza a substância anteriormente depositada novamente para dentro da solução.

A corrente é registrada em função do potencial. No potencial de pico a corrente máxima medida é proporcional à concentração da espécie presente na solução [70,71] como também à quantidade da substância depositada na superfície do eletrodo [43].

$$Q = nFAD \frac{C\tau}{\delta} \quad (5)$$

$$I_p \propto Q \quad (6)$$

onde

- Q = quantidade da substância depositada (C);
- n = número de elétrons envolvidos;
- F = constante de Faraday (C/meq);
- A = área do eletrodo (cm<sup>2</sup>);
- D = coeficiente de difusão (cm<sup>2</sup>/s);
- C = concentração da espécie na solução (mol/cm<sup>3</sup>);
- τ = tempo de pré-concentração (s);
- δ = espessura da dupla camada (cm);
- I<sub>p</sub> = corrente de pico.

Teoricamente é possível analisar espécies em solução em concentrações menores do que  $10^{-11}$  M pela voltametria de redissolução, quando for empregado um prolongado período de pré-concentração. Entretanto inviabilidades instrumentais e mau funcionamento de eletrodos podem vir a ser problemáticos. Também o envolvimento de tempos excessivos de deposição, podem causar o desaparecimento da espécie, consequência de um processo de adsorção nas paredes da célula. Sensibilidades na ordem de  $10^{-9}$  podem ser obtidas.

## 2.5 VOLTAMETRIA ADSORTIVA DE REDISSOLUÇÃO (VAdSR)

O princípio da voltametria adsortiva de redissolução (VAdSR) é semelhante à voltametria de redissolução catódica (VRC) ou anódica (VRA). A técnica baseia-se na pré-concentração eletroquímica por adsorção de uma espécie ou complexo adequado da substância a ser determinada [72]. A etapa de redissolução é idêntica à VRA ou VRC, onde se aplica uma varredura de potencial na direção anódica ou catódica, dependendo das propriedades redox da espécie acumulada. Todas as técnicas voltamétricas apresentadas anteriormente também podem ser empregadas neste caso.

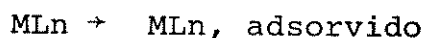
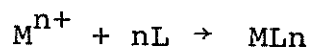
O processo de adsorção é espontâneo e a quantidade da espécie acumulada na superfície do eletrodo depende do material do eletrodo, solvente, pH, potencial, tempo, força iônica, transporte de massa e temperatura [73]. Para a maioria das substâncias, a adsorção na superfície do eletrodo é rápida e a veloci-

dade de pré-concentração é governada pelo transporte de massa. Desvios da linearidade nas curvas analíticas podem ser observadas, quando a concentração da espécie for maior do que  $10^{-7}$  M, ou quando for empregado um tempo muito prolongado de pré-concentração. Este desvio é uma consequência da saturação da superfície do eletrodo, entretanto a faixa linear da curva de calibração varia de espécie para espécie baseada na hidrofobicidade, tamanho e orientação da substância sobre a superfície [73].

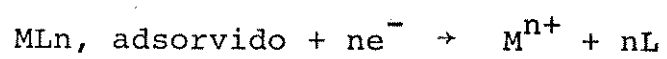
O método pode ser aplicado para substâncias orgânicas como: drogas, riboflavinas, tiouréias, ácido desoxirribonucleico (ADN), etc.; como também a íons metálicos que não podem ser acumulados por eletrólise devido à baixa solubilidade no mercúrio, formação de compostos intermetálicos ou mesmo por possuírem extremos potenciais de redox.

Alguns desses metais ( $M^{n+}$ ) seriam: níquel, ferro, cobalto, vanádio, cobre, urânio que poderiam ser determinados na forma de complexos adsorptivos pela adição de ligantes (L) como a: dimetilglioxima, biperidina, catecol e outros. O mecanismo pode ser separado em duas etapas:

1. Pré-concentração:



2. Redissolução:



O limite de detecção desta técnica se situa em torno de  $10^{-11}$  M.

## CAPÍTULO 3

DESCRIÇÃO DA PARTE EXPERIMENTAL

## 3.1 APARELHAGEM

3.1.1 Voltametria

Polarógrafo da Metrohm Polarecord E 506 em conjunção com o Stand E 505.

Eletrodo de trabalho: gota pendente de mercúrio (EGPM) EA 290 da Metrohm com capilar do tipo 6.129.010.

Eletrodo de referência: Ag/AgCl, KCl 3 M aquoso.

Eletrodo auxiliar: platina.

Célula polarográfica: EA 875-20 da Metrohm.

Agitador ligado a um estabilizador de tensão, Televolt com uma saída de 110 V, e uma barra magnética de 16 mm de comprimento.

3.1.2 Polarografia

As condições empregadas foram idênticas às citadas no item anterior, apenas o eletrodo de trabalho passou a ser o gotejante de mercúrio (EGM).

3.1.3 Titulação potenciométrica

pH-metro da Orion, modelo 701 com os eletrodos também



da Orion:

- íon seletivo para sulfeto, 94-16;
- Ag/AgCl,  $\text{KNO}_3$  10% aquoso de dupla junção, 90-02.

3.1.4 Frasco empregado para estocar a solução padrão de sulfeto de sódio

Devido à fácil oxidação do íon sulfeto pelo ar atmosférico e consequente instabilidade da solução de sulfeto de sódio, as soluções uma vez padronizadas foram estocadas e conservadas sob pressão de nitrogênio, em um frasco de vidro construído especialmente para este fim.

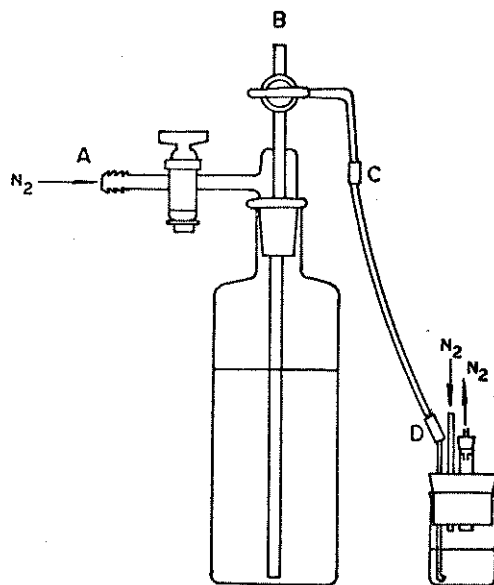


Fig. 10. Frasco utilizado para conservar, sob pressão de nitrogênio, a solução estoque de sulfeto de sódio, em conjunção com o recipiente para a tomada de alíquotas.

### 3.1.5 Sistema para reduzir o enxofre a sulfeto

Para a redução dos compostos de enxofre a sulfeto, foi utilizado o sistema ilustrado a seguir:

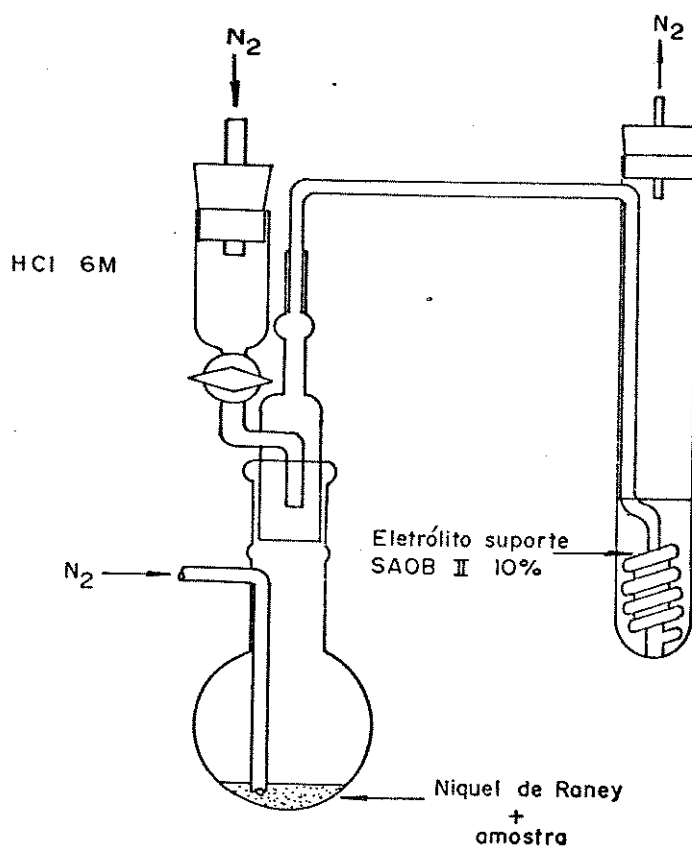


Fig. 11. Sistema (similar ao de Granatelli [13]) empregado para reduzir o enxofre orgânico e elementar a sulfeto. Após redução o sulfeto é volatilizado na forma de  $H_2S$  e recolhido em uma solução fortemente alcalina.

### 3.3 PREPARAÇÃO, CONSERVAÇÃO, PADRONIZAÇÃO E DILUIÇÃO DA SOLUÇÃO ESTOQUE DE SULFETO

As soluções de sulfeto, aproximadamente 0,01 M, foram preparadas a partir de cristais de  $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ . Os cristais foram previamente lavados com água destilada e etanol, secos em um dessecador sob vácuo, triturados em um almofariz e pesados em seguida. A solução foi preparada mediante a diluição dos cristais de  $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$  tratados, em NaOH 0,01 M e transferida imediatamente para o frasco ilustrado na fig. 10, onde sofreu uma desaeração por duas horas através da entrada e saída de nitrogênio pelos caminhos B e A, respectivamente. Feito isto, a solução foi sempre conservada sob pressão de nitrogênio, mantendo-se as duas torneiras do frasco fechadas [29].

Para retirar alíquotas da solução concentrada de sulfeto, ligava-se o nitrogênio na entrada A do frasco e as duas torneiras eram posicionadas de maneira que permitissem a passagem da solução pelo ponto C, como consequência da pressão exercida, para dentro do frasco menor. Este recipiente auxiliar facilitava a tomada de alíquotas posteriores. Após retirada a solução, desconectava-se a junção em D, fechavam-se as torneiras do frasco principal e passava-se nitrogênio no recipiente auxiliar, todo o tempo em que a solução contida no mesmo era utilizada.

A solução de sulfeto de sódio diluída em NaOH 0,01 M, desaerada e conservada sob pressão de nitrogênio, foi padroni-

## 3.2 REAGENTES

Todos os reagentes utilizados foram "para análise".

REAGENTES	FÓRMULA QUÍMICA	PROVENIÊNCIA
sulfeto de sódio	$\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Merck
hidróxido de sódio	$\text{NaOH}$	Merck
hidróxido de amônio	$\text{NH}_4\text{OH}$	QEEL Ind. Quim.S.A.
cloreto de potássio	$\text{KCl}$	Merck
nitrate de potássio	$\text{KNO}_3$	Carlo Erba
cloreto de sódio	$\text{NaCl}$	Carlo Erba
cloreto de amônio	$\text{NH}_4\text{Cl}$	Ecibra
nitrate de chumbo	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	Chimie Test.Prod. Quim. Ltda.
edta(sal dissódico)	$\text{Na}_2\text{H}_2(\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_8) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	QEEL Ind.Quim.S.A.
ácido ascórbico	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$	Reagen-Quimibrás Ind. Quim. S.A.
ácido tartárico	$(\text{CHOH} \cdot \text{COOH})_2$	QEEL Ind.Quim.S.A.
ácido nítrico	$\text{HNO}_3$	Chimie Test
dicloro-dimetil-silano	$\text{C}_2\text{H}_6\text{Cl}_2\text{Si}$	Carlo Erba
tolueno	$\text{C}_7\text{H}_8$	Vetec.Quím.Fina Ltda.
etanol	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	Merck
enxofre elementar cristalizado puríssimo	S	Riedel de Haenag, Seelze-Hanover
ácido clorídrico	$\text{HCl}$	Merck
níquel de Raney	liga de Ni-Al (1:1)	Carlo Erba

zada por titulação potenciométrica com nitrato de chumbo, usando o eletrodo de íon seletivo para a determinação do ponto final [29]. Por sua vez, o nitrato de chumbo era padronizado por titulação volumétrica com uma solução de edta padrão, usando o negro de eriocromo-T como indicador [74].

As soluções diluídas de sulfeto, concentrações menores do que  $10^{-4}$  M, foram preparadas diariamente a partir da solução estoque padrão, mediante diluição com o tampão antioxidante SAOB II 50% desaerado (NaOH 1,0 M; edta  $9,0 \cdot 10^{-2}$  e ácido ascórbico  $9,9 \cdot 10^{-2}$  M). Retiradas alíquotas da solução estoque de sulfeto de sódio do frasco, estas não foram devolvidas para o mesmo; e as soluções uma vez diluídas foram conservadas igualmente em atmosfera de nitrogênio durante o uso, depois disso foram desprezadas.

### 3.4 MÉTODO POLAROGRAFICO PARA AFERIR O TÍTULO DA SOLUÇÃO ESTOQUE DE SULFETO

Mesmo sendo conservado sob pressão de nitrogênio no frasco da fig. 10 em meio alcalino, a solução concentrada de sulfeto era relativamente instável e portanto necessitava-se de um constante monitoramento do título da solução.

Para aferir e corrigir a concentração da solução estoque, optou-se pela polarografia de corrente contínua amostrada, pois a titulação potenciométrica, igualmente viável, é mais demorada.

O procedimento utilizado envolveu a construção de uma curva de calibração pela polarografia clássica, abrangendo uma faixa de concentração de sulfeto na célula de 0,0 a  $3,5 \cdot 10^{-4}$  M, simultaneamente com a padronização por titulação potenciométrica da solução estoque de sulfeto.

As condições polarográficas empregadas envolveram os seguintes parâmetros: técnica: corrente contínua "tast"; eletrólito suporte: NaOH 0,2 M - edta 0,02%; tempo de gota: 1 s; potencial inicial: -1,0 V versus o eletrodo de referência Ag/AgCl, KCl e velocidade de varredura: 4 mV/s.

Semanalmente, o título da solução era aferido mediante a repetição de três pontos da curva de calibração anteriormente obtido.

### 3.5 SOLUÇÃO TAMPÃO SAOB II

A solução tampão antioxidante SAOB II (sulfide anti-oxidant buffer) constitui-se de uma solução aquosa contendo por litro, 80 g de hidróxido de sódio, 67 g de edta e 35 g de ácido ascórbico. Quando recentemente preparada possui uma coloração alaranjada [75]. O tampão se oxida facilmente e quando adquire uma coloração castanha deve ser descartado. Foi observado que o SAOB II possui um tempo de vida maior, quando estocado no frasco da fig. 10, e conservado sob pressão de nitrogênio.

Devido à estabilidade do sulfeto no SAOB II, este foi empregado para diversos fins:

### 3.5.1 Diluição da solução estoque de sulfeto

Para obter soluções de sulfeto nas concentrações menores do que  $10^{-2}$  M, alíquotas da solução de sulfeto estoque foram diluídas e completadas em balão volumétrico no volume desejado pelo tampão SAOB II 50%, desaerado.

### 3.5.2 Eletrólito suporte

Para a voltametria de redissolução catódica de pulso diferencial (VRCPD) foi escolhido o SAOB II 10% como eletrólito suporte (ver item 4.3.2), e para obter a eficiência máxima, o eletrólito foi sempre preparado diretamente na célula polarográfica. Para cada análise foram pesados 0,200 g de NaOH; 0,167 g de edta e 0,0875 g de ácido ascórbico e adicionados 25,0 ml de água destilada. Imediatamente a solução na célula era homogeneizada e desaerada, mediante agitação e passagem de nitrogênio purificado por 30 minutos no Stand E 505 do polarógrafo.

### 3.5.3 Solução de recolhimento no sistema de redução

Para a absorção do  $H_2S$  no sistema de redução da fig. 11, foram utilizados no frasco de recolhimento 40 ml de água destilada, previamente desaerada, mais 10 ml do tampão SAOB II 50%. Portanto, a concentração final da solução de recolhimento, corresponde ao SAOB II 10%, que é a própria concentração do eletrólito suporte empregada na VRCPD.

### 3.6 CURVAS DE CALIBRAÇÃO PARA O SULFETO POR VOLTAMETRIA

Dois procedimentos distintos foram empregados para a construção das curvas de calibração:

#### A - Método de "adição padrão múltipla"

Neste caso todos os voltamogramas necessários para a curva de calibração foram obtidos com uma única solução. Isto é, adicionavam-se sucessivamente alíquotas de uma solução padrão de sulfeto ao eletrólito suporte, e após cada adição o voltamograma correspondente era registrado.

#### B - Método de "adição padrão única"

Cada ponto da curva de calibração corresponde a uma única adição padrão da solução de sulfeto ao eletrólito suporte, na concentração desejada.

#### 3.6.1 Polarografia de corrente contínua (PCC) amostrada

Construiu-se uma curva de calibração ( $i_d$  vs concentração de sulfeto), através do método A- "adição padrão múltipla", abrangendo uma faixa de concentração para o íon sulfeto de 0,0 a  $3,5 \cdot 10^{-4}$  M. A corrente de difusão foi medida em -0,78 V vs Ag/AgCl, KCl 3 M.

O procedimento experimental já foi descrito no item 3.4.

#### 3.6.2 Polarografia de pulso diferencial (PPD)

Parâmetros envolvidos na construção da curva de cali-



bração ( $I_p$  vs concentração de sulfeto) pelo método de adição padrão múltipla: eletrólito suporte: SAOB II 10%; tempo de gota: 1 s;  $\Delta E$ : - 75 mV; potencial inicial: -1,0 V e velocidade de varredura: 4 mV/s. A concentração do íon sulfeto na célula variou de 0,0 a  $27,0 \cdot 10^{-6}$  M e a corrente de pico foi medida a -0,66 V vs Ag/AgCl, KCl 3 M.

### 3.6.3 Voltametria de redissolução catódica de pulso diferencial (VRCPD)

Ambos os métodos, de adição padrão múltipla e única, foram empregadas para a realização de um estudo comparativo.

As curvas de calibração ( $I_p$  vs concentração de sulfeto) abrangeram uma faixa de 0,5 a  $14,0 \cdot 10^{-7}$  M nas seguintes condições voltamétricas: eletrólito suporte: SAOB II 10%; potencial de deposição: -0,30 V; tempo de deposição: 60 s; tempo de equilíbrio: 30 s;  $\Delta E = -75$  mV e uma velocidade de varredura de 4 mV/s. A corrente de pico foi lida a -0,69 V vs Ag/AgCl, KCl 3 M.

### 3.6.4 VRCPD - Sistema de redução

A curva de calibração ( $I_p$  vs concentração de sulfeto) é obtida por adições padrões da solução de sulfeto ao balão de reação do sistema de Granatelli e análise por VRCPD da solução de recolhimento.

Alíquotas da solução padrão de sulfeto foram introduzidas no balão de reação, já com o sistema completamente montado (fig. 11) e a solução de recolhimento, SAOB II 10%, desaerada.

Através do funil foram adicionados 10 ml de água destilada. Com um constante borbulhamento de nitrogênio e a temperatura da manta de aquecimento ajustada em 60°C, foram adicionados 15 ml de HCl 6 M, conforme explicado no item 3.7.3. A detecção do sulfeto segue o descrito no item 3.7.4.

Em resumo, alíquotas da solução padrão de sulfeto recebem o mesmo tratamento da amostra, eliminando-se apenas o processo de redução, desde que o sulfeto já se encontra sob a forma reduzida.

### 3.7 REDUÇÃO DOS COMPOSTOS DE ENXOFRE, RECOLHIMENTO DO H<sub>2</sub>S E DETERMINAÇÃO DO SULFETO

O processo de análise de uma amostra envolveu a utilização do sistema ilustrado na fig. 11 e pode ser dividido em quatro estágios:

#### 3.7.1 Ativação do níquel de Raney

Previamente aquecido a 80°C foram adicionados de uma só vez, 10 ml de NaOH 2,5 M, sob o níquel de Raney, de peso exatamente conhecido (em torno de 0,15 g), contida no balão de redução. O balão foi agitado suavemente e posto em repouso. Após 15 minutos, cessada a evolução vigorosa do gás, todo o níquel se encontrava depositado no fundo do balão. O sobrenadante, e somente este, foi desprezado. Lavou-se o catalisador por três vezes com porções de 5 ml de água destilada, desprezando-se o so-

brenadante após cada lavagem, e tomando-se o cuidado para que parte do sólido não fosse arrastada.

Uma vez ativado, o catalisador foi usado imediatamente para efetuar a redução.

### 3.7.2 Redução dos compostos de enxofre

Durante o processo de ativação da liga, a solução de recolhimento, SAOB II 10%, (item 3.5.3) foi desaerada por 30 minutos pela passagem de nitrogênio.

Com auxílio de um pesa-filtro, quantidades de até 10 g de amostra foram pesadas e transferidas imediatamente para o balão de redução contendo o catalisador ativado. Quando a amostra pesava menos do que 5 g, adicionava-se em torno de 10 ml de etanol UVASOL da Merck.

Uma vez introduzida a amostra no balão, o sistema de Granatelli era fechado (fig. 11). Com a temperatura da manta de aquecimento ajustada em 60°C e com um constante borbulhamento de nitrogênio esperou-se por 30 minutos para que a redução dos possíveis compostos de enxofre se concretizasse.

### 3.7.3 Absorção do gás sulfídrico

Completada a etapa de redução, 10 ml dos 15 ml de HCl 6 M contidos no funil de adição foram adicionados por um lento e contínuo gotejamento, durante 20 minutos. O fluxo de nitrogênio e a temperatura não sofreram alteração. Para completar o recolhimento do H<sub>2</sub>S evoluído, mais 40 minutos foram gastos sendo

que nos primeiros 20, a cada 5 minutos a torneira do reservatório do ácido era aberta para que a gota remanescente na ponta do funil caísse no balão de redução.

Transcorridos os 60 minutos totais, o aquecimento foi desligado. Para remover possíveis traços de  $H_2S$  no conduto de passagem de nitrogênio no frasco coletor, colocava-se a mão sobre o balão de redução e fechava-se momentaneamente o fluxo de nitrogênio; este procedimento foi repetido 3 vezes e permitiu a lavagem do conduto com a própria solução de recolhimento.

#### 3.7.4 Detecção do sulfeto por VRCPD

Foram pipetados 25 ml da solução de recolhimento para a célula polarográfica, saturada de nitrogênio, e imediatamente analisados nas seguintes condições: potencial de deposição: -0,30 V; tempo de deposição: 60 s; tempo de equilíbrio: 30 s;  $\Delta E = -75$  mV e velocidade de varredura: 4 mV/s.

#### 3.8 ANÁLISE DE ENXOFRE ELEMENTAR (SUBSTÂNCIA PADRÃO)

As soluções padrões foram preparadas pela dissolução de enxofre elementar cristalizado puríssimo em etanol UVASOL-Merck. Para dissolver os cristais no álcool, foi necessária uma agitação vigorosa por um tempo mínimo de 12 horas.

Foi utilizado para a análise do enxofre padrão na forma de sulfeto, exatamente o mesmo procedimento descrito anteriormente no item 3.7.

### 3.9 LIMPEZA ENVOLVIDA NO MATERIAL UTILIZADO

Todas as vidrarias uma vez usadas, foram lavadas com detergente e água e imersos em uma solução de  $\text{HNO}_3$  20% por algumas horas, após este procedimento foram lavados com água destilada em abundância.

O sistema de redução e as células polarográficas foram lavadas com  $\text{HNO}_3$  concentrado, em vez do diluído, para economizar algum tempo.

Após cada análise voltamétrica, os eletrodos foram lavados com água destilada e mergulhados por um tempo mínimo de 15 minutos em uma solução de  $\text{HNO}_3$  20%.

## CAPÍTULO 4

ESTUDO DAS CONDIÇÕES VOLTAMÉTRICAS PARA A ANÁLISE DE SULFETO EM  
SOLUÇÃO AQUOSA: RESULTADOS E DISCUSSÃO

## 4.1 CONSIDERAÇÕES GERAIS

Poucos são os trabalhos relatados da literatura sobre a determinação de sulfeto [46,47] ou compostos de enxofre como tioamidas [51], tiouréias [54], mercaptanas [76] e outros pela Voltametria de Redissolução Catódica (VRC) em matrizes diversas, no entanto muitas são as divergências entre os autores na seleção dos parâmetros de análise.

Devido às dificuldades, já citadas por Silva [29], na determinação dos compostos sulfurados diretamente no etanol, por diversas técnicas voltamétricas, optou-se pela análise da forma reduzida do enxofre. As amostras são tratadas com um agente redutor, o níquel de Raney, para converter todo o enxofre orgânico e elementar a sulfeto. A espécie reduzida, então, é liberada da matriz pela adição de ácido, e o  $H_2S$  é subseqüentemente absorvido em uma solução de composição adequada. Em seguida, o sulfeto é determinado, na solução de recolhimento, pela VRC, usando-se a técnica de pulso diferencial para o traçado dos voltamogramas.

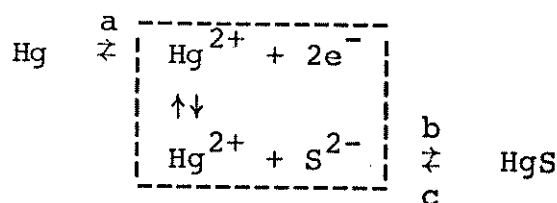
Portanto, dois objetivos fundamentais compõem o trabalho: a redução quantitativa do enxofre e a determinação de micro-quantidades de sulfeto por VRCPD.

A análise de elementos traços é bastante complexa, principalmente quando considera-se que o íon sulfeto é uma espécie relativamente instável em solução. Fatores tais como, oxidação, hidrólise, adsorção pelo vidro, entre outros, tornam-se críticos.

Diante das discordâncias observadas, em alguns artigos, e da complexidade da análise de traços, se fez necessária a realização de um estudo mais aprofundado do comportamento do sulfeto, para selecionar as condições ótimas visando estabelecer um método analítico.

A análise de sulfeto pela VRCPD consiste na polarização anódica do eletrodo de mercúrio (EGPM), em cuja superfície se deposita uma camada de composto pouco solúvel, HgS, seguida da eletroredução da camada depositada através da aplicação de um sinal de excitação (neste caso, o sinal utilizado na voltametria de pulso diferencial) e uma varredura de potencial no sentido catódico.

As reações que ocorrem no eletrodo podem ser representadas pelo seguinte mecanismo [43]:



- a) oxidação do mercúrio metálico do eletrodo, durante a aplicação do potencial anódico;
- b) reação dos íons mercúricos provenientes do eletrodo com os íons sulfeto, espécie a determinar, produzindo um filme de composto pouco solúvel sobre a gota pendente;
- c) redissolução do filme formado, durante a varredura catódica.

No processo ou estágio de redissolução do composto pré-concentrado, a corrente é registrada em função do potencial aplicado. Como já explicado anteriormente no capítulo 2, a corrente de pico característica para o íon sulfeto em torno de  $-0,7$  V versus Ag/AgCl, KCl, só será proporcional à concentração do íon sulfeto quando todos os outros parâmetros da equação 5 permanecerem constantes.

Inicialmente, os efeitos combinados de contaminação e perda, tão característicos na análise de elementos traços, associada à instabilidade do íon sulfeto em solução, afetaram diretamente a reprodutibilidade das medidas. A incerteza tornou-se relativamente grande. Para solucionar estes problemas, condições "ótimas" como: eletrólito suporte, potencial e tempo de deposição, amplitude do pulso, entre outros, foram determinados experimentalmente e uma vez estabelecidos, estes parâmetros foram mantidos constantes no decorrer das análises.

Antes de se iniciar propriamente o estudo voltamétrico era necessário elaborar um método de análise, rápido e eficiente, para conferir periodicamente o título da solução estoque de sul-

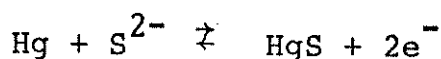


feto, uma vez que esta mostrou-se instável em função do tempo.

#### 4.2 POLAROGRAFIA DE CORRENTE CONTÍNUA AMOSTRADA (PCC). CURVA DE CALIBRAÇÃO PARA SOLUÇÕES CONCENTRADAS DE SULFETO

Foi observado que a solução estoque de sulfeto, aproximadamente  $1,5 \cdot 10^{-2}$  M em NaOH  $1,0 \cdot 10^{-2}$  M, mesmo conservada sob pressão de nitrogênio, sofria alterações com o passar do tempo. Geralmente, transcorridos 10 dias desde a preparação e padronização, podem ser detectadas mudanças significativas na concentração. A fim de contornar o problema da instabilidade da solução estoque de sulfeto, evitando uma preparação quase que semanal de uma nova solução ou a padronização contínua da mesma pela potenciometria, a qual é bastante demorada, foi verificada a possibilidade de se adaptar o método polarográfico para aferir e corrigir periodicamente o título da solução. Devido à alta concentração de sulfeto na solução estoque, foi escolhida a polarografia de corrente contínua (PCC) amostrada.

A onda polarográfica, que aparece em torno de  $-0,7$  V vs Ag/AgCl, KCl 3 M, é uma consequência da despolarização do mercúrio na presença do sulfeto para formar um produto insolúvel. A reação envolvida é um processo de 2 elétrons [34]:



Concentrações de sulfeto na célula, superiores a  $10^{-3}$  M, não podem ser analisadas por esta técnica polarográfica de varredura contínua, devido à inevitável interferência do filme insolúvel de HgS formado sobre a gota. Neste caso, o processo não é regido pela difusão e sim pela característica do filme e podem ser observados desvios da linearidade na curva de calibração [33,35].

Para cada solução estoque de sulfeto preparada, simultaneamente com a padronização potenciométrica, foi construída uma curva de calibração pela polarografia de corrente contínua amostrada, variando a concentração de sulfeto na célula de  $10^{-5}$  a  $10^{-4}$  M, mediante adições sucessivas de alíquotas da solução estoque de sulfeto concentrada ao eletrólito suporte contido na célula. Posteriormente, para averiguar a ocorrência de alguma mudança na concentração da solução estoque, 3 pontos da curva de calibração polarográfica eram repetidos, e no momento em que se detectava um desvio maior do que 5%, a solução estoque era descartada e preparava-se uma nova. Para se corrigir o título da solução de sulfeto, foi utilizada sempre a curva de calibração ( $i_d$  vs concentração de sulfeto) respectiva àquela solução e não à média de todas as curvas já obtidas, apesar do seu alto grau de correlação.

Ilustra-se a seguir os resultados obtidos para a construção da curva de calibração pela PCC amostrada, para uma solução estoque de sulfeto, em conjunção com os polarogramas e a curva analítica.

Tab. 1. Curva de calibração para o íon sulfeto.

PCC amostrada, método da adição padrão múltipla; eletrólito suporte: NaOH 0,2 M - edta 0,02% m/v; tempo de gota: 1 s e velocidade de varredura: 4 mV/s.

Concentração de sulfeto na célula ( $\times 10^4$ M)	$i_d$ ( $\mu$ A)
0,362	0,170
0,714	0,345
1,082	0,520
1,439	0,700
1,794	0,885
2,148	1,075
2,524	1,260
2,850	1,440
3,199	1,620
3,545	1,790

$i_d$ : corrente de difusão medida à -0,7 V vs Ag/AgCl, KCl 3 M (o potencial de meia onda depende da concentração de sulfeto).

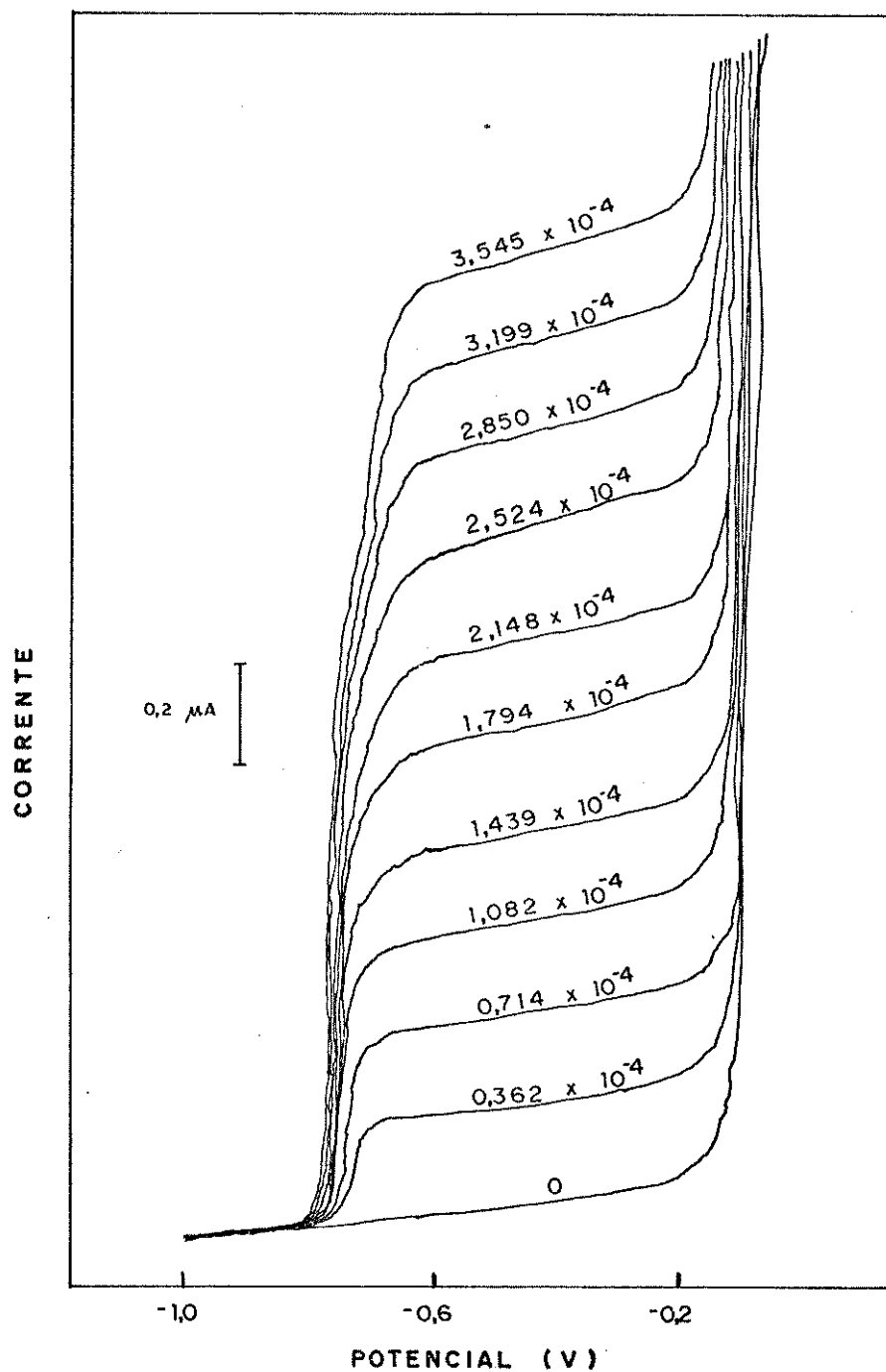


Fig. 12. Polarogramas obtidos pelo método de adição padrão múltipla da solução de sulfeto ao eletrólito suporte NaOH 0,2 M - edta 0,02% m/v. Polarografia de corrente contínua amostrada (PCC), tempo de gota: 1 s e velocidade de varredura: 4 mV/s. Os números sobre as curvas indicam a concentração molar de sulfeto na célula.

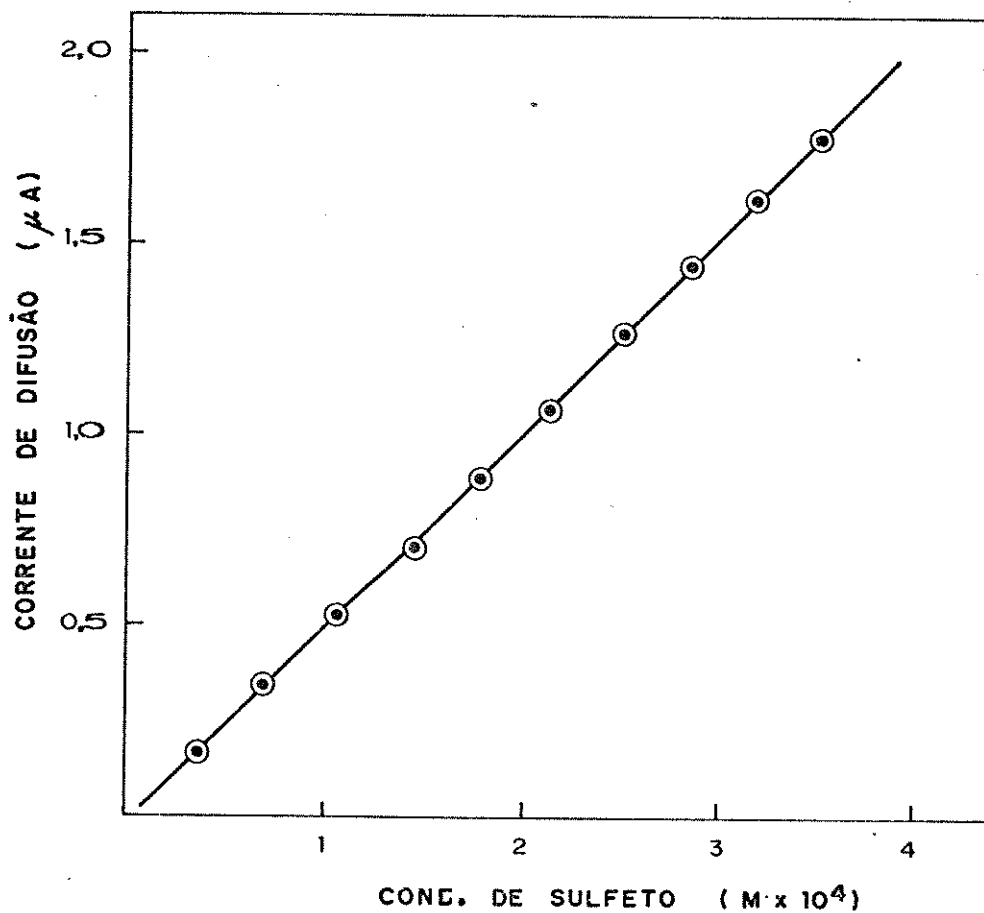


Fig. 13. Curva de calibração (corrente de difusão vs concentração de sulfeto). PCC amostrada, eletrólito suporte: NaOH 0,2 M - edta 0,02% m/v; tempo de gota: 1 s e velocidade de varredura: 4 mV/s.

Equação da reta obtida pelo método dos quadrados mínimos:

$$y = 5,124 \cdot 10^3 x - 2,677 \cdot 10^{-2}$$

onde  $y$  e  $x$  representam a corrente de difusão ( $\mu\text{A}$ ) e concentração de sulfeto (M) na célula, respectivamente. Coeficiente de correlação ( $r$ ): 0,99990.

O aparecimento de uma segunda onda, numa concentração de sulfeto superior a  $2,5 \cdot 10^{-4}$  M na célula, como pode ser visto nos polarogramas da fig. 12, sugere a formação de um filme de HgS sobre o eletrodo de trabalho, conforme relatado na literatura por Canterford [35] e outros [29,33,34,36]. Aumentando-se ainda mais a concentração de sulfeto na célula, outras ondas adicionais aparecem, indicando a formação de sucessivas camadas monomoleculares de HgS na superfície do eletrodo durante a vida da gota. O potencial de meia onda para uma segunda e terceira ondas é deslocado para potenciais mais anódicos por causa do aumento da resistência da interface eletrodo-solução.

Apesar da presença da segunda onda, foi observado que não ocorre nenhum desvio da linearidade na curva de calibração ( $i_d$  vs concentração de sulfeto de  $0,362 \cdot 10^{-4}$  a  $3,545 \cdot 10^{-4}$  M), quando a corrente de difusão total, somatória da primeira e segunda ondas, foi levada em consideração.

#### 4.3 VOLTAMETRIA DE REDISSOLUÇÃO CATÓDICA .

##### ESTUDO DAS CONDIÇÕES E COMPORTAMENTO DO SULFETO

#### 4.3.1 Eletrodo de gota pendente de mercúrio (EGPM) - área da gota

Enquanto que na voltametria de redissolução anódica

(VRA) a sensibilidade máxima será alcançada quando o volume do eletrodo for o mínimo possível, já que a corrente de redissolução é proporcional à concentração do metal no mercúrio, na VRC, a corrente de redissolução depende da quantidade do composto de mercúrio formado na superfície do eletrodo, e assim, independe do volume do mesmo [50].

O eletrodo de gota pendente de mercúrio, apesar do fato de não possuir a geometria adequada para este tipo de análise, foi empregado por sua disponibilidade e sua relativa facilidade no manuseio.

Para se obter superfícies maiores, é necessário aumentar o tamanho da gota de mercúrio, entretanto, como o processo de deposição é realizado sob vigorosa agitação, o tamanho da gota fica bastante limitado, já que esta não se deve desprender do capilar.

Experimentalmente, foram testadas gotas de mercúrio com áreas superficiais correspondente a 4, 5 e 6 subdivisões na escala micrométrica do EGPM EA 290 da Metrohm, e os melhores resultados obtidos foram com gotas de menor tamanho. Portanto, optou-se por uma gota de mercúrio de área superficial de  $2,20 \pm 0,05 \text{ mm}^2$  e diâmetro de 0,84 mm obtida pelo deslocamento do parafuso micrométrico por 4 subdivisões.

#### 4.3.2 Eletrólito suporte

A voltametria de redissolução, na técnica de pulso, é impraticável na ausência de um eletrólito suporte, uma vez que

os processos de deposição e redissolução na superfície do mercúrio são criticamente dependentes da resistência da solução [77].

Especificamente para a análise de traços de sulfeto, a sensibilidade da corrente de pico e a estabilidade da espécie a determinar são fortemente afetadas pelo meio.

Por causa das divergências encontradas na literatura, se fez relevante um estudo do comportamento do íon sulfeto frente a diversos eletrólitos.

Inicialmente tentou-se usar apenas uma solução de hidróxido de sódio [45,78], entretanto devido a não reprodutibilidade das análises, este foi abandonado. Mesmo a adição de edta 0,02% a este eletrólito, como sugerido por Reim e Hawn [48], não favoreceram as medidas. Observou-se que a corrente de pico para o íon sulfeto, variou sensivelmente com a concentração de hidróxido de sódio. Este é um problema, uma vez que esta solução não é tampão, e mudanças na concentração de hidróxido ocorrem facilmente. Alguns resultados obtidos, em um mesmo dia, são ilustrados a seguir.



Tab. 2. Influência da concentração de eletrólito suporte, NaOH-edta 0,02% m/v, na determinação de sulfeto pela VRCPD. Concentração de sulfeto na célula:  $5,799 \cdot 10^{-7}$  M; potencial de deposição: - 0,30 V; tempo de deposição: 60 s; tempo de equilíbrio: 30 s;  $\Delta E$ : -50 mV e velocidade de varredura: 4 mV/s.

Concentração do NaOH (M)	$I_p$ ( $\mu A$ )	nº de det.	$\bar{d}$	Erro relativo (%)
1,0	3,320	2	0,280	8,4
0,5	3,780	2	0,220	5,5
0,2	4,370	2	0,130	3,0
0,1	4,270	2	0,230	5,4

onde:

$\bar{d}$  : estimativa do desvio médio;

$I_p$  : corrente de pico medida à -0,74 V vs Ag/AgCl, KCl 3 M.

O íon sulfeto não é estável neste eletrólito suporte em função do tempo, e também não se obtém uma precisão satisfatória das análises de um dia para outro.

O borato também foi empregado como eletrólito suporte, e embora sem sucesso, confirma a hipótese de Florence [50] de que neste tampão existem perdas de sulfeto na forma de gás sulfídrico, como consequência do pH inadequado.

Ficou então comprovada a complexidade de análise do sulfeto, principalmente por causa da baixa concentração (ppb)

deste na célula, como também devido à sua fácil oxidação, hidrólise e complexação com metais pesados. Tudo indicava que somente um eletrólito suporte misto, isto é, uma mistura de sais, poderia solucionar em parte os problemas.

Baseado nos trabalhos de Florence e Farrar [11] e resultados publicados pela Orion [75], que empregam entre outros o tampão SAOB (sulfide anti-oxidante buffer) na titulação potenciométrica do sulfeto com chumbo, foi resolvido testar esta solução tampão como eletrólito suporte.

O SAOB II 100% consiste em uma mistura de 80,0 g/l de NaOH; 67,0 g/l de edta e 35,0 g/l de ácido ascórbico. A análise de sulfeto procedeu-se em diversas concentrações deste eletrólito e os seguintes resultados foram obtidos:

Tab. 3. Influência da concentração do eletrólito suporte, SAOB II, na determinação de sulfeto pela VRCPD. Concentração de sulfeto na célula:  $5,799 \cdot 10^{-7}$  M; potencial de deposição: -0,30 V; tempo de deposição: 60 s; tempo de equilíbrio: 30 s;  $\Delta E$ : -50 mV e velocidade de varredura: 4 mV/s.

Concentração do tampão SAOB II (%)	$I_p$ ( $\mu A$ )	nº de det.	$\bar{d}$	Erro relativo (%)
50	3,138	5	0,274	15,9
35	4,750	2	0,150	3,2
25	6,390	2	0,230	3,6
10	6,280	2	0,240	3,8
5	6,138	2	0,410	6,7

onde:

$\bar{d}$  : estimativa do desvio médio;  $I_p$ : corrente de pico medida à -0,74 V vs Ag/AgCl, KCl 3 M.

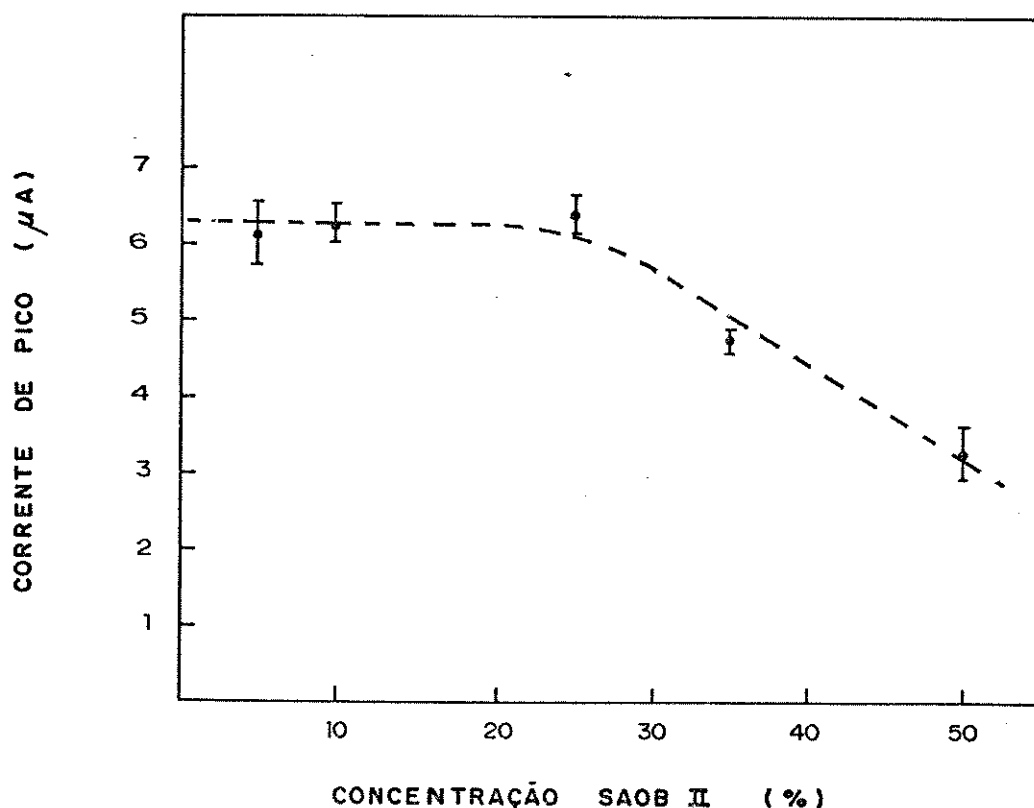


Fig. 14. Dependência da corrente de pico em função da concentração do eletrólito suporte SAOB II. VRCPD, concentração de sulfeto na célula:  $5,799 \cdot 10^{-7}$  M, potencial de deposição:  $-0,30$  V, tempo de deposição: 60 s, tempo de equilíbrio: 30 s,  $\Delta E = -50$  mV e velocidade de varredura: 4 mV/s.

Como pode ser visto na tabela em conjunção com o gráfico da fig. 14, o tampão SAOB II apresentou uma maior sensibilidade na determinação do sulfeto, nas condições anteriormente

especificadas, na faixa de concentração de 5 a 25%. Escolheu-se, então, uma concentração intermediária, 10%, pois assim pequenas variações na concentração do eletrólito suporte composto não afetariam a análise.

Para finalizar, comparou-se o eletrólito suporte escolhido, SAOB II 10%, com o sugerido por Miwa e colaboradores [46], NaCl 0,1 M-NaOH 0,1 M.

Tab. 4. Comparação entre dois eletrólitos suportes (SAOB II 10% vs NaOH 0,1 M-NaCl 0,1 M) na determinação de sulfeto pela VRCPD. Concentração de sulfeto na célula:  $5,935 \cdot 10^{-7}$  M; potencial de deposição: -0,30 V; tempo de deposição: 60 s; tempo de equilíbrio: 30 s;  $\Delta E$ : -50 mV e velocidade de varredura: 4 mV/s.

Eletrólito suporte	$I_p$ ( $\mu A$ )	nº de det.	$\bar{d}$	$S_R$ (%)
SAOB II 10%	6,240	3	0,240	5,2
NaOH 0,1 M-NaCl 0,1 M	4,430	3	0,410	12,1

onde:

$\bar{d}$  : estimativa do desvio médio;

$S_R$  : estimativa do desvio padrão relativo;

$I_p$  : corrente de pico medida à -0,74 V vs Ag/AgCl, KCl 3 M.

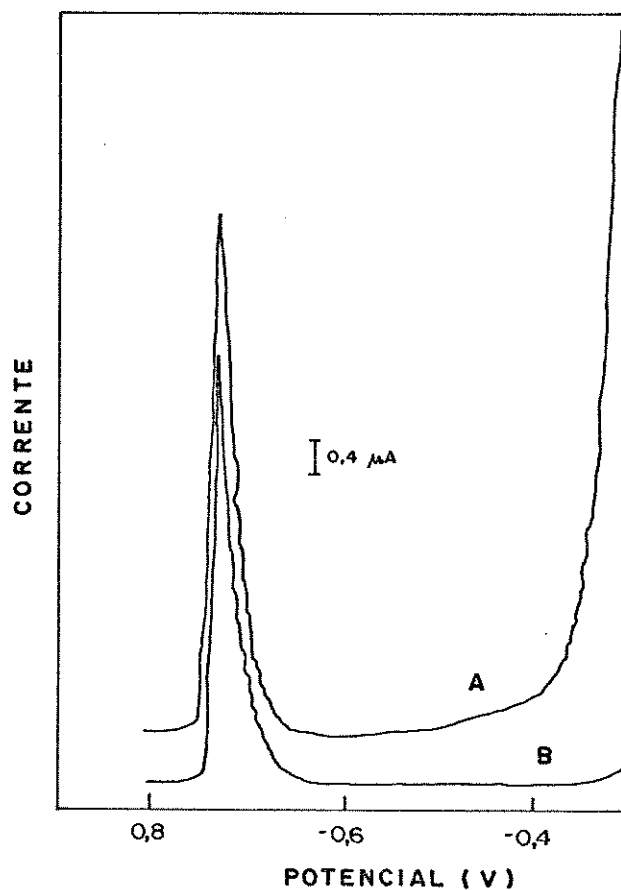


Fig. 15. Voltamogramas obtidos para a análise de íon sulfeto em dois eletrólitos suportes diferentes:

A: SAOB II 10%;

B: NaOH 0,1 M-NaCl 0,1 M.

VRCPD, concentração de sulfeto na célula:  $5,935 \cdot 10^{-7}$  M;  
 potencial de deposição: -0,30 V; tempo de equilíbrio:  
 30 s;  $\Delta E$ : -50 mV e velocidade de varredura: 4 mV/s.

Ficou então comprovado que o melhor eletrólito suporte, entre os estudados, é o tampão SAOB II 10%, entretanto, este deve ser preparado diretamente na célula para cada análise, des-

de que foi constatado que existe uma contaminação do tampão pelo sulfeto quando ele é estocado em recipiente de plástico, e em vidro não se conserva por muito tempo. Apesar desta desvantagem, este eletrólito mostra-se eficiente na determinação de sulfeto, uma vez que evita a oxidação, hidrólise e complexação do sulfeto por metais pesados, devido à sua composição.

#### 4.3.3 Estabilidade do sulfeto no eletrólito suporte

Reim e Hawn [48] averiguaram uma diminuição na altura do pico de 10 a 15%, quando realizaram medições sucessivas da mesma solução de sulfeto em LiOH 0,2 M - edta 0,02% pela VRCPD. Florence [78] observou um desvio padrão relativo de 3% em suas medidas repetitivas, na análise de sulfeto de 2 a  $8 \cdot 10^{-7}$  M em NaOH 0,2 M.

A presença de traços de oxigênio no eletrólito suporte, pH inadequado do meio, mercúrio no fundo da célula ou mesmo a presença de óxido de mercúrio ou sais solúveis de mercúrio, poderiam ser entre outras, algumas das explicações possíveis para as observações registradas pelos autores acima [48,78].

Algumas precauções para verificar a estabilidade do sulfeto no eletrólito SAOB II 10% em função do tempo, foram tomadas. São elas:

- utilização de um mercúrio destilado e periodicamente tratado para remoção da camada de óxido;
- desaeração do eletrólito suporte anterior a adição de sul-

Tab. 6. Variação da corrente de pico em função da amplitude de pulso, na determinação de sulfeto pela VRCPD. Concentração de sulfeto na célula:  $5,827 \cdot 10^{-7}$  M; eletrólito suporte: SAOB II 10%; potencial de deposição: -0,30 V; tempo de deposição: 60 s; tempo de equilíbrio: 30 s e velocidade de varredura: 4 mV/s.

Amplitude do pulso $\Delta E$ (mV)	$I_p$ ( $\mu A$ )	nº de det.	$\bar{d}$
- 25	2,086	3	0,098
- 50	5,640	3	0,053
- 75	9,046	3	0,168
- 100	9,566	3	0,222

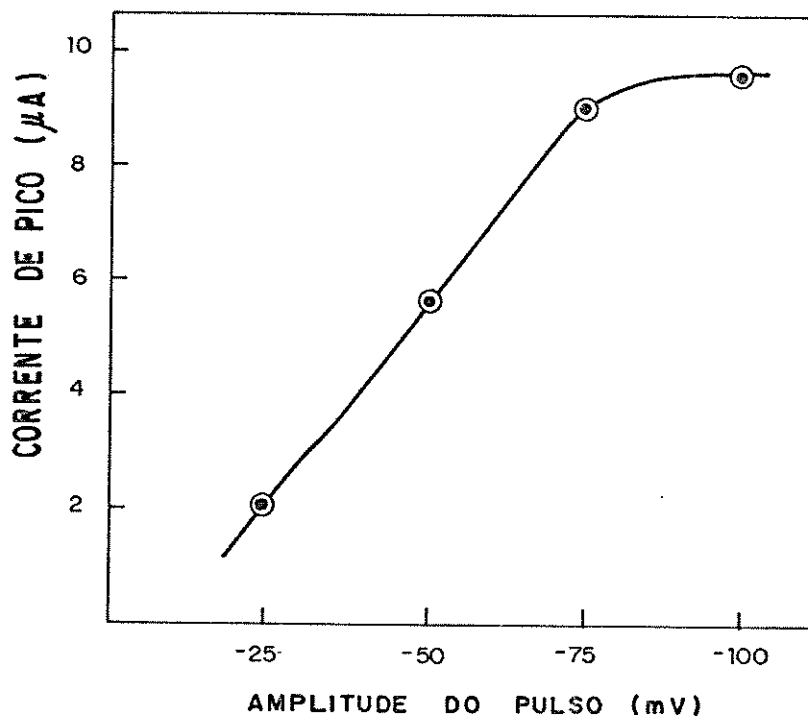


Fig. 17. Dependência da corrente de pico para o íon sulfeto com a amplitude do pulso. VRCPD, concentração de sulfeto na célula:  $5,827 \cdot 10^{-7}$  M; eletrólito suporte: SAOB II 10%; potencial de deposição: -0,30 V; tempo de deposição: 60 s; tempo de equilíbrio: 30 s e velocidade de varredura: 4 mV/s.



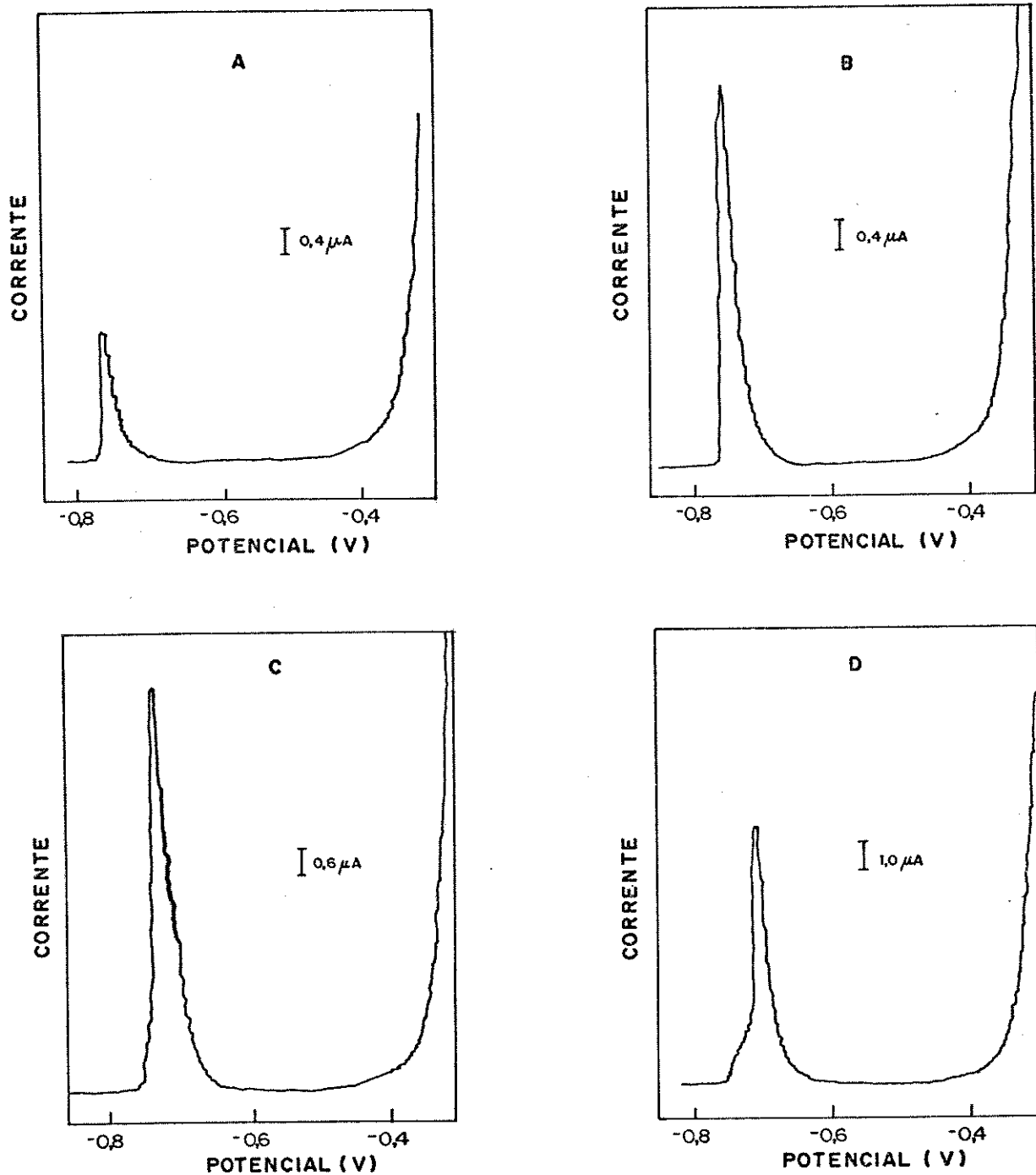


Fig. 18. Influência da amplitude do pulso ( $\Delta E$ ) sobre a corrente e forma do pico na determinação do íon sulfeto por VRCPD. Eletrólito suporte: SAOB II 10%; concentração de sulfeto na célula:  $5,827 \cdot 10^{-7}$  M; potencial de deposição:  $-0,30$  V; tempo de deposição: 60 s; tempo de equilíbrio: 30 s e velocidade de varredura: 4 mV/s. Amplitude do pulso: A:  $-25$  mV; B:  $-50$  mV; C:  $-75$  mV; D:  $-100$  mV e E:  $+30$  mV.

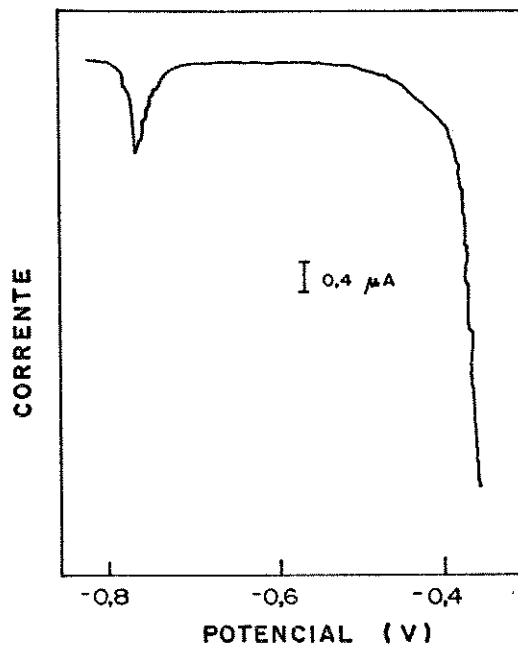


Fig. 18. E.

Os polarogramas e a tabela anteriores demonstram como a resolução e a corrente de pico são afetadas por uma variação na amplitude do pulso. A aplicação de um  $\Delta E$  positivo provoca uma inversão e deformação no pico característico para o sulfeto, sendo isto uma indicação de que o processo no eletrodo não está sendo totalmente reversível. Fazendo-se uma análise, sensibilidade versus resolução, concluiu-se que um  $\Delta E$ : - 75 mV é mais conveniente, desde que com -100 mV o pico, apesar da boa sensibilidade, perdeu bastante na resolução.

#### 4.3.5 Condições de deposição

A precisão da voltametria de redissolução depende principalmente da reprodutibilidade das condições eletrolíticas empregadas na pré-concentração da substância de interesse no ele-

trodo de trabalho. Os parâmetros fundamentais, potencial e tempo de deposição, influenciam diretamente na seletividade e sensibilidade do método. O potencial de deposição a ser empregado depende do eletrodo, do eletrólito suporte e do íon a ser determinado e pode ser caracterizado através de um estudo de uma curva corrente de pico versus potencial de deposição para a espécie em questão [42,63].

Em 1964, Berge e Jeroschewski [45] apresentaram os resultados de um estudo sobre a influência do potencial de deposição na corrente de pico na determinação do íon sulfeto, usando o EGPM. Para uma concentração de  $10^{-6}$  M de sulfeto, com um tempo de deposição de 60 s, eles verificaram que uma pré-concentração no intervalo de -0,2 a -0,6 V vs ESC não provocava variação na corrente de pico. Em função dos vários dados encontrados a respeito deste tema na literatura [46,47,48] adotou-se um potencial de -0,3 V vs Ag/AgCl, KCl 3 M para efetuar a pré-concentração do sulfeto contido no eletrólito SAOB II 10% no EGPM.

O tempo de deposição precisa ser determinado experimentalmente, uma vez que depende do tipo do eletrodo, volume da solução total, velocidade de agitação e concentração do íon a ser depositado sobre o eletrodo de trabalho. Determinou-se que para uma concentração de sulfeto na célula na faixa de 1 a 40 ppb, 60 s de deposição sob agitação constante são suficientes para a obtenção de uma boa sensibilidade. Para concentrações menores que 1 ppb de sulfeto na célula, observou-se que um tempo de deposição de 60 s não favorecia a análise, pois era preciso

aumentar muito a sensibilidade do aparelho, e em consequência a linha base do pico para o sulfeto ficava muito inclinada. Aumentando-se o tempo de deposição, melhores resultados foram alcançados. Como a corrente de pico varia exponencialmente com o tempo de deposição, um período muito prolongado não é propício; assim foi estabelecido um tempo de eletrodeposição de 300 s para a determinação de sulfeto à níveis de sub-ppb na célula.

O tempo de equilíbrio foi estipulado, aleatoriamente, em 30 s para ambos os casos.

#### 4.3.6 VRCPD - Curva de calibração

Para averiguar se a instabilidade do sulfeto, quando estiver em pequenas concentrações do eletrólito suporte, em função do tempo (comentada no item 4.3.3), pode interferir numa curva de calibração traçada pelo método da adição padrão múltipla, isto é, adições sucessivas de alíquotas da solução estoque de sulfeto à mesma solução, uma outra curva de calibração foi construída por um procedimento diferente - método da adição padrão única (conforme descrito na parte experimental).

Os seguintes resultados foram obtidos:

Tab. 7. Curva de calibração (I) para o íon sulfeto (corrente de pico versus concentração de sulfeto). VRCPD - método de adição padrão única. Eletrólito suporte: SAOB II 10%; potencial de deposição: -0,30 V; tempo de deposição: 60 s; tempo de equilíbrio: 30 s;  $\Delta E$ : -75 mV e velocidade de varredura: 4 mV/s.

Concentração de sulfeto na célula ( $\times 10^{-7}$ M)	$I_p$ ( $\mu$ A)
0,608	0,620
1,216	1,495
1,769	2,302
2,375	4,060
3,800	5,593
5,217	8,770

$I_p$ : corrente de pico medida à -0,74 V vs Ag/AgCl, KCl 3 M, onde cada valor representa a média de três medidas.

Tab. 8. Curva de calibração (II) para o íon sulfeto (corrente de pico versus concentração de sulfeto). VRCPD - método de adição padrão múltipla. Eletrólito suporte: SAOB II 10%; potencial de deposição: -0,30 V; tempo de deposição: 60 s; tempo de equilíbrio: 30 s;  $\Delta E$ : -75 mV e velocidade de varredura: 4 mV/s.

Concentração de sulfeto na célula ( $\times 10^7 M$ )	$I_p$ ( $\mu A$ )
0,608	0,617
1,216	1,375
1,822	2,270
2,427	3,093
3,883	5,320
5,333	8,460

$I_p$ : corrente de pico medida à -0,74 V  
vs Ag/AgCl, KCl 3 M, onde cada valor representa a média de três medidas.

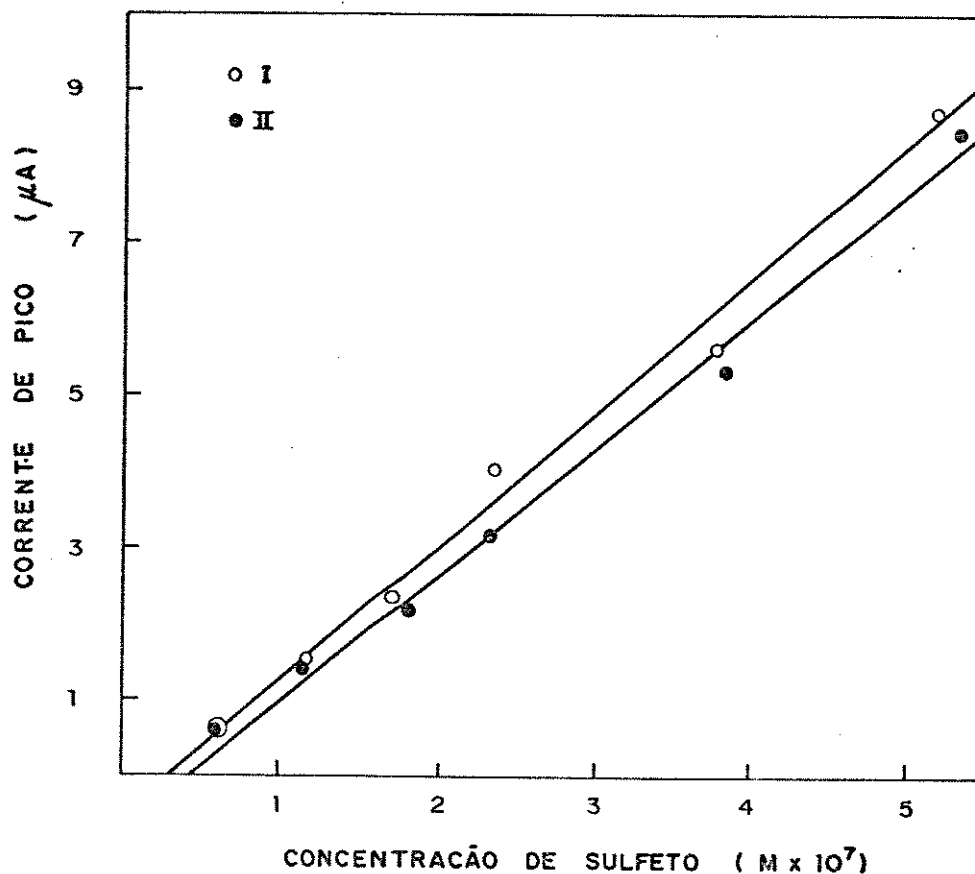


Fig. 19. Curvas de calibração (corrente de pico vs concentração de sulfeto).

I - Método da adição padrão única;

II - Método da adição padrão múltipla.

VRCPD, eletrólito suporte: SAOB II 10%; potencial de deposição:  $-0,30$  V; tempo de deposição: 60 s; tempo de equilíbrio: 30 s;  $\Delta E$ :  $-75$  mV e velocidade de varredura: 4 mV/s.

Para fins ilustrativos, mostram-se voltamogramas característicos utilizados na construção da curva de calibração para o íon sulfeto.

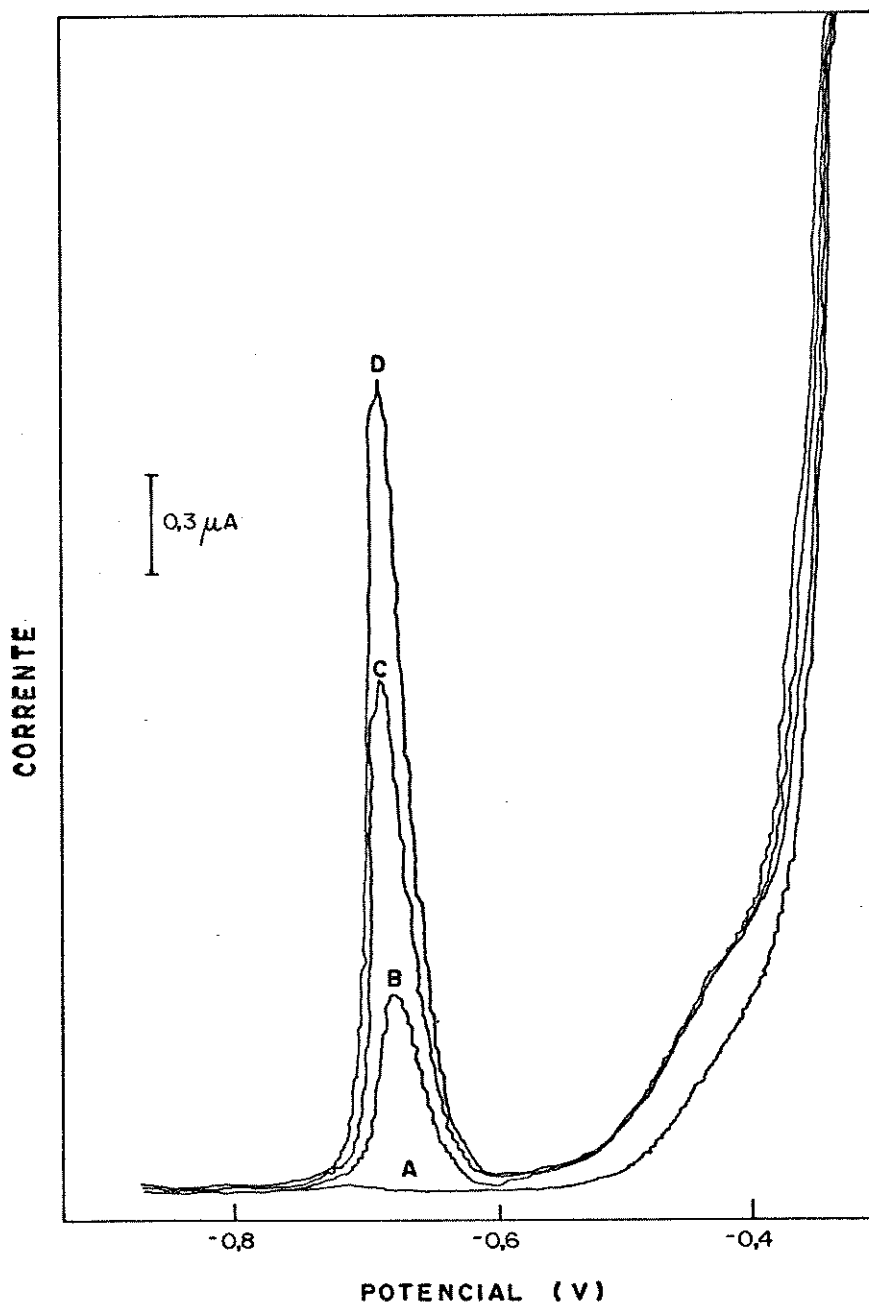


Fig. 20. Voltamogramas obtidos pelo método de adição padrão múltipla da solução de sulfeto ao eletrólito suporte SAOB II 10%. VRCPD, potencial de deposição: -0,30 V; tempo de deposição: 60 s; tempo de equilíbrio: 30 s;  $\Delta E$ : -75 mV e velocidade de varredura: 4 mV/s. Concentração de sulfeto na célula: A:0,0; B:  $0,597 \cdot 10^{-7}$  M; C:  $1,193 \cdot 10^{-7}$  M; D:  $2,382 \cdot 10^{-7}$  M.



Após um tratamento estatístico dos pontos, pelo método dos quadrados mínimos, duas equações foram obtidas:

Curva de calibração I - método da adição padrão única

$$y = 1,742 \cdot 10^7 x - 0,545 \quad ; \quad r = 0,99369$$

Curva de calibração II - método da adição padrão múltipla

$$y = 1,640 \cdot 10^7 x - 0,656 \quad ; \quad r = 0,99497$$

onde y e x representam a corrente de pico ( $\mu\text{A}$ ) e concentração de sulfeto (M), respectivamente.

Aplicando a fórmula de Spearman [79], onde o coeficiente de correlação ordinal é dado por:

$$r_{\text{ORD}} = 1 - \frac{6 \sum D^2}{N(N^2 - 1)}$$

D = diferença entre as ordens dos valores correspondentes das duas variáveis, isto é, diferença das correntes de pico obtidas pelo método de adição padrão única e adição padrão múltipla, para uma mesma concentração de sulfeto na célula;  
N = número de pares de valores.

concluiu-se que existe uma relação acentuada entre as duas curvas de calibração obtidas por métodos diferentes. Deste modo, escolhe-se o método de adição padrão múltipla para a construção

Além dos aspectos abordados acima, o que distingue basicamente uma técnica da outra é a sensibilidade. Enquanto que a PPD possui um limite de detecção na faixa de concentração  $10^{-7}$  M, o emprego da VRCPD só é conveniente abaixo desta concentração.

A fim de comparar a sensibilidade e o comportamento do sulfeto perante as duas técnicas, construiu-se uma curva de calibração para o sulfeto por PPD. A curva obtida por VRCPD já foi apresentada no item 4.3.6.

Tab. 9. Curva de calibração para o íon sulfeto (corrente de pico versus concentração de sulfeto). PPD, método de adição padrão múltipla. Eletrólito suporte: SAOB II 10%; tempo de gota: 1 s;  $\Delta E$ : -75 mV e velocidade de varredura: 4 mV/s.

Concentração de sulfeto na célula ( $\times 10^6$ M)	$I_p$ ( $\mu$ A)	$\bar{d}$
0,579	0,012	$8,86 \cdot 10^{-4}$
2,846	0,065	$1,55 \cdot 10^{-3}$
8,812	0,188	$2,22 \cdot 10^{-3}$
14,773	0,311	$1,09 \cdot 10^{-2}$
20,729	0,443	$1,44 \cdot 10^{-2}$
26,681	0,565	$4,50 \cdot 10^{-3}$

$I_p$ : corrente de pico medida à -0,66 V vs Ag/AgCl, KCl 3 M onde cada valor representa a média de três medidas;

$\bar{d}$ : estimativa de desvio médio.

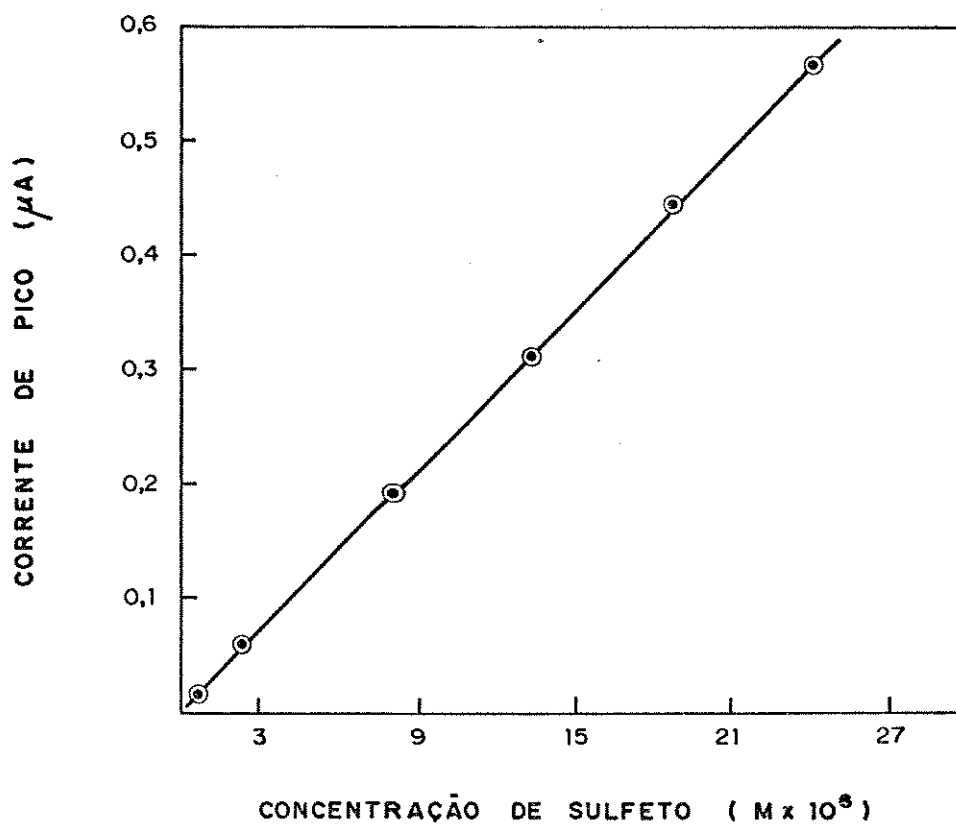


Fig. 21. Curva de calibração (corrente de pico vs concentração de sulfeto). PPD, eletrólito suporte: SAOB II 10%; tempo de gota: 1 s;  $\Delta E$ : -75 mV e velocidade de varredura: 4 mV/s.

Para caracterizar alguns dos polarogramas que foram utilizados na construção da curva de calibração, segue anexo a figura correspondente:

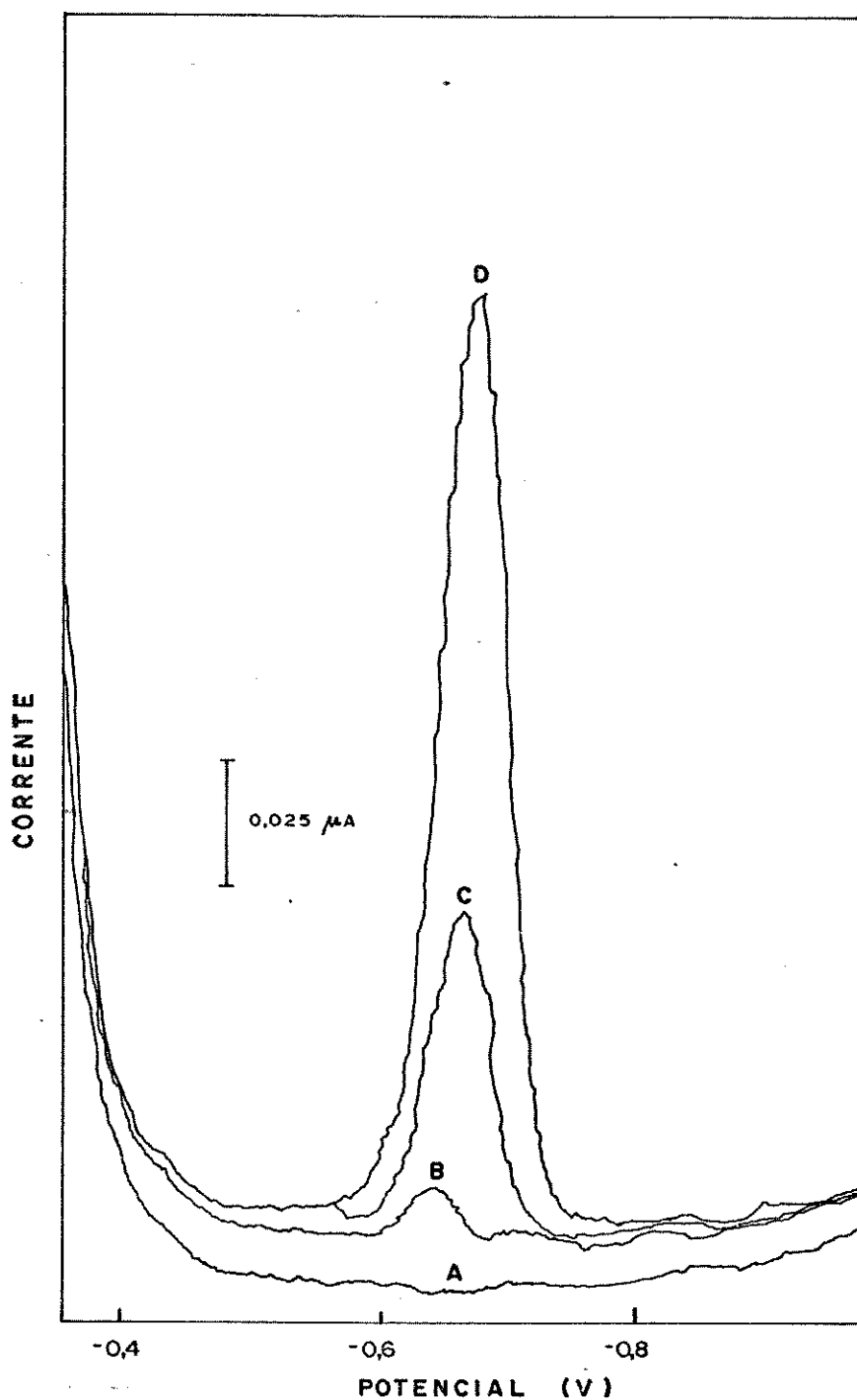


Fig. 22. Polarogramas obtidos pelo método de adição padrão múltipla da solução de sulfeto ao eletrólito suporte SAOB II 10%. PPD, tempo de gota: 1 s;  $\Delta E$ : -75 mV e velocidade de varredura: 4 mV/s. Concentração de sulfeto na célula: A:0,0; B:  $0,579 \cdot 10^{-6}$  M; C:  $2,846 \cdot 10^{-6}$  M; D:  $8,812 \cdot 10^{-6}$  M.

As equações das retas obtidas pelo método dos quadrados mínimos onde,  $y$  representa a corrente de pico ( $\mu\text{A}$ ) e  $x$  a concentração de sulfeto (M), são descritas a seguir:

A- Polarografia de Pulso Diferencial

$$y = 0,0211.10 x^6 + 1,808.10^{-3}; \quad r = 0,99993$$

B- Voltametria de Redissolução Catódica de Pulso Diferencial

$$y = 1,640.10^7 x - 0,656 \quad ; \quad r = 0,99497$$

$r$  = coeficiente de correlação.

Os polarogramas referentes às duas técnicas são bastante semelhantes no que concerne à forma e ao potencial de pico. Comparando-se os resultados obtidos através das tabelas e equações das retas correspondentes, conclui-se que a VRCPD é de duas a três ordens de magnitude mais sensível que a PPD para uma mesma concentração.

O coeficiente de correlação menor, da reta referente a VRCPD, é uma consequência da menor precisão e do maior desvio médio das medidas em comparação com a PPD. Sugere-se, então, que para concentrações de sulfeto na célula na faixa de  $10^{-4}$  a  $10^{-6}$  M, seja usada a PPD e para concentrações menores que  $10^{-6}$  M, a VRCPD.

#### 4.4 CONCLUSÃO

As investigações feitas e descritas neste capítulo foram importantes justamente para selecionar as condições ótimas de análise e assim minimizar ao máximo os efeitos indesejáveis de contaminação e perda, tão característicos na análise quantitativa de traços, que afetam principalmente a precisão das medidas analíticas.

O problema da contaminação é detectado mais facilmente e foi contornado com a rigorosa lavagem de todo o material com ácido nítrico, como também no preparo das soluções evitando a estocagem em frascos plásticos. Por outro lado, a dificuldade relativa à perda devido à instabilidade do sulfeto no meio de análise foi resolvida, dentro das limitações, pela escolha adequada do eletrólito suporte e dos demais parâmetros de análise.

A VRCPD tem se mostrado muito sensível à detecção de sulfeto, e concentrações menores do que  $10^{-8}$  M (1 ppb) podem ser facilmente analisadas. Não foi dada muita ênfase para esta região de concentração, uma vez que não seria aplicada posteriormente na análise de amostras de etanol.

A reprodutibilidade das análises pela VRCPD apresentou um desvio padrão relativo, na ordem de 5 a 10%, dependendo da concentração de sulfeto na célula, entretanto a repetibilidade (análise sucessiva de uma mesma solução), já sofre de um desvio padrão relativo médio de 7% (tab. 5).

A curva de calibração obtida para o sulfeto mostrou-se linear na faixa estudada de 1 a 40 ppb, e não houve diferença

## CAPÍTULO 5

DETERMINAÇÃO DE MICROGRAMAS DE ENXOFRE EM ETANOL ATRAVÉS DA REDUÇÃO A SULFETO PELO NÍQUEL DE RANEY E DETECÇÃO PELA VRCPD

## 5.1 CONSIDERAÇÕES GERAIS

Uma vez estabelecidas as condições para a análise quantitativa de traços de sulfeto pela VRCPD, as quais foram apresentadas e discutidas no capítulo anterior, foi efetivado um estudo voltado para a redução dos compostos de enxofre orgânico e elementar a sulfeto em amostras de etanol.

O procedimento de redução dos compostos sulfurados a sulfeto no etanol foi baseado no trabalho de Granatelli [13], que empregou o níquel de Raney como agente redutor. O níquel de Raney é uma forma ativada deste metal, obtida pela reação de uma liga de níquel-alumínio com hidróxido de sódio aquoso, o qual dissolve o alumínio e deixa um pó de níquel com grande superfície. Uma vez ativado, atua como catalisador de superfície e tem a capacidade de converter o enxofre elementar, ou ligado organicamente em hidrocarbonetos alifáticos, a sulfeto de níquel [13, 30]. O sulfeto ligado diretamente na superfície do níquel, pela adição de ácido, foi liberado na forma de  $H_2S$ . O gás sulfídrico foi subseqüentemente absorvido em uma solução de recolhimento, SAOB II 10% desaerada, na qual o teor de sulfeto foi determinado

diretamente pela VRCPD. Este procedimento de análise é especialmente vantajoso, uma vez que o enxofre é separado da matriz, na forma de  $H_2S$ , e assim outras substâncias eventualmente presentes, que pudessem interferir na detecção do mesmo, são eliminadas.

O sistema de redução empregado foi o mesmo utilizado por Silva [29] que também, embora em concentrações mais elevadas, determinou enxofre em etanol. Contudo o procedimento de análise sofreu algumas modificações.

Segundo Granatelli [13], que determinou enxofre na faixa de concentração de 1 a 375 ppm, a recuperação de sulfeto no sistema era incompleta. Além disso, ele detectou a presença indesejável de compostos de enxofre na liga de Raney, o mesmo sendo observado por Pitt e Rupprecht [16]. Inicialmente pensou-se que estes fatos poderiam ser alguns dos obstáculos à viabilização da análise de enxofre, a nível de traços, através deste método de redução. Por estes motivos, antecedendo a análise de amostras, alguns parâmetros tiveram que ser investigados:

- eficiência do sistema, relativa a recuperação de sulfeto;
- análise da liga de Raney, para verificar possíveis contaminantes (análise em branco);
- análise de uma amostra padrão para verificar a exatidão do método estabelecido.



ção estão ilustrados a seguir:

Tab. 10. Curva de calibração A - (corrente de pico versus concentração de sulfeto) por VRCPD. Eletrólito suporte: SAOB II 10%; potencial de deposição: -0,30 V; tempo de deposição: 60 s; tempo de equilíbrio: 30 s;  $\Delta E$ : -75 mV e velocidade de varredura: 4 mV/s.

N. DE DADOS

? 29

X	Y	Yc	Dv
5.97000E-01	7.50000E-01	5.01962E-01	2.48038E-01
5.97000E-01	7.27000E-01	5.01962E-01	2.25038E-01
5.97000E-01	6.67000E-01	5.01962E-01	1.65038E-01
5.97000E-01	5.85000E-01	5.01962E-01	8.30383E-02
5.97000E-01	7.50000E-01	5.01962E-01	2.48038E-01
1.19300E+00	1.64200E+00	1.66172E+00	-1.97158E-02
1.19300E+00	1.59000E+00	1.66172E+00	-7.17158E-02
1.19300E+00	1.38000E+00	1.66172E+00	-2.81716E-01
1.19300E+00	1.52200E+00	1.66172E+00	-1.39716E-01
1.78800E+00	2.61700E+00	2.81952E+00	-2.02524E-01
1.78800E+00	2.69000E+00	2.81952E+00	-1.29524E-01
1.78800E+00	2.70000E+00	2.81952E+00	-1.19524E-01
1.78800E+00	2.43000E+00	2.81952E+00	-3.89524E-01
2.38200E+00	3.78000E+00	3.97539E+00	-1.95386E-01
2.38200E+00	3.56000E+00	3.97539E+00	-4.15386E-01
2.38200E+00	3.76000E+00	3.97539E+00	-2.15386E-01
2.38200E+00	3.28000E+00	3.97539E+00	-6.95386E-01
3.81100E+00	7.16000E+00	6.75607E+00	4.03929E-01
3.81100E+00	6.66000E+00	6.75607E+00	-9.60713E-02
3.81100E+00	7.22000E+00	6.75607E+00	4.63929E-01
3.81100E+00	6.40000E+00	6.75607E+00	-3.56071E-01
5.23400E+00	9.96000E+00	9.52508E+00	4.34918E-01
5.23400E+00	9.21000E+00	9.52508E+00	-3.15082E-01
5.23400E+00	1.03800E+01	9.52508E+00	8.54919E-01
5.23400E+00	9.60000E+00	9.52508E+00	7.49188E-02
6.64800E+00	1.26000E+01	1.22766E+01	3.23423E-01
9.44100E+00	1.93500E+01	1.77115E+01	1.63854E+00
1.24850E+01	2.25000E+01	2.36348E+01	-1.13477E+00
1.38990E+01	2.60000E+01	2.63863E+01	-3.86267E-01
A	B	Y=0	DP
1.94590E+00	-6.59738E-01	3.39041E-01	4.9279E-01
R			
9.97164E-01			

onde:

- X : concentração de sulfeto na célula multiplicada por  $10^7$  (M);
- Y : corrente de pico medida à -0,74 V em  $\mu\text{A}$ ;
- $Y_c$  : corrente de pico corrigida, pelo método dos quadrados mínimos ( $\mu\text{A}$ );
- $D_v$  : desvio de cada ponto, isto é,  $Y - Y_c$ ;
- A : coeficiente angular;
- B : coeficiente linear;
- DP : desvio padrão de todas as medidas;
- Y=0: valor da concentração de sulfeto, multiplicada por  $10^7$  (M), quando a corrente de pico for nula.

Tab. 11. Curva de calibração B- (corrente de pico versus concentração de sulfeto). Adições padrões únicas de sulfeto ao sistema de redução e detecção do íon sulfeto na solução de recolhimento, SAOB II 10%, por VRCPD. Potencial de deposição: -0,30 V; tempo de deposição: 60 s; tempo de equilíbrio: 30 s;  $\Delta E$ : -75 mV e velocidade de varredura: 4 mV/s.

N. DE DADOS

? 17

X	Y	Yc	Dv
1.36800E+00	6.90000E-01	2.58150E-01	4.31850E-01
1.49600E+00	4.60000E-01	5.26911E-01	-6.69113E-02
2.20900E+00	1.98000E+00	2.02400E+00	-4.39979E-02
2.20900E+00	2.07000E+00	2.02400E+00	4.60024E-02
2.85200E+00	3.15000E+00	3.37411E+00	-2.24105E-01
2.85200E+00	3.21000E+00	3.37411E+00	-1.64105E-01
2.85200E+00	3.02000E+00	3.37411E+00	-3.54105E-01
4.41800E+00	7.36000E+00	6.66224E+00	6.97763E-01
4.41800E+00	6.30000E+00	6.66224E+00	-3.62236E-01
4.55800E+00	7.50000E+00	6.95619E+00	5.43807E-01
5.96900E+00	9.99000E+00	9.91887E+00	7.11279E-02
5.96900E+00	9.66000E+00	9.91887E+00	-2.58872E-01
5.96900E+00	1.00800E+01	9.91887E+00	1.61128E-01
7.26500E+00	1.22500E+01	1.26401E+01	-3.90084E-01
8.74400E+00	1.55000E+01	1.57455E+01	-2.45541E-01
1.01320E+01	1.80000E+01	1.86599E+01	-6.59924E-01
1.15950E+01	2.25500E+01	2.17318E+01	8.18214E-01
A	B	Y=0	DP
2.09970E+00	-2.61424E+00	1.24505E+00	4.0050E-01
R			
9.97911E-01			

onde os símbolos X, Y,  $Y_c$ ,  $D_v$ , A, B e DP correspondem às definições da tabela anterior.

Na ilustração a seguir, na curva A, as faixas representadas nas cinco primeiras concentrações, são delimitadas pela me-

nor e maior leitura da corrente correspondente, sendo que cada faixa compreende cinco determinações. A representação isolada dos pontos não foi possível devido ao tamanho da escala utilizada, entretanto para os cálculos estatísticos todos os pontos foram englobados.

As equações das retas obtidas pelo método de regressão linear para as duas curvas de calibração são:

- Curva de calibração A (adições de alíquotas da solução de sulfeto diretamente à célula)

$$y = 1,946 \cdot 10^7 x - 0,660 \quad ; \quad r = 0,99716$$

- Curva de calibração B (análise da concentração de sulfeto na solução de recolhimento do sistema de redução)

$$y = 2,100 \cdot 10^7 x - 2,614 \quad ; \quad r = 0,99791$$

onde:

y : corrente de pico em  $\mu\text{A}$ ;

x : concentração de sulfeto (M);

r : coeficiente de correlação linear.

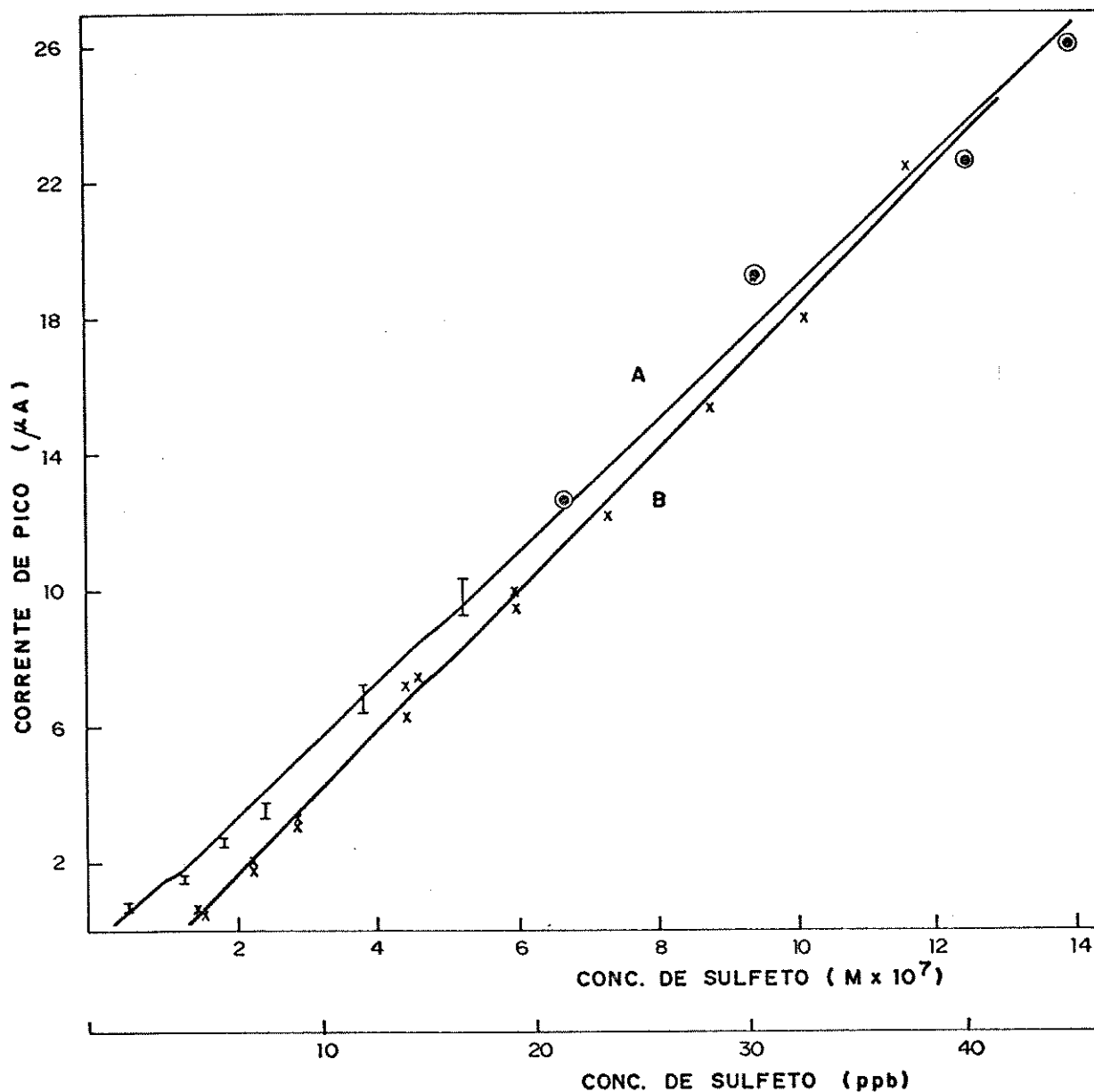


Fig. 23. Curvas de calibração (corrente de pico vs concentração de sulfeto) - VRCPD  
 A - Adições de sulfeto diretamente à célula voltamétrica sobre o eletrólito suporte.  
 B - Adições de sulfeto ao sistema de redução e posterior análise voltamétrica da solução de recolhimento.  
 Eletrólito suporte: SAOB II 10%; potencial de deposição: -0,30 V; tempo de deposição: 60 s; tempo de equilíbrio: 30 s;  $\Delta E$ : - 75 mV e velocidade de varredura: 4 mV/s.

Como era de se esperar, a eficiência da recuperação de sulfeto no sistema de redução depende da concentração do sulfeto a ser analisada. Perdas percentuais maiores foram evidenciadas quando menores concentrações de sulfeto padrão foram analisadas, como mostra o gráfico a seguir:

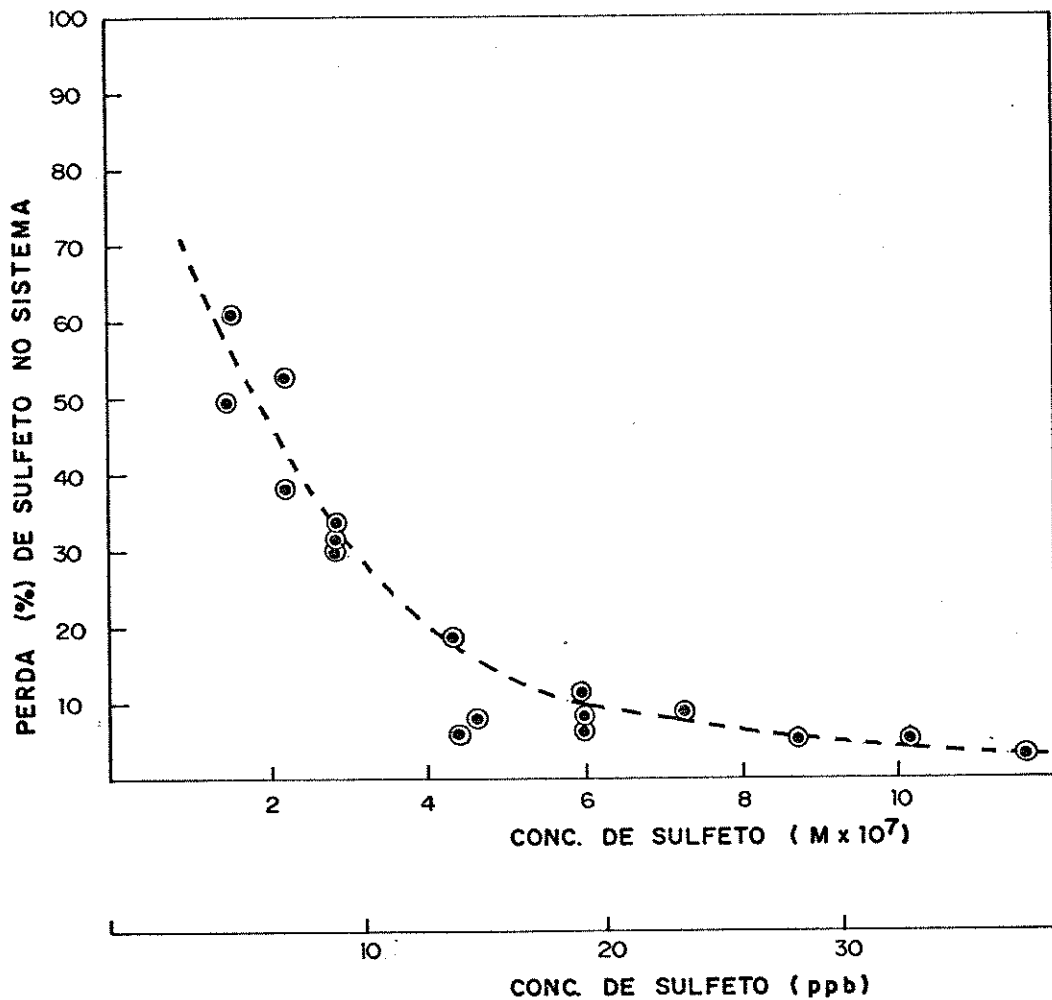


Fig. 24. Perda percentual de sulfeto no sistema de redução em função da concentração teórica inicial. Resultados referentes às curvas de calibração da fig. 23.

A recuperação apenas parcial do sulfeto pode resultar de um processo de adsorção de  $H_2S$  no recipiente do sistema, ou mesmo da perda de sulfeto na própria solução de recolhimento por sua longa permanência no meio. Devido aos fatos até aqui apresentados, os cálculos, para determinar a concentração de enxofre (na forma de sulfeto) em amostras de álcool, serão baseados na curva de calibração B, a fim de compensar estes efeitos.

#### 5.2.2 Análise do branco

Com o intuito de certificar-se de que todo o enxofre detectado de uma amostra de álcool provém da amostra e somente desta, uma análise em branco foi efetuada. Em vez da amostra, um volume de 10 ml de água destilada foi adicionado ao balão de reação do sistema. Em um segundo branco, foram utilizados 10 ml de álcool UVASOL (para espectroscopia) da Merck. A análise seguiu o procedimento habitual, conforme descrito na parte experimental.

Em testes preliminares, ficou comprovada a presença de compostos de enxofre na liga de Raney. Empregando-se 0,30 g da liga de níquel-alumínio, conforme sugerido por Granatelli, encontrou-se aproximadamente 20 ng/ml de sulfeto na solução de recolhimento. Isto tornou praticamente inviável o uso da curva de calibração para o sulfeto na faixa de 2 a 40 ppb anteriormente obtido, para a análise de amostras. Eliminando as hipóteses da substituição do níquel de Raney por um de pureza maior ou por outro agente redutor, apenas duas outras alternativas resta-

vam a fim de viabilizar a análise de enxofre em amostras nestas condições: reduzir ao máximo a quantidade da liga e determinar quantitativamente os compostos de enxofre nesta. O último ponto é um tanto quanto complicado em função do processo de ativação do catalisador, onde a liga é tratada com hidróxido de sódio e lavada três vezes com água destilada, sendo que após cada adição de reagente o sólido é decantado e o sobrenadante desprezado. Neste processo de lavagem pode ocorrer algum arraste indesejável do sólido, afetando, assim, diretamente a precisão das análises do branco como consequência de uma possível alteração na massa da liga inicialmente pesada, fato este observado experimentalmente. Segundo Pitt e Rupprecht [16], a liga de Raney deve sempre ser ativada do mesmo modo para cada determinação, uma vez que variações no método usado para preparar o níquel podem influenciar em sua atividade. O procedimento empregado compreendeu o tratamento da liga de níquel-alumínio previamente pesado, com hidróxido de sódio a quente (aprox. 80°C), e usado imediatamente após a sua ativação. De acordo com Reed [80] baseado no trabalho de Granatelli, esse procedimento aumenta a eficiência da redução dos compostos de enxofre.

Análises em branco foram realizadas usando-se 0,10; 0,15; 0,20 e 0,30 g da liga. Com o auxílio de um padrão puríssimo de enxofre elementar, foi possível estipular a massa mínima do redutor dentre as massas acima mencionadas. Ficou comprovado que 0,10 g de liga eram insuficientes para efetuar uma redução completa, já que o valor de sulfeto encontrado na análise do pa-



drão de enxofre era sempre significativamente inferior ao esperado. Com quantidades da liga iguais ou superiores a 0,15 g resultados concordantes foram alcançados. Portanto, foram ensaiadas análises em branco envolvendo 0,15 g da liga de Raney, proveniente da Carlo Erba, e os resultados relatados abaixo foram obtidos.

Tab. 12. Resultados da análise de enxofre na liga de Raney. Foram usados como amostra: água destilada e etanol UVASOL (para espectroscopia) da Merck.

Massa da liga de Raney (g)	amostra (diluente)	enxofre encontrado ppm ( $\mu\text{g S/g}$ da liga)
0,15990	água	4,15
0,18538	água	3,33
0,15858	etanol*	4,36
0,16284	etanol*	3,38
0,15910	etanol*	3,56

Os resultados indicam a ausência de compostos de enxofre no etanol UVASOL da Merck, uma vez que estes variaram apenas em torno de um valor médio e não diferiram dos encontrados quando foi empregada água destilada como amostra.

Nas cinco determinações encontrou-se:

- valor médio: 3,76  $\mu\text{g/g}$  de enxofre na liga de Raney;
- estimativa do desvio padrão relativo ( $S_R$ ): 12,5 %;

- estimativa do desvio médio: 0,40 µg/g de enxofre na liga de Raney;
- estimativa do desvio médio relativo: 10,6%.

Isto representa que quando forem usados 0,150 g do reductor anteriormente especificado, e um volume de 50,0 ml da solução de recolhimento, SAOB II 10%, com ausência de qualquer amostra já haverá a presença de 0,564 µg de sulfeto, correspondendo a  $11,3 \pm 1,2$  ppb de sulfeto na célula voltamétrica.

### 5.3 LIMITE DE DETECÇÃO

A sensibilidade pode ser definida como uma medida da capacidade de se determinar uma pequena variação na concentração da espécie de interesse, a qualquer nível de concentração. Os fatores limitantes são a inclinação da curva analítica e a reprodutibilidade com o qual o sinal analítico pode ser medido [81].

$$\gamma = \frac{d_y/d_c}{S_y} = \frac{m}{S_y} \quad (7)$$

onde:

$\gamma$  = sensibilidade;

$y$  = magnitude do sinal analítico para uma concentração  $C$ ;

$S_y$  = estimativa do desvio padrão absoluto;

$m$  = inclinação da curva analítica ou de calibração.

Se a curva analítica seguir a equação:

$$y = mc + y_b \quad (8)$$

onde  $y_b$  é a magnitude do sinal do branco, então a concentração mínima detectável ( $\underline{C}$ ) pode ser definida [81] por:

$$\underline{C} = \frac{k(y - y_b)}{m} = \frac{kS_y}{m} \quad (9)$$

sendo  $k$  um termo estatístico introduzido pois as medidas estão sujeitas a erros indeterminados.

Galan [82] define o menor sinal ( $\underline{y}$ ) que pode ser significativamente medido através da seguinte equação:

$$\underline{y} = \bar{y}_b + kS_y \quad (10)$$

$\bar{y}_b$ : magnitude do sinal médio do branco.

Isto significa que qualquer sinal que exceda o sinal médio do branco, por um mínimo de  $k$  vezes a estimativa do desvio padrão absoluto, pode ser atribuído à presença da espécie de interesse. Geralmente o valor de  $k$  é tomado como 2 [82].

Desde que o método desenvolvido para análise de enxofre compõe-se de duas etapas distintas, processo de redução do enxofre a sulfeto na solução de recolhimento por VRCPD, tem-se, teoricamente, dois limites de detecção, embora na prática o método seja limitado pelo maior valor. Considerando agora apenas a determinação de sulfeto pela VRCPD, pode-se encontrar um terceiro limite de detecção.

Ao transferir a teoria sobre sensibilidade e limite de detecção, ora definidos, para os resultados experimentais nas situações a seguir, obtêm-se:

I - Curva de calibração obtida pelo método de adições padrões múltiplas de sulfeto diretamente na célula voltamétrica.

A curva analítica com as respectivas condições foi ilustrada no item 5.2.1 - curva A.

equação da reta	m	S <sub>y</sub>	k	<u>C</u>
$y=1,946.10^7x-0,660$	$1,946.10^7$	0,5015	2	$5,154.10^{-8}M$ (1,65 ppb)

y : corrente de pico (µA);

x : concentração de sulfeto (moles/l);

m : coeficiente angular;

S<sub>y</sub> : estimativa do desvio padrão do sinal;

k : constante;

C : concentração mínima detectável de sulfeto.

II - Curva de calibração obtida pelo método da adição padrão única de sulfeto ao sistema de redução, onde a solução de recolhimento foi analisada.

Referência ao item 5.2.1 - curva B.

equação da reta	m	S <sub>y</sub>	k	<u>C</u>
$y=2,100.10^7x-2,614$	$2,100.10^7$	0,4128	2	$3,932.10^{-8}M$ (1,26 ppb)

- $y$  : corrente de pico ( $\mu A$ );  
 $x$  : concentração de sulfeto (moles/l);  
 $m$  : coeficiente angular;  
 $S_y$  : estimativa do desvio padrão do sinal;  
 $k$  : constante;  
 $\underline{C}$  : concentração mínima detectável de sulfeto.

### III - Análise da liga de Raney (branco)

Na análise do branco, discutida no item 5.2.2, mostrou-se que o níquel de Raney possui uma alta concentração de compostos de enxofre, que foi detectada na solução de recolhimento da forma de sulfeto.

Em analogia com a equação (10), a concentração mínima detectável equivale a  $k$  vezes a estimativa do desvio padrão absoluto ( $S_y$ ) do branco. Isto é, quando obtido qualquer sinal maior do que  $k.S_y$ , este pode ser atribuído ao sulfeto proveniente da amostra. A liga de Raney utilizada possui 3,76  $\mu g$  de enxofre/g da liga (3,76 ppm) com a estimativa de um desvio padrão ( $S_y$ ) igual a 0,4694. Se 0,1500 g da liga forem utilizados para efetuar a redução de uma amostra, ter-se-á presente, proveniente apenas da liga, 0,564  $\mu g$  de sulfeto, com  $S_y$  valendo 0,0704  $\mu g$  de sulfeto. Então se  $k = 2$ ,

$$k.S_y = 0,141 \mu g \text{ de sulfeto}$$

Isto corresponde, nos 50,0 ml da solução de recolhimento, a uma

concentração de  $8,783 \cdot 10^{-8}$  M (2,82 ppb) de sulfeto. Esta é a concentração mínima que pode ser detectada, considerando-se a contaminação da liga de Raney por compostos de enxofre.

Concluiu-se, então, que a concentração mínima de sulfeto que pode ser detectada em uma amostra está em torno dos 3 ppb, usando-se 0,15000 g do níquel de Raney e calculando-se os resultados a partir da curva analítica B da figura 23, cuja equação da reta é ( $y = 2,100 \cdot 10^7 x - 2,614$ ). Entretanto, deve-se observar que quando a concentração de sulfeto, em uma amostra, for menor do que a concentração de sulfeto proveniente da liga, o erro analítico torna-se relativamente grande.

O primeiro limite de detecção calculado (I),  $5,154 \cdot 10^{-8}$  M (1,65 ppb), representa a concentração mínima de sulfeto que pode ser detectada pelo método voltamétrico nas condições: VRCPD, eletrólito suporte: SAOB II 10%; potencial de deposição: -0,30 V; tempo de deposição: 60 s; tempo de equilíbrio: 30 s;  $\Delta E$ : -75 mV e velocidade de varredura: 4 mV/s. Melhores resultados poderiam ser conseguidos mediante a construção de uma nova curva de calibração, abrangendo concentrações de sulfeto menores do que 1 ppb, aumentando-se apenas o tempo de deposição para 300 s.

#### 5.4 EXATIDÃO DO MÉTODO

Para avaliar a exatidão do método proposto, envolvendo tanto a etapa de redução como a determinação voltamétrica,

foi analisado um padrão puríssimo de enxofre elementar cristalizado. O enxofre, proveniente da Riedel de Haenag, foi dissolvido no etanol UVASOL da Merck. Para cada análise descontou-se o valor do branco, de acordo com a quantidade da liga utilizada. Os resultados obtidos para diferentes concentrações da solução de enxofre são mostrados na tabela a seguir:

Tab. 13. Resultados obtidos na análise de padrões de enxofre elementar.

Determinação do sulfeto na solução de recolhimento, SAOB II 10%, por VRCPD nas condições especificadas no cap. 4.

Concentração de sulfeto na solução de recolhimento (moles /l)		nº de det.	$\bar{d}$	Erro relativo (%)
calculada	encontrada			
$4,088 \cdot 10^{-7}$	$4,619 \cdot 10^{-7}$	3	0,787	13,0
$6,113 \cdot 10^{-7}$	$5,563 \cdot 10^{-7}$	3	0,550	9,0
$7,255 \cdot 10^{-7}$	$6,406 \cdot 10^{-7}$	3	0,849	11,7

onde:

$\bar{d}$  : estimativa do desvio médio.

Considerando a alta concentração de sulfeto já existente no agente redutor, em torno de  $3,5 \cdot 10^{-7}$  M para 0,15 g da liga de Raney, e as dificuldades acarretadas pela própria análise de traços, conclui-se que a exatidão do método se encontra a

um nível aceitável.

### 5.5 APLICAÇÃO DO MÉTODO. DETERMINAÇÃO DE ENXOFRE ORGÂNICO TOTAL E ELEMENTAR EM AMOSTRAS DE ETANOL

Amostras de etanol de diversas procedências foram analisadas quanto ao teor de enxofre orgânico e elementar. Quantidades analíticas das amostras foram introduzidas no balão de reação do sistema de Granatelli, onde os compostos sulfurados foram reduzidos a sulfeto pelo níquel de Raney. O sulfeto, presente na forma de NiS, foi liberado na forma de H<sub>2</sub>S e subsequentemente absorvido no eletrólito suporte. A solução de recolhimento foi analisada por VRCPD nas condições anteriormente especificadas. O peso a ser tomado da amostra, entre 0,1 a 10 g, foi determinado experimentalmente, usando-se o critério de que na célula voltamétrica a concentração final ficaria em torno dos 30 ppb (sulfeto proveniente do branco mais da amostra). Essa concentração foi tomada como ótima por minimizar o efeito indesejável do branco, contudo, ainda se encontra dentro da faixa de concentração da curva analítica plotada.

Para calcular a concentração de enxofre total, orgânico e elementar, nas amostras, utilizou-se a expressão apresentada a seguir.

$$S = \left\{ \left[ \left( \frac{I_p - b}{m} \right) \cdot V_{SR} \cdot 32,064 \cdot 10^3 \right] - [L.B] \right\} \cdot \frac{1}{A} \quad (11)$$



onde:

- S : quantidade de enxofre orgânico total e elementar presente na amostra (ng/g);
- $I_p$  : média da corrente de pico para as duas primeiras deposições, medida à -0,74 V vs Ag/AgCl, KCl 3 M em ( $\mu$ A);
- m,b : coeficientes angular e linear, respectivamente, obtidos na curva de calibração;
- $V_{SR}$  : volume da solução de recolhimento (l);
- L : quantidade da liga de Raney (g);
- B : quantidade de sulfeto proveniente da liga de Raney ( $\mu$ g/g);
- A : peso da amostra de álcool (g).

3 ppb e o limite superior como 40 ppb de sulfeto na célula voltamétrica, apesar dos problemas existentes na etapa de redução, como recuperação incompleta do sulfeto e contaminação do agente redutor, o método pôde ser aplicado à determinação de enxofre orgânico e elementar em amostras de etanol na faixa de 15 ng/g (15 ppb) a 20 µg/g (20 ppm).

## CAPÍTULO 6

CONCLUSÃO FINAL

O método analítico desenvolvido para a determinação de traços de enxofre orgânico total e enxofre elementar, baseado na análise do sulfeto por Voltametria de Redissolução Catódica de Pulso Diferencial (VRCPD) pode ser aplicado à amostras de etanol que contenham concentrações de enxofre superiores a 15 ng/g (15 ppb) e inferiores a 20 µg/g (20 ppm). O tempo de uma análise completa é relativamente longo, em torno de 4 horas, uma vez que este é demarcado pelo processo de redução, entretanto se forem montados vários sistemas, o método pode ser empregado no controle de qualidade do álcool etílico em usinas. Para amostras que eventualmente possuam concentrações de enxofre superiores a 20 ppm, poderão ser utilizados outros métodos analíticos, menos sensíveis, como a polarografia, potenciometria, espectrofotometria, entre outros.

O método proposto é limitado, tanto na exatidão como precisão, pelo agente redutor, o níquel de Raney, o qual possui uma contaminação significativa com compostos de enxofre. Hipóteses alternativas para contornar este problema seriam a substituição do níquel de Raney utilizado por uma liga de maior pureza ou por outro tipo de redutor. Para reduzir compostos de enxofre inorgânico, inúmeros agentes redutores poderiam ser empregados

como:  $(\text{SnCl}_2 + \text{H}_3\text{PO}_4)$ ,  $(\text{HI} + \text{H}_3\text{PO}_2 + \text{HCl})$ ,  $(\text{HI} + \text{H}_3\text{PO}_2 + \text{HCOOH})$ , etc., entretanto para reduzir os compostos de enxofre orgânico e elementar o mais indicado na literatura ainda é o níquel de Raney. Uma solução viável seria a aplicação de uma pirólise reductiva catalítica, pois neste caso o enxofre seria igualmente liberado na forma de  $\text{H}_2\text{S}$ .

A exatidão do método foi averiguada com uma substância padrão. Não se conhece ainda um outro método que possa competir com a sensibilidade da VRCPD para a análise quantitativa de traços de sulfeto. Um erro relativo de 10% foi encontrado, quando a concentração de sulfeto na célula era superior a duas vezes a concentração de sulfeto proveniente do branco.

Na determinação de sulfeto pela VRCPD, na faixa de concentração de 1 a 40 ppb na célula, encontrou-se uma estimativa do desvio padrão relativo entre 5 a 10%. Entretanto, em análises repetitivas da mesma solução, a estimativa do desvio padrão relativo girou em torno dos 7%. Estes resultados sugerem que a precisão das análises voltamétricas sofre influência da estabilidade do sulfeto na célula como também da reprodutibilidade da área superficial da gota pendente de mercúrio.

Apesar do SAOB já ter sido usado antes na determinação de sulfeto por potenciometria, foi usado pela primeira vez, neste trabalho, como eletrólito suporte para a análise do sulfeto por VRCPD, apresentando vantagens, devido a suas propriedades, frente aos outros eletrólitos já estudados.

Concentrações menores do que 1 ng/ml (ppb) de sulfeto

na célula podem ser analisadas por este método se maiores períodos de pré-concentração no eletrodo de gota pendente de mercúrio (EGPM) forem empregados. Entretanto na análise de amostras, por influência do branco e do próprio sistema utilizado, o limite de detecção é de 3 ng/ml de sulfeto na solução de recolhimento do sistema de redução.

Desde que o enxofre é liberado da amostra na forma de  $H_2S$ , onde posteriormente o sulfeto é analisado quantitativamente, não se tem o efeito de matriz. Isto elimina a interferência de outras substâncias, como também viabiliza a aplicação do método a outros tipos de amostras. Como por exemplo: tolueno, benzeno, destilados de petróleo, água naturais, sedimentos, etc. Contudo não é possível identificar que tipos de compostos de enxofre estão presentes no etanol, devido à redução, entretanto seria viável uma especificação dos compostos de enxofre diretamente no etanol por VRCPD.

No sistema de redução, sugerido por Granatelli [13] duas modificações são convenientes:

- 1 - posicionar o funil de adição do ácido numa entrada lateral do balão de reação (empregar um balão de duas bocas), pois assim eliminaria a possibilidade do  $H_2S$  ficar retido na ponta do funil. Neste caso não seria necessário, durante o processo de redução, abrir periodicamente a torneira do funil para derrubar a gota de ácido remanescente na ponta;
- 2 - adaptar um condensador de refluxo, para impedir um eventual arraste da amostra para a solução de recolhimento, por destilação.

anel de vedação de teflon é prensado contra a superfície polida do cilindro do capilar. Convém observar, que o anel de vedação de teflon, possui uma superfície cônica em um dos lados, a qual permite um melhor ajustamento com a superfície do cilindro do capilar; além disso o anel de trava garante a vedação, uma vez que impossibilita o deslocamento (recuo) do anel. A vedação completa do capilar, faz com que a gota de mercúrio na ponta deste, se forme apenas pela pressão exercida do pistão, quando o parafuso micrométrico for girado, e com isso gotas exatamente reproduzíveis podem ser ajustadas.

Praticamente todo o funcionamento do eletrodo de gota pendente de mercúrio, EA 290 da Metrohm, reside no processo de vedação do cilindro do capilar e portanto qualquer tipo de danificação nos anéis, de teflon e de trava, provocam consequências indesejáveis no desempenho. Foi observado que o anel de vedação de teflon (623-4) tem um tempo de vida relativamente curto e deve ser periodicamente substituído por um novo. Entretanto alguns cuidados especiais podem prolongar a via útil do anel como também otimizar o funcionamento do eletrodo.

Sugere-se:

1. Desmontar o eletrodo somente em último caso, isto é, para uma limpeza ou troca de peças.
2. Não remover os anéis de vedação de teflon e de trava do pistão, somente se for estritamente necessário. O teflon não é um material muito resistente, e assim na remoção, facilmente

ocorrem danificações irreparáveis.

3. Apertar o parafuso (ver fig. 25), quando entrar ar no reservatório do mercúrio no processo de enchimento do eletrodo.
4. Limpar periodicamente a parte interna do eletrodo com etanol (não é necessário remover os anéis do pistão).
5. Usar apenas um mercúrio de elevada pureza, de preferência destilado algumas vezes.
6. Após uso do eletrodo, mergulhar a ponta do capilar em  $\text{HNO}_3$  20% por alguns minutos, lavar em seguida com água destilada em abundância, secar e guardar em um local onde não possa sofrer contaminações.
7. Silanizar o capilar sempre que o líquido começar a subir por este ou quando a coluna de mercúrio no capilar estiver interrompida. O próprio manual de instruções fornece o procedimento de silanização.

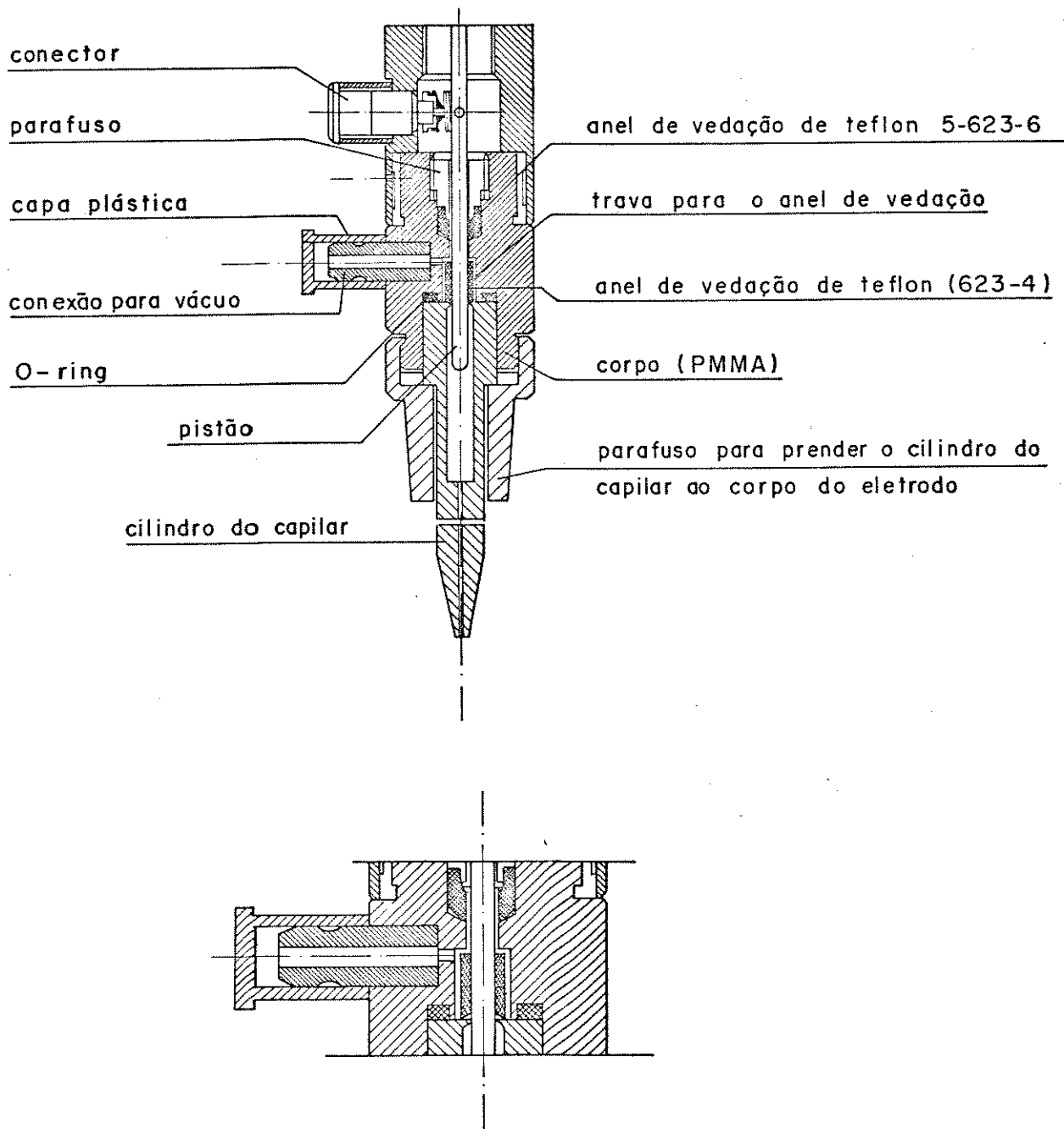


FIG. 25 Corte do eletrodo de gota pendente de mercúrio (EGPM) da Metrohm EA 290



## APÊNDICE II

PROCEDIMENTO ANALÍTICO COMPLETO PARA A ANÁLISE DE UMA AMOSTRA

Para facilitar a reprodução do trabalho experimental, apresenta-se a seguir, o procedimento analítico completo utilizado para a determinação de traços de enxofre orgânico e elementar em amostras de etanol.

Deve-se observar entretanto que as condições de análise podem variar de laboratório para laboratório uma vez que estão intimamente relacionadas com o ambiente de análise e a pureza dos reagentes.

1. Construir uma curva de calibração ( $I_p$  vs. concentração de sulfeto) na faixa de 1 a 40 ppb de sulfeto na célula voltamétrica. Para a construção de uma curva de calibração, alíquotas de uma solução de sulfeto padrão recebem o mesmo tratamento da amostra, conforme apresentado abaixo, entretanto sem a etapa de redução.
2. Pesar 0,15000 g do níquel de Raney diretamente no balão de reação do sistema de redução.  
\* O peso do agente redutor deve ser exatamente conhecido e pode variar de acordo com a pureza da liga de Raney. Para estipular a massa, necessita-se de uma análise em branco.
3. Ativar o níquel de Raney, conforme procedimento 3.7.1, pág.

4. Preparar a solução de recolhimento, isto é, pipetar 40,0 ml de  $H_2O$  destilada e 10,0 ml do tampão SAOB II 50% desaerado para o frasco coletor do sistema. Desaerar a solução mediante passagem de  $N_2$ .
5. Pesar, por diferença, em um pesa-filtro entre 0,1 a 10 g da amostra de etanol.  
  
\* O peso a ser tomado da amostra depende da concentração de enxofre na mesma e deve ser determinado em uma análise preliminar. A atenção deve ser voltada para que a somatória dos resultados da análise do branco e da amostra não caiam fora da curva de calibração e para que o teor de enxofre proveniente da amostra seja no mínimo duas vezes maior do que o do proveniente da análise do branco.
6. Adicionar a amostra pesada sobre a liga ativada e fechar imediatamente o sistema (fig. 11).
7. Passar um fluxo de nitrogênio lento e constante na solução contendo a amostra mais o catalisador e esperar por 30 minutos para que a redução se concretize.  
  
Ajustar a temperatura da manta de aquecimento em  $60^{\circ}C$ .
8. Adicionar o ácido clorídrico contido no funil, e absorver o gás  $H_2S$  resultante na solução de recolhimento por arraste com nitrogênio, conforme descrito no item 3.7.3, pág. 59.
9. Já com a célula voltamétrica montada no Stand E 505 do Polarógrafo e desaerada, pipetar 25 ml da solução de recolhimento para a célula.

\* O volume total da solução na célula deve ser o mesmo para a

construção da curva de calibração.

10. Passar rapidamente nitrogênio na solução contida na célula e iniciar imediatamente a análise voltamétrica.

As condições voltamétricas estão apresentadas no Cap. 4, pag. 99.

11. Medir a corrente de pico no voltamograma e calcular a concentração de enxofre na amostra mediante o uso da equação 11, pág. 118.

\* Os valores de "m" e "b" são obtidos na curva de calibração.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] GALL, N., *Jornal do Brasil*, 24 set. (1978), apud ANCIÃES, A. W.F.; DE FIGUEIREDO, D.B.; CASSIOLATO, J.E.; PINTO, L. C.G.; PAULA, M.C.S.; ZAMBONI, S.P., *Avaliação Tecnológica do Álcool Etílico*, 3ª Ed., CNPq, Brasília, p. 60 (1981).
- [2] ANCIÃES, A.W.F.; DE FIGUEIREDO, D.B.; CASSIOLATO, J.E.; PINTO, L.C.G.; PAULA, M.C.S.; ZAMBONI, S.P., *Avaliação Tecnológica do Álcool Etílico*, 3ª Ed., CNPq, Brasília, p. 19, 53-63, 171, 240, 278-291, 301-307, 451 (1981).
- [3] MORRISON, R.T.; BOYD, R.N., *Química Orgânica*, 7ª Ed., Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, p. 610-612 (1973).
- [4] ALLINGER, N.L.; CAVA, M.P.; JONGH, D.C.; JOHNSON, C.R.; LEBEL, N.A.; STEVENS, C.L., *Química Orgânica*, 2ª Ed., Guanabara Dois, R.J., p. 8, 53, 869-871 (1978).
- [5] MARTRAIRE, M., *Bull. Assoc. Chim.*, 58, 293 (1941), apud LIMA, C.G.; MAIA, E.R.; BALTAR, C.M., *Talanta*, 27, 1096 (1980).
- [6] KISSA, E., *Anal. Chem.*, 54, 1450 (1982).
- [7] COBERBO, *Ethanol Internal Specifications*, apud LIMA, C.G.; MAIA, E.R.; BALTAR, C.M., *Talanta*, 27, 1096 (1980).
- [8] HASSAN, S.S.M.; ELDESOUKI, M.H., *Mikrochim. Acta*, 27 (1979).
- [9] SLANINA, J.; BUYSMAN, E.; AGTERDENBOS, J.; GRIEPINK, B., *Mikrochim. Acta*, 657 (1971).
- [10] BASSET, J.; DENNEY, R.G.; MENDHAM, J., *Análise Inorgânica*

- Quantitativa, 4ª Ed., Guanabara Dois, R.J., p. 285, 492-494 (1981).
- [11] FLORENCE, T.M.; FARRAR, Y.J., *Anal. Chim. Acta*, 116, 175 (1980).
- [12] SHARMA, D.N.; SHARMA, P.D.; GUPTA, Y.K., *Talanta*, 23, 326 (1976).
- [13] GRANATELLI, L., *Anal. Chem.*, 31(3), 434 (1959).
- [14] GUSTAFSSON, L., *Talanta*, 4, 227 (1960).
- [15] KRIEGE, O.H.; WOLFE, A.L., *Talanta*, 9, 673 (1962).
- [16] PITT, E.E.H.; RUPPRECHT, W.E., *Fuel*, 43, 417 (1964).
- [17] FISCHER, E., *Ber.*, 16, 2234 (1883) apud GUSTAFSSON, L., *Talanta*, 4, 227 (1960).
- [18] RAHIM, S.A.; WEST, J.S., *Talanta*, 17, 851 (1970).
- [19] LIMA, C.G.; MAIA, E.R.; BALTAR, C.M., *Talanta*, 27, 1096 (1980).
- [20] SHAHWAN, G.J.; HEITHMAR, E.M., *Spectros. Lett.*, 17(6,7), 377 (1984).
- [21] NOEL, D.L., *Tappi*, 61(5), 73 (1978).
- [22] LEVIN, L.; SWANN, W.B., *Talanta*, 1, 276 (1958).
- [23] PRZYBYLOWICZ, E.P.; ROGERS, L.B., *Anal. Chem.*, 30(6), 1064 (1958).
- [24] GRONDELLE, M.C. VAN; GRAATS, F. VAN DE; LAARSE, J.D. VAN DER, *Anal. Chim. Acta*, 92, 267 (1977).
- [25] HSEU, J.; RECHNITZ, G.A., *Anal. Chem.*, 40(7), 1055 (1968).
- [26] CROMBIE, D.J.; MOODY, G.J.; THOMAS, J.D.R., *Anal. Chim. Acta*, 80, 1 (1975).
- [27] SCOTTO, E.M.V.; MARCENARO, G.; ALABISO, G., *Anal. Chim.*

Acta, 75, 159 (1975).

- [28] EHMAN, D.L., Anal. Chem., 48(6), 918 (1976).
- [29] SILVA, J., "Determinação de enxofre total em etanol por polarografia e potenciometria, estudo do comportamento polarográfico do íon sulfeto e do enxofre elementar em etanol", Tese de Doutorado, Instituto de Química-UNICAMP, Campinas, S.P. (1985).
- [30] CLYSTERS, H.; ADAMS, F., Anal. Chim. Acta, 92, 251 (1977).
- [31] CALOKIRINOS, A.C.; TIMOTHEOU-POTAMIA, M.; SARANTONIS, E.; HADJIIIOANNOU, T.P., Anal. Chim. Acta, 151, 85 (1983).
- [32] KOLTHOFF, J.M.; MILLER, C.S., J. Am. Chem. Soc., 63, 1405 (1941).
- [33] RENARD, J.J.; KUBES, G.; BOLKER, H.J., Anal. Chem., 47(8), 1347 (1975).
- [34] TURNER, J.A.; ABEL, R.H.; OSTERYOUNG, R.A., Anal. Chem., 47(8), 1343 (1975).
- [35] CANTERFORD, D.R., Anal. Chem., 47(1), 88 (1975).
- [36] DAVIDSON, W.; GABBUT, C.D., J. Electroanal. Chem., 99, 311 (1979).
- [37] TRIFONOFF, A.; IVANOFF, T.; PAVLOFF, D.; Compt. Rend. Acad. Bulgare Sci., 7(1), 1 (1954).
- [38] GRUEN, L.C., Anal. Chim. Acta, 52, 123 (1970).
- [39] DAVISON, W., Limnol. Oceanogr., 22, 746 (1977).
- [40] DAVISON, W.; HEANEY, S.J., Limnol. Oceanogr., 23(6), 1194 (1978).
- [41] ALEIXO, L.M.; SILVA, J. DA; IVASKA, A., IV Simp. Bras. Electroquim. Eletroanal., anais, 239 (1984).
- [42] NEEB, R., Angew. Chem., 74(6), 203 (1962).
- [43] BRAININA, KH. Z., Talanta, 18, 513 (1971).
- [44] PNEV, V.V.; ZHIKHAREV, YU.N.; KHAIDUKOVA, N.J., Zh. Anal.

- Khim., 37(11), 1944 (1982).
- [45] BERGE, H.; JEROSCHEWSKI, P., Z. anal. Chim., 18, 110 (1963).
- [46] MIWA, J.; FUJII, Y.; MIZUIKE, A., Anal. Chim. Acta, 60,  
475 (1972).
- [47] ELLIOT, C.R.; O'BRIEN, S., Analyst, 107, 571 (1982).
- [48] REIM, R.E.; HAWN, D.D., Anal. Chem., 53, 1088 (1981).
- [49] ANISIMOVA, L.S.; KATYUKHIN, V.E., Zh. Anal. Khim., 38(1),  
106 (1983).
- [50] FLORENCE, T.M., J. Electroanal. Chem., 97, 219 (1979).
- [51] DAVIDSON, J.E.; SMYTH, W.F., Anal. Chem., 49(8), 1195  
(1977).
- [52] SHIMIZU, K.; OSTERYOUNG, R.A., Anal. Chem., 53, 584 (1981).
- [53] OPEKAR, F.; BRUCKENSTEIN, S., Anal. Chem., 58, 1206 (1984).
- [54] STARÁ, V.; KOPANICA, M., Anal. Chim. Acta, 159, 105 (1984).
- [55] ROGERS, L.B., J. Chem. Educ., 63, 1 (1986).
- [56] VAN LOON, J.C., Chemical Analysis of Inorganic Constituents  
of Water, CRC Press, Boca Raton, Florida, p. 189 (1985).
- [57] INTERNATIONAL JOINT COMMISSION, United States and Canada,  
New and Revised Specific Water Quality Objectives,  
Windsor, Ontario, Canada, January (1978) apud VAN LOON,  
J.C., Chemical Analysis of Inorganic Constituents of  
Water, CRC Press, Boca Raton, Florida, p. 189 (1985).
- [58] DAVISON, W.; LISHMAN, J.P., Analyst, 108, 1235 (1983).
- [59] BERNER, R.A.; BALDRIN, T.; HOLDREN, G.R., J. Sed. Petrol.,  
49, 1345 (1979).
- [60] FLATO, J.B., Anal. Chem., 44, 75A (1972).

- [61] WILLARD, H.; MERRIT, L.Jr.; DEAN, J., *Análise Instrumental*, 2ª Ed., Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, p. 735-756 (1974).
- [62] VOHRA, S.K., *Trends in Anal. Chem.*, 2(3), 57 (1983).
- [63] PETERSON, W.M.; WONG, R.V., *Am. Lab.*, nov (1981).
- [64] EWING, G.W., *Métodos Instrumentais de Análise Química*, Vol. 1, Edgard Blücher, S.P., p. 232-233 (1972).
- [65] ILKOVIC, D., *Collection Czechoslov. Chem. Commun.*, 6, 498 (1934).
- [66] CATÁLOGO DO POLARÓGRAFO E 506 Polarcord da Metrohm.
- [67] BOND, A.M.; CANTERFORD, D.R., *Anal. Chem.*, 44(4), 721 (1972).
- [68] BOND, A.M., *Anal. Chem.*, 44(2), 315 (1972).
- [69] BAECKLUND, P.; NYHOLM, L.; WIKMARK, G., *Anal. Chem.*, 56, 1209 (1984).
- [70] RANGLES, J.E.B., *Trans. Faraday Soc.*, 44, 327 (1947).
- [71] SEVCIK, A., *Collection Czechoslov. Chem. Commun.*, 13, 349 (1948).
- [72] NUERENBERG, H.W., *Anal. Chim. Acta*, 164, 1 (1984).
- [73] WANG, J., *Am. Lab.*, may, 41 (1985).
- [74] FLASCHKA, H.A., *EDTA Titrations - An Introduction to Theory and Practice*, Pergamon Press, London, p. 80-81 (1964).
- [75] ORION RESEARCH, *Instruction Manual of the sulfide silver ion electrode, model 94-16*.
- [76] MOORE, W.M.; GAYLOR, V.F., *Anal. Chem.*, 49(9), 1386 (1977).
- [77] COPELAND, J.R.; CHRISTIE, J.H.; SKOGERBOE, R.K.; OSTERYOUNG, R.A., *Anal. Chem.*, 45(6), 995 (1973).
- [78] FLORENCE, J.M., *J. Electroanal. Chem.*, 97, 237 (1979).



- [79] SPIEGEL, M.R., Estatística - Coleção Schaum, McGraw-Hill do Brasil, S.P., p. 409, 429, 443 (1977).
- [80] REED, R.H., Analyst, 88, 735 (1963).
- [81] SKOGERBOE, R.K.; GRANT, C.L., Spectros.Lett., 3(8,9), 215 (1970).
- [82] GALAN, L., Spectros. Lett., 3(4,5), 123 (1970).
- [83] CATÁLOGO DO ELETRODO DE GOTA PENDENTE DE MERCÚRIO EA 290 DA METROHM.