



**DIANA MARIA SERAFIM MARTINS**

**DESENVOLVIMENTO DE ELETRODOS  
MODIFICADOS PARA DETERMINAÇÃO DE  
COMPOSTOS SULFURADOS EM GASOLINA**

Tese apresentada ao Instituto de  
Química, Universidade Estadual  
Paulista, como parte dos requisitos  
para obtenção do título de Doutor  
em Química.

**Orientador: Prof. Dr. Nelson Ramos Stradiotto**

**ARARAQUARA  
2008**

FICHA CATALOGRÁFICA

M386d Martins, Diana Maria Serafim  
Desenvolvimento de eletrodos modificados para determinação de compostos sulfurados em gasolina / Diana Maria Serafim Martins. – Araraquara : [s.n], 2008  
166 f. : il.

Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química  
Orientador: Nelson Ramos Stradiotto

1. Química analítica. 2. Gasolina. 3. Compostos de enxofre. 4. Eletrodos modificados. I. Título.

Elaboração: Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação do Instituto de Química de Araraquara  
Seção Técnica de Aquisição e Tratamento da Informação

# **DIANA MARIA SERAFIM MARTINS**

Tese apresentada ao Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Química.

Araraquara, 30 de Junho de 2008.

## **BANCA EXAMINADORA**

Prof. Dr. Nelson Ramos Stradiotto (Orientador)  
Instituto de Química – UNESP, Araraquara

Profa. Dra. Aldaléa Lopes Brandes Marques  
Departamento de Tecnologia química – UFMA, São Luís

Prof. Dr. Jeosadaque José de Sene  
Departamento de Química – UNIFEB, Barretos

Prof. Dr. José Fernando de Andrade  
Instituto de Química – USP, Ribeirão Preto

Prof. Dr. Maria Del Pilar Taboada Sotomayor  
Instituto de Química – UNESP, Araraquara

n

**Dedico este trabalho.....**

**A Deus**

....que permitiu que eu continuasse a  
minha caminhada com fé e  
coragem.....

.....À minha filha amada Ana Laura,  
que é a razão da minha vida e faz-me  
lutar a cada dia para lhe proporcionar  
um futuro melhor.....  
.....Amá-la-ei sempre.

.....Ao meu esposo Marcelo,  
pela dedicação e paciência que  
proporcionou-me em todos esses  
anos.....

Obrigado por tudo....

.....Amo-te muito.....

A toda minha família....

....representada tão dignamente por meu pai Bernardo e minha  
mãe Cenira, que sempre me brindaram com dedicação e amaram-  
me incondicionalmente. Ao meu irmão Diemis e à minha cunhada

Liliani, pela força que me proporcionaram e, em especial as  
minhas sobrinhas Walkiria e Kellen, que sem saberem me fazem

lutar dia-a-dia por uma vida melhor.

..... Amo vocês

## AGRADECIMENTO ESPECIAL

**Ao prof. Dr. Nelson Ramos Stradiotto, amigo de generosidade imensa, a quem nunca conseguirei agradecer o suficiente. Peço à Deus que o enriqueça com toda espécie de graça, para que tenha sempre o necessário. Obrigado por tudo.**

## AGRADECIMENTOS

**A Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Maria Valnice Boldrin Zanoni, Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Hideko Yamanaka, pela contribuição direta e indiretamente na realização deste trabalho.**

Às meninas da pós-graduação, por toda ajuda durante esse período. Às meninas da biblioteca, que foram as primeiras a me apoiarem desde o início.

A todos os amigos do Departamento de Eletroanalítica e NDCOM, obrigada pelo convívio.

A CAPES pela bolsa concedida e aos demais órgãos de fomento (FAPESP, CNPq) pelo apoio financeiro concedido para a manutenção da infraestrutura do laboratório.

Aos professores: Aldaléa Lopes Brandes Marques, Jeosadaque José de Sene, José Fernando de Andrade e Maria Del Pilar Taboada Sotomayor, pelas valiosas discussões e imensas colaborações neste trabalho.

Aos amigos que me ajudaram a redigir esta tese: Paula, Elaine, Magno e Marly. Muito obrigado pelas correções.

À minha amiga Fernanda, por cuidar da minha filha para que eu pudesse finalizar este trabalho....Muito obrigado.

À Paula pela ajuda, paciência e dedicação que proporcionou-me durante todo tempo de convívio.....

E em especial.....

.....às minhas eternas amigas Fernanda, Elaine, Paula e Marly, que estão do meu lado há anos.....

Amigas que ajudaram-me ao término deste trabalho, por cuidarem de minha filha o tempo todo, para que eu pudesse corrigir e imprimir esta Tese...

...Obrigado ...

## SUMÁRIO

---

---

Resumo	i
Abstract	iii
Lista de Figuras	v
Lista de Tabelas	ix
Capítulo 1. Introdução	20

<b>1.1. Petróleo</b>	20
1.1.1. Classificação do petróleo	21
1.1.2. Formação do petróleo	22
1.1.3. Extração do petróleo	22
1.1.4. Processo de fracionamento do petróleo	23
1.1.5. Principais derivados do petróleo	24
<b>1.2. Presença de compostos sulfurados no petróleo e seus derivados</b>	26
1.2.1. Efeito dos compostos sulfurados no petróleo	28
1.2.2. Problemas correlacionados com o índice de corrosão	29
1.2.3. Envenenamento de catalisadores	30
1.2.4. Fatores que influenciam na qualidade do produto final	31
1.2.5. Inibição da performance dos aditivos	33
1.2.6. Danos ambientais	33
<b>1.3. Condições ambientais para a formação de compostos orgânicos sulfurados</b>	36
<b>1.4. Tratamentos realizados em derivados do petróleo</b>	37
1.4.1. Tratamentos para compostos sulfurados	38
1.4.1.1. <i>Tratamento DEA</i>	39
1.4.1.2. <i>Tratamento Merox</i>	40
1.4.1.3. <i>Hidrotratamentos</i>	42
<b>1.5. Composição e obtenção da gasolina</b>	43
<b>1.6. Métodos para determinação de compostos sulfurados em derivados do petróleo</b>	45
<b>Capítulo 2. Objetivo</b>	52
<b>Capítulo 3. Eletrodo filme de mercúrio</b>	53
<b>3.1. Eletrodo filme de mercúrio</b>	53
3.1.1. Aplicações	54
<b>3.2. Parte experimental</b>	57
3.2.1. Reagentes e soluções	57
3.2.2. Equipamentos	58
<b>3.3. Otimização dos parâmetros operacionais para obtenção do filme de mercúrio</b>	58
3.3.1. Espessura do filme	58
3.3.2. Rotação do eletrodo de trabalho	59
3.3.3. Potencial de depósito	59
<b>3.4. Técnicas eletroanalíticas</b>	60
3.4.1. Técnicas voltamétricas	60
<b>3.5. Procedimento</b>	61
3.5.1. Preparação do eletrodo filme de mercúrio	61
3.5.2. Otimização do meio reacional	61
<b>3.6. Preparação da coluna de cobre</b>	62
<b>3.7. Análise de enxofre elementar, difenil dissulfeto e 1-butanotiol em amostras de gasolina comercial</b>	63
<b>3.8. Validação dos métodos eletroanalíticos</b>	63
3.8.1. Linearidade	64
3.8.2. Sensibilidade	64
3.8.3. Precisão do método	64
3.8.3.1. <i>Repetitividade</i>	65
3.8.3.2. <i>Precisão intermediária</i>	66
3.8.3.3. <i>Reprodutibilidade</i>	66
3.8.4. Limite de detecção	67



3.8.5. Limite de quantificação	67
3.8.6. Exatidão	68
<b>3.9. Resultados</b>	69
3.9.1. Otimização dos parâmetros operacionais para formação do filme de mercúrio	69
3.9.2. Enxofre elementar	70
3.9.2.1. <i>Métodos analíticos para determinação de enxofre elementar</i>	73
3.9.3. Difenil dissulfeto	87
3.9.3.1. <i>Métodos analíticos para determinação de difenil dissulfeto</i>	92
3.9.4. 1-Butanotiol	97
3.9.4.1. <i>Métodos analíticos para determinação de 1-butanotiol</i>	100
3.9.5. Precisão do método analítico desenvolvido	106
3.9.5.1. <i>Repetitividade</i>	106
3.9.5.2. <i>Precisão intermediária</i>	106
3.9.6. Aplicação da metodologia eletroanalítica em amostra de gasolina comercial	107
3.9.6.1. <i>Recuperação dos compostos sulfurados em gasolina por VOQ</i>	109
<b>Capítulo 4. Eletrodo de amálgama sólido</b>	111
<b>4.1. Eletrodo de amálgama sólido</b>	111
<b>4.2. Parte experimental</b>	113
4.2.1. Reagentes e soluções	113
4.2.2. Equipamentos	114
4.2.3. Técnica eletroanalíticas	114
4.2.4. Procedimento	115
<b>4.3. Resultados e discussão</b>	116
4.3.1. Otimização dos parâmetros instrumentais e analíticos	118
4.3.2. Método analítico para determinação de enxofre elementar	121
<b>Capítulo 5. Eletrodo modificado com hexacianometalato</b>	126
<b>5.1. Eletrodos quimicamente modificados</b>	126
<b>5.2. Eletrodos modificados com hexacianometalatos</b>	128
<b>5.3. Eletrodo modificado com filme de hexacianoferrato de cobre</b>	131
<b>5.4. Parte experimental</b>	133
5.4.1. Reagentes e soluções	133
5.4.2. Equipamentos	134
5.4.3. Procedimento	135
5.4.3.1. <i>Preparação do eletrodo quimicamente modificado</i>	135
<b>5.5. Resultados e discussão</b>	136
5.5.1. Formação do filme de hexacianoferrato de cobre	136
5.5.2. Influência da velocidade de varredura	137
5.5.3. Espessura do filme de HCNFCu	140
5.5.4. Eletrólito	141
5.5.5. Influência da concentração de compostos sulfurados no filme de HCNFCu	143
<b>Capítulo 6. Conclusões</b>	148
<b>Capítulo 7. Perspectivas Futuras</b>	150
<b>Capítulo 8. Anexos</b>	151
<b>Referências</b>	157

**Título:** Desenvolvimento de eletrodos modificados para determinação de compostos sulfurados em gasolina

**Autor:** Diana Maria Serafim Martins

**Orientador:** Prof. Dr. Nelson Ramos Stradiotto

---

Os compostos sulfurados no petróleo têm causado diversos problemas como os correlacionados à corrosão de equipamentos, envenenamento de catalisadores em processo de refino, qualidade dos produtos, além de liberação de gases tóxicos diretamente ao meio ambiente. Os compostos sulfurados em especial (enxofre elementar, difenil dissulfeto e 1-butanotiol) podem agravar estes problemas, sendo os principais causadores de corrosão de equipamentos nas refinarias de petróleo.

Devido a tais considerações, a proposição deste trabalho é o desenvolvimento de metodologias eletroanalíticas para determinação de compostos sulfurados em gasolina, utilizando os eletrodos de filme de mercúrio, amálgama sólido e hexacianoferrato de cobre.

No primeiro trabalho desenvolvido utilizou-se o eletrodo filme de mercúrio juntamente com as técnicas eletroanalíticas de voltametria de varredura linear (VVL), onda quadrada (VOQ) e pulso diferencial (VPD) em solução de acetato de sódio  $1,4 \text{ mol L}^{-1}$  e ácido acético 2% em metanol, como eletrólito suporte. O método apresentou limites de detecção na ordem de  $10^{-9}$  a  $10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  para as técnicas eletroanalíticas de VVL, VOQ e VPD, inferiores aos já relatados na literatura usando método análogo. A quantificação dos compostos de enxofre em amostras de gasolina, a partir do monitoramento do sinal de redução sobre a superfície do eletrodo filme de mercúrio, utilizando a técnica de voltametria de onda quadrada, foi possível sem tratamento prévio da amostra, cujo procedimento mostrou ser bastante eficiente não provocando qualquer interferência associada aos constituintes da matriz, exibindo valores de  $3,5 \times 10^{-8}$ ,  $3,7 \times 10^{-7}$  e  $4,2 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$  para enxofre elementar, difenil dissulfeto e 1-butanotiol, respectivamente. A quantificação nas amostras de gasolina, avaliadas em termos de recuperação, mostrou que a metodologia eletroanalítica forneceu resultados bastante aceitáveis, com níveis de recuperação e precisão compatíveis aos encontrados por outras técnicas.

Em um segundo trabalho, utilizou-se o eletrodo de amálgama sólido para determinação de enxofre elementar em amostras de gasolina. A curva analítica foi obtida no intervalo de  $1,5 \times 10^{-5}$  a  $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  apresentando

limites de detecção e quantificação de  $4,8 \times 10^{-6}$  mol L<sup>-1</sup> e  $1,6 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>, respectivamente.

Finalmente, o uso de eletrodos de carbono vítreo, modificados com filmes de hexacianometalatos, vem atraindo grande atenção devido às suas interessantes características químicas e eletroquímicas. Neste trabalho utilizou-se eletrodo de carbono vítreo modificado com hexacianoferrato de cobre para determinação de compostos sulfurados (enxofre elementar, difenil dissulfeto e 1-butanotiol) em solução de  $5,0 \times 10^{-2}$  mol L<sup>-1</sup> de ácido sulfúrico em etanol. Entretanto, o filme de hexacianoferrato de cobre não apresentou atividade catalítica para enxofre elementar, ocorrendo uma forte interação entre o filme e o analito, demonstrada por um decréscimo das correntes de pico atribuídas ao filme. Para 1-butanotiol e difenil dissulfeto houve um ganho de corrente em relação ao aumento da concentração dos analitos, mas com subsequente saturação do eletrodo filme de HCNFCu, ocasionando, após sucessivas adições dos analitos, perda do sinal voltamétrico.

**Title:** Development of modified electrodes for determination of sulfur compounds in gasoline

**Author:** Diana Maria Serafim Martins

**Advisor:** Prof. Dr. Nelson Ramos Stradiotto.

---

The presence of sulfur compounds in petroleum has caused several problems including those related to the corrosion of equipments, and the quality of final products, as well as the emission of toxic gases to the environment. Sulfur compounds (elemental sulfur, diphenyl disulfide and 1-butanethiol), can increase these problems, being the main causes of corrosion of equipments in the refineries of petroleum.

Based on these assumptions, the principal proposal of this work is the development of electroanalytical methodology for determination of sulfur compounds in gasoline using the electrodes of mercury film, amalgam solid and copper hexacyanoferrate.

In the first developed work the mercury film electrode was used together with the electroanalytical techniques of linear scan voltammetry (LSV), square wave voltammetry (SWV) and differential pulse voltammetry (DPV) in solution of 1.4 mol L<sup>-1</sup> sodium acetate and acetic acid 2% in methanol. The method presented detection limits in the order from 10<sup>-9</sup> to 10<sup>-4</sup> mol L<sup>-1</sup> for the electroanalytical techniques of LSV, SWV and DPV. These limits are inferior to the previous related in the literature using similar method.

The quantification of the sulfur compounds in gasoline samples, starting from the monitoring of the reduction sign on the mercury film electrode surface using the technique of square wave voltammetry was possible without previous sample treatment, whose procedure showed to be efficient, it not provoking any interference associated to the sample, exhibiting values of 3.5x10<sup>-8</sup>, 3.7x10<sup>-7</sup> and 4.2x10<sup>-8</sup> mol L<sup>-1</sup> for elemental sulfur, diphenyl disulfide and 1-butanethiol, respectively. The quantification in the samples of gasoline in recovery terms showed that the methodology electroanalytical supplied quite acceptable results with recovery levels and precision compatible to the found by other techniques.

In a second work, the solid amalgam electrode was used for determination of elemental sulfur in gasoline samples. The analytical curve was obtained in the interval from 1.5x10<sup>-5</sup> to 1.0x10<sup>-4</sup> mol L<sup>-1</sup> presenting

detection limits and quantification of  $4.8 \times 10^{-6}$  mol L<sup>-1</sup> and  $1.6 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>, respectively.

Finally, the use of glass carbon electrodes modified with hexacyanoferrate films have been attracting attention due to their interesting chemical and electrochemical characteristics. In this work, the glass carbon electrode was used modified with copper hexacyanoferrate for sulfur compounds determination (elemental sulfur, diphenyl disulfide and 1-butanethiol) in solution of  $5.0 \times 10^{-2}$  mol L<sup>-1</sup> sulfuric acid in ethanol. However, the copper hexacyanoferrate film did not present catalytic activity for elemental sulfur, with a strong interaction between the film and the compound, demonstrated by peak currents decrease attributed to the film. For 1-butanethiol and diphenyl disulfide there was a current increase in relation to the concentration increase of the elemental sulfur, but with subsequent saturation of the copper hexacyanoferrate film, causing after successive additions of the elemental sulfur, decrease of the voltammetric sign.

## Lista de Figuras

---

<b>Figura 1.</b> Efeitos de dióxido de enxofre associado a material particulado.....	35
<b>Figura 2.</b> Principais operações sofridas pelo petróleo bruto e principais refinações pelas quais passam os produtos intermediários, até a obtenção dos produtos final.....	44
<b>Figura 3.</b> Voltamograma cíclico de solução de enxofre elementar $1,5 \times 10^{-5}$ mol L <sup>-1</sup> em solução de acetato de sódio 1,4 mol L <sup>-1</sup> e ácido acético 2% em metanol, $v = 100$ mV s <sup>-1</sup> .....	71
<b>Figura 4.</b> Influência da velocidade de varredura de potencial em função da corrente de pico catódico para enxofre elementar $1,5 \times 10^{-5}$ mol L <sup>-1</sup> , em solução de acetato de sódio 1,4 mol L <sup>-1</sup> e ácido acético 2% em metanol.....	73
<b>Figura 5.</b> Voltamograma de varredura linear para solução de enxofre elementar $5,0 \times 10^{-4}$ mol L <sup>-1</sup> , em solução acetato de sódio 1,4 mol L <sup>-1</sup> e ácido acético 2% em metanol, $v = 100$ mV s <sup>-1</sup> .....	74
<b>Figura 6.</b> (a) Voltamogramas de varredura linear para o estudo da influência da concentração em função da corrente de pico catódica, em solução de enxofre elementar e solução de acetato de sódio 1,4 mol L <sup>-1</sup> e ácido acético 2% em metanol, $v = 100$ mV s <sup>-1</sup> . e (b) Curva analítica de enxofre elementar obtida pela técnica de VVL.....	75
<b>Figura 7.</b> Voltamograma de onda quadrada para solução de enxofre elementar $4,0 \times 10^{-8}$ mol L <sup>-1</sup> , solução de acetato de sódio 1,4 mol L <sup>-1</sup> e ácido acético 2% em metanol, $f = 70$ Hz, $\Delta E = 50$ mV.....	77
<b>Figura 8.</b> a) Estudo da influência do parâmetro de amplitude de pulso e b) estudo da influência da frequência para determinação de enxofre elementar $1,0 \times 10^{-7}$ mol L <sup>-1</sup> , em solução de acetato de sódio 1,4 mol L <sup>-1</sup> e ácido acético 2% em metanol, pela técnica de voltametria de onda quadrada.....	78
<b>Figura 9.</b> Estudo da influência da raiz quadrada da frequência de pulso em função de $I_{pc}$ para determinação de enxofre elementar $1,0 \times 10^{-7}$ mol L <sup>-1</sup> , em solução de acetato de sódio 1,4 mol L <sup>-1</sup> e ácido acético 2% em metanol, pela técnica de voltametria de onda quadrada.....	79
<b>Figura 10.</b> (a) Voltamogramas de voltametria de onda quadrada de solução de enxofre elementar, contendo solução de acetato de sódio e ácido acético 2% em metanol, com uma frequência de 70 Hz, amplitude de pulso de 50 mV e (b) curva analítica da concentração de enxofre elementar.....	80
<b>Figura 11.</b> Voltamograma de pulso diferencial para solução de enxofre elementar $4,0 \times 10^{-8}$ mol L <sup>-1</sup> , em solução de acetato de sódio 1,4 mol L <sup>-1</sup> e ácido acético 2%, em metanol, $v$ de 10 mV s <sup>-1</sup> , $t_p$ de 20 ms e $\Delta E$ de 100 mV.....	82

- Figura 12.** (a) Estudo da velocidade de varredura; (b) estudo da amplitude de pulso e (c) estudo do tempo de pulso para solução de enxofre elementar  $1,0 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ , em solução de acetato de sódio  $1,4 \text{ mol L}^{-1}$  e ácido acético 2% em metanol, para a técnica de voltametria de pulso diferencial..... 84
- Figura 13.** (a) Voltamogramas de voltametria de pulso diferencial de solução padrão de enxofre elementar em solução acetato de sódio  $1,4 \text{ mol L}^{-1}$  e ácido acético 2% em metanol,  $v$  de  $10 \text{ mV s}^{-1}$ ,  $t_p$  de 20 ms e  $\Delta E$  de 100 mV (b) curva analítica da concentração de enxofre elementar..... 85
- Figura 14.** Voltamograma cíclico de solução de difenil dissulfeto  $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ , em solução de acetato de sódio  $1,4 \text{ mol L}^{-1}$  e ácido acético 2% em metanol,  $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$ ..... 88
- Figura 15.** Voltamograma de onda quadrada de solução de fenil dissulfeto  $2,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ , em solução de acetato de sódio  $1,4 \text{ mol L}^{-1}$ , ácido acético 2% em metanol,  $f$  de 70 Hz e  $\Delta E$  de 50 mV..... 90
- Figura 16.** Influência da velocidade de varredura de potencial em função da corrente de pico catódico para difenil dissulfeto  $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ , em solução de acetato de sódio  $1,40 \text{ mol L}^{-1}$  e ácido acético 2% em metanol..... 91
- Figura 17.** (a) Voltamogramas de varredura linear para o estudo da influência da concentração, em função da corrente de pico catódica em solução de difenil dissulfeto, em eletrólito suporte acetato de sódio  $1,4 \text{ mol L}^{-1}$  e ácido acético 2% em metanol e  $v$  de  $100 \text{ mV s}^{-1}$  e (b) Curva analítica..... 94
- Figura 18.** (a) Voltamogramas de onda quadrada de solução de difenil dissulfeto, contendo solução de acetato de sódio e ácido acético 2% em metanol, com uma  $f$  de 70 Hz e  $\Delta E$  de 50 mV e (b) Curva analítica..... 95
- Figura 19.** (a) Voltamograma de pulso diferencial de solução de difenil dissulfeto, contendo solução de acetato de sódio e ácido acético 2% em metanol ( $\Delta E = 50 \text{ mV}$ ,  $t_p = 40 \text{ ms}$  e  $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ ) e (b) Curva analítica..... 96
- Figura 20.** Voltamograma cíclico para solução de 1-butanotiol  $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ , em solução de acetato de sódio  $1,4 \text{ mol L}^{-1}$  e ácido acético 2% em metanol,  $v = 100 \text{ mV}$ ..... 98
- Figura 21.** Influência da velocidade de varredura de potencial em função da corrente de pico catódico para butanotiol  $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ , em eletrólito suporte de acetato de sódio  $1,4 \text{ mol L}^{-1}$  e ácido acético 2% em metanol..... 100
- Figura 22.** Voltamograma de onda quadrada para solução de 1-butanotiol  $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ , em solução de acetato de sódio  $1,4 \text{ mol L}^{-1}$  e ácido acético 2% em metanol,  $\Delta E = 50 \text{ mV}$  e  $f = 60 \text{ Hz}$ ..... 101
- Figura 23.** Estudo da influência da frequência de pulso em função de  $I_{pc}$  para determinação de 1-butanotiol  $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ , em solução de acetato de sódio  $1,4 \text{ mol L}^{-1}$  e ácido acético 2% em metanol, pela técnica de voltametria de onda

quadrada.....	102
<b>Figura 24.</b> (a) Voltamogramas de onda quadrada para solução de butanotiol $5,0 \times 10^{-7}$ mol L <sup>-1</sup> , em solução de ácido acético 2% e acetato de sódio 1,4 mol L <sup>-1</sup> em metanol. (b) Curva analítica. $f = 70$ Hz e $\Delta E = 80$ mV.....	104
<b>Figura 25.</b> Voltamogramas de onda quadrada de compostos de enxofre antes (—) e depois (—) da amostra fluir pela coluna de cobre ( $f = 70$ Hz e $\Delta E_s = 50$ mV).....	108
<b>Figura 26.</b> Intervalo de potencial obtidos pelos diferentes eletrodos de amálgama, eletrodo de prata e eletrodo de gota pendente de mercúrio.....	112
<b>Figura 27.</b> Voltamograma cíclico registrado para redução eletroquímica de $1,0 \times 10^{-4}$ mol L <sup>-1</sup> de enxofre elementar sobre a superfície do eletrodo de amálgama sólido em elementar, em solução de acetato de sódio 1,4 mol L <sup>-1</sup> e ácido acético 2% em metanol. $v = 100$ mV s <sup>-1</sup> . ....	116
<b>Figura 28.</b> Voltamogramas de onda quadrada registrados para redução eletroquímica de $5,0 \times 10^{-5}$ mol L <sup>-1</sup> de enxofre elementar, sobre a superfície do eletrodo de amálgama em solução de acetato de sódio 1,4 mol L <sup>-1</sup> e ácido acético 2% em metanol: $f = 60$ Hz, $\Delta E = 50$ mV. ....	118
<b>Figura 29.</b> Influência da variação da frequência de pulso sobre os valores de corrente de pico para redução eletroquímica de $5,0 \times 10^{-5}$ mol L <sup>-1</sup> de enxofre elementar, sobre a superfície do eletrodo de amálgama sólido em solução de acetato de sódio 1,4 mol L <sup>-1</sup> e ácido acético 2% em metanol. Condição: $\Delta E = 50$ mV.....	120
<b>Figura 30.</b> Influência da variação da amplitude de pulso sobre os valores de corrente de pico para redução eletroquímica de $5,0 \times 10^{-5}$ mol L <sup>-1</sup> de enxofre elementar, sobre a superfície do eletrodo de amálgama sólido em solução de acetato de sódio 1,4 mol L <sup>-1</sup> e ácido acético 2% em metanol. $f = 60$ mV.....	121
<b>Figura 31.</b> (a) Voltamogramas de onda quadrada registrados sobre a superfície do eletrodo de amálgama, em solução de acetato de sódio 1,4 mol L <sup>-1</sup> e ácido acético 2% em metanol para diferentes concentrações de enxofre elementar. (b) Dependência da $I_p$ em função do aumento da concentração de enxofre elementar ( $f = 60$ Hz e $\Delta E = 50$ mV). ....	122
<b>Figura 32.</b> (a) Concentrações relacionadas aos voltamogramas de onda quadrada obtidos através da curva analítica na redução de enxofre elementar, registrados sobre a superfície do eletrodo de amálgama em solução de acetato de sódio 1,4 mol L <sup>-1</sup> e ácido acético 2% em metanol; (b) voltamograma de onda quadrada relacionado a concentração de enxofre elementar em gasolina ( $f = 60$ Hz e $\Delta E = 50$ mV). ....	124
<b>Figura 33.</b> Estrutura cristalina do hexacianoferrato de cobre, em solução contendo íons sódio.....	132



- Figura 34.** Voltamogramas cíclicos obtidos durante a formação do filme de HCNFCu, sobre o eletrodo de carbono vítreo, em  $0,50 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , contendo  $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  e  $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{CuSO}_4$ ,  $v = 50 \text{ mV}$ . 136
- Figura 35.** (a) Voltamogramas cíclicos do ECV modificado com filme de HCNFCu em solução de  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , em velocidades de varredura de  $(-)$  5,  $(-)$  10,  $(-)$  25 e  $(-)$  50  $\text{mV s}^{-1}$ . (b) Gráfico da variação da corrente de pico anódica em função de  $v^{1/2}$  e (c) Gráfico da variação da corrente de pico catódica em função de  $v^{1/2}$ . 139
- Figura 36.** Voltamogramas cíclicos ilustrando o comportamento voltamétrico do eletrodo filme de HCNFCu, em solução de ácido sulfúrico  $5,0 \times 10^{-2}$ /etanol, em meio ácido. 142
- Figura 37.** Voltamogramas cíclicos referentes a oxidação-redução dos compostos de enxofre em solução de  $5,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  ácido sulfúrico/etanol. (a) 1-butanotiol, (b) difenil dissulfeto e (c) enxofre elementar. 144
- Figura 38.** Voltamogramas de varredura linear referentes à oxidação dos compostos de enxofre, em solução de  $5,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  ácido sulfúrico/etanol. (a) 1-butanotiol, (b) difenil dissulfeto e (c) enxofre elementar. 146
- Figura 39.** Estudo da otimização dos parâmetros operacionais para a confecção do filme de mercúrio em eletrodo de carbono vítreo: a) tempo de depósito; b) rotação do eletrodo e c) potencial aplicado, utilizando-se a técnica de voltametria de varredura linear para enxofre elementar  $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , em solução de acetato de sódio  $1,40 \text{ mol L}^{-1}$  e ácido acético e metanol,  $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$ . 153
- Figura 40.** a) Estudo da influência do parâmetro de amplitude de pulso e b) estudo da influência da frequência para determinação de fenil dissulfeto  $1,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$  em solução de acetato de sódio  $1,4 \text{ mol L}^{-1}$  e ácido acético 2% em metanol, pela técnica de voltametria de onda quadrada. 154
- Figura 41.** (a) Estudo da velocidade de varredura; (b) estudo da amplitude de pulso e (c) estudo do tempo de pulso para solução de difenil dissulfeto  $1,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ , em solução de acetato de sódio  $1,4 \text{ mol L}^{-1}$  e ácido acético 2% em metanol, para a técnica de voltametria de pulso diferencial. 155
- Figura 42.** a) Estudo da influência do parâmetro de amplitude de pulso e b) estudo da influência da frequência para determinação de butanotiol  $7,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ , em solução de acetato de sódio  $1,4 \text{ mol L}^{-1}$  e ácido acético 2% em metanol, pela técnica de voltametria de onda quadrada. 156

## Lista de Tabelas

---

<b>Tabela 1.</b> Análise elementar de um petróleo cru.....	26
<b>Tabela 2.</b> Regulamentações internacionais para redução das emissões de enxofre a partir de 2005.....	38
<b>Tabela 3.</b> Influência da variação da velocidade de varredura em função da corrente de pico catódica, em solução de enxofre elementar $1,5 \times 10^{-5}$ mol L <sup>-1</sup> e solução de acetato de sódio 1,4 mol L <sup>-1</sup> e ácido acético 2% em metanol.....	51
<b>Tabela 4.</b> Parâmetros analíticos para a determinação de enxofre elementar utilizando VVL, VOQ e VPD.....	86
<b>Tabela 5.</b> Influência da variação da velocidade de varredura em função da corrente de pico catódica, em solução de difenil dissulfeto $5,0 \times 10^{-4}$ mol L <sup>-1</sup> em eletrólito suporte de acetato de sódio 1,4 mol L <sup>-1</sup> e ácido acético 2% em metanol.....	91
<b>Tabela 6.</b> Parâmetros analíticos para a determinação de difenil dissulfeto utilizando VVL, VOQ e VPD.....	96
<b>Tabela 7.</b> Influência da variação da velocidade de varredura em função da corrente de pico catódica, em solução de butanotiol $5,0 \times 10^{-4}$ mol L <sup>-1</sup> em solução de acetato de sódio 1,4 mol L <sup>-1</sup> e ácido acético 2% em metanol.....	99
<b>Tabela 8.</b> Limites de detecção e quantificação dos compostos sulfurados de enxofre elementar, difenil dissulfeto e 1-butanotiol obtido nas técnicas VVL, VOQ e VPD.....	105
<b>Tabela 9.</b> Resultados voltamétricos obtidos para a análise de enxofre elementar, difenil dissulfeto e 1-butanotiol utilizando VOQ e EFM.....	107
<b>Tabela 10.</b> Determinação de compostos de enxofre em amostra de gasolina comercial, utilizando as técnicas voltamétricas de VVL, VOQ e VPD e eletrodo filme de mercúrio.....	109
<b>Tabela 11.</b> Parâmetros voltamétricos para o filme de hexacianoferrato de cobre no eletrodo de carbono vítreo, em solução de K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 mol L em várias velocidades de varredura.....	140

## **Capítulo 1 - Introdução**

### **1.1. Petróleo**

A utilização do petróleo vem de épocas bem remotas. O petróleo era conhecido por diversos nomes, entre eles: betume, azeite, asfalto, lama, óleo de rocha. No Egito esse óleo teve grande importância na iluminação noturna, na impermeabilização de moradias, na construção das pirâmides e até mesmo no embalsamamento de múmias.

Alexandre, O Grande, ficou maravilhado com o fogo que emanava de forma inextinguível do petróleo na região de Kirkuk (atual região do Iraque), onde atualmente há uma crescente produção petrolífera. Milênios antes de Cristo, o petróleo era transportado, vendido e procurado como útil e precioso produto comercial. No entanto, foi apenas no século XIX nos Estados Unidos, que o petróleo teve seu marco na indústria moderna; isso graças à iniciativa do americano Edwin L. Drake (em 1859) na cidade de Titusville, Pensilvânia, que após várias tentativas de perfuração, encontrou petróleo (SHEVE, 1977).

No início, o principal produto de petróleo comercializado era o querosene, usado para iluminação. O querosene é agora de importância secundária, em comparação com o imenso consumo de gasolina, provocado pelo desenvolvimento do motor de combustão interna e suas aplicações no transporte e na geração de energia, no ar, nas estradas, nas fábricas e nas fazendas.

O petróleo pode ser definido como uma mistura de compostos de ocorrência natural que consiste, predominantemente, de hidrocarbonetos e, em menor quantidade, de derivados orgânicos sulfurados, nitrogenados, oxigenados e organo-metálicos. A alta proporção de carbono e hidrogênio

existente no petróleo mostra que os hidrocarbonetos são seus principais constituintes, podendo chegar a mais de 90% de sua composição. A composição global do petróleo pode ser definida pelo teor de:

- hidrocarbonetos saturados, que compreendem alcanos de cadeia normal, ramificada (parafínicos) e cicloalcanos (naftênicos);
- hidrocarbonetos aromáticos, que incluem moléculas aromáticas puras, cicloalcano-aromáticos (nafteno-aromático) e, usualmente, compostos cíclicos de enxofre;
- resinas e asfaltenos, que são componentes policíclicos de alto peso molecular, compreendendo átomos de enxofre, nitrogênio e oxigênio. Os asfaltenos são insolúveis em alcanos leves e, assim precipitam com n-hexano.

### 1.1.1. Classificação do Petróleo

Várias classificações para o petróleo têm sido propostas. Algumas dessas classificações estão apresentadas a seguir (PERRONE, 1965):

- petróleo de base parafínica: quando predominam até 90% de alcanos;
- petróleo de base asfáltica: quando predominam os hidrocarbonetos de massa molecular elevada (asfalto);
- petróleo de base naftênica: quando, além de alcanos, há até 20% de cicloalcanos, chamados hidrocarbonetos naftênicos;
- petróleo de base aromática: quando, além de alcanos, há até 30% de hidrocarbonetos aromáticos.

### 1.1.2. Formação do Petróleo

O petróleo é encontrado em depósitos subterrâneos, onde, juntamente com o gás natural, fica aprisionado por rochas impermeáveis, que impedem o seu afloramento à superfície do solo. A teoria mais aceita com relação à origem do petróleo é a de que animais e plantas marinhas microscópicas foram soterrados devido a desabamentos da crosta terrestre, que ocorreram há milhões de anos.

A pressão exercida pelas camadas superiores da crosta, a temperatura reinante no subsolo, a ausência de ar, enfim condições geológicas favoráveis permitiram que bactérias anaeróbicas agissem nesses aglomerados de vegetais microscópicos, e por um processo muito lento decompussem a matéria orgânica mais complexa, originando uma mistura de compostos de carbono, em que há predominância de hidrocarbonetos. A teoria da origem do petróleo a partir de seres vivos é reforçada pelo fato de serem encontrados, em jazidas petrolíferas, restos de animais e vegetais, bem como, compostos de enxofre e fósforo (PERUZZO e CANTO, 1993).

### 1.1.3. Extração do Petróleo

O petróleo é encontrado em bolsões profundos, às vezes em terra firme, outras abaixo do fundo do mar. Entretanto, acredita-se que cerca de 50% das jazidas mundiais de petróleo estejam em ambientes marinhos.

Na etapa de perfuração, obtém-se a certeza da presença ou não do petróleo, podendo ser feita na terra ou no mar. Em terra, a perfuração é feita por meio de uma sonda. No mar, as etapas são idênticas, sendo realizadas em plataformas marítimas. A profundidade de um poço pode variar de 800 a 6000 metros.

Após a extração, o petróleo é transportado dos campos petrolíferos até as regiões consumidoras por meio de dutos ou navios gigantescos de até 500 mil toneladas de capacidade. Após o transporte, o petróleo é transferido para as refinarias, onde é separado em frações, pois, o óleo bruto praticamente não tem aplicação. Sendo assim, no fracionamento de petróleo, há a produção de gás liquefeito do petróleo, naftas, gasolina, óleo diesel, gasóleos, querosene, óleo combustível, asfalto, solventes, parafinas, coque de petróleo e resíduos.

#### 1.1.4. Processo de Fracionamento do Petróleo

O processo de fracionamento tem como objetivo o máximo aproveitamento do potencial energético do petróleo. Partindo-se do princípio de que os pontos de ebulição dos hidrocarbonetos aumentam conforme seus pesos moleculares, a variação das condições de aquecimento do petróleo possibilita a vaporização de compostos leves, intermediários e pesados, que são separados quando condensam. Assim, frações de petróleo mais leves dão maior quantidade de gasolina, GLP e naftas, enquanto as frações de petróleo pesado resultam em maiores volumes de óleos combustíveis e asfaltos. Já na cadeia intermediária estão os derivados médios, como o óleo diesel e o querosene.

O refino de petróleo é, basicamente, um conjunto de processos físicos e químicos que objetivam a transformação dessa matéria-prima em derivados. Este processo inicia-se com a destilação atmosférica, ou seja, com o fracionamento do óleo cru. Tal operação é realizada em colunas de fracionamento, de dimensões variadas, nos quais existem vários estágios de separação, um para cada fração desejada. Portanto, o petróleo, proveniente dos tanques de armazenamento, é pré-aquecido e introduzido numa torre de

destilação atmosférica. Os derivados deste fracionamento são, principalmente, gás, GLP, nafta, gasolina, querosene, óleo diesel e resíduo. Tais frações, retiradas ao longo da coluna em seus vários estágios de separação, deverão ser tratadas, para se transformarem em produtos finais, ou serão enviadas como matéria-prima para outros processos de refino.

Após o aquecimento, no resíduo atmosférico, a fração mais pesada obtida no fundo da torre de destilação atmosférica, após novo aquecimento, é submetida a um segundo fracionamento, agora sob vácuo, no qual são geradas frações de gasóleos e um resíduo de vácuo, conhecido como óleo combustível.

As frações geradas na torre de destilação a vácuo são utilizadas como cargas de outros processos de refino que visam, principalmente, a obtenção de produtos de menor peso molecular e maior valor agregado. Exemplos clássicos desses processos são o craqueamento catalítico de fluido (FCC) de gasóleos de vácuo, que apresenta como principais produtos o GLP e a gasolina, e o coqueamento de resíduo de vácuo, que gera GLP, nafta e óleo diesel. As frações obtidas nesses processos de craqueamento (catalítico, no primeiro exemplo, e térmico, no segundo) serão, também, enviadas para unidades de tratamento, onde se transformarão em produtos acabados (SANTA MARIA *et al.*, 2002).

#### 1.1.5. Principais Derivados do Petróleo

Os principais derivados do petróleo consistem em:

- Gás Liquefeito do Petróleo (GLP): consiste de uma fração composta por propano e butano, sendo armazenado em botijões e utilizado como gás de cozinha;

- Gasolina: é um dos produtos de maior importância do petróleo, sendo um líquido inflamável e volátil. Consiste de uma mistura de isômeros de hidrocarbonetos de C<sub>5</sub> a C<sub>9</sub>, obtida primeiramente por destilação e por outros processos nas refinarias. Atualmente, com a finalidade de baratear e aumentar a octanagem da gasolina, são adicionados outros produtos não derivados de petróleo à gasolina, como metanol e etanol.
- Querosene: é uma fração intermediária entre a gasolina e o óleo diesel. Esse derivado é obtido da destilação fracionada do petróleo, com ponto de ebulição variando de 150 a 300° C. O querosene não é mais o principal produto de utilização industrial, mas é utilizado como combustível de turbinas de avião a jato, tendo ainda aplicações como solvente.
- Óleo Diesel: é um combustível empregado em motores a diesel. É um líquido mais viscoso que a gasolina, possuindo fluorescência azul. Sua característica primordial é a viscosidade, sendo comum a presença de compostos de enxofre, cuja combustão dá origem a óxidos e ácidos (geração de chuva ácida) que são corrosivos e nocivos aos seres vivos.
- Parafinas: são produtos comerciais de aplicação industrial bastante ampla, como impermeabilizante de papéis, gomas de mascar, explosivos, revestimentos internos de barris, revestimento de pneus e mangueiras, entre outros.
- Asfalto: sólido de cor escura, que apresenta massa molecular média elevada, é obtido do resíduo das destilações do petróleo. Grande parte do asfalto é produzida para a pavimentação, porém o asfalto oxidado é utilizado como revestimento impermeabilizante (SHEVE, 1977).



## 1.2. Presença de compostos sulfurados no petróleo e seus derivados

Apesar da composição do petróleo variar de campo para campo, e até entre poços, em um mesmo campo, este é constituído, essencialmente, de hidrocarbonetos (parafínicos, naftênicos e aromáticos), pequenas quantidades de heterocompostos contendo átomos de enxofre, nitrogênio e oxigênio; além de alguns metais, tais como níquel, vanádio e ferro. Isto pode ser facilmente observado na Tabela 1, que representa análise elementar de um petróleo cru (OLIVEIRA MONTE, 2001).

**Tabela 1:** Análise elementar do petróleo cru

Elemento	% Peso
Carbono	83-87
Hidrogênio	11-14
Enxofre	8
Nitrogênio	1
Oxigênio	0,5
Metais	0,02

O enxofre é o terceiro constituinte atômico mais abundante encontrado no petróleo, após o carbono e hidrogênio. Os compostos de enxofre estão presentes tanto em frações leves quanto em frações pesadas, sendo associados somente ao carbono e ao hidrogênio nas frações de baixo a médio peso molecular, enquanto que frações mais pesadas, estes são freqüentemente encontrados em grandes moléculas policíclicas contendo nitrogênio e oxigênio.

Os compostos de enxofre mais comumente identificados em frações de leve a médio peso molecular são os tióis, sulfetos, dissulfetos e derivados de tiofenos. Os derivados de enxofre não-tiofênicos são particularmente abundantes em óleos imaturos, enquanto os tiofênicos aumentam com a maturação. Em óleos maduros, ou alterados com alto teor de enxofre, são encontradas quantidades significativas de dibenzotiofenos, que constituem o maior grupo de compostos tiofênicos encontrados no petróleo, em geral (JAAP, 1988).

O enxofre é considerado um dos heteroátomos mais importantes em óleos crus e betumes. A sua concentração total, incluindo enxofre elementar e ácido sulfúrico, varia de 0,05 a 14% em peso, contudo poucos óleos crus produzidos contêm mais que 4% de enxofre.

A distribuição de enxofre total em óleos crus das bacias do Oriente Médio, da Venezuela e do Ocidente do Texas, baseado na análise de 9347 amostras, é bimodal com um mínimo de 1% deste elemento e compreendem a maioria das amostras, enquanto que os óleos com alto teor de enxofre contêm mais que 1% e compreendem um menor grupo de amostras, porém não menos importante. Desta forma, baseado nas informações acima, a concentração média de enxofre encontrada em óleos crus provenientes dessas bacias, é de 0,65% (*m/V*) em peso (TISSOT e WELTE, 1984).

A maioria do enxofre presente em óleos e betumes está sob a forma de compostos orgânicos sulfurados, pois o enxofre elementar e o ácido sulfídrico correspondem a menor porção do enxofre total. Esse dado estatístico não faz o enxofre elementar menos importante. Existem estudos que mostram que baixas concentrações desta espécie são capazes de catalisar a formação de outras espécies sulfuradas no petróleo tais como sulfetos, dissulfetos, polissulfetos e mercaptanas, alterando

significativamente as suas respectivas concentrações no petróleo, causando então, danos irreparáveis em todos os setores de processamento de uma refinaria (KARCHMER e WALKER, 1957).

No petróleo de origem brasileira, de acordo com a Divisão de Química do CENPES (Centro de Pesquisa Leopoldo Miguel de Melo), os compostos sulfurados possíveis de serem encontrados na nafta são ácido sulfídrico, tióis, sulfetos, dissulfetos, enxofre elementar, tiofenos e dibenzotiofenos, sendo que os dois primeiros são predominantes. Em frações mais pesadas, como querosene e diesel, os compostos de enxofre presentes em maior quantidade, em torno de 99%, são tiofenos, benzotiofenos e dibenzotiofenos, permanecendo a necessidade de verificar os demais compostos sulfurados correspondentes ao 1% restante em relação ao teor de enxofre total. (TRISTÃO e FRANK, 1996).

Devido a necessidade de identificar e quantificar as espécies sulfuradas no petróleo, referentes a 1% em relação ao enxofre total, além das elevadas exigências quanto à qualidade dos combustíveis para carburadores, e principalmente, ao meio ambiente, o desenvolvimento de métodos analíticos para determinação de compostos de enxofre em gasolinas, óleos leves e pesados tornam-se cada vez mais importantes.

### 1.2.1. Efeito dos compostos sulfurados no petróleo

Os compostos de enxofre sob diversas formas sejam elas inorgânicas ou orgânicas, estão presentes nas frações de petróleo e em seus derivados. Contudo, a complexidade da mistura desses compostos sulfurados depende não somente da origem do petróleo, como também do processo de refino a que foi submetido. Alguns destes compostos isolados ou em sinergia têm sido

associados às características indesejáveis do produto final, o que mostra a grande importância de se estudar esses tipos de compostos sulfurados. Pode-se, então, citar alguns fatores que são importantes para que haja uma determinação desses compostos sulfurados em combustíveis ou em derivados do petróleo em geral. (JAAP, 1988).

### 1.2.2. Problemas correlacionados com os índices de corrosão

Um dos maiores problemas observados atualmente nos setores industriais ligados a área petrolífera são os relacionados à corrosão. Por isso, o grande desafio para a comunidade científica é eliminar ou, pelo menos, minimizar os altos índices de corrosão durante os processos de refino e hidrotratamento, e conseqüentemente, diminuir a corrosividade dos derivados de petróleo frente ao próprio uso pelos consumidores. A presença das espécies sulfuradas no petróleo é, em alguns casos, causadora direta e, em outros, potencial causadora destes danos corrosivos.

Desta forma, torna-se importante investir em métodos de dessulfurização do petróleo, para eliminar ou reduzir problemas de corrosão causados aos equipamentos utilizados em refinarias, e principalmente, desenvolver métodos mais sensíveis e rápidos capazes de determinar espécies sulfuradas nas frações e derivados de petróleo, o que diminuiria consideravelmente os problemas de corrosividade frente aos produtos finais, devido a um controle mais rigoroso dos produtos expostos ao consumo.

Logo, é possível verificar que algumas das espécies causadoras de corrosão a baixas temperaturas são as espécies sulfuradas como o ácido sulfídrico e os óxidos de enxofre, além de outras como o ácido clorídrico, o gás oxigênio, as aminas e os cianetos. Já a altas temperaturas,

determinados compostos de enxofre, ácidos naftênicos e o ácido sulfídrico são responsáveis por este dano (JAYARAMAN e SAXENA, 1995).

Em estudo realizado no CENPES mostrou-se que hidrocarbonetos com altas concentrações de mercaptanas e traços de enxofre elementar apresentaram corrosividade de acordo com o ensaio da lâmina de cobre, que é um método normalizado capaz de classificar a corrosividade das frações e derivados de petróleo. Com este estudo foi observado que amostras com altos teores de mercaptanas apresentaram depósitos sobre as lâminas de cobre devido à formação de mercaptídios de cobre, ou seja, não apresentaram resultado positivo frente ao ensaio de corrosividade. Já a presença de traços de enxofre elementar torna a amostra susceptível à corrosividade, observando que as mercaptanas isoladas não apresentam corrosividade, porém são consideradas potenciais causadoras deste dano, quando na presença de enxofre elementar, mesmo que em traços na amostra.

Assim, ficam bastante evidentes os problemas que a presença de traços de enxofre elementar pode ocasionar em amostras de naftas, nos quais há grandes concentrações de mercaptanas.

### 1.2.3. Envenenamento de Catalisadores

Compostos contendo enxofre são, em geral, considerados substâncias indesejáveis no petróleo. Por este motivo, a redução da presença destes compostos nos processos de refino é cada vez mais almejada.

Uma forma de minimizar as espécies sulfuradas no petróleo é através de processos catalíticos de hidrodessulfurização. Para isto, utiliza-se uma grande quantidade de catalisador de modo a aumentar a eficiência

do processo e acelerar a velocidade de formação de produtos finais. Esses catalisadores são freqüentemente envenenados pela presença dos compostos sulfurados, pois o enxofre existente nestes compostos é capaz de reagir com os sítios ativos do catalisador diminuindo seu potencial catalítico. Quando isto ocorre, existe a necessidade de uma maior recarga desses catalisadores, o que acarreta em prejuízos econômicos.

As formas de minimizar esses prejuízos seriam controlar a qualidade das frações de petróleo e desenvolver catalisadores mais efetivos e tolerantes a estes compostos de enxofre. Para isso, métodos para quantificar traços de enxofre e estudos mecanísticos de como o enxofre afeta as propriedades químicas, estruturais e eletrônicas da superfície do metal e dos óxidos, que constituem o catalisador heterogêneo, tornam-se cada vez mais necessários (HRBEK et al., 2001).

#### 1.2.4. Fatores que influenciam na qualidade do produto final

Existem vários fatores que influenciam na qualidade de um produto, sendo um deles a formação da goma. A goma, embora solúvel na gasolina, aparece como um resíduo aderente após evaporação da mesma. Esse resíduo pode depositar-se no sistema de admissão de um motor, podendo acarretar desde problemas de regulagem até aprisionamento da haste de válvulas de admissão (D'ORNELLAS e ALCHORE, 1997).

Em um estudo realizado por SCHWARTZ em 1964, alguns compostos, como os sulfurados, nitrogenados, policíclicos e olefinas, são considerados potenciais causadores de formação de goma, cujo teor, é um dos parâmetros que determina a qualidade da gasolina. Neste estudo, um processo de envelhecimento da gasolina sob radiação ultravioleta foi

realizado durante 24 horas. Em seguida, pôde-se observar que as concentrações de compostos como ácido sulfídrico, enxofre elementar, mercaptanas, dissulfetos e sulfetos diminuíram ao longo do tempo, enquanto que dos tiofenos e do enxofre residual permaneceram inalteradas. Logo, a quantidade de tiofenol aumentou durante o período de envelhecimento, sendo este o principal contribuinte para a formação de goma dentre os compostos sulfurados, seguido, em ordem decrescente pelas mercaptanas alifáticas, sulfetos, dissulfetos e tiofenos.

Os compostos de enxofre iniciam as reações de formação de goma no combustível, servindo como uma fonte de radicais livres, ou seja, em gasolinas instáveis os compostos mais reativos capazes de iniciar um processo de formação de goma são os sulfurados, como também os compostos olefinicos.

A presença de altos teores de sulfurados no petróleo pode ainda, ocasionar alterações nas propriedades dos produtos, como odor e lubricidade. Contudo, mesmo sendo causadores diretos de tantos danos, os compostos de enxofre não podem estar totalmente ausentes em determinadas frações de petróleo, pois alguns destes compostos são considerados inibidores naturais do processo de oxidação por estocagem, e ainda, a lubricidade de combustíveis, como querosene de aviação e óleo diesel, pode ser favorecida por estes compostos. (TRISTÃO e FRANK, 1996).

Desta maneira, fica evidente que a determinação de compostos de enxofre é necessária para a avaliação das condições adequadas para a produção de combustíveis dentro dos padrões de qualidade.

### 1.2.5. Inibição da eficiência de aditivos

Dependendo dos tipos de naftas que compõem a mistura de gasolina e, conseqüentemente, dos tipos e níveis dos compostos presentes, o inibidor adicionado (aditivo antioxidante) poderá não proporcionar a eficácia necessária e esperada. Além disso, mesmo que o inibidor seja eficaz por algum período de tempo, ele não manterá a gasolina estável indefinidamente, em razão do seu consumo, sendo os compostos sulfurados inibidores da eficiência desses aditivos. (D'ORNELLAS e ALCHORE, 1997).

### 1.2.6. Danos ambientais

A preocupação com o meio ambiente vem aumentando consideravelmente. Existem órgãos regidos por legislação que exigem das indústrias cuidados mínimos para que estas não coloquem em risco a vida dos seres vivos em geral. Além disso, existe a preocupação de expor ao consumidor produtos enquadrados dentro das especificações.

Para o caso das atividades relacionadas ao petróleo, temos a Agência Nacional do Petróleo (ANP), que tem por missão regular a indústria de petróleo e gás natural, tendo como diretrizes a preservação do interesse público e do meio ambiente.

Assim, uma das formas de controlar os danos ambientais ocasionados pelas espécies  $SO_x$ , formadas durante a combustão dos gases contendo enxofre, é investir em tecnologias científicas capazes de minimizar a presença dos sulfurados no petróleo (CARDOSO e FRANCO, 2002). Como conseqüência da chuva ácida, temos os seguintes problemas ambientais:

- destruição de plantas e florestas;



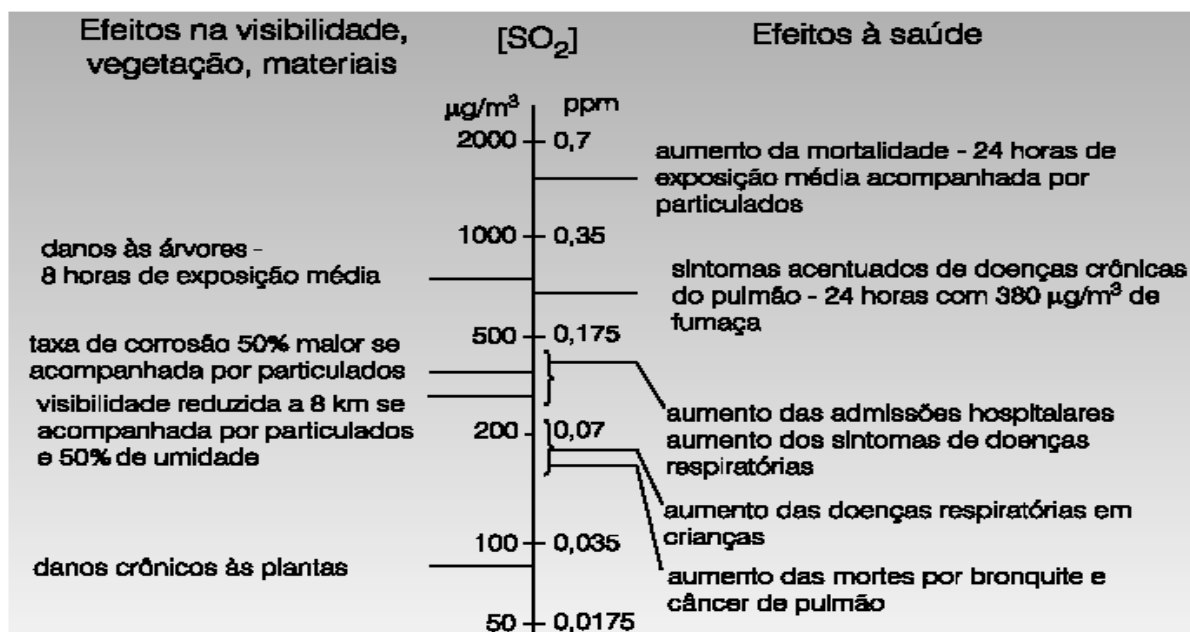
- acidificação e destruição dos solos;
- modificação das espécies nos sistemas aquáticos;
- transporte atmosférico de poluentes;
- efeitos sobre a saúde humana.

A deterioração de monumentos históricos e estátuas têm sido aceleradas pelo aumento indiscriminado dos óxidos de enxofre ( $\text{SO}_x$ ) na atmosfera. A chuva ácida age nas pedras e nos mármore através da dissolução do carbonato de cálcio e magnésio criando uma crosta, respectivamente de sulfato de cálcio e magnésio, que são substâncias solúveis em água, que com a continuidade de chuvas, essa crosta é levada lentamente, de modo contínuo, dissolvendo a estrutura (CARDOSO e FRANCO, 2002).

Em relação ao transporte atmosférico, se sabe que alguns poluentes permanecem na atmosfera por períodos relativamente longos. Dependendo das condições meteorológicas, estes podem ser arrastados por centenas de quilômetros, sendo que o tempo médio dos óxidos de enxofre na atmosfera varia de um a três dias (BAINES, 1997). Em função disto, a atmosfera de um determinado país, que não propicie este tipo de poluição, pode vir a sofrer conseqüências drásticas de um outro país vizinho, devido a um possível arraste de poluentes atmosféricos oriundos de atividades industriais intensas.

Um outro fator importante é o da saúde humana. Os gases produtores de acidez ( $\text{SO}_x$  e  $\text{NO}_x$ ), quando suspensos na atmosfera, geram poluentes nocivos à saúde, além de sensibilizar os organismos criando condições para propensão de doenças. Estudos epidemiológicos e experimentos realizados em países desenvolvidos mostram que os efeitos de um poluente atmosférico sobre a saúde vão desde irritação dos olhos, da

pele e das vias respiratórias até o aumento da susceptibilidade a infecções e a maior incidência de câncer de pulmão e outros órgãos (Figura 1).



**Figura 1.** Efeitos de dióxido de enxofre associado a material particulado (Fonte: CARDOSO e FRANCO, *Química Nova*, 15, 2002).

### 1.3. Condições ambientais para formação de compostos orgânicos sulfurados

Existem algumas evidências de que o ácido sulfídrico produzido pela bactéria redutora de sulfato deva reagir com a matéria orgânica levando a um querogênio (material orgânico polimérico dos quais hidrocarbonetos são produzidos com aumento do soterramento e aquecimento) rico em enxofre. Contudo, a presença de minerais reativos de ferro deve competir com a matéria orgânica pelo enxofre reduzido, ocasionando a formação de querogênio pobre em enxofre em meios marinhos. Já em meios lacustres, pouca quantidade de sulfato está presente para produção de ácido sulfídrico e, portanto, querogênio pobre em enxofre é formado.

Sendo assim o primeiro passo para o processo de formação de compostos orgânicos sulfurados é a presença da bactéria redutora de sulfato, que, na coluna d' água ou em sedimentos, dependem de três fatores:

- Presença de condições anóxicas;
- Presença de sulfato e
- Quantidade e reatividade de matéria orgânica.

Um outro fator ambiental que determina a formação de compostos orgânicos sulfurados é a presença de minerais reativos de ferro. O ácido sulfídrico reage com detritos de minerais de ferro para formar sulfetos de ferro II, (p. e.: pirita) durante o início da diagênese e, portanto, estes podem atuar como uma fonte potencial para o ácido sulfídrico. Nem todo detrito de ferro é convertido em sulfeto de ferro II, somente os mais reativos, como por exemplo, os óxidos de ferro hidratados. Entretanto, quando o ferro estiver presente em quantidade apreciável nos sedimentos, mais que 90% do enxofre estará na forma de sulfetos de ferro II (JAAP, 1988).

Em resumo, a formação de compostos orgânicos sulfurados deve ocorrer, sob condições anaeróbicas, em ambientes sedimentares ou marítimos, que recebam altas quantidades de matéria orgânica fresca e na presença de minerais de ferro reativos, nos quais suas quantidades sejam inferiores à quantidade de ácido sulfídrico produzido.

#### **1.4. Tratamentos realizados em derivados de petróleo**

O petróleo e o carvão são importantes combustíveis fósseis com uma composição complexa, em que se podem considerar quatro famílias de compostos: hidrocarbonetos alifáticos, cíclicos, aromáticos e moléculas contendo átomos de nitrogênio, enxofre ou oxigênio em sua estrutura.

Os compostos orgânicos contendo enxofre constituem uma pequena, mas importante fração desses combustíveis e, devido à sua difícil biodegradabilidade, são considerados compostos recalcitrantes. O petróleo bruto contém entre 0,04 a 5,00 % (m/m) de enxofre, e em termos gerais, petróleos de densidade mais elevadas possuem teores de enxofre superiores. A presença deste elemento é indesejável não só por contribuir para a corrosão do equipamento da refinaria, mas também porque, na combustão desses produtos há a liberação de dióxido de enxofre ( $\text{SO}_2$ ), um dos principais poluentes atmosféricos e responsável pela chuva ácida.

Tendo em vista a utilização crescente destes combustíveis fósseis, devido em larga medida às necessidades dos países industrializados, a emissão de enxofre para a atmosfera constitui, assim, um dos problemas ambientais da atualidade. Este problema poderá agravar-se ainda mais, se não forem tomadas às devidas precauções, tendo em conta a diminuição das reservas em combustíveis fósseis com baixo teor de enxofre. Em 1990, eram produzidos a nível mundial 70 milhões de barris de petróleo por dia, com uma percentagem de enxofre superior a 1,10%. No entanto, prevê-se que em 2010, a produção ultrapasse os 83 milhões aumentando, também o enxofre contido no petróleo para 1,27%.

Os efeitos nefastos causados pelo  $\text{SO}_2$  presente na atmosfera levaram vários países e a União Europeia a restringir suas emissões de  $\text{SO}_2$  (Tabela 2).

**Tabela 2.** Regulamentações internacionais para redução das emissões de enxofre a partir de 2005

<i>País</i>	<i>Produto</i>	<i>Concentração Atual de SO<sub>2</sub> (ppm)</i>	<i>Concentração Alvo de SO<sub>2</sub> (ppm)</i>
<i>União Européia</i>	<i>Petróleo</i>	3500	1000
<i>União Européia</i>	<i>Petróleo Bruto</i>	33000	10000
<i>Coréia do Sul</i>	<i>Gasóleo</i>	2000	500
<i>Tailândia</i>	<i>Gasóleo</i>	5000	500
<i>Estados Unidos</i>	<i>Gasolina</i>	400	50-100
<i>União Européia</i>	<i>Gasóleo</i>	500	200
<i>União Européia</i>	<i>Gasóleo</i>	350	100
<i>Brasil</i>	<i>Gasolina</i>	1000	400

Uma das estratégias para diminuir os níveis de emissão de SO<sub>2</sub> para a atmosfera, consiste na remoção do enxofre do carvão, do petróleo e seus derivados antes da sua combustão. Atualmente, são utilizados nas refinarias processos de tratamento para a remoção de enxofre inorgânico como serão citados a seguir (ALVES *et al.*, 1999).

#### 1.4.1. Tratamentos para compostos sulfurados

O processamento de petróleo com altos teores de enxofre produz correntes de naftas com elevadas concentrações de mercaptanas. A maioria dessas naftas são utilizadas em misturas de gasolinas automotivas. Devido a este motivo, essas naftas devem passar por um tratamento eficaz

(normalmente o tratamento cáustico regenerativo) capaz de classificar essa fração do petróleo segundo as especificações quanto à corrosividade ao cobre.

A seção de tratamento de uma unidade de craqueamento catalítico visa reduzir o teor de enxofre e a corrosividade das frações leves, como por exemplo, nafta, gás liquefeito de petróleo (GLP) e gás combustível, produzidas no processo, de forma a melhorar suas condições de utilização. Isto é possível através do uso de dois processos: o tratamento di-etanol-amina (DEA) e o tratamento cáustico regenerativo (Merox) (FIGUEIREDO *et al.*, 2001).

#### 1.4.1.1. *Tratamento DEA*

Neste tratamento, soluções aquosas de (mono, di ou tri) etanol-aminas em temperatura ambiente, reagem com ácido sulfídrico e/ou dióxido de carbono formando produtos estáveis que, quando submetidos ao aquecimento, são decompostos, regenerando a solução original e liberando ácido sulfídrico ou dióxido de carbono. Esta corrente gasosa, rica em ácido sulfídrico, normalmente segue para uma unidade de recuperação de enxofre, que é produzido a partir deste gás residual (FIGUEIREDO *et al.*, 2001).

O tratamento mono-etanol-amina (MEA), assim como o di-etanol-amina (DEA) e o tri-etanol-amina (TEA), podem ser utilizados para retirada do ácido sulfídrico. Contudo, o que melhor se adapta aos gases produzidos no processo de craqueamento é o di-etanol-amina, devido à existência de sulfeto de carbonila, que forma compostos estáveis e irreversíveis com TEA e MEA, impedindo sua regeneração.

O gás combustível é inserido ao fundo da torre absorvedora de  $H_2S$  enquanto que, pelo topo, é alimentada a solução de DEA. Então, o  $H_2S$  é absorvido pela DEA. O gás combustível tratado e isento de  $H_2S$  sai pelo topo da torre absorvedora e segue diretamente para o sistema de gás da refinaria. A

solução de DEA (rica em H<sub>2</sub>S) deixa o fundo da torre e é bombardeada para a torre de regeneração.

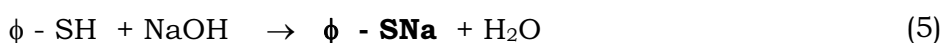
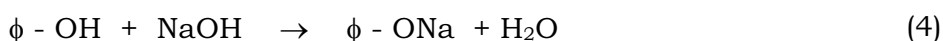
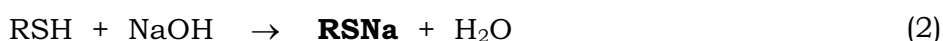
Assim, a DEA rica em H<sub>2</sub>S, vinda das torres de absorção e extração, é submetida a um aquecimento, para ser regenerada liberando H<sub>2</sub>S. O calor necessário para esta reação é cedido por um refeedor, localizado próximo ao fundo da regeneradora, onde o vapor d'água de média pressão é condensado.

Pelo fundo da torre tem-se a DEA regenerada, que depois de resfriada, retorna ao processo. Pelo topo, tem-se o gás ácido, com um elevado teor de H<sub>2</sub>S. Depois de ter removida alguma quantidade de DEA eventualmente arrastada, o gás ácido é enviado à unidade de enxofre, ou é queimado no flare.

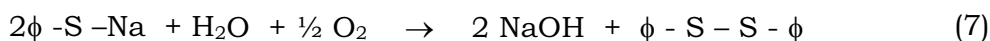
#### 1.4.1.2. *Tratamento Merox*

Este é um processo de tratamento bastante moderno, aplicável a frações leves (gás liquefeito do petróleo-GLP e nafta) e intermediárias. Baseia-se na extração cáustica de ácido sulfídrico e parte das mercaptanas presentes nos derivados de petróleo, com sua posterior oxidação a dissulfetos, ao mesmo tempo em que a solução cáustica é regenerada. Isto é feito devido à presença de um catalisador organo-metálico (ftalocianina de cobalto), dissolvido na solução de soda cáustica. O processo pode ser realizado de duas formas: dessulfurização, aplicado ao GLP e adoçamento, aplicado à nafta. A diferença básica entre essas duas variantes consiste no fato de que na dessulfurização, os dissulfetos são efetivamente retirados do GLP, diminuindo o seu teor de enxofre total, enquanto que na variante adoçamento, o objetivo é transformar compostos agressivos de enxofre em outros menos agressivos, diminuindo, portanto, a corrosividade da fração (FIGUEIREDO *et al.*, 2001).

A nafta de craqueamento, além de uma pequena quantidade de H<sub>2</sub>S e mercaptanas alifáticas, possui, também, ácidos carboxílicos, fenóis e tiofenóis. As reações dessas espécies com a soda cáustica estão relatadas, respectivamente, a seguir:



Os produtos resultantes das reações 1 a 5 são, normalmente, solúveis na solução cáustica que, na presença do catalisador do Merox, transforma os produtos das reações 2 e 5, conhecidos como mercaptídios de sódio, em dissulfetos, de acordo com as reações a seguir:



O tratamento Merox, o qual é iniciado com a adição de solução cáustica à nafta craqueada, passa por um misturador com o auxílio de duas correntes, onde ocorrem as possíveis reações (Reações 1 a 7). Imediatamente, as duas fases emulsionadas são lançadas em um vaso de decantação, no qual ocorre a separação devido à diferença de densidade. Na solução cáustica encontra-se, também, o catalisador e antes do misturador, a nafta recebe uma pequena quantidade de ar. Assim, tão logo os mercaptídios de sódio são produzidos, há sua imediata oxidação a dissulfetos (Reações 6 e 7).

Os dissulfetos alifáticos e aromáticos são mais solúveis em hidrocarbonetos que em solução cáustica saindo, portanto, incorporados à



nafta de craqueamento, configurando o processo de adoçamento. Pelo topo do vaso de decantação tem-se a nafta tratada, enquanto que pelo fundo tem-se a solução cáustica, que é bombeada e recirculada em direção a carga a ser tratada.

A eficiência da remoção depende da faixa de ebulição da nafta (ou seja, dos tipos de mercaptanas presentes) e das condições do tratamento, além da percentagem de NaOH, variação da pressão, relação nafta/soda etc. Para naftas pesadas com altos teores de mercaptanas, a eficiência, em termos de retirada destes compostos, é relativamente baixa. Para que esta eficiência seja maximizada, é necessária a utilização de dois vasos (dois estágios) para as possíveis reações e um vaso para lavagem com água para evitar o arraste de soda.

#### 1.4.1.3. *Hidrotratamentos*

Com o processo de destilação nas refinarias para obtenção dos derivados de petróleo, têm-se os processos de hidrotratamentos (HDT), que consistem nas remoções de substâncias indesejáveis das frações de petróleo como os compostos sulfurados, nitrogenados, metálicos entre outros. As remoções destas substâncias ocorrem via reação com hidrogênio.

Os HDTs são indicados, basicamente para dois fins. No primeiro caso, os derivados de petróleo devem estar enquadrados de acordo com as especificações para o consumo, e no segundo caso, a realização do pré-tratamento de cargas que serão utilizadas em outros processos. De acordo com as substâncias removidas, têm-se HDTs específicos. Para remoção de enxofre tem-se o processo de Hidrodessulfurização (HDS); para remoção de nitrogênio, Hidrodesnitrogenação (HDN); para remoção de metais, Hidrodesmetalização (HDM) e para remoção de aromáticos,

Hidrodesaromatização (HDA). Dentre os HDTs mencionados, o HDS é o que apresenta menor grau de dificuldade. Estes compostos sulfurados reagem com o hidrogênio na presença de um catalisador hidrogenado (em um ou mais hidrocarbonetos) e sulfeto de hidrogênio (TOPSOE *et al.*, 1996).

Os catalisadores, normalmente empregados neste processo, são os que possuem sulfeto de molibdênio ou tungstênio como fase ativa, cobalto ou níquel como promotores e alumina como suporte, para aumentar a superfície específica.

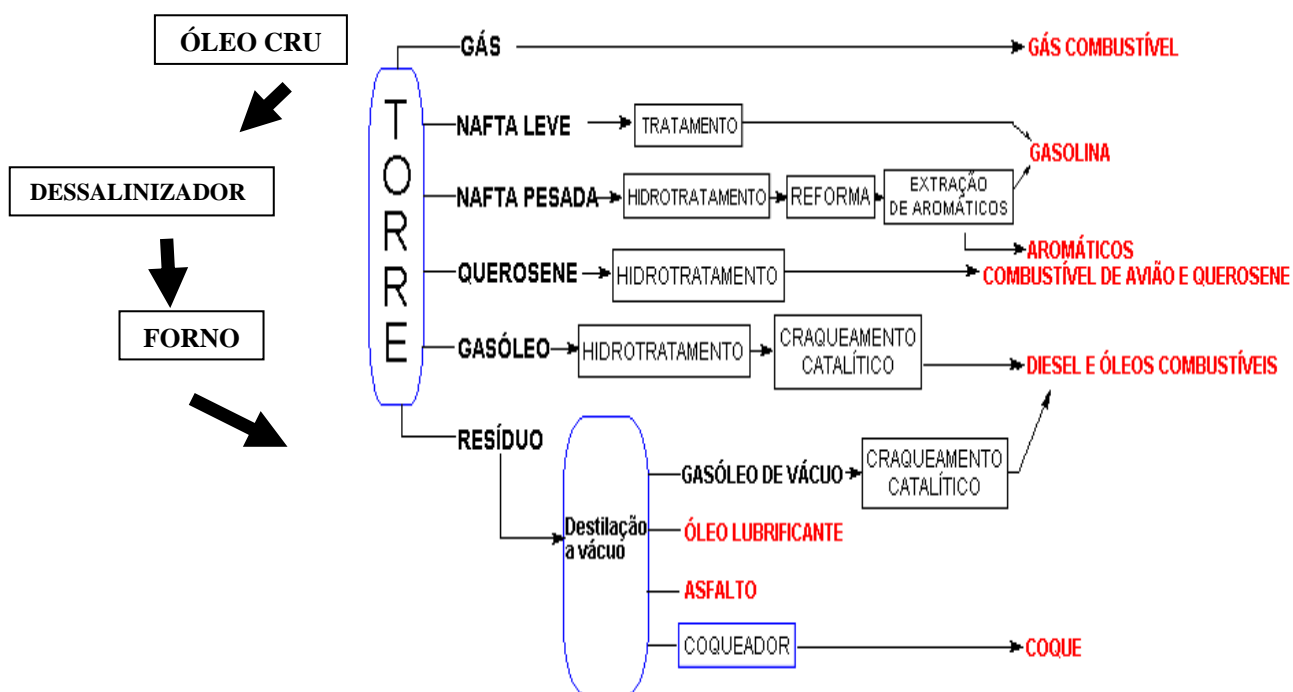
## **1.5. Composição e obtenção da gasolina**

Originalmente, a gasolina era considerada um subproduto da indústria de refinamento de petróleo, que estava interessada principalmente no querosene para iluminação. As refinarias desprezavam toda a gasolina obtida. No final do século XIX, com advento dos motores à combustão, a gasolina foi logo eleita como a melhor opção como combustível, devido a algumas de suas características: alta energia de combustão, alta volatilidade e compressibilidade (CAMPOS e LEONTSINIS, 1989).

Atualmente, a gasolina é um dos combustíveis fósseis mais consumidos no mundo, sendo constituída por uma mistura de hidrocarbonetos líquidos voláteis e inflamáveis (parafínicos, isoparafínicos, olefínicos, naftênicos e aromáticos) e, em menor quantidade, de produtos oxigenados e sulfurados. Estes hidrocarbonetos apresentam estruturas variadas em diferentes proporções, com cadeias carbônicas entre 5 e 12 átomos de carbono por molécula e pontos de ebulição entre 30 a 225° C (ASSIS *et al.*, 2003).

Há gasolinas de fontes naturais, que se obtêm por recuperação dos vapores de hidrocarbonetos com 4 a 7 átomos de carbono, que acompanham os gases naturais de poços petrolíferos. Do petróleo obtêm-se a gasolina através do tratamento da nafta leve e pesada, conforme esquema descrito na Figura 2.

No Brasil, a gasolina automotiva é responsável por 26,3% das vendas de derivados de petróleo, totalizando-se, em 2004, um volume de 23.130.996 m<sup>3</sup> comercializado.



**Figura 2.** Principais operações sofridas pelo petróleo bruto e principais refinações pelas quais passam os produtos intermediários, até a obtenção dos produtos finais.

Para atender aos requisitos de qualidade, são especificados os valores de determinadas características da gasolina, que permitam assegurar o correto funcionamento do motor especificadas pela Agência Nacional de Petróleo – ANP de acordo com a Portaria ANP nº 309, de 21 de dezembro de 2001 (BRASIL, ANP, 2001) e o teor de álcool etílico anidro

combustível a ser adicionado têm que estar em conformidade com a especificação estabelecida pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, através da Portaria MAPA n° 266, publicada no Diário Oficial da União, que é de 20 a 25% (BRASIL, MAPA, 2002).

A portaria ANP n° 309 apresenta dois tipos de gasolinas: a gasolina A e a gasolina C, no qual a primeira é a gasolina isenta de álcool etílico anidro combustível e a segunda é constituída de uma mistura de gasolina A e de álcool etílico anidro combustível, nas proporções definidas pela legislação em vigor (Anexo 1 pg 151).

## **1.6. Métodos para determinação de compostos sulfurados em derivados do petróleo**

Devido à importância de enxofre na área química, biológica e industrial, compostos de enxofre têm sido intensivamente estudados nas últimas décadas (WILLEY et al., 1981) (PAYZANT et al., 1986) (FELIU e MORCILLO, 1993).

Diversos trabalhos têm sido realizados com o objetivo de determinar essas espécies sulfuradas, especialmente o enxofre e seus compostos em derivados do petróleo (PADMA, 1989). A seguir, serão mostrados alguns deles.

O método, normalmente, empregado para determinação quantitativa de enxofre elementar é o método colorimétrico, (BARLLET e SKOOG, 1954) que consiste na reação do enxofre elementar com os íons cianeto formando íons tiocianato, os quais complexam os íons ferro(III) e são, então, analisados espectrofotometricamente. Contudo, este método é pouco preciso e prático apresentando uma faixa de concentração de 2,46 a 8,64 mg L<sup>-1</sup>, gerando a necessidade de sua rápida substituição.

NAVAS e JIMENEZ (2000) fizeram uma revisão da aplicação da técnica de quimioluminescência em produtos petrolíferos para determinação de alguns compostos sulfurados, nitrogenados e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos. A utilização de detectores distintos de quimioluminescência foi pesquisada para determinação de compostos sulfurados e enxofre total em produtos de petróleo, como gasolina, diesel, querosene, etc. O limite de detecção utilizando esta técnica pode variar de  $\text{mg L}^{-1}$  a  $\text{ng L}^{-1}$ , dependendo do tipo de detector utilizado e da espécie a ser quantificada.

Um estudo espectrofotométrico de compostos orgânicos sulfurados, especialmente mercaptanas, em águas residuais da indústria petroquímica, permitiu estabelecer absorções específicas de sulfetos minerais e mercaptanas, além de determinar as constantes de acidez para cada espécie. Do ponto de vista quantitativo, foi possível determinar algumas mercaptanas, como etanotiol e tiofenol, em amostras de águas residuais dopadas com estas substâncias. A influência do pH foi analisada, mostrando que a sensibilidade do método foi maior para valores de pH iguais a 11. Os comprimentos de onda de absorção máxima foram de 238 nm para o etanotiol e de 263 nm para o tiofenol sendo os limites de detecção de 0,7 e 2,5  $\text{mg L}^{-1}$ , respectivamente (ROIG *et al.*, 2002).

O método cromatográfico é bastante empregado para caracterização do petróleo. A cromatografia gasosa (CG) é um procedimento utilizado para separar uma amostra em seus componentes individuais. A base para esta separação é a distribuição da amostra entre duas fases, sendo uma delas estacionária e a outra, uma fase gasosa móvel. A identificação dos compostos existentes na amostra baseia-se no tempo de retenção de cada substância, que varia conforme a afinidade do composto com a fase estacionária. Contudo, a utilização desta técnica apresenta algumas desvantagens como o tempo de

análise, que pode chegar a 3 horas e a necessidade de se ter uma grande variedade de padrões sulfurados.

Os compostos de enxofre são detectados e quantificados nas mais variadas frações de petróleo através de cromatografia gasosa (CG). GUIEZE et al., 1983 propuseram a determinação de mercaptanas em amostras de gasolina, utilizando-se a cromatografia gasosa acoplada a um espectro de massa (CG/EM) quádruplo com módulo de ionização negativa, utilizando amônia como gás de arraste e monitoramento de íon. O limite de detecção encontrado neste trabalho foi de 200 ng L<sup>-1</sup>.

MYUNG et al., 1997 descreveram uma metodologia baseada em cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massas (CG/EM) para determinação de mercaptanas em gás natural. Geralmente, as análises de mercaptanas são propostas através de detectores por fotometria de chama (DFC) e quimioluminescência de enxofre (DQE) (NAVAS e JIMENEZ, 2000), sendo também, utilizado um método normalizado, nos quais compostos de enxofre são analisados utilizando-se uma coluna empacotada e DFC. O método proposto por Myung não tem problemas de interferentes na matriz, além de possuir um desvio padrão relativo menor que 5% e limite de detecção de 1,0 ppm.

Um outro método empregado, como técnica para determinar as mais variadas espécies de compostos sulfurados, é o método potenciométrico.

Em 1957, KARCHMER e WALKER desenvolveram um trabalho onde as mercaptanas, na presença de enxofre elementar, foram determinadas em amostras de gasolina através da potencimetria. Neste método, o titulante foi uma solução alcoólica de nitrato de prata e o solvente utilizado foi uma mistura de álcool e benzeno contendo acetato de sódio. Mas, resultados imprecisos e curvas potenciométricas pouco definidas foram obtidos, quando

a proporção de mercaptanas e enxofre elementar foram maiores que 1:1, promovendo a formação de polissulfetos inorgânicos originados através da reação do enxofre elementar e dos diversos tipos de mercaptanas. Assim foram testados, então, solventes menos alcalinos, pois a utilização de solventes ácidos ocasionaria perdas de mercaptanas de baixo peso molecular. Os resultados de solventes menos alcalinos mostraram uma maior precisão, nas condições onde o enxofre elementar estava em maior concentração e bons resultados para as mercaptanas.

O método ASTM (D3227, 1992) utilizado para determinar mercaptanas em amostras de gasolina e querosene de aviação é semelhante ao método utilizado por KARCHMER e WALKER, existindo apenas algumas modificações. Para amostras de gasolina, que contêm mercaptanas de baixo peso molecular, foi utilizado solvente alcalino para titulação enquanto que, para as amostras de querosene e combustíveis, o solvente de titulação ácido foi utilizado com o intuito de se obter um equilíbrio mais rápido entre as adições sucessivas do titulante. Nesta determinação, a amostra livre de ácido sulfúrico é adicionada ao acetato de sódio alcoólico e titulada com solução alcoólica de nitrato de prata, usando como indicador do potencial dois eletrodos, o de vidro e o de  $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{S}/\text{S}^{2-}$ . Sobre essas condições, a mercaptana precipita como mercaptídeo de prata e o ponto final da titulação é verificado por uma grande mudança de potencial.

Os dissulfetos em destilados leves de petróleo são determinados segundo uma modificação do método ASTM (**D3227-92**) aplicado às mercaptanas. Primeiro, a mercaptana é determinada por titulação potenciométrica com nitrato de prata, e em seguida, os dissulfetos presentes na amostra são reduzidos a mercaptanas sob refluxo na presença de zinco em pó em ácido acético. Então, a amostra é titulada novamente obtendo um novo

valor para as mercaptanas e o dissulfeto é obtido por diferença entre as concentrações de mercaptana obtidas antes e depois da redução.

Alguns estudos sobre voltametria têm mostrado grande interesse na análise de espécies sulfuradas inorgânicas e orgânicas nas mais variadas matrizes (HOLZAPFEL e SCHONE, 1968) (SID KALAL et al., 2004).

Em 1968, algumas mercaptanas (n-metano, n-etano, n-propano e n-butanotióis) foram determinadas em soluções hidro-alcoólicas em concentrações superiores a  $10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup>. Duas ondas polarográficas foram observadas, sendo sua altura total proporcional à concentração da espécie na amostra. A onda situada no intervalo mais positivo de potencial foi observada somente acima da concentração mencionada ( $10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup>), enquanto que a onda nos valores mais negativos nesta concentração atingiu uma saturação, ou seja, um valor constante da corrente de limite. Dentro da série homóloga dos alcanotióis, foi constatado que os potenciais de meia onda foram deslocados para potenciais mais positivos com o aumento dos radicais alquila na cadeia.

A determinação de dissulfetos em frações de gasolina também tem sido proposta por HOLZAPFEL e SCHONE (1968). Para frações de gasolina com baixo ponto de ebulição, que não costumam conter dissulfetos, foi preciso levar em consideração a facilidade de ocorrer a oxidação de tíois a dissulfetos. O estudo polarográfico realizado mostra que conforme o pH da solução do eletrólito aumenta, as ondas se deslocam em direção a potenciais mais negativos. As correntes de difusão são fortemente dependentes da presença de água na solução eletrolítica. Logo, os dissulfetos foram analisados em eletrólitos distintos, mostrando que os melhores resultados foram obtidos para



valores de pH 7,0 e 9,0, contendo pelo menos 10% de água na solução eletrolítica.

KASHIKI e ISHIDA (1967) desenvolveram um método voltamétrico usando a polarografia de onda quadrada para determinação de dissulfetos, mercaptanas e enxofre livre em nafta do petróleo, utilizando solução de metanol, ácido acético glacial e acetato de sódio. Concentrações de dissulfetos, mercaptanas e enxofre livre, menores que 10 ppm, podem ser determinadas por este método.

BEIGI et al., 1999, estudaram um método voltamétrico sensível e preciso para determinação de enxofre total em derivados do petróleo. Os compostos organossulfurados são dessulfurizados por níquel Raney e convertidos em sulfeto de hidrogênio. As técnicas de voltametria de onda quadrada e de voltametria de redissolução catódica de pulso diferencial em eletrodo de gota pendente de mercúrio, foram utilizadas para detecção do íon sulfeto, apresentando limite de detecção de 2 e 25 ng mL<sup>-1</sup> para SWV e DPCSV, respectivamente.

D'ELIA et al., 2002, desenvolveram um método voltamétrico de voltametria de onda quadrada, em eletrodo de gota pendente de mercúrio, para determinação de enxofre elementar na gasolina. A corrente gerada no eletrodo de mercúrio é proporcional ao teor da espécie em estudo. O método é livre de interferentes como mercaptanas e apresenta um limite de detecção e quantificação de 0,027 e 0,039 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente.

Um outro método voltamétrico foi realizado por FERNANDES et al., 2002, com o intuito de validar o método colorimétrico proposto pela ASTM D3227-92, o qual possui uma faixa média útil de concentração de 2,46 a 8,46 mg L<sup>-1</sup>. A quantificação de enxofre elementar em amostra de gasolina, utilizando a técnica de voltametria de onda quadrada em eletrodo gota

pendente de mercúrio, apresenta um limite de detecção e quantificação de 0,012 e 0,018 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente.

## **Capítulo 2 – Objetivos**

O desenvolvimento do presente trabalho tem por objetivos investigar o comportamento eletroquímico dos compostos sulfurados (enxofre elementar, difenil dissulfeto e 1-butanotiol), com o intuito de desenvolver metodologias eletroanalíticas para a quantificação destes compostos, através das técnicas eletroanalíticas de voltametria de varredura linear (VVL), voltametria de pulso diferencial (VPD) e voltametria de onda quadrada (VOQ), bem como a aplicação da metodologia desenvolvida na análise de amostras de gasolina.

## Capítulo 3 - Eletrodo filme de mercúrio

### 3.1. Eletrodo filme de mercúrio

O eletrodo gotejante de mercúrio (EGM) consiste em um dos dispositivos mais utilizados nas análises envolvendo métodos voltamétricos. Sua ampla utilização pode ser explicada por uma seqüência de propriedades físico-químicas favoráveis, dentre as quais pode ser citada, a uniformidade da área da gota, a área geométrica igual à área superficial, facilidade na renovação da gota de mercúrio, um maior intervalo de potencial de redução, maior estabilidade das espécies reduzidas na superfície da gota, formando amálgamas com o mercúrio, dentre outras.

Entretanto, algumas desvantagens do EGM podem ser citadas, como a toxicidade deste metal para o ser humano, uma baixa relação área superficial/volume, instabilidade da gota em relação ao fluxo de solução e a pequenas variações de temperatura. Tais desvantagens têm impulsionado o desenvolvimento de eletrodos alternativos ao gotejador de mercúrio, para análises voltamétricas.

Dentre estes, o eletrodo filme de mercúrio (EFM) vem sendo bastante utilizado em análises voltamétricas nos últimos anos.

O eletrodo filme de mercúrio consiste em uma camada muito fina de mercúrio eletrodepositado em um eletrodo sólido convencional, como ouro, platina, grafite ou carbono vítreo. Este tipo de eletrodo oferece algumas vantagens em relação ao EGM como uma elevada relação área superficial/volume, propiciando uma maior concentração de metal no amálgama durante a etapa de deposição, apresentando uma elevada sensibilidade. Adicionalmente, este tipo de eletrodo pode sofrer agitação

vigorosa ou ser acoplado a sistemas em fluxo, ampliando sua aplicabilidade em análises de traços.

Um procedimento simples para o cálculo da espessura (L) do filme formado na superfície do eletrodo é descrito na literatura (OSTERYOUNG e CRISTIE, 1974).

$$L = \frac{2,43 \cdot i \cdot t}{r^2} \quad \text{Equação 1,}$$

no qual o produto  $i \cdot t$  constitui a quantidade de carga elétrica utilizada na confecção do filme, medida em coulombs, sendo  $r$  o raio do eletrodo (cm) e o resultado final  $L$  expresso em nm. Utilizando-se este procedimento, as espessuras do filme de mercúrio comumente reportadas na literatura estão compreendidas entre 0,5 e 500 nm.

Um tratamento prévio do eletrodo de carbono vítreo deve ser realizado com o objetivo de diminuir a rugosidade superficial, devendo o eletrodo ser polido até apresentar uma aparência espelhada. Para tanto, procedimentos metalográficos padrões são utilizados como polimento, lixas de carvão de silício, seguido por polimento com alumina ou pasta de diamante, utilizando água como lubrificante. A qualidade do carbono vítreo e sua rugosidade superficial contribuem significativamente para a eficiência do eletrodo (LINDEN e DIEKER, 1980).

### 3.1.1. Aplicações

A versatilidade no preparo dos eletrodos modificados por filme de mercúrio aliada à alta eficiência na especiação de metais pesados, têm sido um fator estimulante para aplicação destes eletrodos em metodologias eletroanalíticas para a determinação destes metais, bem como o

desenvolvimento de novos materiais para suporte do filme e modificações químicas no próprio filme de outras substâncias, sendo algumas destas aplicações reportadas a seguir.

BOND et al., 1997 realizaram pesquisas sobre a eletrodeposição de filmes de mercúrio em eletrodos de grafite originários de refis de lapiseiras de 0,5 mm de diâmetro, sendo investigada a aplicabilidade destes sensores para chumbo e cádmio, obtendo-se limites de detecção na ordem de  $\text{ng mL}^{-1}$ . Os resultados obtidos para estes eletrodos foram comparados aos resultados obtidos utilizando-se carbono vítreo, apresentando alta qualidade na eficiência destes novos sensores, com a vantagem do baixo custo dos substratos de grafite.

Alguns trabalhos reportados na literatura descrevem a utilização de eletrodos de carbono vítreo modificados previamente com filmes poliméricos à base de trocadores iônicos e com uma subsequente eletrodeposição do filme de mercúrio para a determinação de metais.

SCHIAVON (1991) estudou a determinação de cobre e chumbo em eletrodos de carbono vítreo, modificados por filmes de mercúrio, utilizando uma membrana de troca iônica acoplada à superfície do eletrodo. As membranas estudadas neste trabalho foram do tipo catiônica (Nafion 117) e aniônica (Tosflex IE SA48), sendo estas previamente imersas em solução de eletrólito suporte  $\text{HClO}_4$   $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ , visando uma pré-concentração deste eletrólito na membrana. Após esta etapa, estes dispositivos foram empregados na determinação de chumbo e cobre em matrizes livres de água por voltametria de redissolução anódica utilizando-se a modalidade de pulso diferencial. Os melhores resultados foram obtidos usando-se a membrana do tipo aniônica Tosflex, uma vez que a membrana catiônica apresentou efeitos de memória associados ao bloqueio dos íons metálicos, devido aos processos

de troca iônica que ocorrem durante a etapa de redissolução. Para esta nova metodologia foram obtidos limites de detecção nos valores de  $3,5 \times 10^{-10} \text{ mol L}^{-1}$  para os íons cobre e  $3,00 \times 10^{-10} \text{ mol L}^{-1}$  para os íons chumbo.

DAM e SCHRODER (1996) investigaram o uso do Nafion e poli-3-tiofenoacetato como modificadores químicos na superfície de carbono vítreo e posterior eletrodeposição de filme de mercúrio para a determinação de parâmetros cinéticos, bem como, constantes de estabilidade. Os filmes poliméricos foram depositados previamente pelo método de “spin coating”, sendo após deposição aquecidos até a secura. As análises voltamétricas de foram realizadas utilizando-se a técnica de redissolução anódica com a modalidade de voltametria de onda quadrada.

CARAPUÇA et al., 2004 realizaram a determinação simultânea de cobre e chumbo em água do mar, utilizando um eletrodo de filme de mercúrio, pela técnica voltametria de redissolução anódica de onda quadrada. Após a otimização da melhor concentração de tiocianato para o depósito do filme de mercúrio, os autores encontraram um limite de detecção nos valores de  $1,5 \times 10^{-8}$  e  $2,2 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$  para chumbo e cobre, respectivamente, em amostras de água da mar certificada.

Outro trabalho utilizando eletrodo filme de mercúrio para a determinação de atrazina em amostras de terra foi realizado por MALEKI et al., 2007. Neste trabalho, os autores depositaram o filme de mercúrio na presença de tiocianato, utilizando a técnica de voltametria de redissolução adsortiva no intervalo de 0,50 a 60,00  $\mu\text{g L}^{-1}$  o que resultou em um limite de detecção de 0,024  $\mu\text{g L}^{-1}$ .

OLIVEIRA et al., 2004 realizaram a determinação simultânea dos metais zinco, cobre, chumbo e cádmio em etanol combustível, utilizando eletrodo de filme de mercúrio pela técnica de redissolução anódica. Neste

trabalho, os autores depositaram o filme de mercúrio na superfície do eletrodo de carbono vítreo, em meio de cloreto de lítio  $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  obtendo limites de detecção da ordem de  $4,8 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $1,9 \times 10^{-8}$ ,  $1,40 \times 10^{-8}$  e  $1,5 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$  para zinco, cádmio, chumbo e cobre, respectivamente, sendo estes valores cerca de 100 vezes menores do que os obtidos pela técnica espectrofotométrica.

Embora sejam amplas as aplicações com filme de mercúrio reportadas na literatura, não foram encontrados trabalhos relacionados à quantificação de compostos sulfurados em derivados de petróleo, este foi um dos principais aspectos que motivaram a realização do presente trabalho.

## **3.2. PARTE EXPERIMENTAL**

### **3.2.1. Reagentes e soluções**

As substâncias utilizadas como eletrólito suporte para os experimentos deste trabalho foram ácido acético (Merck), acetato de sódio anidro (Merck) e metanol (Merck), sendo todos os reagentes de grau de pureza correspondente ao analítico. Para o preparo do eletrólito suporte em todas as análises, utilizou-se um balão de 50,00 mL, adicionando-se 20,00 mL de solução  $1,4 \text{ mol L}^{-1}$  de acetato de sódio, 1,00 mL de solução de ácido acético 2%(v/v) e, então, completou-se o volume com metanol. Desta solução, 10,00 mL são analisados na célula eletroquímica, sendo as soluções previamente deaeradas, através do borbulhamento de gás nitrogênio, durante dez minutos.

As soluções-padrão dos compostos de enxofre (enxofre elementar, difenil dissulfeto e 1-butanotiol) (Acros Organics) foram preparadas por



diluição, em solvente n-heptano (Acros Organics), na concentração de  $5,0 \times 10^{-2}$  mol L<sup>-1</sup> com posteriores diluições.

Para a obtenção dos filmes de mercúrio sobre a superfície do eletrodo de trabalho, foi utilizada uma solução de nitrato de mercúrio (II)  $1,0 \times 10^{-2}$  mol L<sup>-1</sup>, sendo o sal de mercúrio (Merck) de pureza correspondente ao grau analítico, dissolvido em solução de  $1,0 \times 10^{-2}$  mol L<sup>-1</sup> de cloreto de lítio.

### 3.2.2. Equipamentos

Todas as medidas voltamétricas foram realizadas utilizando-se um potenciostato da marca Autolab PGSTAT, acoplado a um sistema de três eletrodos, sendo um eletrodo de referência Ag/AgCl (KCl 3 mol L<sup>-1</sup>); um eletrodo auxiliar de fio de platina e um eletrodo de carbono vítreo (d=3mm) modificado com filme de mercúrio, como eletrodo de trabalho. Os voltamogramas foram monitorados por meio de um microcomputador acoplado, modelo Pentium de 133 MHz. Para a formação do filme de mercúrio em eletrodo de carbono vítreo foi utilizado um eletrodo de disco rotatório da marca METROHM (modelo 628-10).

## **3.3. Otimização dos parâmetros operacionais para obtenção do filme de mercúrio**

### 3.3.1. Espessura do filme

Inicialmente foi investigada a influência da espessura do filme de mercúrio na determinação dos compostos de interesse. A obtenção de cada filme de mercúrio foi realizada com nova solução de  $2,0 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup> de nitrato

de mercúrio previamente desoxigenada, sendo fixada a rotação de 1000 rpm, e utilizando a técnica de cronocoulometria para o depósito de mercúrio no eletrodo de carbono vítreo. A variação na espessura do filme formado foi obtida em função da variação do tempo de depósito deste, na faixa de 0 a 15 minutos.

### 3.3.2. Rotação do eletrodo de trabalho

Após selecionar a espessura do filme de mercúrio, foi realizado um estudo de otimização do parâmetro de rotação do eletrodo de trabalho na determinação dos compostos sulfurados.

Os valores de rotação do eletrodo de trabalho foram investigados no intervalo de 500 a 2500 rpm, sendo realizados pela técnica de cronocoulometria, após um tempo de depósito de 10 minutos.

### 3.3.3. Potencial de depósito

Após a otimização dos parâmetros de espessura e rotação do eletrodo, foi realizado um estudo de aplicação do melhor potencial de depósito para uma homogeneidade ideal da formação do filme de mercúrio. Foram aplicados os potenciais no intervalo de -0,4 a -1,2 V *vs.* Ag/AgCl, com um tempo de depósito de 10 minutos e rotação do eletrodo de 1000 rpm.

Para a avaliação das medidas voltamétricas de varredura linear, onda quadrada e pulso diferencial para os compostos de enxofre, foram fixados os parâmetros experimentais otimizados de rotação do eletrodo, espessura do filme e potencial de depósito, para a formação do filme de mercúrio.

### 3.4. Técnicas Eletroanalíticas

#### 3.4.1. Técnicas voltamétricas

Para a técnica de voltametria de varredura linear (VVL), utilizou-se um volume de 10,00 mL de solução de eletrólito suporte: acetato de sódio 1,4 mol L<sup>-1</sup> e ácido acético 2% em metanol. Neste estudo foi avaliada a influência da velocidade de varredura na análise de compostos sulfurados (enxofre elementar, difenil dissulfeto e 1-butanotiol), sendo a velocidade de 100 mV s<sup>-1</sup> a mais indicada para os estudos futuros.

Os parâmetros voltamétricos otimizados na técnica de voltametria de onda quadrada (VOQ) para a determinação de compostos sulfurados foram amplitude de pulso e frequência de pulso.

Para a técnica de voltametria de pulso diferencial (VPD), foi realizado um estudo de otimização dos parâmetros operacionais, sendo eles: velocidade de varredura, amplitude de pulso e tempo de pulso, na determinação de compostos sulfurados (enxofre elementar, dissulfeto e butanotiol).

Posteriormente, foi realizado um estudo da dependência das correntes de pico catódicas, em relação à concentração das espécies em solução, visando estabelecer um intervalo útil de determinação para estes compostos, bem como determinar os limites de detecção e quantificação para as três técnicas voltamétricas estudadas.

### 3.5. Procedimento

#### 3.5.1. Preparação do eletrodo de filme de mercúrio

O depósito eletroquímico do filme de mercúrio em eletrodo de carbono vítreo foi realizado de acordo com procedimentos convencionais reportados na literatura (FARGHALY, 2003; OLIVEIRA et al., 2004).

A célula eletroquímica continha 75,00  $\mu\text{L}$  de solução de nitrato de mercúrio  $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  diluída para um volume final de 10,00 mL com solução aquosa de  $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  de cloreto de lítio, resultando em uma solução  $7,5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  de íons mercúrio, sendo esta solução previamente desoxigenada por 15 minutos. Em seguida foi aplicado um potencial de  $-0,9 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ , por 10 minutos com uma rotação de 1000 rpm, pela técnica de cronocoulometria. Depois da formação do filme, o eletrodo foi lavado com água deionizada e colocado na célula eletroquímica com solução de eletrólito suporte.

#### 3.5.2. Otimização do meio reacional

Para todos os estudos voltamétricos, 10,00 mL de solução do eletrólito acetato de sódio  $1,4 \text{ mol L}^{-1}$  e ácido acético 2% em metanol foram transferidos para a célula voltamétrica e desaerada com nitrogênio. Em seguida, soluções padrão de compostos de enxofre (enxofre elementar, difenil dissulfeto e 1-butanotiol) foram adicionadas individualmente na célula eletroquímica, nas respectivas concentrações desejadas, e os voltamogramas foram registrados usando as técnicas voltamétricas propostas de voltametria de varredura linear, voltametria de onda quadrada e voltametria de pulso diferencial.

Depois da otimização das condições experimentais e parâmetros voltamétricos específicos de cada técnica voltamétrica aplicada (VVL, VOQ e VPD), a curva analítica foi obtida para cada composto investigado.

### **3.6. Preparação da coluna de cobre**

A coluna de cobre foi usada com o objetivo de eliminar a interferência de dissulfeto na análise voltamétrica de enxofre elementar (FERNANDES, 2004). Os parâmetros otimizados foram os seguintes: (a) diâmetro da coluna ( $\Phi = 1,50$  cm), (b) massa de cobre ( $m_{Cu} = 10,00$  g), (c) altura da coluna ( $h = 20$  cm), (d) volume da amostra de gasolina (5,00 mL) e (e) fluxo da amostra de gasolina na coluna (pressão atmosférica). Esse estudo foi realizado com o intuito de encontrar as melhores condições para o emprego da coluna.

O cobre utilizado foi em pó fino (Merck), sendo o tamanho de suas partículas menor que 63  $\mu\text{m}$ . Entretanto, um tratamento prévio do cobre foi necessário para limpar a superfície, baseado em sucessivas lavagens do pó de cobre com os seguintes solventes: ácido nítrico 10%, água deionizada, álcool etílico, acetona e éter. Em seguida, o cobre foi filtrado e deixado em um dessecador sob vácuo para secagem. O cobre anidro foi retirado do dessecador somente para pesagem e preparo da coluna, sendo esta utilizada imediatamente após ter sido preparada, com o intuito de se evitar a adsorção de oxigênio.

### **3.7. Análise de enxofre elementar, difenil dissulfeto e 1-butanotiol em amostras comercial de gasolina**

Depois da otimização das condições experimentais e da construção das curvas analíticas para as técnicas de VVL, VOQ e VPD, amostras comerciais de gasolina da cidade de Araraquara foram analisadas. Cada 1,00 mL de amostra de gasolina foi adicionada sobre 10,00 mL de eletrólito e as medidas voltamétricas eram realizadas.

Entretanto, quando enxofre e mercaptanas estão presentes na gasolina obtêm-se primeiramente uma corrente de pico total em -0,38 e -0,70 V *vs.* Ag/AgCl. Durante o tempo em que a solução da amostra passava pela coluna de cobre, enxofre elementar e 1-butanotiol reagem com o cobre formando mercaptídeo cuproso e sulfeto de cobre (I), sendo a altura da corrente de pico do filtrado medida novamente, porque difenil dissulfeto não foi removido e este pico corresponde a quantidade de difenil dissulfeto requerente na amostra. A diferença da altura da corrente de pico entre a primeira medida e a segunda medida, após a amostra fluir pela coluna de cobre, corresponde à corrente de pico de enxofre. A quantidade de mercaptana pode ser calculada pela altura da corrente de pico da solução original.

### **3.8. Validação dos Métodos Eletroanalíticos**

A validação de um método analítico demonstra o seu desempenho antes de sua aplicação rotineira. Esta validação garante, por meio de estudos experimentais, que o método atenda às exigências das aplicações analíticas, assegurando a confiabilidade dos resultados (RIBANI et al., 2004).

Os parâmetros utilizados para a validação são selecionados a partir dos objetivos do método proposto. Diversos critérios para se realizar a

validação de um método são discutidos na literatura, dentre os quais, alguns são apresentados a seguir (LEITE, 1996).

### 3.8.1. Linearidade

É a capacidade de uma metodologia analítica de demonstrar que os resultados obtidos são diretamente proporcionais à concentração do analito na amostra, dentro de um intervalo especificado. É recomendado que a linearidade seja determinada pela análise de, no mínimo, cinco concentrações diferentes. O critério mínimo aceitável de correlação deve ser igual a 0,99 (RIBANI et al., 2004).

### 3.8.2. Sensibilidade

A sensibilidade de um método indica sua capacidade de discriminar, com uma fidelidade estabelecida, concentrações próximas de um analito. Essa grandeza pode ser determinada por intermédio da inclinação do gráfico de calibração. No caso de uma reta, quanto maior o ângulo de inclinação da reta, mais sensível será o método (RIBANI et al., 2004).

### 3.8.3. Precisão do Método

A precisão de um método analítico representa a dispersão de resultados entre ensaios independentes, repetidos de uma mesma amostra, amostras semelhantes ou padrões, sob condições definidas (INMETRO, 2003). A precisão é avaliada pelo desvio padrão absoluto ( $\sigma$ ), que utiliza um número significativo de medições. Entretanto, na validação de métodos, o número de determinações é geralmente pequeno e o que se calcula é a estimativa do desvio padrão absoluto (s).

$$s = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (2)$$

onde  $\bar{x}$  é a média aritmética de um pequeno número de medições (média das determinações),  $x_i$  é o valor individual de uma medição e  $n$  é o número de medições.

Outra expressão da precisão é através da estimativa do desvio padrão relativo (DPR), também conhecido como coeficiente de variação (CV) em termos percentuais.

$$DPR(\%) = \frac{s}{x} \times 100 \quad (3)$$

Normalmente, métodos que quantificam compostos em macro quantidades requerem um RSD de 1 a 2%. Em métodos de análise de traços ou impurezas, são aceitos RSD de até 20%, dependendo da complexidade da amostra. Uma maneira simples de melhorar a precisão é aumentar o número de replicatas.

A precisão em validação de métodos é considerada em três níveis diferentes: repetitividade; precisão intermediária; reprodutibilidade (INMETRO, 2003).

#### 3.8.3.1. *Repetitividade*

A repetitividade representa a concordância entre os resultados de medições sucessivas de um mesmo método, efetuadas sob as mesmas condições de medição, chamadas condições de repetitividade. São elas: mesmo procedimento; mesmo analista; mesmo instrumento usado sob as condições;



mesmo local; repetições em um curto intervalo de tempo. Neste trabalho foi realizado o estudo da repetitividade através de 10 determinações dos compostos sulfurados (enxofre elementar, difenil dissulfeto e 1-butanotiol) utilizando o eletrólito de acetato de sódio  $1,4 \text{ mol L}^{-1}$  e ácido acético 2% em metanol, na modalidade da técnica de voltametria de onda quadrada.

#### 3.8.3.2. *Precisão intermediária*

Este parâmetro indica o efeito das variações dentro do laboratório devido a eventos como diferentes dias ou diferentes analistas ou diferentes equipamentos ou uma combinação destes fatores. O objetivo da validação da precisão intermediária é verificar que no mesmo laboratório o método fornecerá os mesmos resultados (INMETRO, 2003).

Entretanto para o estudo de precisão intermediária foram realizadas análises em dias diferentes e diferentes equipamentos (apesar dos equipamentos serem da mesma marca), utilizando solução do eletrólito acetato de sódio  $1,4 \text{ mol L}^{-1}$  e ácido acético 2% em metanol, para enxofre elementar, dissulfeto e mercaptana por voltametria de onda quadrada.

#### 3.8.3.3. *Reprodutibilidade*

A reprodutibilidade é o grau de concordância entre os resultados das medições de uma mesma amostra, efetuada sob condições variadas (mudança de operador, laboratório, equipamentos, etc). Neste trabalho não foi possível realizar o estudo de reprodutibilidade, devido a não disponibilidade de outros laboratórios e outros aparelhos para realização das análises.

### 3.8.4. Limite de Detecção

Limite de detecção é a menor quantidade do analito presente em uma amostra que pode ser detectado em um sinal de confiança determinado, porém não necessariamente quantificado, sob as condições experimentais estabelecidas. É estabelecido por meio da análise de soluções de concentrações conhecidas e decrescentes do analito, até o menor nível detectável. A estimativa do limite de detecção pode ser calculada, fornecida pela Equação 4:

$$LD = \frac{s_b \cdot x^3}{S} \quad (4)$$

onde  $s_b$  é o desvio de 10 medidas do branco de , no mínimo, três curvas padrões construídas contendo concentrações do analito próximas a do suposto limite de quantificação e  $S$  é a inclinação da curva analítica (RIBANI et al., 2004; Leite, 1996).

### 3.8.5. Limite de Quantificação

É a menor quantidade do analito em uma amostra que pode ser determinada com precisão e exatidão aceitáveis, sob as condições experimentais estabelecidas.

O limite de quantificação é estabelecido por meio da análise de soluções contendo concentrações decrescentes do analito, até o menor nível determinável com precisão e exatidão aceitáveis, podendo ser expresso pela Equação 5:

$$LQ = \frac{s_b \cdot x_{10}}{S} \quad (5)$$

em que  $s_b$  é o desvio de 10 medidas do branco de , no mínimo, três curvas padrões construídas contendo concentrações próximas as do suposto limite de quantificação e  $S$  é a inclinação da curva analítica (RIBANI et al., 2004; LEITE, 1996).

### 3.8.6. Exatidão

A exatidão de um método analítico é a proximidade dos resultados obtidos pelo método em estudo em relação ao valor verdadeiro. A exatidão pode ser calculada como porcentagem de recuperação de uma quantidade conhecida do analíto adicionado à amostra, ou como a diferença percentual entre as médias e o valor verdadeiro aceito (LEITE, 1996).

A exatidão do método deve ser determinada após o estabelecimento da linearidade, do intervalo linear e da seletividade do mesmo, sendo verificada a partir de no mínimo nove determinações contemplando o intervalo linear do procedimento, ou seja, três concentrações, baixa, média e alta, com três réplicas cada. A exatidão que é expressa pelos ensaios de recuperação é a relação entre a concentração média determinada experimentalmente e a concentração teórica experimental correspondente, conforme a Equação 6:

$$Exatidão = \frac{C_{ME} \times 100}{C_T} \quad (6)$$

Para o estudo de recuperação de compostos de enxofre em amostras de gasolina, volumes de 1,00 mL da amostra de gasolina foram fortificados com as concentrações específicas e adicionados na solução do eletrólito, com subsequente adição dos padrões específicos.

### 3.9. RESULTADOS E DISCUSSÕES

#### 3.9.1. Otimização dos parâmetros operacionais para formação do filme de mercúrio

Primeiramente, foi realizado o estudo para otimização dos parâmetros operacionais como tempo de depósito, rotação do eletrodo e potencial aplicado, para obtenção das melhores condições do filme de mercúrio na superfície do eletrodo de carbono vítreo.

Estes estudos foram realizados utilizando cloreto de lítio  $1,0 \times 10^{-2}$  mol L<sup>-1</sup> como eletrólito para depósito de mercúrio, na técnica de cronocoulometria. Para obter as melhores condições para o depósito do filme de mercúrio para interação com os compostos de enxofre, após a confecção do filme, o mesmo foi adicionado na célula voltamétrica contendo o eletrólito suporte e solução de enxofre elementar  $5,0 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup>, sendo que as melhores condições encontradas foram de 600 s para o tempo de depósito, 1000 rpm para a rotação do eletrodo e -0,9 V para o potencial aplicado. Os gráficos estão relatados no Anexo 2, pg 153.

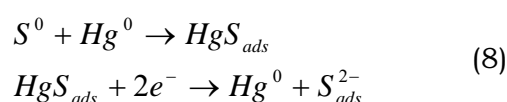
Um procedimento simples para o cálculo de espessura ( $L$ ) do filme formado na superfície do eletrodo é descrito na literatura (RAJESHWAR e IBANEZ 1997) sendo a equação  $L = 2.43 \cdot i \cdot t / r^2$ , na qual o produto  $i \cdot t$  constitui a quantidade de carga elétrica (coulomb) utilizada na confecção do filme,  $r$  o raio do eletrodo (cm) e  $L$  a espessura do filme, obtendo assim a espessura de  $0,15 \pm 0,05 \mu\text{m}$ .

Após a otimização dos parâmetros operacionais para o melhor depósito do filme de mercúrio no eletrodo de carbono vítreo, foi realizado o estudo para determinação dos compostos de enxofre (enxofre elementar,

difenil dissulfeto e 1-butanotiol), utilizando as técnicas voltamétricas de varredura linear, onda quadrada e pulso diferencial.

### 3.9.2. Enxofre elementar

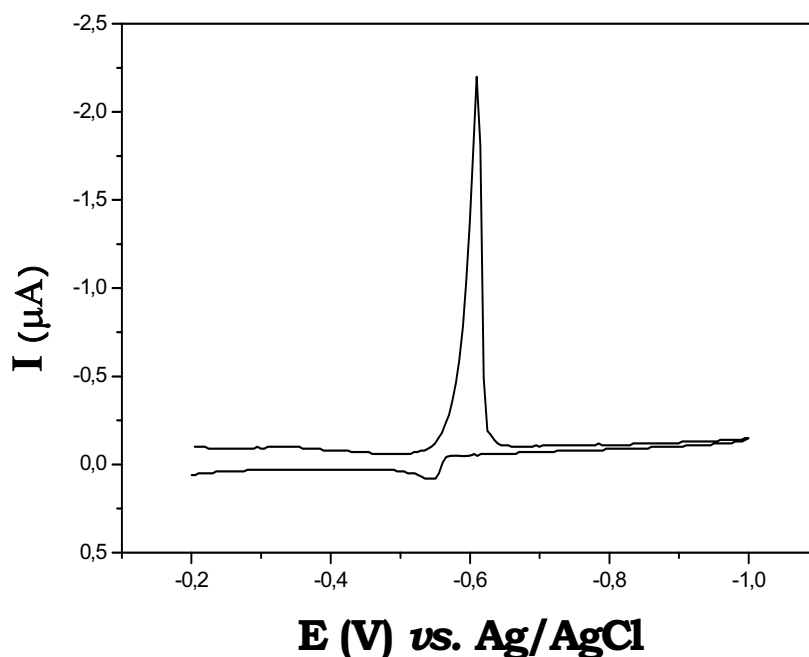
O método voltamétrico baseia-se na eletroatividade que o enxofre elementar apresenta ao ser reduzido no eletrodo de filme de mercúrio a íons sulfeto, sendo que o mecanismo do comportamento do enxofre elementar, na superfície do eletrodo de mercúrio, apresenta a transferência de dois elétrons, após a adsorção do enxofre elementar na superfície do filme de mercúrio, reduzindo-se posteriormente a íons sulfeto, como mostra a reação 8 (BATINA et al., 1992).



O comportamento eletroquímico do enxofre elementar foi estudado em uma solução padrão  $1,5 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup> de enxofre elementar dissolvido em n-heptano. Em uma célula eletroquímica contendo o eletrólito suporte, realizou-se a análise do enxofre elementar e observou-se uma faixa de potencial entre -0,50 a -0,67 V *vs.* Ag/AgCl, na qual a espécie é eletroativa, sendo a solução de eletrólito suporte eletroinativa neste intervalo.

O estudo sobre a investigação do comportamento eletroquímico do enxofre em meio não aquoso mostra a redução do enxofre elementar no eletrodo filme de mercúrio, o qual apresenta um pico de redução bem definido no potencial de -0,59 V *vs.* Ag/AgCl (Figura 3). A análise desta figura mostra que este pico é atribuído à redução do enxofre elementar a íons sulfeto, pela transferência de dois elétrons, de acordo com a literatura (DAVISON et al., 1988). Na varredura reversa observa-se a ocorrência de um pico anódico de pouca intensidade, indicando que a redução eletroquímica de enxofre

elementar envolve uma transferência eletrônica de características que se afasta da reversibilidade.



**Figura 3:** Voltamograma cíclico de solução de enxofre elementar  $1,5 \times 10^{-6}$  mol  $L^{-1}$  em solução de acetato de sódio  $1,4$  mol  $L^{-1}$ , ácido acético 2% em metanol,  $v = 100$  mV  $s^{-1}$ .

O estudo da influência da velocidade de varredura para uma solução de enxofre elementar ( $1,5 \times 10^{-6}$  mol  $L^{-1}$ ), em solução de acetato de sódio  $1,4$  mol  $L^{-1}$ , ácido acético 2% em metanol, foi realizado no intervalo de 20 a 100 mV  $s^{-1}$  com mostra a Tabela 3.

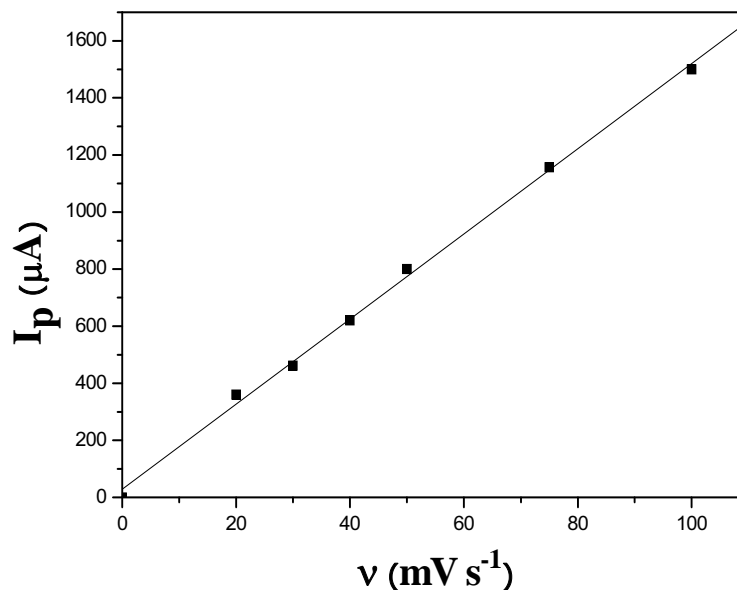
A análise da tabela mostra o comportamento da corrente de pico catódica em função da velocidade de varredura, indicando um aumento diretamente proporcional da corrente de pico em função do aumento da velocidade de varredura, e um deslocamento do potencial de pico para potenciais mais negativos, dando indícios de um processo irreversível. Assim, visando escolher a melhor velocidade de varredura optou-se pela velocidade de

100 mV, onde apresentou uma maior corrente de pico e melhor formato da onda voltamétrica.

**Tabela 3:** Influência da variação da velocidade de varredura em função da corrente de pico catódica, em solução de enxofre elementar  $1,5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  e solução de acetato de sódio  $1,4 \text{ mol L}^{-1}$  e ácido acético 2% em metanol

$v \text{ (mV s}^{-1}\text{)}$	$-E_{pc} \text{ (V)}$	$-I_{pc} \text{ (}\mu\text{A)}$	$E_{pa} - E_{pc} \text{ (mV)}$
20	0,497	360	54
30	0,501	461	55
40	0,504	620	55
50	0,506	800	56
75	0,510	1157	57
100	0,515	1495	57

Os valores da corrente de pico foram graficados em função da variação da velocidade de varredura (Figura 4). Os resultados mostram que a corrente de pico aumenta linearmente com o aumento da velocidade de varredura, apresentando um coeficiente de correlação linear de 0,9989, de acordo com a equação da reta  $I_{pc} \text{ (}\mu\text{A)} = 2,8 \times 10^{-5} + 1,5 \times 10^{-5} v$ , indicando que a redução eletroquímica de enxofre elementar é um processo eletródico controlado por adsorção.



**Figura 4:** Influência da velocidade de varredura de potencial em função da corrente de pico catódico para enxofre elementar  $1,5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ , em solução de acetato de sódio  $1,4 \text{ mol L}^{-1}$ , ácido acético 2% em metanol.

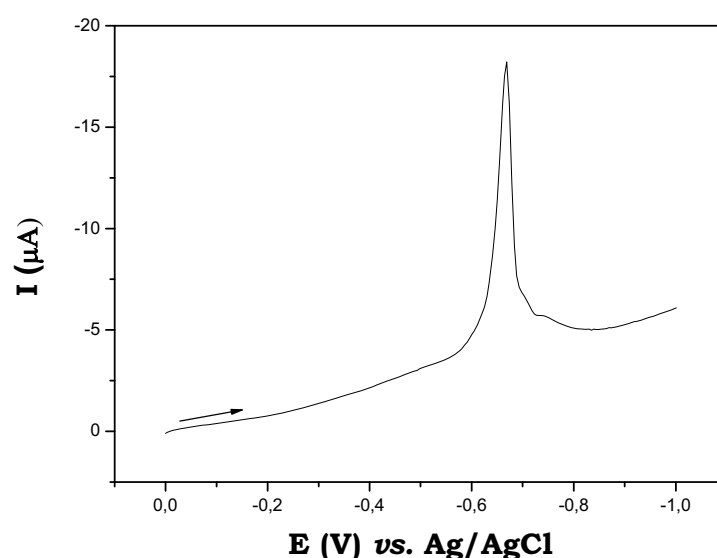
### **3.9.2.1. Métodos eletroanalíticos para a determinação de enxofre elementar**

Para o desenvolvimento do método analítico para a quantificação de enxofre elementar, baseado na técnica de voltametria de varredura linear (VVL), a velocidade de varredura de  $100 \text{ mV s}^{-1}$  foi a mais apropriada, como mostrado anteriormente. Este valor de velocidade de varredura proporciona um tempo de análise relativamente curto, oferecendo um aumento na intensidade do sinal voltamétrico sem distorções significativas no pico voltamétrico.

Nesta técnica, a perturbação do sistema é causada pela variação linear do potencial aplicado ao eletrodo de trabalho. Desta forma, a corrente será uma função do potencial aplicado.



Logo, os estudos voltamétricos utilizando esta técnica voltamétrica foram realizados para enxofre elementar  $1,5 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$  em solução de acetato de sódio  $1,4 \text{ mol L}^{-1}$  e ácido acético 2% em metanol, registrando-se o voltamograma de VVL no intervalo de 0,0 a  $-1,0 \text{ V vs. Ag/AgCl}_{\text{sat}}$ . Neste intervalo de potencial verificou-se que enxofre elementar apresenta um único pico catódico com potencial de pico ( $E_p$ ) igual à  $-0,67 \text{ V vs. Ag/AgCl}_{\text{sat}}$  na velocidade de  $100 \text{ mV s}^{-1}$ .

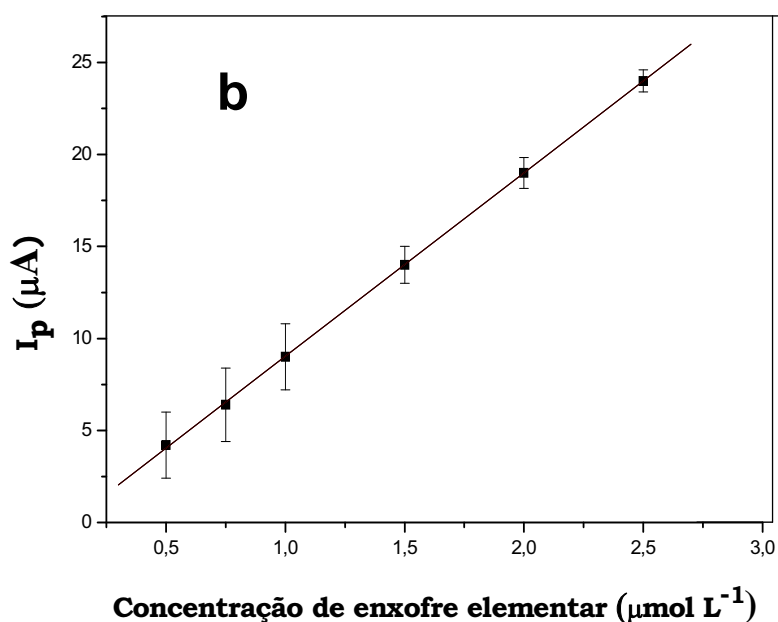
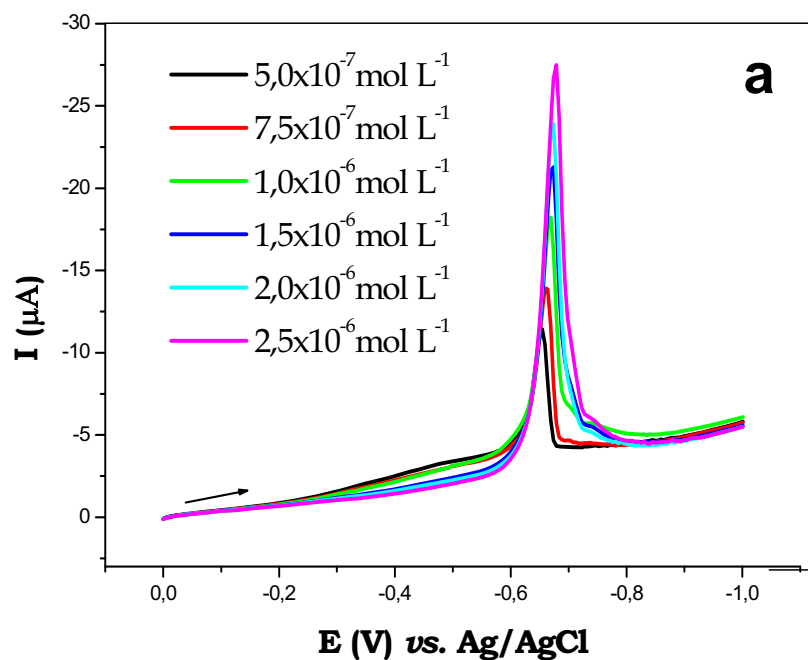


**Figura 5.** Voltamograma de varredura linear para solução de enxofre elementar  $1,5 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ , em solução acetato de sódio  $1,4 \text{ mol L}^{-1}$ , ácido acético 2% em metanol,  $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$ .

A Figura 5 mostra um típico voltamograma de varredura linear para o enxofre elementar, apresentando um pico catódico, que é atribuído à redução eletroquímica do enxofre elementar na superfície de eletrodo filme de mercúrio.

O efeito da concentração de enxofre elementar sobre a corrente de pico catódica, em solução de acetato de sódio  $1,4 \text{ mol L}^{-1}$ , ácido acético 2% em metanol, foi investigado em triplicata, sendo os voltamogramas obtidos por

voltametria de varredura linear no intervalo de  $5,0 \times 10^{-7}$  a  $3,5 \times 10^{-6}$  mol L<sup>-1</sup>, na velocidade de varredura de 100 mV s<sup>-1</sup>, como mostra a Figura 6.



**Figura 6.** (a) Voltamogramas de varredura linear para o estudo da influência da concentração em função da corrente de pico catódica, em solução de enxofre elementar em solução de acetato de sódio 1,4 mol L<sup>-1</sup> e ácido acético 2% em metanol,  $v = 100$  mV s<sup>-1</sup>. (b) Curva analítica de enxofre elementar obtida pela técnica de VVL.

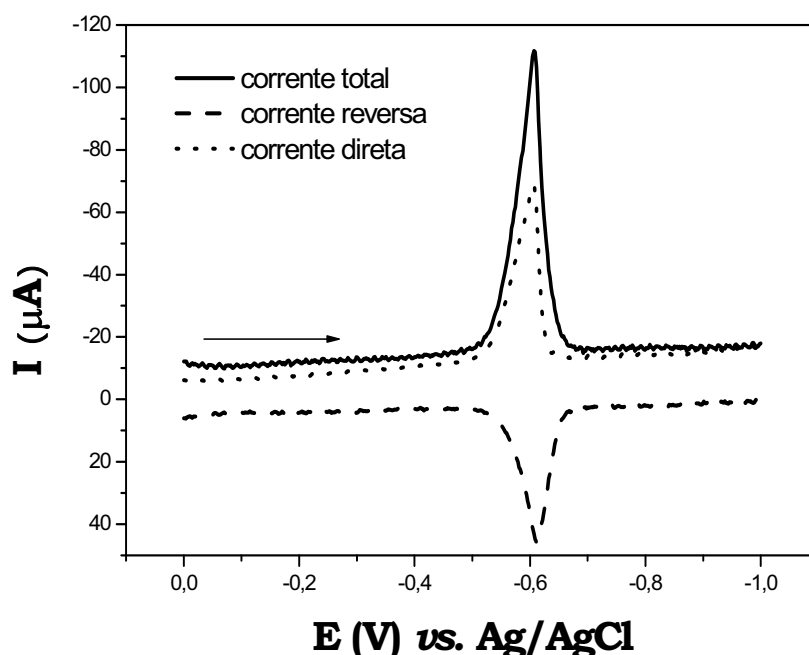
Os valores de  $I_{pc}$  aumentaram linearmente com o aumento da concentração de enxofre elementar como relatados na Figura 6b, sendo que acima do valor de concentração  $2,5 \times 10^{-6}$  mol L há um desvio negativo da linearidade. Observou-se ainda que a linearidade da curva obedece à seguinte equação:  $I_{pc} (\mu A) = -1,5 + 9,7 \times 10^7 C_s$  (mol L<sup>-1</sup>), com um coeficiente de correlação linear de 0,9982. A partir da curva analítica, foram obtidos os seguintes parâmetros analíticos: sensibilidade do método expressa pelo coeficiente angular da curva analítica de  $9,7 \times 10^7 \mu A L mol^{-1}$  e os limites de detecção e quantificação de  $1,7 \pm 0,4 \times 10^{-7}$  mol L<sup>-1</sup> e  $5,8 \pm 0,3 \times 10^{-7}$  mol L<sup>-1</sup>, respectivamente.

Outra técnica amplamente empregada em eletroanalítica é a voltametria de onda quadrada (VOQ), que foi primeiramente proposta por RAMALEY e KRAUSE, 1969.

Esta técnica pode ser utilizada para realizar experimentos de um modo bem mais rápido do que a técnica de pulso diferencial, com sensibilidade semelhante, pois aqui também ocorre a diminuição da corrente capacitiva. Nesta técnica a corrente é medida no final da metade do ciclo, sendo registrada a diferença entre as correntes medidas em diferentes tempos.

A Figura 7 apresenta um voltamograma de onda quadrada registrado em presença de  $4,0 \times 10^{-8}$  mol L<sup>-1</sup> de enxofre elementar, no intervalo de 0,0 a -1,0 V vs. Ag/AgCl, apresentando um pico de redução bem definido em -0,60 V, que é atribuído à redução de enxofre elementar a íons sulfeto pela transferência de dois elétrons como proposto por BATINA et al., 1992.

Nesta figura, observa-se que o voltamograma apresenta uma corrente direta, a reversa e a resultante, evidenciando que a redução eletroquímica de enxofre elementar envolve uma transferência eletrônica reversível.



**Figura 7.** Voltamograma de onda quadrada para solução de enxofre elementar  $4,0 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$  em solução de acetato de sódio  $1,4 \text{ mol L}^{-1}$  e ácido acético 2% em metanol,  $f = 70 \text{ Hz}$ ,  $\Delta E = 50 \text{ mV}$ .

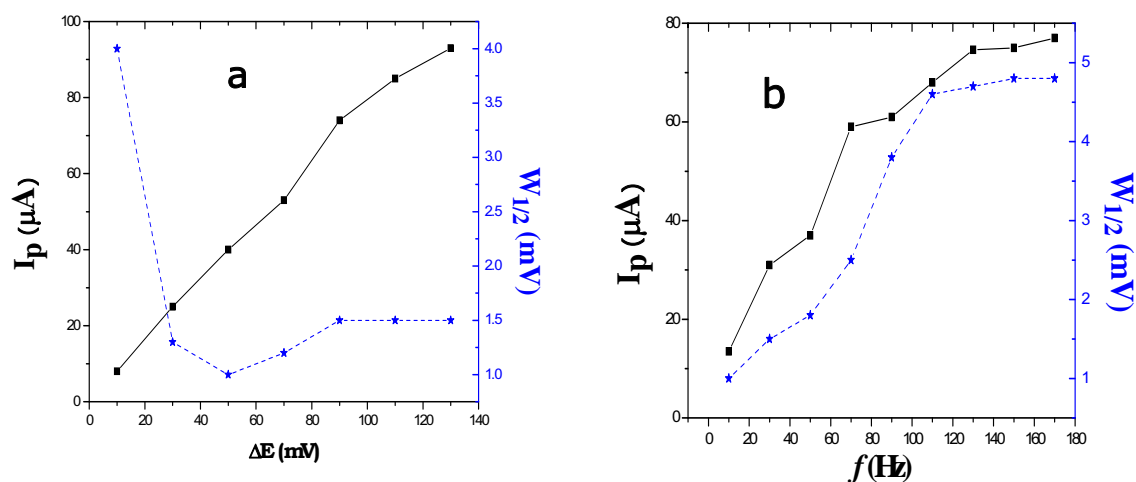
Previamente aos estudos analíticos utilizando esta técnica, foi realizado um estudo de otimização dos parâmetros operacionais da técnica. O primeiro parâmetro otimizado foi a amplitude de pulso ( $\Delta E$ ), sendo a otimização realizada variando este parâmetro no intervalo de 10 a 130 mV. Os demais parâmetros foram mantidos constantes. A Figura 8a apresenta a variação de  $I_p$  e de  $W_{1/2}$  em função de  $\Delta E$ .

Nesse estudo há um aumento na intensidade de corrente para enxofre elementar decorrente do aumento de  $\Delta E$ . Entretanto, optou-se pela amplitude de 50 mV por apresentar melhor resolução da onda voltamétrica, com largura do pico a meia altura ( $W_{1/2}$ ) menor com relação aos outros valores de  $\Delta E$ .

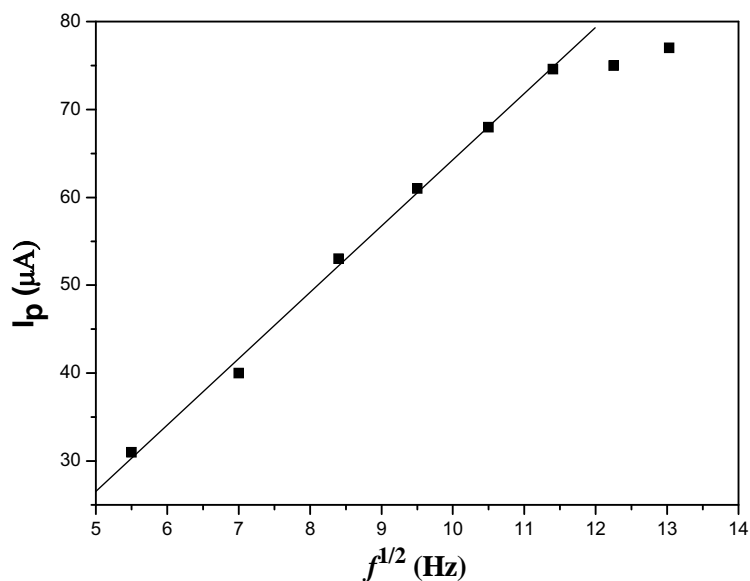
Após essa etapa de otimização da amplitude de pulso, o segundo parâmetro a ser otimizado foi a frequência de aplicação dos pulsos. Foram

obtidos voltamogramas em diferentes valores de frequência de pulso ( $f$ ), sendo estes apresentados na Figura 8b.

Primeiramente, foi investigada a influência da variação da frequência de aplicação dos pulsos de potencial ( $f$ ) no intervalo de 10 a 170 Hz na resposta da corrente de pico catódica ( $I_{pc}$ ), mantendo-se os demais parâmetros constantes. Conforme é observado na Figura 8b, a  $I_{pc}$  aumenta proporcionalmente ao aumento de  $f$ , no entanto uma relação linear entre  $I_{pc}$  e  $f^{1/2}$  (Figura 9) é obtida somente em valores de  $f$  entre 10 e 130 Hz, o que, de acordo com o exposto na literatura, é característico de um processo eletroquímico reversível controlado por adsorção do reagente e/ou reagente e produto (SOUZA *et al*, 2003). A linearidade entre  $I_{pc}$  vs.  $f^{1/2}$  obedeceu a seguinte equação de regressão linear:  $I_{pc}$  ( $\mu\text{A}$ ) =  $-11,3 + 7,0 \times f^{1/2}$  ( $\text{Hz}^{1/2}$ ) com  $r = 0,998$ . Deste modo, um valor de  $f$  de 70 Hz foi escolhido como sendo ideal para estudos futuros, por atender às expectativas em termos de resolução e sensibilidade.



**Figura 8:** a) Estudo da influência do parâmetro de amplitude de pulso e b) estudo da influência da frequência, para determinação de enxofre elementar  $1,0 \times 10^{-7}$  mol  $\text{L}^{-1}$ , em solução de acetato de sódio  $1,4$  mol  $\text{L}^{-1}$ , ácido acético 2% em metanol, pela técnica de voltametria de onda quadrada.



**Figura 9:** Estudo da influência da raiz quadrada da frequência de pulso em função de  $I_{pc}$  para determinação de enxofre elementar  $1,0 \times 10^{-7}$  mol  $L^{-1}$ , em solução de acetato de sódio  $1,4$  mol  $L^{-1}$  e ácido acético 2% em metanol, pela técnica de voltametria de onda quadrada.

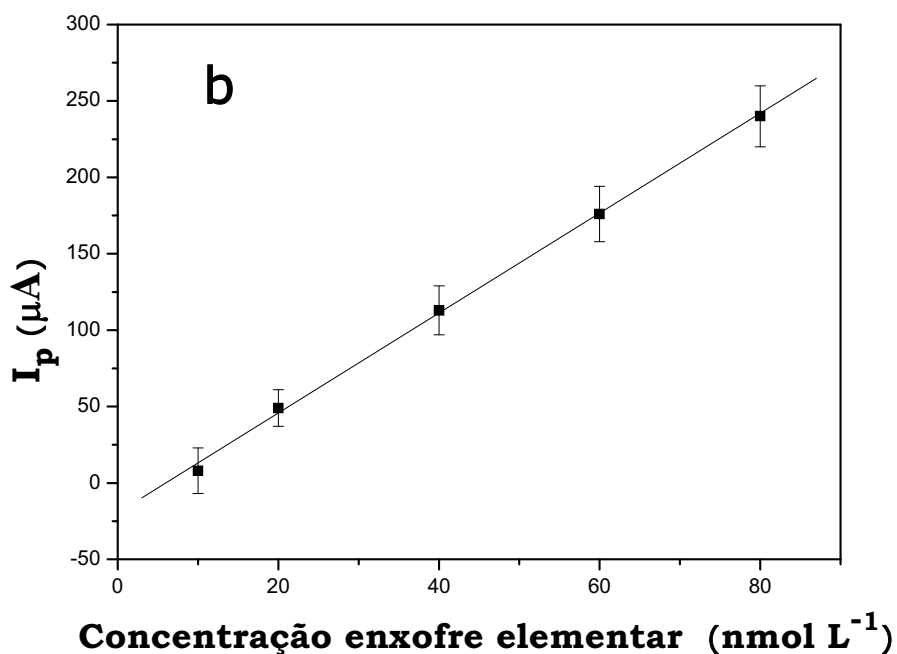
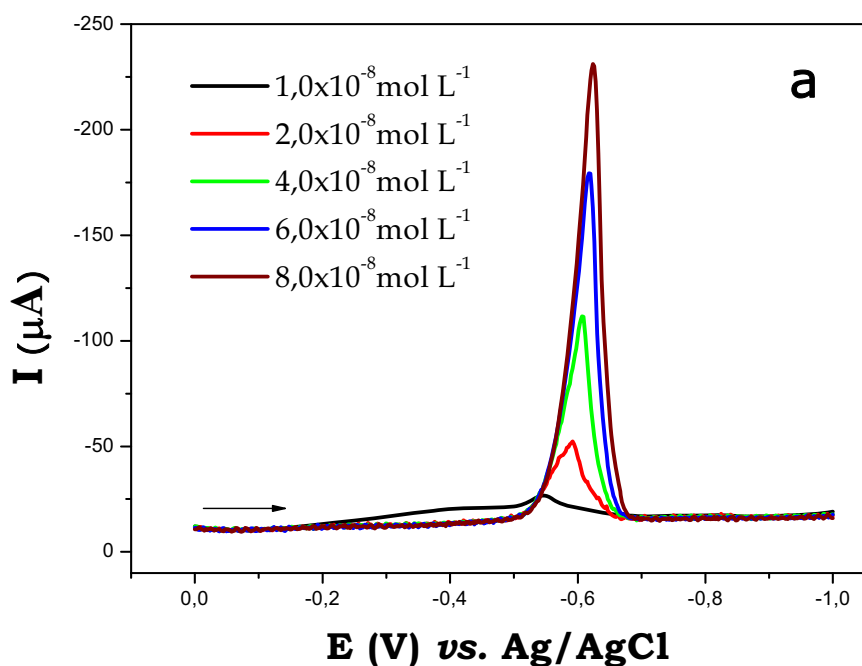
Após a otimização dos parâmetros operacionais para a modalidade de onda quadrada, como amplitude de pulso e frequência de pulso, foram realizados os estudos em diferentes concentrações de enxofre elementar, utilizando a solução de acetato de sódio  $1,4$  mol  $L^{-1}$ , ácido acético 2% em metanol. Os voltamogramas obtidos nesse estudo estão graficados na Figura 10a..

Verificou-se uma relação linear entre a corrente de pico catódica e a concentração de enxofre elementar segundo a equação:

$$I_{pc} (\mu A) = -21,2 + 2,9 \times 10^9 C_s (\text{mol } L^{-1})$$

com um coeficiente de correlação linear igual a 0,9995. Foi observado que a corrente de pico aumenta linearmente com a concentração de enxofre elementar no intervalo de  $1,0 \times 10^{-8}$  a  $8,0 \times 10^{-8}$  mol  $L^{-1}$ . O valor da sensibilidade

obtido foi de  $2,9 \times 10^9 \mu\text{A L mol}^{-1}$  e os limites de detecção e quantificação foram de  $3,0 \pm 0,5 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$  e  $5,5 \pm 0,3 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ , respectivamente (Figura 10b).



**Figura 10.** (a) Voltamogramas de voltametria de onda quadrada de solução de enxofre elementar, contendo solução de acetato de sódio e ácido acético 2% em metanol, com uma frequência de 70 Hz, amplitude de pulso de 50 mV e (b) curva analítica da concentração de enxofre elementar.

Outra técnica voltamétrica estudada para o desenvolvimento de uma metodologia analítica para a quantificação de enxofre elementar foi a técnica de voltametria de pulso diferencial (VPD).

Na voltametria de pulso diferencial também é aplicado um pulso de potencial de amplitude constante e ajustável. A técnica foi empregada primeiramente em 1952 por BARKER e JENKINS.

Quando um determinado potencial é aplicado ao eletrodo de trabalho, a corrente total do sistema aumenta devido ao aumento da corrente faradaica, que corresponde a eletroatividade do analito e da corrente capacitiva resultante da eletroatividade de impurezas e do carregamento da dupla camada elétrica. A corrente registrada em função da rampa de potencial é o resultado da diferença entre a corrente imediatamente antes do pulso e ao final do pulso. Desta maneira a corrente amostrada ao final do pulso tem uma componente faradaica maior. Este procedimento diminui a contribuição da corrente capacitiva, aumentando a sensibilidade da técnica com relação as técnicas de pulso normal.

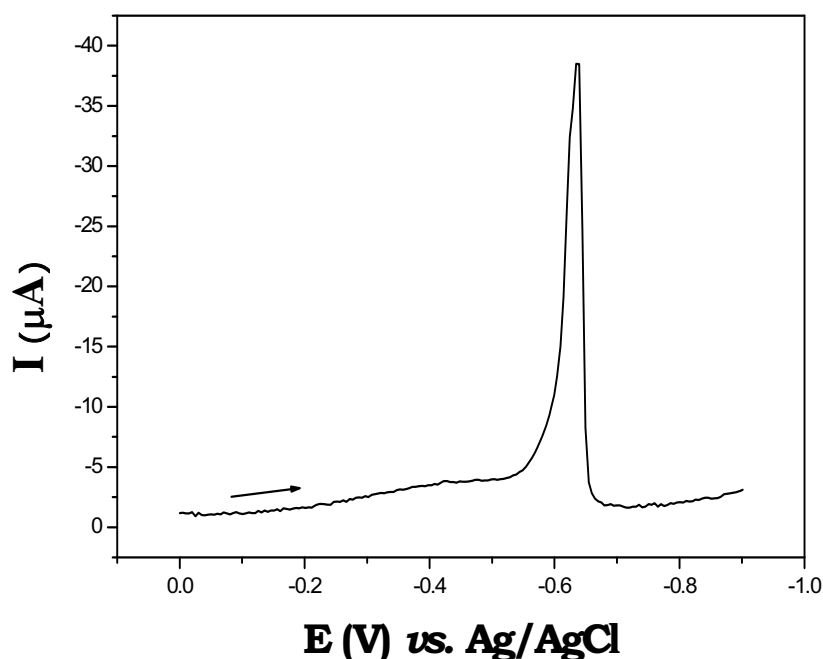
O sinal resultante apresenta a forma de pico na qual o máximo de corrente corresponderá à corrente máxima da espécie em uma determinada concentração.

Na técnica de voltametria de pulso diferencial, o enxofre elementar apresenta no intervalo de 0,00 a -0,90 V *vs.* Ag/AgCl um potencial de pico em -0,60 V atribuído à redução eletroquímica de enxofre elementar na superfície do eletrodo filme de mercúrio. A Figura 11 mostra o voltamograma registrado para enxofre elementar, em solução de acetato de sódio 1,4 mol L<sup>-1</sup> e ácido acético 2% em metanol como eletrólito suporte, já nas condições otimizadas.

Antes dos estudos analíticos utilizando esta técnica foi realizada a otimização dos parâmetros operacionais, utilizando a mesma metodologia e



critérios adotados para a técnica de VOQ. Foram otimizados os seguintes parâmetros: amplitude de pulso ( $\Delta E$ ), tempo de duração do pulso ( $t_p$ ) e velocidade de varredura de potencial ( $\nu$ ). O primeiro parâmetro otimizado foi  $\nu$ , sendo a otimização realizada variando-se este parâmetro no intervalo de 5 a 40  $\text{mV s}^{-1}$ , sendo os demais parâmetros mantidos constantes. A Figura 12a apresenta a variação de  $I_{pc}$  e da  $W_{1/2}$  em função de  $\Delta E$ .



**Figura 11:** Voltamograma de pulso diferencial para solução de enxofre elementar  $4,0 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ , em solução de acetato de sódio  $1,4 \text{ mol L}^{-1}$  e ácido acético 2%, em metanol,  $\nu$  de  $10 \text{ mV s}^{-1}$ ,  $t_p$  de 20 ms e  $\Delta E$  de 100 mV.

A análise da Figura 12a mostra um aumento bastante significativo de  $I_{pc}$  na velocidade de  $10 \text{ mV s}^{-1}$  em relação a velocidade de  $5 \text{ mV s}^{-1}$  e posterior queda de  $I_{pc}$  até permanecer constante.

O aumento da  $\nu$  promove uma diminuição de  $I_{pc}$  e um aumento do parâmetro  $W_{1/2}$ , que compromete o formato da onda voltamétrica. No entanto, velocidades muito baixas favorecem os processos adsorptivos causando prejuízos à reprodutibilidade do método. Desta maneira, a velocidade de 10

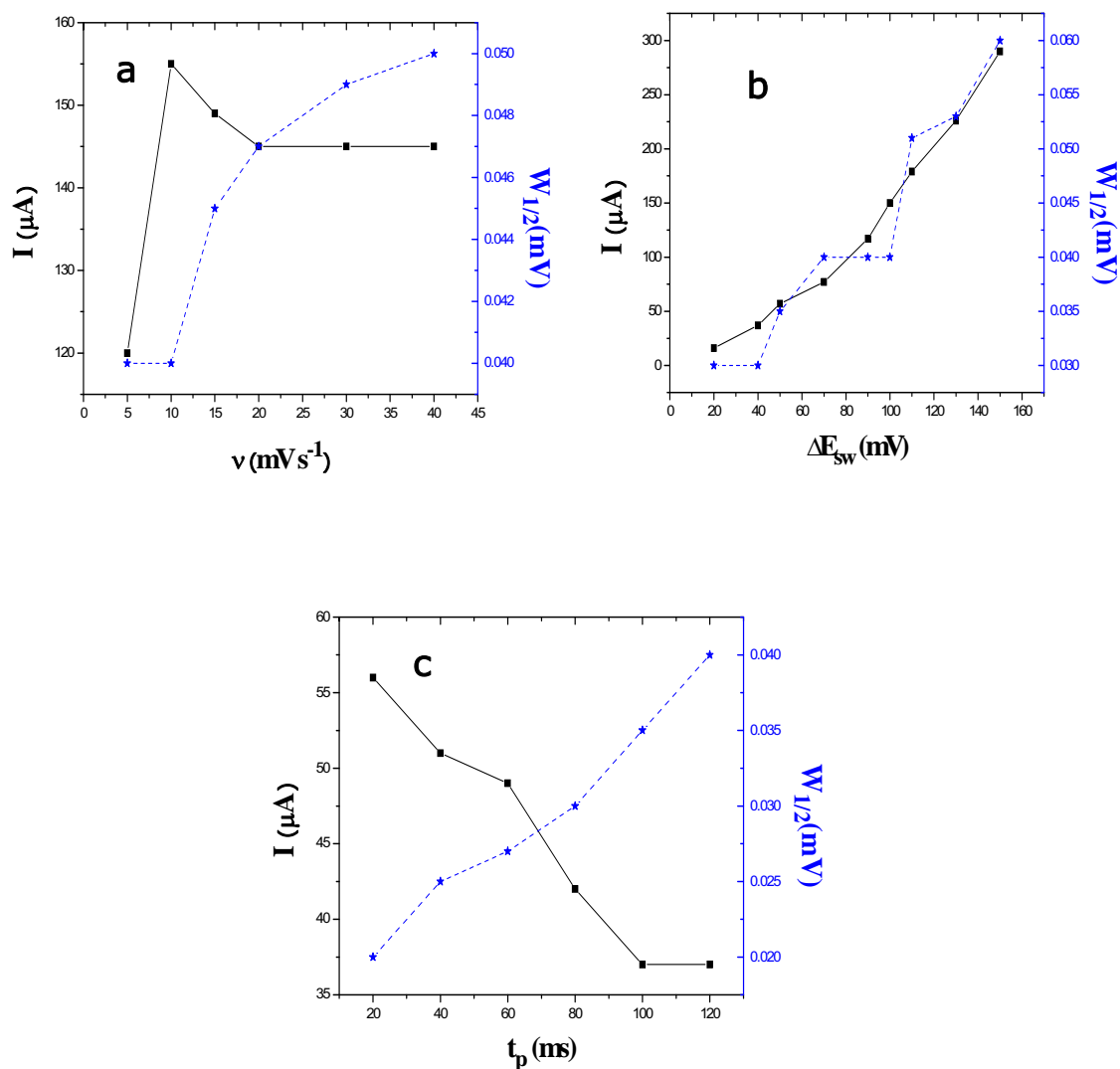
mV s<sup>-1</sup> foi a que apresentou os resultados mais promissores para fins analíticos.

O segundo parâmetro otimizado foi o estudo de  $\Delta E$  no intervalo de 20 a 150 mV, sendo ilustrado na Figura 12b. A análise desta figura mostra um aumento linear de  $I_{pc}$  em função de  $\Delta E$  até o valor de 150 mV. Verifica-se também que  $W_{1/2}$  sofre uma variação para valores de  $\Delta E$  até 100 mV. A partir deste valor observa-se um aumento acentuado em  $W_{1/2}$ . Visando-se obter a condição na qual é obtido um maior valor de  $I_{pc}$  (maior intensidade do sinal analítico), sem alargamento considerável do pico (perda de resolução), o valor de  $\Delta E$  escolhido foi de 100 mV.

O último parâmetro otimizado foi  $t_p$ . Para isto,  $\Delta E$  e  $\nu$  foram mantidos em 100 mV e 10 mV s<sup>-1</sup>, respectivamente, valores previamente otimizados. A Figura 12c apresenta a variação de  $I_{pc}$  e  $W_{1/2}$  em função de  $t_p$ .

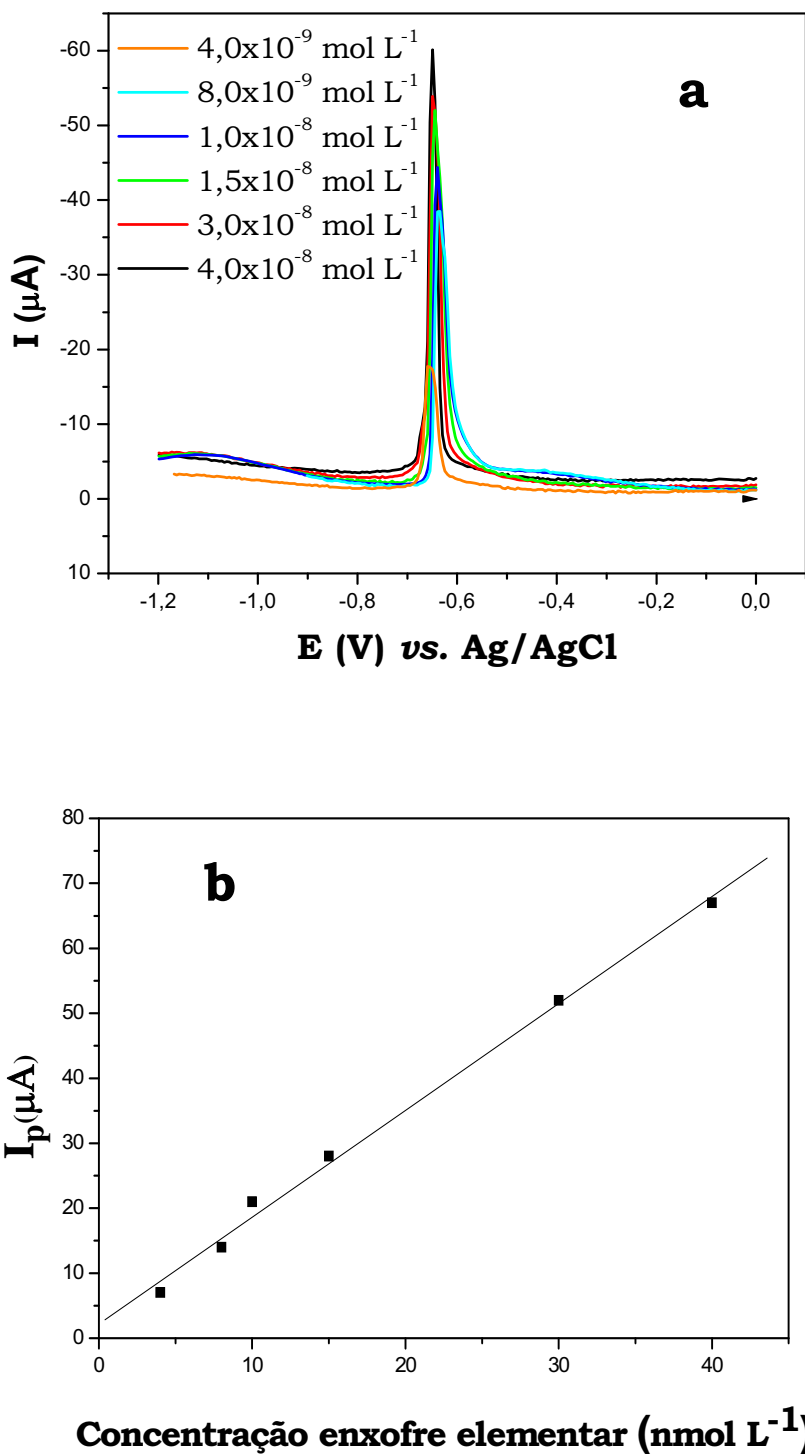
A análise da Figura 12c mostra um decréscimo de  $I_p$  em função de  $t_p$ . Observa-se também que  $I_p$  sofre uma brusca queda, além de um aumento significativo na largura do pico para valores de  $t_p$  até 120 ms. Logo, podemos concluir que o  $t_p$  que apresentou maior  $I_{pc}$  e melhor  $W_{1/2}$  foi de 20 ms.

Assim, os parâmetros otimizados foram:  $\Delta E = 100$  mV,  $\nu = 10$  mV s<sup>-1</sup> e  $t_p = 20$  ms, os quais foram adotados para a construção de uma curva analítica para enxofre elementar.



**Figura 12.** (a) Estudo da velocidade de varredura; (b) estudo da amplitude de pulso e (c) estudo do tempo de pulso para solução de enxofre elementar  $1,00 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ , em solução de acetato de sódio  $1,4 \text{ mol L}^{-1}$  e ácido acético 2% em metanol, para a técnica de voltametria de pulso diferencial.

A Figura 13 apresenta o estudo da concentração de enxofre elementar sobre a corrente de pico catódica em solução de acetato de sódio  $1,4 \text{ mol L}^{-1}$  e ácido acético 2% em metanol.



**Figura 13:** (a) Voltamogramas de voltametria de pulso diferencial de solução padrão de enxofre elementar, em solução acetato de sódio 1,4 mol L<sup>-1</sup> e ácido acético 2% em metanol,  $v$  de 10 mV s<sup>-1</sup>,  $t_p$  de 20 ms e  $\Delta E$  de 100 mV e (b) curva analítica da concentração de enxofre elementar.

Empregando-se a técnica de VPD, foi verificada uma relação linear entre  $I_{pc}$  e a concentração de enxofre elementar no intervalo de  $4,0 \times 10^{-9}$  a  $4,0 \times 10^{-8}$  mol L<sup>-1</sup>, (Figura 13b), a partir deste valor de concentração há um desvio negativo de linearidade. A linearidade de concentração obedece à seguinte equação:  $I_{pc}$  (μA) = 2,2 +  $1,6 \times 10^9$  C<sub>S</sub> (mol L<sup>-1</sup>), com um coeficiente de correlação linear de 0,9976. O valor da sensibilidade obtido foi de  $1,6 \times 10^9$  μA L mol<sup>-1</sup>, com um limite de detecção de  $3,4 \pm 0,3 \times 10^{-9}$  mol L<sup>-1</sup> e um limite de quantificação de  $1,2 \pm 0,2 \times 10^{-8}$  mol L<sup>-1</sup>.

A Tabela 4 apresenta uma comparação entre os parâmetros analíticos obtidos com as três técnicas voltamétricas estudadas.

**Tabela 4.** Parâmetros analíticos para a determinação de enxofre elementar utilizando VVL, VOQ e VPD

<b>Técnica</b>	<b>Intervalo (mol L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Linear Sensibilidade (μ A L mol<sup>-1</sup>)</b>	<b>LD (mol L<sup>-1</sup>)</b>	<b>LQ (mol L<sup>-1</sup>)</b>
<b>VVL</b>	$5,0 \times 10^{-7}$ - $3,5 \times 10^{-6}$	$1,4 \times 10^7$	$1,7 \times 10^{-7}$	$5,8 \times 10^{-7}$
<b>VOQ</b>	$1,0 \times 10^{-8}$ - $8,0 \times 10^{-8}$	$2,9 \times 10^9$	$3,0 \times 10^{-9}$	$5,5 \times 10^{-8}$
<b>VPD</b>	$4,0 \times 10^{-9}$ - $4,0 \times 10^{-8}$	$1,6 \times 10^9$	$3,4 \times 10^{-9}$	$1,2 \times 10^{-8}$

A Tabela 4 mostra que as técnicas de VOQ e VPD foram as mais sensíveis e que apresentaram os melhores limites de detecção e quantificação. Entretanto, a técnica de VOQ apresenta mais vantagens em relação à VPD, por ser realizada em menor tempo de análise. O desempenho analítico apresentado pela técnica de VOQ é uma consequência da reversibilidade da transferência eletrônica, na qual é baseada a detecção eletroquímica de enxofre elementar, o que faz com que a corrente reversa tenha uma grande contribuição na corrente resultante. Assim, a técnica de VOQ é apropriada

para a determinação de enxofre elementar em amostras de gasolina, que apresentem menores teores deste elemento.

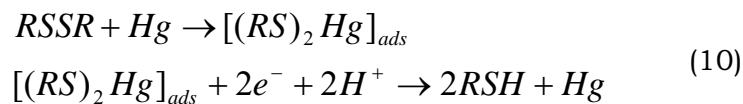
De um modo geral, todas as técnicas voltamétricas avaliadas apresentaram adequada sensibilidade, com baixos limites de detecção e quantificação, indicando que estas técnicas são potencialmente aplicáveis para a quantificação de enxofre elementar em combustíveis. Para todas as técnicas voltamétricas estudadas, os pontos das curvas analíticas são referentes ao valor médio de três medidas. Em todos os casos, os desvios padrão relativos de cada ponto das curvas analíticas foram relativamente baixos, indicando que a repetitividade apresentada pelos métodos voltamétricos é satisfatória.

### 3.9.3. Difenil dissulfeto

Como o estudo do método voltamétrico foi realizado para determinação quantitativa de enxofre elementar, pesquisou-se a eletroatividade de compostos sulfurados encontrados em derivados do petróleo, como por exemplo, difenil dissulfeto, que é um dissulfeto aromático que apresenta uma onda voltamétrica em potencial  $-0,65V$  *vs.* Ag/AgCl, bem próximo ao potencial do enxofre elementar estudado anteriormente. Portanto, foi realizado um estudo voltamétrico para difenil dissulfeto visando estabelecer uma metodologia de análise para esta substância em futuras determinações em derivados do petróleo.

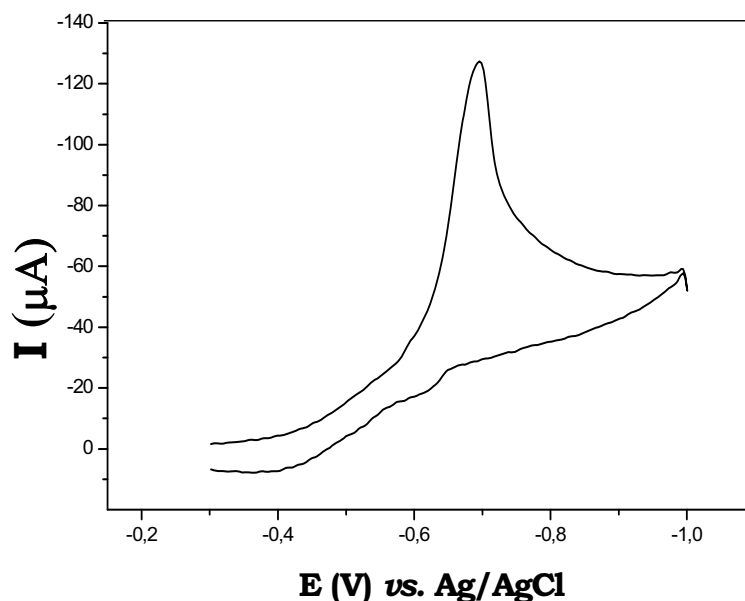
O mecanismo da redução de dissulfeto que descreve o comportamento eletroquímico deste composto, no qual o princípio para as determinações analíticas é baseado na redução eletroquímica do difenil

dissulfeto, na superfície do eletrodo filme de mercúrio, apresentando a transferência de dois elétrons, como mostra a reação descrita por BATINA et al., 1992; BARD, 1978.



O comportamento eletroquímico do difenil dissulfeto foi estudado com uma solução padrão de difenil dissulfeto  $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  diluído em n-heptano, usando uma célula eletroquímica contendo eletrólito suporte e empregando eletrodo filme de mercúrio.

Neste estudo foi realizado um voltamograma cíclico do difenil dissulfeto no intervalo de -0,3 a -1,0 V *vs.* Ag/AgCl<sub>sat</sub>, como mostra a Figura 14.



**Figura 14.** Voltamograma cíclico de solução de difenil dissulfeto  $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ , em solução de acetato de sódio  $1,40 \text{ mol L}^{-1}$  e ácido acético 2% em metanol,  $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$ .

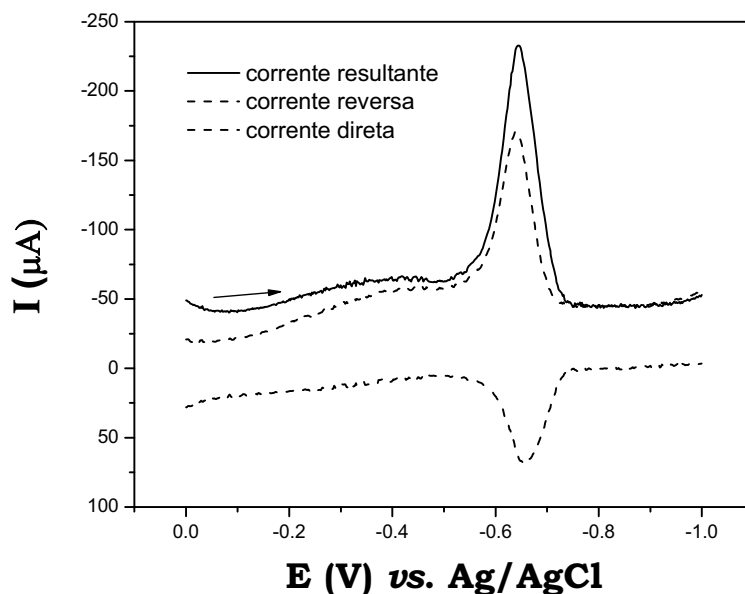
A análise desta figura mostra um voltamograma cíclico de varredura catódica do difenil dissulfeto, apresentando um pico de redução bem definido

em  $-0,69$  V, que é atribuído à redução do fenil dissulfeto em solução de acetato de sódio  $1,4 \text{ mol L}^{-1}$  e ácido acético 2% em metanol, no eletrodo filme de mercúrio. Entretanto, na varredura reversa observa-se um pequeno pico anódico mostrando que a transferência eletrônica envolvida no sistema se afasta da reversibilidade.

A reversibilidade de transferência eletrônica relativa à redução eletroquímica de difenil dissulfeto foi confirmada pela técnica de voltametria de onda quadrada. Esta técnica permite a utilização de tempos pequenos, tornando-a extremamente útil para a análise química. Isto porque a forma de perturbação favorece a detecção de espécies intermediárias, com tempo de meia vida relativamente baixos, uma vez que a direção do pulso de potencial é alterada em velocidades extremamente altas (OSTERYOUNG e CHRISTIE, 1974). A Figura 15 apresenta um voltamograma de onda quadrada registrado em presença de  $2,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$  de difenil dissulfeto, mostrando a corrente direta, a reversa e a resultante.

Na análise desta figura, observa-se que o voltamograma reverso apresenta um pico anódico, evidenciando que a redução eletroquímica de difenil dissulfeto envolve uma transferência eletrônica com características reversíveis.





**Figura 15.** Voltamograma de onda quadrada de solução de fenil dissulfeto  $2,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ , em solução de acetato de sódio  $1,4 \text{ mol L}^{-1}$  e ácido acético 2% em metanol,  $f$  de 70 Hz e  $\Delta E$  de 50 mV.

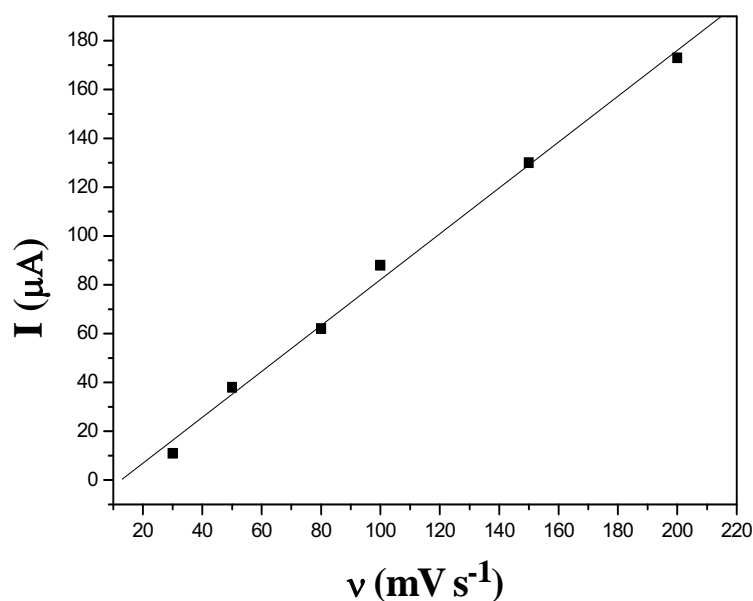
O estudo da influência da velocidade de varredura sobre a redução do difenil dissulfeto foi realizado no intervalo de 30 a 200  $\text{mV s}^{-1}$  em solução de acetato de sódio  $1,4 \text{ mol L}^{-1}$  e ácido acético 2% em metanol. O efeito da velocidade de varredura sobre os respectivos parâmetros voltamétricos correspondentes à redução de difenil dissulfeto pode ser observado na Tabela 5.

A análise dessa tabela mostra o comportamento da corrente de pico catódica em função da velocidade de varredura, indicando um aumento diretamente proporcional da corrente de pico em função do aumento da velocidade de varredura e um deslocamento do potencial de pico catódico, para potenciais mais negativos.

**Tabela 5.** Influência da variação da velocidade de varredura em função da corrente de pico catódica, em solução de difenil dissulfeto  $5,0 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup>, em eletrólito suporte de, acetato de sódio 1,4 mol L<sup>-1</sup> e ácido acético 2% em metanol

$v$ (mV s <sup>-1</sup> )	$-E_p$ (mV)	$-I_p$ (μA)	$W_{1/2}$ (mV)
30	662	11,4	18
50	683	38,8	38
80	686	62,8	42
100	695	88,1	43
150	702	130,4	44
200	711	173,0	45

Os valores da corrente de pico catódica foram graficados em função da variação da velocidade de varredura ( $v$ ) como mostra a Figura 16.



**Figura 16:** Influência da velocidade de varredura de potencial em função da corrente de pico catódico para difenil dissulfeto  $5,0 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup>, em solução de acetato de sódio 1,4 mol L<sup>-1</sup> e ácido acético 2% em metanol.

A análise do gráfico obtido em solução de acetato de sódio 1,4 mol L<sup>-1</sup> e ácido acético 2% em metanol, mostra que na redução de difenil dissulfeto

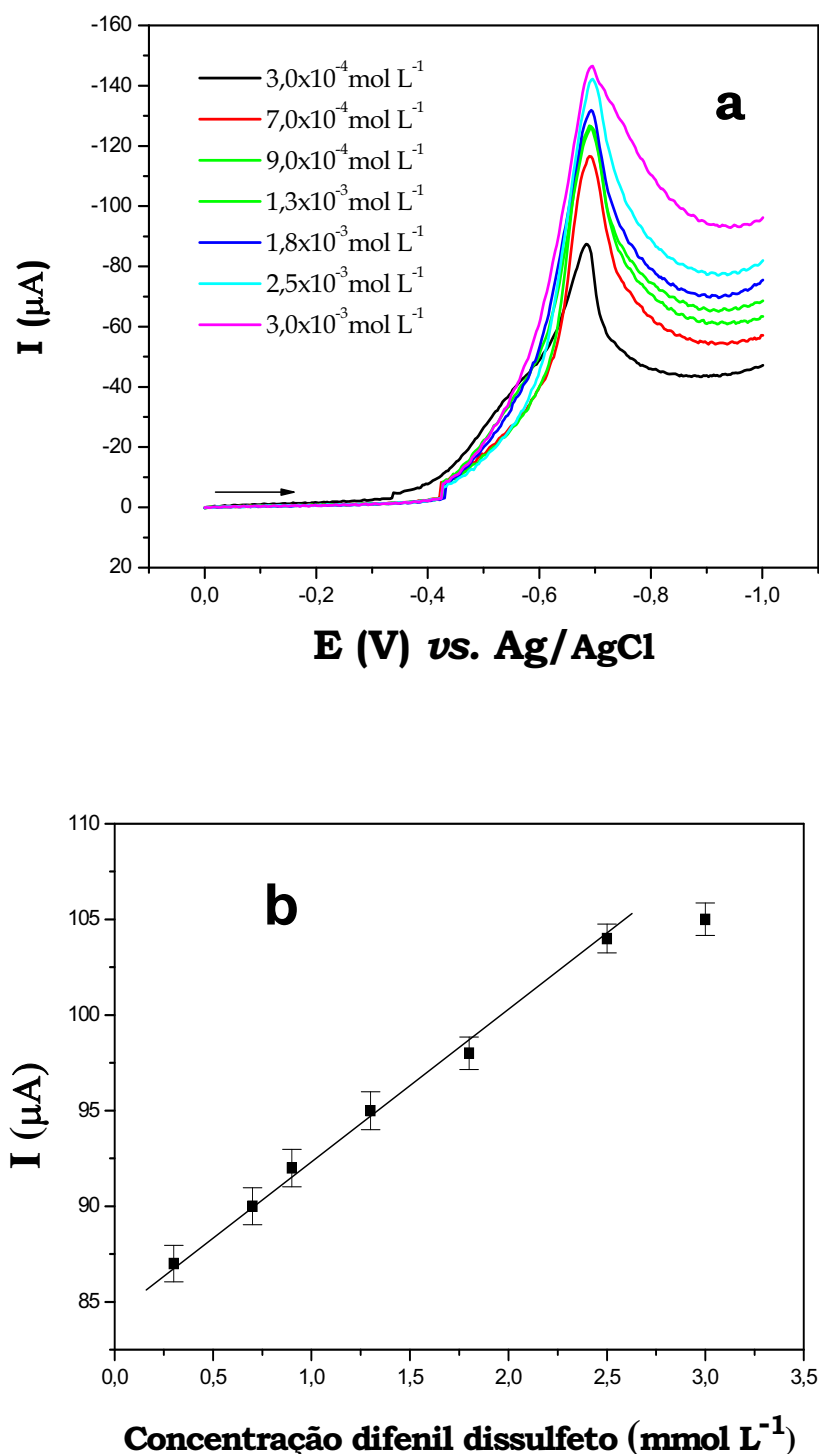
há um aumento linear da corrente de pico em função do aumento da velocidade de varredura apresentando um coeficiente de correlação linear de 0,9978, de acordo com a equação da reta  $I_{pc} (\mu A) = -1,1 \times 10^{-5} + 9,3 \times 10^{-7} v$ . Deste modo é possível concluir que a redução do difenil dissulfeto em eletrodo filme de mercúrio apresenta corrente de pico governada por um processo eletródico controlado por adsorção.

### **3.9.3.1. Métodos eletroanalíticos para a determinação de difenil dissulfeto**

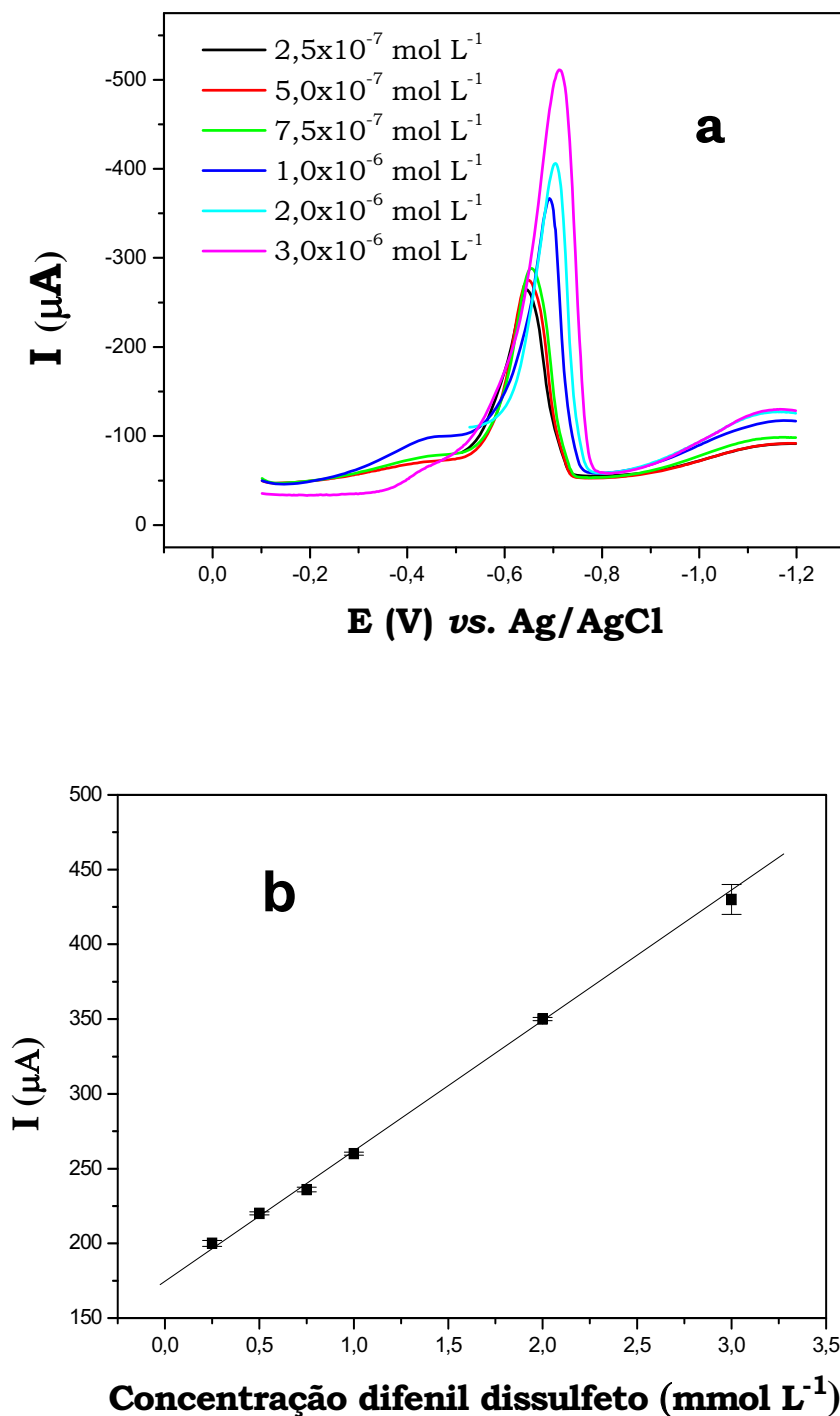
Os estudos visando o desenvolvimento de métodos eletroanalíticos para a quantificação de fenil dissulfeto foram realizados utilizando a mesma metodologia empregada para enxofre elementar. Os métodos analíticos foram desenvolvidos utilizando as técnicas de VVL, VOQ e VPD. Previamente ao desenvolvimento dos métodos voltamétricos para a quantificação de difenil dissulfeto, foi realizado o estudo de otimização dos parâmetros operacionais de cada técnica voltamétrica empregada. Esses estudos foram realizados utilizando a mesma metodologia e critérios adotados para o enxofre elementar, ou seja, os estudos de otimização foram realizados de modo a se obter a maior intensidade do sinal analítico (maior valor de  $I_{pc}$ ), sem perda significativa de resolução (menor  $W_{1/2}$ ). Seguindo esta metodologia os parâmetros otimizados foram: para VVL ( $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$ ), para VOQ ( $\Delta E = 50 \text{ mV}$  e  $f = 70 \text{ Hz}$ ) (Anexo 3, pg. 154) e para VPD ( $\Delta E = 50 \text{ mV}$ ,  $t_p = 40 \text{ ms}$  e  $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ ) (Anexo 4, pg. 155).

Utilizando os parâmetros otimizados, foram registrados os voltamogramas em diferentes concentrações de difenil dissulfeto, os quais foram utilizados para a construção da curva analítica. Estes voltamogramas obtidos com as técnicas de VVL, VOQ e VPD são apresentados,

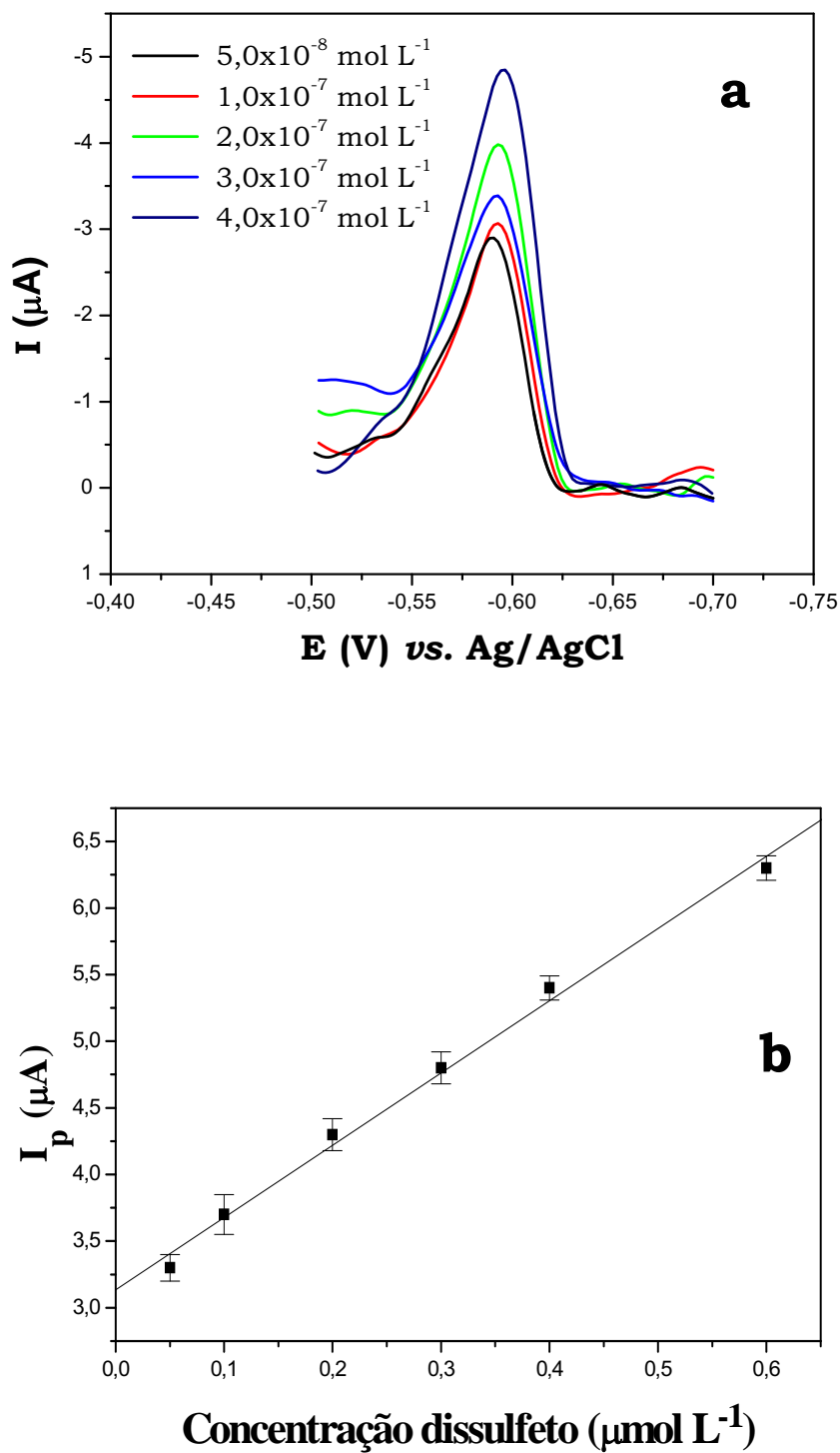
respectivamente, nas Figuras 17, 18 a 19. Nestas figuras são apresentadas também as respectivas curvas analíticas.



**Figura 17.** (a) Voltamogramas de varredura linear para o estudo da influência da concentração, em função da corrente de pico catódica em solução de difenil dissulfeto, em eletrólito suporte acetato de sódio  $1,4 \text{ mol L}^{-1}$  e ácido acético 2% em metanol e  $v$  de  $100 \text{ mV s}^{-1}$ , (b) Curva analítica.



**Figura 18.** (a) Voltamogramas de onda quadrada de solução de difenil dissulfeto, contendo solução de acetato de sódio  $1,4 \text{ mol L}^{-1}$  e ácido acético 2% em metanol, com uma  $f$  de  $70 \text{ Hz}$  e  $\Delta E$  de  $50 \text{ mV s}^{-1}$ , (b) Curva analítica.



**Figura 19.** (a) Voltamograma de pulso diferencial de solução de difenil dissulfeto, contendo solução de acetato de sódio  $1,4 \text{ mol L}^{-1}$  e ácido acético 2% em metanol ( $\Delta E = 50 \text{ mV}$ ,  $t_p = 40 \text{ ms}$  e  $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ ), (b) Curva analítica.

A Tabela 6 apresenta os parâmetros analíticos obtidos para o estudo de difenil dissulfeto com as diferentes técnicas voltamétricas estudadas.

**Tabela 6.** Parâmetros analíticos para a determinação de difenil dissulfeto utilizando VVL, VOQ e VPD

<i>Técnica</i>	<i>Equação da reta</i> $I_p / \mu A \text{ e}$ $C_{SS} / mol L^{-1}$	<i>Intervalo Linear</i> $(mol L^{-1})$	<i>Sensibilidade</i> $(\mu A L mol^{-1})$	<i>LD</i> $(mol L^{-1})$	<i>LQ</i> $(mol L^{-1})$
<b>VVL</b>	$I_{pc}=84,3+7,6 \times 10^3 C_{SS}$ $r = 0,9986$	$3,0 \times 10^{-4} - 3,0 \times 10^{-3}$	$7,6 \times 10^3$	$1,4 \times 10^{-4}$	$4,7 \times 10^{-4}$
<b>VOQ</b>	$I_{pc}=171,9+9,1 \times 10^7 C_{SS}$ $r = 0,9989$	$2,5 \times 10^{-7} - 3,0 \times 10^{-6}$	$9,1 \times 10^7$	$1,6 \times 10^{-7}$	$5,5 \times 10^{-7}$
<b>VPD</b>	$I_{pc}=3,1+5,6 \times 10^6 C_{SS}$ $r = 0,9991$	$5,0 \times 10^{-8} - 6,0 \times 10^{-7}$	$5,6 \times 10^6$	$3,3 \times 10^{-8}$	$1,1 \times 10^{-7}$

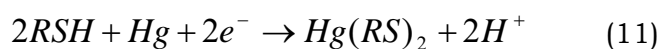
A Tabela 6 mostra que todas as técnicas voltamétricas apresentaram intervalos lineares de concentração de difenil dissulfeto em solução de eletrólito suporte, utilizando o eletrodo filme de mercúrio. Os valores da sensibilidade foram relativamente satisfatórios para todas as técnicas voltamétricas investigadas. Estes resultados sugerem que as técnicas avaliadas apresentam grande potencialidade analítica para serem empregadas na determinação de difenil dissulfeto em combustíveis.

Os pontos das curvas analíticas são referentes a valores médios de três medidas, e em todos os casos foram obtidos baixos valores de DPR, indicando que as técnicas voltamétricas apresentam uma boa repetitividade.

Os valores dos limites de detecção e quantificação encontrados foram de diferentes ordens de grandeza de acordo com a técnica analítica utilizada. Logo, observa-se que as técnicas de VPD e VOQ apresentaram limites de detecção e quantificação adequados para análise quantitativa de difenil dissulfeto em combustível.

### 3.9.4. 1-Butanotiol

O 1-butanotiol é outro composto pertencente ao grupo dos compostos sulfurados, sendo conhecido também, genericamente, por pertencer à classe das mercaptanas e está presente em derivados do petróleo. O mecanismo do 1-butanotiol, que ocorre na superfície do eletrodo filme de mercúrio pode ser atribuído à redução do grupo tiol na superfície do eletrodo filme de mercúrio, como mostra a reação 11 (BARD, 1978).

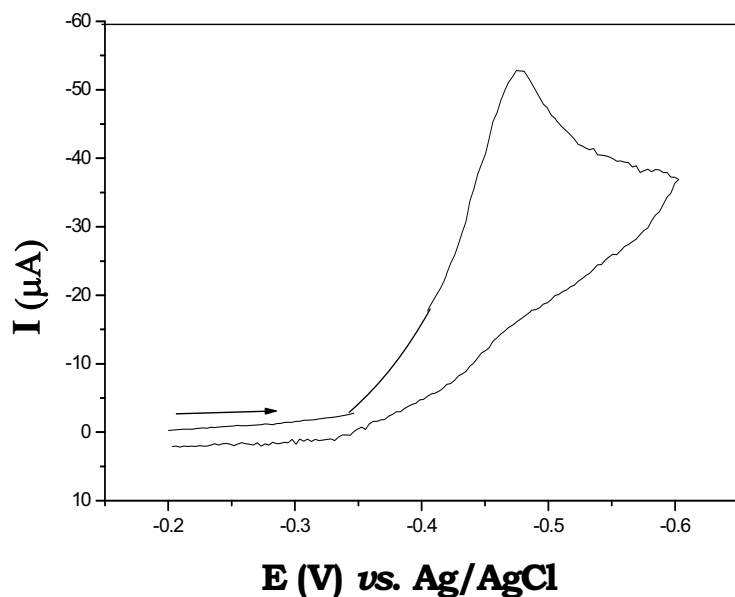


Para o estudo da redução eletroquímica de 1-butanotiol, sobre a superfície do eletrodo filme de mercúrio, foi registrado voltamograma cíclico no intervalo de potencial de -0,20 V a -0,60V *vs.* Ag/AgCl. A Figura 20 mostra um voltamograma cíclico típico para redução eletroquímica de  $5,0 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup> de 1-butanotiol em solução de acetato de sódio 1,4 mol L<sup>-1</sup> e ácido acético 2% em metanol.

A redução de 1-butanotiol caracteriza-se por um pico bem definido em aproximadamente -0,48 V *vs.* Ag/AgCl, o qual é atribuído à redução do enxofre presente no grupo tiol a sulfeto. Contudo, nenhum pico é detectado na varredura reversa sob estas condições, o que pode ser indicativo de transferência eletrônica de comportamento irreversível.

De acordo com informações disponíveis na literatura (BARD, 1978), a redução eletroquímica do grupo tiol utilizando EGM, ocorre no intervalo de potencial de 0 à -0,80 V *vs.* ECS via redução do enxofre central para formar a espécie totalmente reduzida sulfeto, cujo mecanismo envolve a transferência reversível de dois elétrons.





**Figura 20.** Voltamograma cíclico para solução de 1-butanotiol  $5,0 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup>, em solução de acetato de sódio  $1,4$  mol L<sup>-1</sup> e ácido acético 2% em metanol,  $\nu = 100$  mV.

Para redução eletroquímica de 1-butanotiol foi investigada a influência da variação da velocidade de varredura de potencial ( $\nu$ ) no intervalo de 10 a 100 mV s<sup>-1</sup>. Os parâmetros eletroquímicos utilizados como critérios para caracterização do comportamento eletroquímico de 1-butanotiol estão reunidos na Tabela 7.

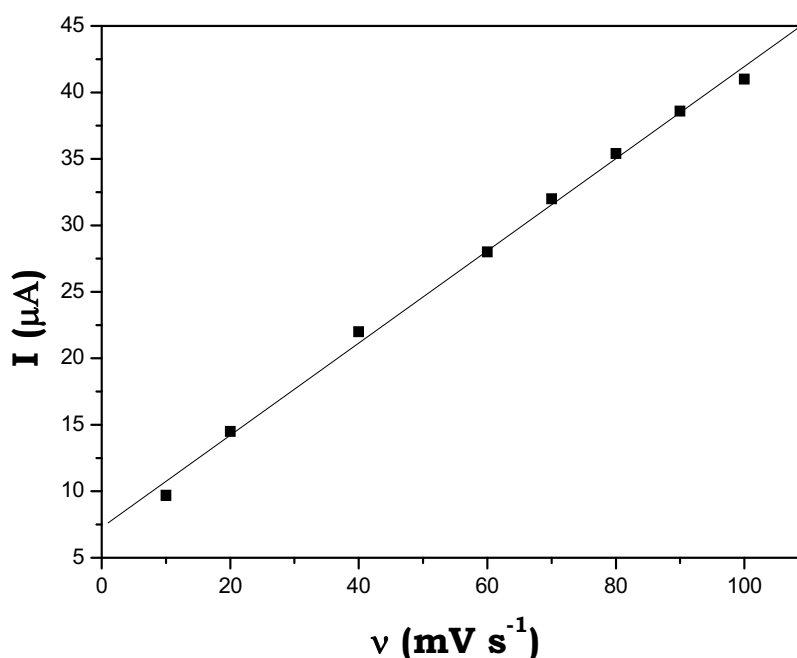
A Tabela 7 apresenta os valores registrados em diferentes  $\nu$  para redução de  $5,0 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup> de 1-butanotiol, em solução de eletrólito suporte. De acordo com os resultados obtidos, verifica-se que para os diferentes valores de  $\nu$  há ocorrência de um pico voltamétrico de crescente intensidade de corrente, referente à redução de 1-butanotiol, como também, observa-se um pequeno deslocamento do potencial de pico catódico para valores mais negativos com o aumento da  $\nu$ .

**Tabela 7:** Influência da variação da velocidade de varredura em função da corrente de pico catódica, em solução de 1-butanotiol  $5,0 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup> em solução de acetato de sódio 1,4 mol L<sup>-1</sup> e ácido acético 2% em metanol

$\nu$ (mV s <sup>-1</sup> )	$-E_{pc}$ (mV s <sup>-1</sup> )	$-I_{pc}$ ( $\mu$ A)	$W_{1/2}$ (mV)
10	456	9,70	37
20	466	15,60	40
30	469	22,50	36
40	472	24,10	34
50	472	28,00	34
60	475	28,00	35
70	472	31,70	30
80	481	35,40	36
90	478	38,60	35
100	475	41,10	36

Assim visando escolher a melhor velocidade de varredura optou-se pela velocidade de 100 mV s<sup>-1</sup>. Posteriormente, foram graficados os valores da corrente de pico catódica em função da velocidade de varredura como mostra a Figura 21.

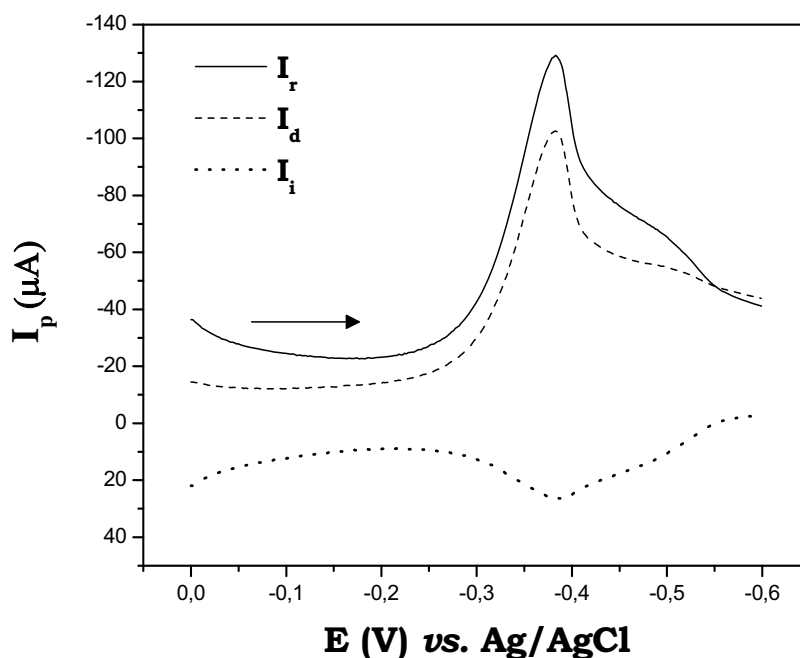
Uma relação linear é observada entre a corrente de pico catódica ( $I_{pc}$ ) e  $\nu$  obedecendo a equação  $I_{pc}$  ( $\mu$ A) =  $7,2 + 3,4 \times 10^{-1} \times \nu$  [mV s<sup>-1</sup>],  $r = 0,998$ , cujo valores de cada ponto no gráfico de  $I_{pc}$  vs.  $\nu$  correspondem a média de duas medidas experimentais. De acordo com estes resultados (Figura 21), verifica-se que  $I_{pc}$  varia linearmente com a  $\nu$  de 10 até 100 mV s<sup>-1</sup>. Assim, este comportamento indica que o processo de redução eletroquímica de 1-butanotiol é controlado por adsorção.



**Figura 21.** Influência da velocidade de varredura de potencial em função da corrente de pico catódico para butanotiol  $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ , em eletrólito suporte de acetato de sódio  $1,4 \text{ mol L}^{-1}$  e ácido acético 2% em metanol.

#### 3.9.4.1. Métodos eletroanalíticos para a determinação de 1-butanotiol

A partir do estudo do comportamento eletroquímico de enxofre elementar e difenil dissulfeto por VOQ, mostrado anteriormente, foi possível observar que esta técnica originou pico mais intenso em relação ao obtido pela técnica de voltametria de pulso diferencial. Portanto, a técnica voltamétrica de onda quadrada também foi adotada nos estudos da redução eletroquímica de 1-butanotiol visando propósitos analíticos, visto que não foi possível obter sinal voltamétrico para 1-butanotiol com as técnicas de VVL e VPD, devido a rápida volatilização que ocorre com as mercaptanas. Assim, para os estudos envolvendo a redução eletroquímica de 1-butanotiol foram registrados voltamogramas de onda quadrada, após varredura de potencial no intervalo de 0,0 V a -0,60 V *vs.* Ag/AgCl.



**Figura 22.** Voltamograma de onda quadrada para solução de 1-butanotiol  $5,0 \times 10^{-4}$  mol  $\text{L}^{-1}$ , em solução de acetato de sódio  $1,4$  mol  $\text{L}^{-1}$ , ácido acético 2% em metanol,  $\Delta E = 50$  mV e  $f = 60$  Hz.

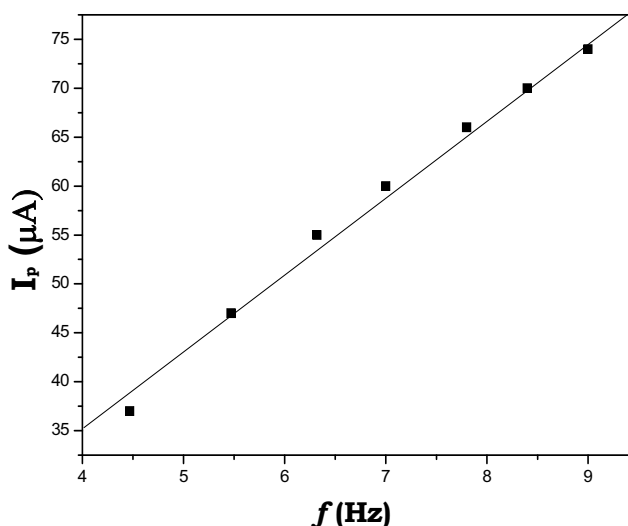
A Figura 22 apresenta os voltamogramas de onda quadrada com separação das componentes de corrente direta ( $I_d$ ), corrente inversa ( $I_i$ ) e corrente resultante ( $I_r$ ), cujo comportamento eletroquímico possibilita uma observação prévia sobre o tipo de processo eletródico envolvido. Como pode ser visto, a presença de picos nas componentes de corrente direta, reversa e resultante, indicam que a redução eletroquímica de 1-butanotiol ocorre com características quase-reversíveis, tal como previsto teoricamente (SOUZA et al., 2003) e que a reação química que consome o produto reduzido é mais lenta que aquela envolvendo a redução.

Como foi mostrado anteriormente nos estudos das melhores condições de trabalho para a redução eletroquímica de enxofre elementar e difenil dissulfeto, a corrente de pico depende marcadamente de alguns parâmetros operacionais da técnica voltamétrica de onda quadrada. Deste

modo, todos os parâmetros instrumentais passíveis de otimização nesta técnica, visando melhoria na intensidade da corrente de pico foram avaliados. Dentre estes parâmetros instrumentais foram investigados os seguintes: a frequência dos pulsos de potencial ( $f$ ) e amplitude de aplicação dos pulsos de potencial ( $\Delta E$ ). Novamente, a escolha das melhores condições de trabalho em termos da análise destes parâmetros foi realizada, levando-se em consideração aquele valor que proporcionasse maior intensidade de corrente sem comprometimento da resolução, ou seja, de  $W_{1/2}$ .

Seguindo esta metodologia, os parâmetros otimizados para a técnica de voltametria de onda quadrada foram os seguintes: ( $\Delta E = 80$  mV e  $f = 70$  Hz). Os resultados são apresentados no Anexo 5, pg. 156.

Para se obter mais informações sobre as características do comportamento eletroquímico de 1-butanotiol, foi realizado o estudo da influência da frequência de aplicação de pulso em função da intensidade de corrente (Figura 23).

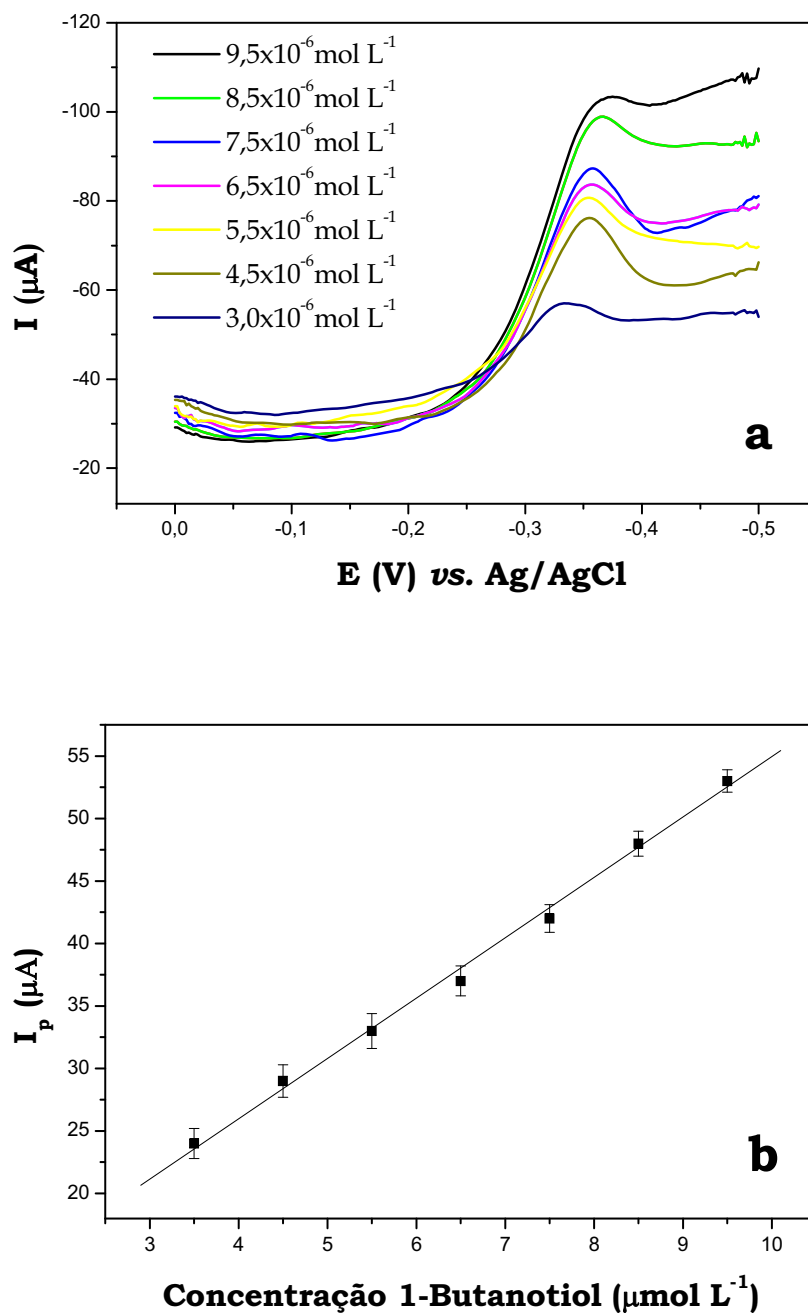


**Figura 23.** Estudo da influência da frequência de pulso em função de  $I_{pc}$  para determinação de 1-butanotiol  $5,0 \times 10^{-5}$  mol  $L^{-1}$ , em solução de acetato de sódio  $1,4$  mol  $L^{-1}$  e ácido acético 2% em metanol, pela técnica de voltametria de onda quadrada.

Conforme é observado na Figura 23,  $I_{pc}$  aumenta proporcionalmente ao aumento de  $f$  e apresenta uma relação linear entre  $I_{pc}$  e  $f$ , em todo intervalo de frequência estudado, o que, de acordo com o exposto na literatura, é característico de um processo eletródico irreversível controlado por adsorção do reagente e/ou reagente e produto (SOUZA et al., 2003). A linearidade entre  $I_{pc}$  vs.  $f$  obedeceu a seguinte equação de regressão linear:  $I_{pc}$  ( $\mu\text{A}$ ) =  $2,4 + 8,0 \times f$  (Hz) com  $r = 0,996$ .

Usando as melhores condições dos parâmetros otimizados, a redução eletroquímica de 1-butanotiol sobre eletrodo filme de mercúrio foi investigada, visando à possibilidade de aplicação do método proposto na determinação de 1-butanotiol em amostras de combustíveis automotivos. O pico de redução aumentou proporcionalmente com concentração de 1-butanotiol, no intervalo de  $2,0 \times 10^{-6}$  a  $1,5 \times 10^{-5}$  mol  $\text{L}^{-1}$ . A Figura 24a exibe os voltamogramas de onda quadrada registrados para o intervalo linear de concentrações de 1-butanotiol de  $3,5 \times 10^{-6}$  a  $9,5 \times 10^{-6}$  mol  $\text{L}^{-1}$ , seguindo a equação de regressão linear:  $I_{pc}$  ( $\mu\text{A}$ ) =  $5,9 + 4,9 \times 10^6 \times C_{\text{SH}}$  (mol  $\text{L}^{-1}$ ) com  $r = 0,999$  (Figura 24b).

Os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) foram calculados usando o mesmo tratamento estatístico anteriormente descrito:  $(3 \times S_D / s)$  e  $(10 \times S_D / sb)$ . Os valores obtidos para LD e LQ foram  $4,9 \pm 0,6 \times 10^{-7}$  e  $1,6 \pm 0,3 \times 10^{-6}$  mol  $\text{L}^{-1}$ , respectivamente. A sensibilidade do método expressa pelo coeficiente angular foi de  $4,9 \times 10^6$   $\mu\text{A L mol}^{-1}$ , revelando uma sensibilidade aceitável do método eletroanalítico desenvolvido.



**Figura 24.** (a) Voltamogramas de onda quadrada para solução de 1-butanotiol  $5,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ , em solução de acetato de sódio  $1,4 \text{ mol L}^{-1}$  e ácido acético 2% em metanol, (b) Curva analítica.  $f = 70 \text{ Hz}$  e  $\Delta E = 80 \text{ mV}$ .

Estes resultados mostram a determinação de 1-butanotiol na técnica de voltametria de onda quadrada, visto que não foi possível determinar concentrações de 1-butanotiol, usando as técnicas de voltametria de varredura linear e pulso diferencial, devido à alta volatilidade de 1-butanotiol,

pois, o composto tiol volatiliza muito rápido em temperatura ambiente, necessitando a realização de experimentos em tempo de análise mais rápidos e com maior sensibilidade analítica, logo, a técnica VOQ apresenta-se como a mais apropriada para determinação desta substância.

A Tabela 8 mostra os limites de detecção e quantificação encontrados pelas técnicas voltamétricas estudadas para enxofre elementar, difenil dissulfeto e 1-butanotiol.

**Tabela 8.** Limites de detecção e quantificação dos compostos sulfurados de enxofre elementar, difenil dissulfeto e 1-butanotiol obtido nas técnicas VVL, VOQ e VPD

<i>Técnicas Voltamétricas</i>	<i>Enxofre elementar (mol L<sup>-1</sup>)</i>	<i>Difenil dissulfeto (mol L<sup>-1</sup>)</i>	<i>1-Butanotiol (mol L<sup>-1</sup>)</i>
Varredura Linear			
(LD)	1,7x10 <sup>-7</sup>	1,4x10 <sup>-4</sup>	-
(LQ)	5,8x10 <sup>-7</sup>	4,7x10 <sup>-4</sup>	-
Onda Quadrada			
(LD)	3,0x10 <sup>-9</sup>	1,6x10 <sup>-7</sup>	4,9x10 <sup>-7</sup>
(LQ)	5,5x10 <sup>-9</sup>	5,5x10 <sup>-7</sup>	1,6x10 <sup>-6</sup>
Pulso diferencial			
(LD)	3,4x10 <sup>-9</sup>	3,8x10 <sup>-8</sup>	-
(LQ)	1,2x10 <sup>-8</sup>	1,1x10 <sup>-7</sup>	-

A análise dessa tabela mostra que os resultados obtidos pelas técnicas voltamétricas de varredura linear, onda quadrada e pulso diferencial apresentam limites de detecção e quantificação na ordem de 10<sup>-4</sup> até 10<sup>-9</sup>, possibilitando assim a determinação destes compostos em derivados do petróleo.



### **3.9.5. Precisão do método analítico desenvolvido**

#### *3.9.5.1. Repetitividade*

A precisão do método analítico desenvolvido foi verificada com a repetitividade de 10 determinações nas concentrações de  $1,0 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup> para cada solução de compostos de enxofre (enxofre elementar, difenil dissulfeto e 1-butanotiol) em eletrodo filme de mercúrio e solução de acetato de sódio 1,4 mol L<sup>-1</sup>, ácido acético 2% em metanol, utilizando a técnica de voltametria de onda quadrada.

Os valores encontrados através do desvio padrão relativo (RSD%) foram de  $0,50 \pm 0,07\%$ ,  $0,70 \pm 0,09\%$  e  $0,20 \pm 0,03\%$  para enxofre elementar, difenil dissulfeto e 1-butanotiol, respectivamente. Entretanto, quando o sinal da técnica voltamétrica de onda quadrada, em soluções de  $1,0 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup> de compostos de enxofre, foi monitorado por dois minutos utilizando o mesmo filme de mercúrio, não se obteve estabilidade em relação filme/compostos de enxofre. Isto é devido ao processo de adsorção que ocorre na superfície do eletrodo de mercúrio, levando a uma saturação do mesmo e queda na corrente de pico catódica. Assim, a cada nova medida, um novo filme foi preparado para as análises dos compostos de enxofre.

#### *3.9.5.2. Precisão intermediária*

A fim de verificar o efeito das variações dentro do laboratório foram realizados estudos dos compostos de enxofre em diferentes dias, com equipamentos diferentes, apesar dos equipamentos serem da mesma marca (Autolab). Para este estudo foram utilizadas soluções de  $1,0 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup> de enxofre elementar, difenil dissulfeto e 1-butanotiol em solução de acetato de sódio 1,4 mol L<sup>-1</sup> e ácido acético 2% em metanol, utilizando a técnica de

voltametria de onda quadrada. Os valores obtidos para o desvio padrão relativo são de  $0,9 \pm 0,04\%$ ,  $1,2 \pm 0,07\%$  e  $0,5 \pm 0,01\%$  para enxofre elementar, dissulfeto e mercaptana, respectivamente.

Assim, o método desenvolvido neste trabalho pode ser aplicado com sucesso para determinação desses compostos de enxofre em amostras de gasolina. Os resultados obtidos para quantificação destes compostos em soluções padrão estão sumarizados na Tabela 9.

**Tabela 9.** Resultados voltamétricos obtidos para a análise de enxofre elementar, difenil dissulfeto e 1-butanotiol utilizando VOQ e EFM

<i>Compostos Sulfurados</i>	<i>Sensibilidade Amperométrica (<math>\mu A mol^{-1} L</math>)</i>	<i>Limite de Detecção (<math>mol L^{-1}</math>)</i>	<i>Limite de Quantificação (<math>mol L^{-1}</math>)</i>	<i>RSD (%)</i>
Enxofre elementar	$2,9 \times 10^8$	$3,0 \pm 0,5 \times 10^{-9}$	$5,5 \pm 0,3 \times 10^{-9}$	$0,51 \pm 0,07$
Difenil dissulfeto	$9,1 \times 10^7$	$1,6 \pm 0,7 \times 10^{-7}$	$5,5 \pm 0,5 \times 10^{-7}$	$0,72 \pm 0,09$
1-butanotiol	$4,9 \times 10^6$	$4,9 \pm 0,2 \times 10^{-7}$	$1,6 \pm 0,6 \times 10^{-6}$	$0,28 \pm 0,03$

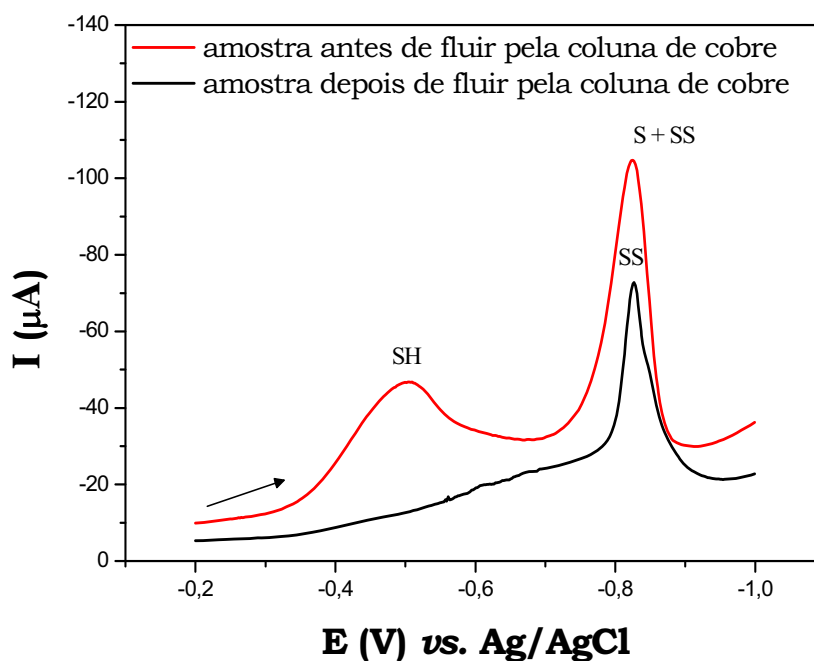
### 3.9.6. Aplicação da metodologia eletroanalítica em amostra de gasolina comercial

O método desenvolvido foi aplicado para determinação dos compostos de enxofre (enxofre elementar, difenil dissulfeto e 1-butanotiol) em amostras de gasolina.

Utilizando o procedimento descrito anteriormente na parte experimental, amostras de gasolina foram analisadas adicionando-se 1,00 mL de gasolina, adquirida no comércio local, em solução de eletrólito suporte, utilizando-se eletrodo filme de mercúrio. As técnicas voltamétricas de VVL, VOQ e VPD foram utilizadas para determinar os compostos de enxofre em duas amostras comerciais diferentes, sendo ambas realizadas em triplicata.

A concentração de compostos de enxofre foi calculada por comparação com as correntes de pico das soluções padrão de enxofre elementar, difenil dissulfeto e 1-butanotiol.

Entretanto, para realizar a quantificação de enxofre elementar e difenil dissulfeto foi necessário fluir a amostra em uma coluna de cobre a fim de reter enxofre elementar e 1- 1- butanotiol, para possível determinação de difenil dissulfeto. A Figura 25 mostra os voltamogramas de onda quadrada antes e depois da amostra fluir pela coluna de cobre.



**Figura 25.** Voltamogramas de onda quadrada de compostos de enxofre antes (—) e depois (—) da amostra fluir pela coluna de cobre ( $f = 70$  Hz e  $\Delta E_s = 50$  mV).

Na análise desta figura pode-se observar que antes da amostra fluir pela coluna de cobre uma corrente de pico catódica em potencial de  $-0,50$  e  $-0,80$  V vs. Ag/AgCl é atribuída às concentrações de 1-butanotiol e enxofre elementar/difenil dissulfeto. Entretanto, após a amostra fluir pela coluna de cobre, observa-se uma corrente de pico em  $-0,80$  V vs. Ag/AgCl, que é atribuída ao difenil dissulfeto que não reagiu com o cobre presente na coluna,

sendo possível sua detecção após tal tratamento. Os valores médios das concentrações e dos desvios padrão destes compostos, encontrados na análise das amostras de gasolina, são reportados na Tabela 10.

**Tabela 10.** Determinação de compostos de enxofre em amostra de gasolina comercial, utilizando as técnicas voltamétricas de VVL, VOQ e VPD e eletrodo filme de mercúrio

<b>Técnica/Amostra</b>	<i>Enxofre elementar (mol L<sup>-1</sup>)</i>	<i>Difenil Dissulfeto (mol L<sup>-1</sup>)</i>	<i>1-Butanotiol (mol L<sup>-1</sup>)</i>
VVL/1	$1,1 \times 10^{-6} \pm 0,8$	$7,3 \times 10^{-4} \pm 0,1$	–
VVL/2	$1,9 \times 10^{-6} \pm 0,4$	$8,1 \times 10^{-4} \pm 0,3$	–
VOQ/1	$3,5 \times 10^{-8} \pm 0,3$	$3,7 \times 10^{-7} \pm 0,1$	$4,2 \times 10^{-6} \pm 0,4$
VOQ/2	$2,3 \times 10^{-8} \pm 0,6$	$2,9 \times 10^{-7} \pm 0,8$	$3,5 \times 10^{-6} \pm 0,5$
VPD/1	$3,2 \times 10^{-9} \pm 0,3$	$4,4 \times 10^{-6} \pm 0,4$	–
VPD/2	$4,1 \times 10^{-9} \pm 0,5$	$5,6 \times 10^{-6} \pm 0,2$	–

### 3.9.6.1. Recuperação dos compostos sulfurados em gasolina pela técnica de VOQ

A integridade do processo de detecção foi examinada para avaliar a recuperação dos compostos de enxofre, em amostras de gasolinas comerciais adquiridas no comércio local. As medidas eletroquímicas foram realizadas usando a técnica de voltametria de onda quadrada, adicionando 1,00 mL de gasolina em eletrólito acetato de sódio  $1,4 \text{ mol L}^{-1}$  e ácido acético 2% em metanol, com a fortificação da amostra com a correspondente adição padrão de dissulfeto e mercaptana. A recuperação não pôde ser realizada para enxofre elementar, pois, antes de fluir a amostra original pela coluna de cobre, é encontrado dissulfeto, o qual tem o mesmo potencial, sendo impossível obter esta recuperação. Assim, a recuperação foi realizada antes da amostra fluir pela coluna de cobre, para obtenção dos resultados relacionados à mercaptana e depois de fluir pela coluna os resultados relacionados ao dissulfeto.

Os resultados das análises, encontrados para a recuperação de mercaptana e dissulfeto, foram realizados em triplicata, obtendo-se recuperações de  $98,7 \pm 3,8\%$  e  $105 \pm 5,4\%$  para 1-butanotiol e difenil dissulfeto, respectivamente.

## **Capítulo 4. Eletrodo de Amálgama Sólido.**

### **4.1. Eletrodo de Amálgama sólido**

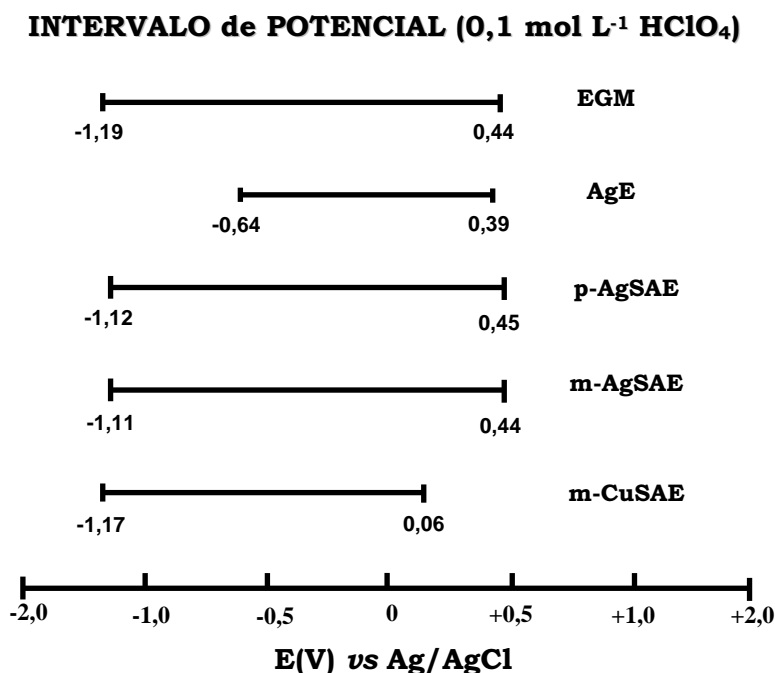
O eletrodo de amálgama sólido tem sido reportado na literatura por alguns pesquisadores, por apresentar as mesmas vantagens do eletrodo líquido, aliado à possibilidade de realização de experimentos em campo e também de apresentar uma menor toxicidade (MIKKELSEN e SCHRODER, 2003).

Este eletrodo consiste de um pó fino de metal (Ag, Au, Pt, Cu, C, Ir) inserido em um corpo de eletrodo de 0,5 mm de diâmetro, que é imerso em mercúrio líquido para ser amalgamado. Alguns pesquisadores têm utilizado o eletrodo de amálgama sólido, não só por apresentar as mesmas vantagens do eletrodo gotejante de mercúrio e filme de mercúrio, como também, pelo aumento na sensibilidade em análises de redissolução, apresentando praticamente o mesmo intervalo de potencial dos outros eletrodos de mercúrio.

A Figura 26 representa o intervalo de potencial do eletrodo de amálgama sólido (m-AgSAE, p-AgSAE e m-CuSAE), eletrodos de prata (AgE) e eletrodo gotejante de mercúrio (EGM).

Deste modo, eletrodo de amálgama sólido tem sido estudado por vários pesquisadores para determinação de substâncias orgânicas e metais.

YOSYPCHUK e NOVOTNÝ (2003) descreveram o comportamento do eletrodo de amálgama sólido de cobre, comparando-se com o eletrodo de amálgama sólido de prata e com eletrodo de gota pendente de mercúrio. Os resultados obtidos mostraram que este eletrodo pode ser utilizado na determinação analítica de espécies orgânicas como: tiocompostos, peptídios e proteínas.



**Figura 26.** Intervalo de potencial obtidos pelos diferentes eletrodos de amálgama, eletrodo de prata e eletrodo de gota pendente de mercúrio.

BAREK et al., 2003 estudaram o comportamento da N,N-dimetil-4-amina-2-carboxiazobezeno, por voltametria de pulso diferencial, utilizando um eletrodo de amálgama sólido de prata. Este eletrodo obteve boas condições para determinação do composto no intervalo de concentração de 0,40 a 15,00  $\mu\text{mol L}^{-1}$ , com um limite de determinação de 0,61  $\mu\text{mol L}^{-1}$ , apresentando uma boa sensibilidade e reprodutibilidade.

Os eletrodos de amálgama de cobre e prata foram utilizados por YOSYPCHUK e NOVOTNÝ (2002) para determinação da cisteína, que apresenta o grupo SH em seu composto, através da técnica de voltametria de redissolução catódica, obtendo um limite de detecção de  $3,00 \times 10^{-9}$  mol L<sup>-1</sup> para o eletrodo de amálgama de prata e  $1,00 \times 10^{-8}$  mol L<sup>-1</sup> para o eletrodo de amálgama de cobre, respectivamente.

HASON e VETTER (2004) aplicaram um eletrodo filme de mercúrio e eletrodo de amálgama sólido em análises de componentes de ácidos nucleicos para detecção bidimensional de adenosina. A adsorção da adenosina nestes

eletrodos foi investigada por medidas de capacitância, sendo estudados os aspectos cinéticos da influência da superfície do eletrodo, natureza do substrato e espessura da formação do filme.

MIKKELSEN e SCHRODER (2003) desenvolveram um eletrodo de amálgama dental (amalgamação de metais (prata, cobre... com mercúrio) para determinação de metais em água. O eletrodo de amálgama dental foi utilizado para monitoramento dos metais cádmio, zinco, cobalto e ferro em lagos da Noruega, apresentando limites de detecção e quantificação satisfatórios, sendo o eletrodo regenerado eletroquimicamente após cada determinação, aplicando-se potenciais de  $-0,20 \text{ V vs. Ag/AgCl}$  por 120 s. Em outro trabalho MIKKELSEN e SCHRODER (2004) utilizaram este eletrodo para a detecção de ferro em águas de rios e marítimas, apresentando limites de detecção na ordem de  $\text{ng L}^{-1}$  pela técnica de voltametria de pulso diferencial.

Os resultados mostraram que o uso deste eletrodo apresentou excelentes limites de detecção, estabilidade e baixa toxicidade do mercúrio em relação aos eletrodos convencionais de mercúrio, sendo, portanto, uma alternativa para estudos de compostos sulfurados em combustíveis.

## **4.2. PARTE EXPERIMENTAL**

### **4.2.1. Reagentes e soluções**

As substâncias utilizadas como eletrólito suporte para os experimentos deste trabalho foram as mesmas utilizadas para o estudo de compostos de enxofre utilizando eletrodo filme de mercúrio (ácido acético (Merck), acetato de sódio anidro (Merck) e metanol sendo todos os reagentes de grau de pureza analítico. Para o preparo do eletrólito suporte em todas as análises, utilizou-se um balão de 50,00 mL, adicionando 20,00 mL de solução



1,4 mol L<sup>-1</sup> de acetato de sódio, 1,00 mL de solução de ácido acético 2% e então completou-se o volume com metanol. Desta solução 10,00 mL são colocados na célula eletroquímica, sendo as soluções previamente deaeradas, através do borbulhamento de gás nitrogênio durante dez minutos.

A solução-padrão de enxofre elementar (Acros Organics) foi preparada por diluição, em solvente n-heptano (Acros Organics), na concentração de  $5,0 \times 10^{-2}$  mol L<sup>-1</sup> e sucessivas diluições.

#### **4.2.2. Equipamentos**

As medidas voltamétricas foram realizadas utilizando-se um potenciostato da marca Autolab PGSTAT, acoplado em um sistema de três eletrodos, sendo um eletrodo de referência Ag/AgCl (KCl 3 mol L<sup>-1</sup>); um eletrodo auxiliar fio de platina e um eletrodo de amálgama sólido (amálgama de mercúrio e prata- cedido pelo grupo do Prof. KNUT H. SCHRODER, Noruega), como eletrodo de trabalho. Os voltamogramas foram monitorados por meio de um microcomputador acoplado, modelo Pentium de 133 MHz.

#### **4.2.3. Técnica Eletroanalítica**

Com o intuito de obter as melhores condições para a determinação de compostos de enxofre em gasolina, utilizando o eletrodo de amálgama sólido, foi realizado o estudo de otimização dos parâmetros operacionais, utilizando a técnica de voltametria de onda quadrada, visto que foi a técnica que apresentou os melhores resultados empregado o eletrodo de amálgama sólido.

Os parâmetros otimizados usando-se um volume de 10,00 mL de solução de eletrólito suporte, acetato de sódio 1,4 mol L<sup>-1</sup> e ácido acético 2% em metanol, foram a amplitude de pulso e frequência de pulso.

Posteriormente, foi realizado um estudo da dependência das correntes de pico catódicas em relação à concentração das espécies em estudo, visando estabelecer o intervalo de determinação para enxofre elementar, bem como determinar os limites de detecção e quantificação para este composto na técnica voltamétrica estudada e posterior aplicação em amostra de gasolina comercial.

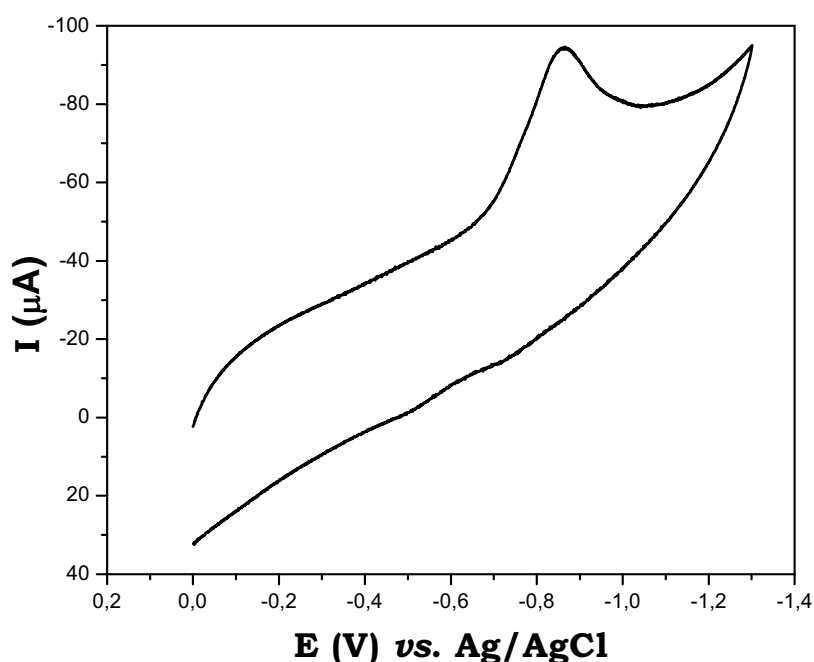
#### **4.2.4. Procedimento**

Antes de cada medida experimental o eletrodo de amálgama sólido foi polido com solução aquosa de alumina 1,0 µm e, em seguida, enxaguado exaustivamente com água deionizada e acetona.

Inicialmente, 10,00 mL da solução do eletrólito suporte (acetato de sódio 1,4 mol L<sup>-1</sup> e ácido acético 2% em metanol) foram pipetados e introduzidos na célula eletroquímica, logo a seguir desaerando-a por 10 minutos com nitrogênio. Em seguida, realizou-se a otimização dos parâmetros de amplitude e pulso e frequência de pulso em solução de enxofre elementar 5,0x10<sup>-5</sup> mol L<sup>-1</sup>. Depois da otimização dos parâmetros voltamétricos foi construída a curva analítica para determinação de enxofre elementar, no intervalo de 1,5x10<sup>-5</sup> a 1,0x10<sup>-4</sup> mol L<sup>-1</sup> para posterior aplicação em gasolina comercial.

### 4.3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Para o estudo da redução eletroquímica do enxofre elementar sobre a superfície do eletrodo de amálgama sólido, registrou-se voltamograma cíclico no intervalo de potencial de 0,00 V a -1,30 V *vs.* Ag/AgCl. A Figura 27 mostra um voltamograma cíclico típico para redução eletroquímica de  $1,0 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup> de enxofre elementar em solução de acetato de sódio 1,40 mol L<sup>-1</sup>, ácido acético 2% em metanol. A redução de enxofre elementar caracteriza-se por um pico bem definido em aproximadamente -0,86 V *vs.* Ag/AgCl, o qual foi atribuído à redução de enxofre elementar, que é adsorvido na superfície do eletrodo e transformado em sulfeto. Contudo, nenhum pico é detectado na varredura reversa sob estas condições, o que pode ser indicativo de um comportamento irreversível.



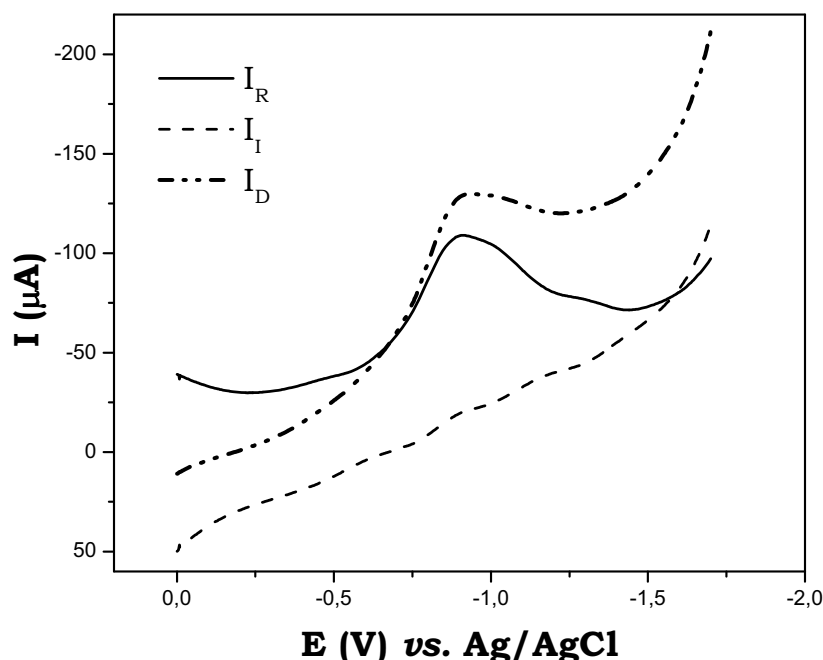
**Figura 27.** Voltamograma cíclico registrado para redução eletroquímica de  $1,0 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup> de enxofre elementar sobre a superfície do eletrodo de amálgama sólido em elemento, em solução de acetato de sódio 1,4 mol L<sup>-1</sup> e ácido acético 2% em metanol.  $\nu = 100$  mV s<sup>-1</sup>.

De acordo com informações disponíveis na literatura (BATINA et al., 1992; FERNANDES, 2004], a redução eletroquímica de enxofre elementar no intervalo de potencial de 0,0 à -1,00 V vs. Ag/AgCl ocorre via redução do enxofre elementar na superfície do eletrodo de gota pendente de mercúrio, que é adsorvido para formar a espécie totalmente reduzida, cujo mecanismo envolve a transferência reversível de dois elétrons.

A partir do estudo do comportamento eletroquímico de enxofre elementar utilizando eletrodo filme de mercúrio, pela técnica de voltametria de onda quadrada mostrado anteriormente, foi possível observar que esta técnica originou pico mais intenso em relação ao obtido pela técnica de voltametria de pulso diferencial. Portanto, a técnica voltamétrica de onda quadrada também foi adotada, nos estudos da redução eletroquímica de enxofre elementar, visando propósitos analíticos. Assim, para os estudos envolvendo a redução eletroquímica de enxofre elementar foram registrados voltamogramas de onda quadrada, após varredura de potencial no intervalo de 0,00 V a -1,70 V vs. Ag/AgCl. A Figura 28 apresenta os voltamogramas de onda quadrada com separação das componentes de corrente direta ( $I_d$ ), corrente inversa ( $I_i$ ) e corrente resultante ( $I_r$ ), cujo comportamento eletroquímico possibilita uma observação prévia sobre o tipo de processo eletródico envolvido.

Nestas condições, enxofre elementar apresentou um pico de redução em aproximadamente -0,90 V vs. Ag/AgCl na separação das componentes de corrente direta ( $I_d$ ) e resultante ( $I_r$ ). A presença de um sinal pouco definido na componente da corrente inversa ( $I_i$ ) indica que neste valor de frequência a presença de reações químicas acopladas suprime a ocorrência do sinal voltamétrico, cujo resultado está em concordância com aqueles obtidos previamente por voltametria cíclica. Além disso, a intensidade da componente da corrente resultante ( $I_r$ ) não é coincidente com a componente da corrente

direta ( $I_d$ ), o que, segundo a literatura (SOUZA et al., 2003; LOVRIĆ e LOVRIĆ, 1988) é indicativo de um processo eletrodico irreversível fortemente influenciado por adsorção do produto e/ou reagente e produto (Figura 28).



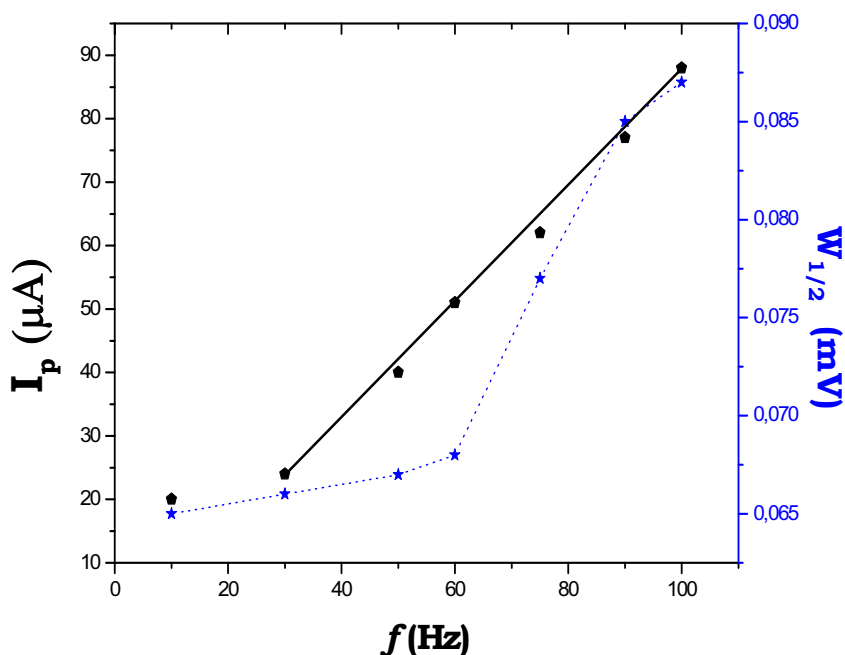
**Figura 28.** Voltamogramas de onda quadrada registrados para redução eletroquímica de  $5,0 \times 10^{-5}$  mol  $\text{L}^{-1}$  de enxofre elementar, sobre a superfície do eletrodo de amálgama em solução de acetato de sódio  $1,4$  mol  $\text{L}^{-1}$  e ácido acético 2% em metanol:  $f = 60$  Hz,  $\Delta E = 50$  mV.

#### 4.3.1. Otimização dos parâmetros instrumentais e analíticos

Dos parâmetros instrumentais que podem influenciar significativamente na resposta voltamétrica para a técnica de voltametria de onda quadrada, destacam-se, a frequência de aplicação dos pulsos de potencial ( $f$ ) e a amplitude de aplicação dos pulsos de potencial ( $\Delta E$ ). Assim, visando melhorar a resposta voltamétrica relativa ao sinal de oxidação, estes parâmetros foram avaliados nos seguintes intervalos:  $f$  de 10 a 100 Hz e  $\Delta E$  de 10 a 150 mV para uma solução de enxofre elementar  $5,0 \times 10^{-5}$  mol  $\text{L}^{-1}$

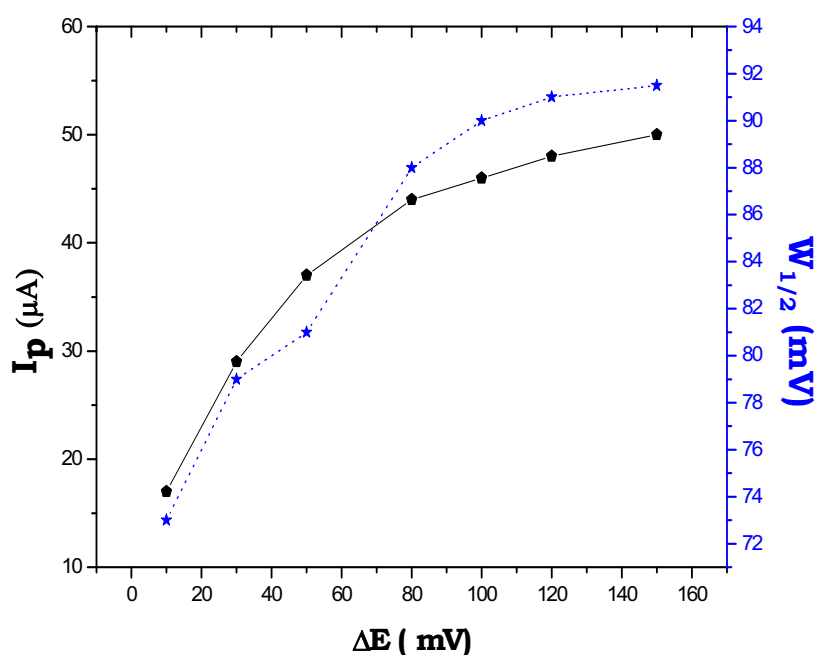
submetida à verificação eletroanalítica, em solução de acetato de sódio 1,4 mol L<sup>-1</sup>, ácido acético 2% em metanol. Em todos os casos, a escolha das melhores condições de trabalho em termos da análise destes parâmetros foi realizada levando-se em consideração àquele valor que apresentasse melhora significativa na intensidade do sinal analítico, sem comprometer a resolução dos mesmos. Neste caso, uma maneira bastante eficiente é a análise da largura do pico a meia altura ( $W_{1/2}$ ).

O primeiro parâmetro investigado foi à frequência de aplicação dos pulsos de potenciais ( $f$ ), pois, como mencionado anteriormente, este parâmetro além de oferecer melhora na resposta voltamétrica, possibilita ainda a obtenção de informações importantes a respeito do tipo de processo envolvido na transferência eletrônica. Portanto, para este estudo, variou-se a  $f$  no intervalo de 10 a 100 Hz, mantendo-se constante o parâmetro  $\Delta E$  (60 mV). Conforme se observa na Figura 29, a corrente de pico é significativamente influenciada pelo aumento de  $f$  no intervalo entre 10 e 100 Hz; contudo, a  $W_{1/2}$  é bastante influenciada pela maximização da  $f$ , sendo este efeito mais pronunciado em valores acima de 60 Hz. Assim, um valor de frequência de 60 Hz, foi escolhido como sendo ideal para prosseguir com os estudos. Uma dependência linear é observada entre a corrente de pico e a frequência de pulso, o que, de acordo com a literatura, é característico de um processo eletródico controlado por adsorção (SOUZA et al., 2003) (LOVRIC e LOVRIC, 1988). A linearidade entre a *corrente de pico* e a frequência obedece a seguinte relação matemática:  $I_{pc} (\mu A) = 4,27 + 0,91 \times f$  (Hz), com coeficiente de correlação linear de 0,998.



**Figura 29.** Influência da variação da frequência de pulso sobre os valores de corrente de pico para redução eletroquímica de  $5,0 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup> de enxofre elementar, sobre a superfície do eletrodo de amálgama sólido em solução de acetato de sódio 1,4 mol L<sup>-1</sup> e ácido acético 2% em metanol. Condição:  $\Delta E = 50$  mV.

Em seguida, avaliou-se a influência da amplitude de aplicação dos pulsos de potencial ( $\Delta E$ ) sobre a intensidade da *corrente de pico*, mantendo-se  $f = 60$  Hz. A Figura 30 apresenta o efeito da variação de  $\Delta E$  no intervalo de 10 a 150 mV, para a redução eletroquímica de  $5,0 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup> de enxofre elementar. Como pode ser visto, a *corrente de pico* aumenta com o aumento da  $\Delta E$  de 10 a 150 mV, a partir do qual não promove mudança significativa nos valores de corrente. Entretanto, para valores de  $\Delta E$  acima de 50 mV, o sinal voltamétrico é bastante comprometido pela perda de resolução. Assim sendo, um valor de  $\Delta E$  de 50 mV foi escolhido para prosseguir com os estudos.

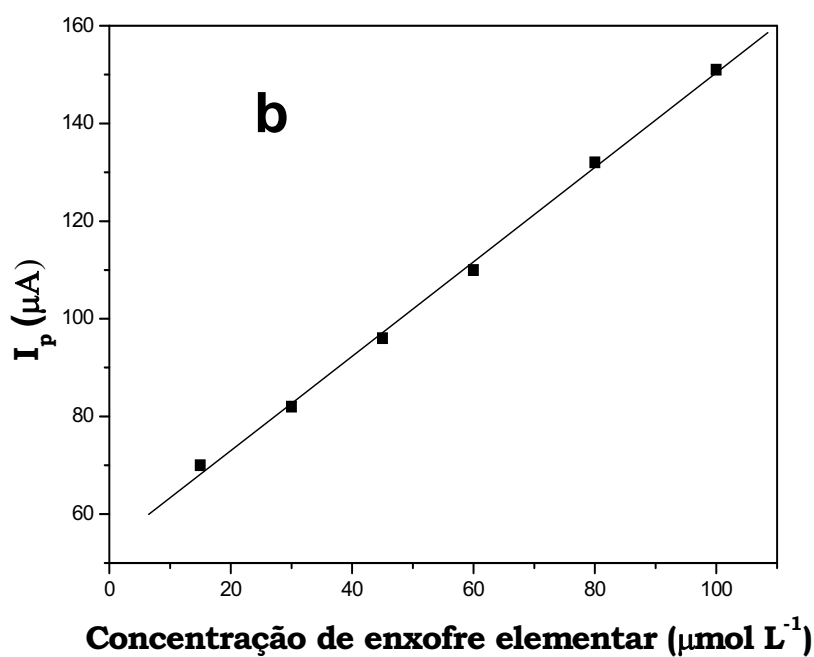
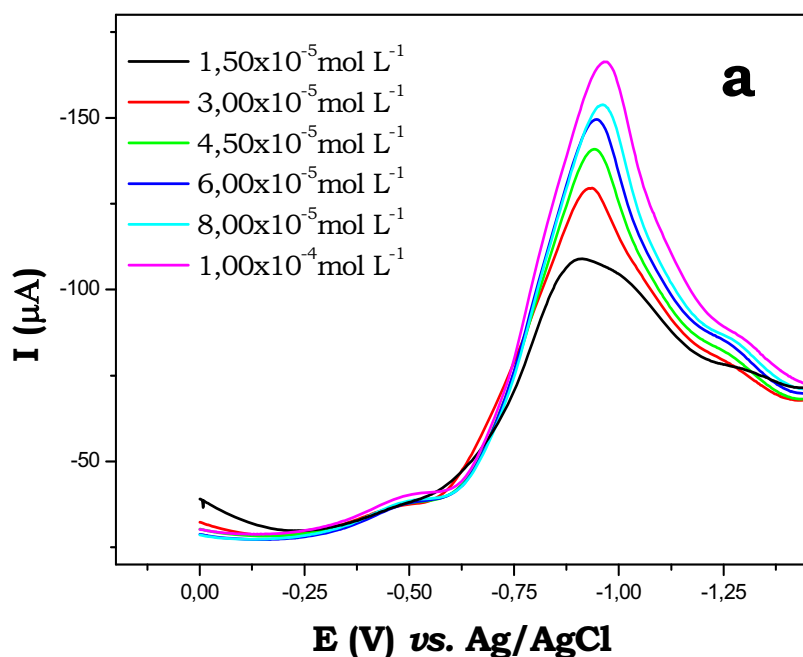


**Figura 30.** Influência da variação da amplitude de pulso sobre os valores de corrente de pico para redução eletroquímica de  $5,0 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup> de enxofre elementar, sobre a superfície do eletrodo de amálgama sólido em solução de acetato de sódio 1,4 mol L<sup>-1</sup> e ácido acético 2% em metanol.  $f = 60$  mV.

#### 4.3.2. Método eletroanalítico para determinação de enxofre elementar

Usando as melhores condições de trabalho previamente otimizadas, estudos foram realizados em diferentes concentrações padrões de enxofre elementar monitorando o sinal de redução eletroquímica. A Figura 31a apresenta os voltamogramas de onda quadrada registrados em diferentes concentrações ( $1,5 \times 10^{-5}$  a  $1,0 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup>) de enxofre elementar, em solução de acetato de sódio 1,4 mol L<sup>-1</sup>, ácido acético 2% em metanol. A partir dos valores de  $I_p$  obtidos dos voltamogramas (Figura 31a) a curva analítica foi construída, em que cada ponto representa a média de três medidas experimentais.





**Figura 31.** (a) Voltamogramas de onda quadrada registrados sobre a superfície do eletrodo de amálgama, em solução de acetato de sódio  $1,4 \text{ mol L}^{-1}$ , ácido acético 2% em metanol para diferentes concentrações de enxofre elementar. (b) Dependência da  $I_p$  em função do aumento da concentração de enxofre elementar ( $f = 60 \text{ Hz}$  e  $\Delta E = 50 \text{ mV}$ ).

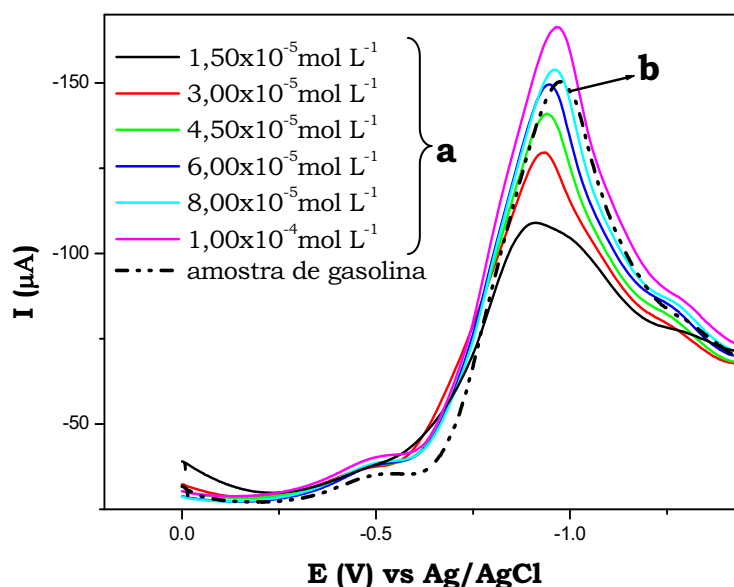
Uma relação linear foi obtida em todo intervalo de concentração estudado (Figura 31b), ou seja,  $1,5 \times 10^{-5}$  a  $1,0 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup> com equação de regressão linear:  $I_{pc} (\mu A) = 53,6 + 9,6 \times 10^5 \times C_S$  (mol L<sup>-1</sup>),  $r = 0,999$  e sensibilidade de  $9,6 \times 10^5 \mu A L mol^{-1}$ .

A partir dos parâmetros analíticos apresentados anteriormente foi possível calcular os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) para a curva usando, respectivamente, as seguintes relações matemáticas:  $(3 \times SD / b)$  e  $(10 \times SD / b)$ . **SD** representa o desvio padrão da média aritmética de dez medidas do branco, obtidas no mesmo potencial de redução de enxofre elementar e **b** a inclinação da curva analítica.

Os valores obtidos para LD e LQ foram  $4,7 \times 10^{-6}$  mol L<sup>-1</sup> e  $1,5 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>, respectivamente. Ambos os valores de LD e LQ indicam a ótima sensibilidade do método proposto, quando comparados com aqueles encontrados na literatura (FERNANDES, 2004), que utilizam eletrodo de gota pendente de mercúrio para a determinação de enxofre elementar em amostras de nafta, o que viabiliza a utilização do eletrodo de amálgama sólido, juntamente com a técnica de voltametria de onda quadrada, no desenvolvimento de um método analítico para quantificação de enxofre elementar em amostras de combustíveis.

O método proposto foi aplicado para quantificação de enxofre elementar em diversas amostras de gasolina, usando o mesmo procedimento para redução eletroquímica de enxofre elementar utilizando a técnica de voltametria de onda quadrada, como foi descrito anteriormente. O voltamograma relacionado à amostra de gasolina comercial foi sobreposto nos voltamogramas obtidos através da curva analítica nas mesmas condições realizadas.

Na análise da Figura 32 é possível observar que a amostra apresenta um leve deslocamento de potencial (-0,97 V *vs.* Ag/AgCl), em relação às concentrações obtidas pela curva analítica e uma corrente de pico de -102,10  $\mu\text{A}$  equivalente a uma concentração de  $6,8 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ . Entretanto, como a amostra comercial de gasolina não fluiu pela coluna de cobre (descrito no Capítulo 3), para possível quantificação de enxofre elementar e difenil dissulfeto, a concentração encontrada equivale aos dois compostos, pois, apresentam redução eletroquímica praticamente no mesmo potencial.



**Figura 32.** (a) Concentrações relacionadas aos voltamogramas de onda quadrada obtidos através da curva analítica na redução de enxofre elementar, registrados sobre a superfície do eletrodo de amálgama em solução de acetato de sódio  $1,4 \text{ mol L}^{-1}$ , ácido acético 2% em metanol; (b) voltamograma de onda quadrada relacionado a concentração de enxofre elementar em gasolina ( $f = 60 \text{ Hz}$  e  $\Delta E = 50 \text{ mV}$ ).

Entretanto, não foi possível obter subseqüentes análises após a quantificação de enxofre elementar na amostra de gasolina comercial, como também realizar os estudos de validação do método uma vez que ocorreu uma danificação do eletrodo de amálgama com a perda do sinal elétrico, tornando-

se impossível a obtenção de novos sinais analíticos correspondentes aos compostos de enxofre em estudo.

Entretanto, a possibilidade da realização das medidas em um curto intervalo de tempo e, por outro lado, baixo custo do equipamento utilizado, indicam que esta metodologia poderia ser uma excelente alternativa, para o monitoramento dos níveis de concentração de compostos sulfurados utilizando eletrodo de amálgama sólido, em amostras de combustíveis automotivos, no entanto, uma montagem deste eletrodo em laboratório seria de extrema importância.

## **Capítulo 5. Eletrodo modificado com hexacianometalato**

### **5.1. Eletrodos quimicamente modificados**

Os primeiros eletrodos quimicamente modificados (EQM) surgiram no início da década de 70, quando LANE e HUBBARD (1973) adsorveram na superfície de um eletrodo de platina várias olefinas funcionalizadas, no qual foi observada a quimissorção do grupo imobilizado sobre o metal, ocorrendo a complexação. Porém, em 1975, o termo eletrodo quimicamente modificado foi introduzido por MURRAY et al. 1975, para designar, eletrodos com espécies quimicamente ativas imobilizadas na superfície do eletrodo. Neste trabalho foi realizada a modificação química da superfície do eletrodo de SnO<sub>2</sub>, via organossilanos, no qual seu principal objetivo era o de pré-estabelecer e controlar a natureza físico-química da interface eletrodo-solução, além de alterar sua seletividade e reatividade do substrato base.

Os eletrodos quimicamente modificados são utilizados em várias áreas, porém a maior parte de suas aplicações concentra-se em técnicas voltamétricas e amperométricas. Sendo assim, além da eletroanálise, estes eletrodos podem ser utilizados nos estudos básicos de catálise, permeação de membranas e fotoquímica, dentre outros. Também há grande interesse no desenvolvimento de novos materiais e métodos de modificação da superfície dos eletrodos com diferentes espécies químicas, como por exemplo, eletrodos modificados com hexacianometalatos de metais de transição (MATTOS e GORDON, 2001) e macromoléculas orgânicas, tais como: a molécula de DNA (LA-SCALEA et al., 1999).

A meta para o desenvolvimento dos eletrodos quimicamente modificados é que o sensor obtenha alta sensibilidade e seletividade, além de outras características importantes, como por exemplo, a estabilidade,

reprodutibilidade e uma maior aplicabilidade. Um aumento da sensibilidade e/ou seletividade pode ser obtido através de um ou mais fenômenos: pré-concentração, eletrocatalise e exclusão dos interferentes (SOUZA, 1997) (PEREIRA et al., 2002).

O eletrodo quimicamente modificado está dividido em duas partes: eletrodo base e uma camada do modificador químico. Sua forma de preparação é determinada pelas características desejadas do sensor químico. Sendo assim, a escolha do material utilizado no eletrodo base é um aspecto muito importante, pois o substrato base deve apresentar características eletroquímicas apropriadas e este deve ser adequado para o método de imobilização escolhido. Os substratos mais utilizados são carbono vítreo, pasta de grafite, ouro, platina e filmes de mercúrio.

A imobilização de espécies de interesse sobre superfícies de EQM tem sido a área de maior desenvolvimento na eletroquímica nos anos mais recentes (PEREIRA et al., 2002). Há vários métodos para a introdução do agente modificador no eletrodo base, sendo os mais importantes: adsorção irreversível, filmes poliméricos, material compósito e ligação covalente.

Podemos destacar a adsorção irreversível como sendo a maneira mais simples de fixar o modificador ao substrato do eletrodo base. Os primeiros estudos utilizando este método foram feitos por LANE e HUBBARD (1973) para o eletrodo de platina. Este método é muito utilizado para eletrodos de grafite e carbono vítreo devido a sua grande capacidade de adsorver quimicamente compostos aromáticos, em consequência da presença de sistemas de elétrons  $\pi$  extensos. Porém, sua principal desvantagem é uma limitação da faixa de resposta linear devido à presença de uma monocamada de modificador imobilizado. Portanto, na maioria dos casos, os conceitos e as modificações sobre os eletrodos estão combinados de tal forma que o sensor

apresente sensibilidade, seletividade, estabilidade, reprodutibilidade e aplicabilidade superior àquelas do eletrodo base, sem prévia modificação (PEREIRA et al., 2002).

Conclui-se, então, que os eletrodos quimicamente modificados podem ser preparados de diversas maneiras, dependendo da característica do analito e finalidades analíticas. Estes eletrodos modificados são importantes porque fornecem informações sobre os mecanismos físico-químicos de espécies orgânicas e inorgânicas na superfície eletródica, além de despertarem um grande interesse tecnológico na indústria química, farmacêutica, dentre outras, através do desenvolvimento de novos sensores (SOUZA, 1997) (PEREIRA et al., 2002) (BARD e FAULKNER, 2001).

## **5.2. Eletrodos modificados com hexacianometalatos**

Atualmente há um grande interesse sobre os hexacianometalatos, apesar do descobrimento do primeiro hexacianometalato, o Azul da Prússia, ter sido feito em 1704. Esses compostos têm contribuído para o desenvolvimento de vários sensores utilizados em importantes processos tecnológicos.

Os hexacianometalatos são compostos de valência mista e que possuem a seguinte fórmula  $M_1^A \cdot k[M_2^B(CN)_m]_p \cdot xH_2O$ , na qual  $M_1$  e  $M_2$  referem-se aos metais com valência A e B; k, m e p indicam a estequiometria do complexo. Se  $M_1$  e  $M_2$  forem metais de transição, há uma grande variedade de complexos. Com relação ao Azul da Prússia, sua solubilidade é alterada devido à presença ou não do íon  $K^+$  em sua fórmula estrutural. A estrutura com o íon  $K^+$  é solúvel sendo sua geometria um cubo de face centrada, na qual os íons de  $K^+$  e as moléculas de água encontram-se nos interstícios do retículo cristalino. Já

na estrutura insolúvel, há a ausência de  $\frac{1}{4}$  dos grupos CN e as moléculas de água, além dos interstícios, completam a esfera de coordenação do ferro. O Azul da Prússia pode ser oxidado ao Verde de Berlim, bem como reduzido ao Branco da Prússia (SHARPE, 1976).

Diversas aplicações são encontradas para os vários compostos de hexacianometalatos. A forma reduzida do Azul da Prússia apresenta atividade catalítica para a redução do oxigênio molecular e peróxido de hidrogênio em meio ácido (GORDON et al., 1991). Para o filme com hexacianoferrato de cobalto, LIN e JAN (1997) apresentaram um sensor para peróxido de hidrogênio sem a interferência dos ácidos ascórbico e úrico. Para a análise da oxidação da hidrazina, NARAYANAN e SCHOLTZ (1999) desenvolveram eletrodos quimicamente modificados com hexacianometalatos de diferentes metais como Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ag, Cd e In.

Eletrodos de carbono vítreo modificado com hexacianoferrato de índio combinado com  $\text{Ru}^{3+}$  foram usados para a determinação de  $\text{As}^{3+}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ , cisteína e 2-furaldeído. Já os estudos de eletrodos modificados com o hexacianoferrato de cobalto, foram utilizados na determinação de glutathione in vivo (SHI *et al.*, 1999) e a oxidação eletrocatalítica da dopamina foi investigada por ZHOU *et al.*, (1996), utilizando um microdisco de platina modificado com hexacianoferrato de níquel. Também para a determinação de peróxido de hidrogênio, pode-se destacar trabalho desenvolvido por LIN e SHI (1999), empregando eletrodo de carbono vítreo modificado com hexacianoferrato de cromo. Para o monitoramento deste peróxido, eletrodos de níquel, carbono vítreo e pasta de carbono modificados com filmes de níquel, cromo e cobre foram empregados para a determinação de glicose em sangue em via enzimática (MILARDOVI et al., 1997) e fluidos biológicos (WANG et al., 1999).



A modificação da superfície do eletrodo de carbono vítreo com filmes finos de hexacianoferrato de zinco foi, descrita por GOMATHI e RAO (1997), quando, através de técnicas eletroquímicas e de impedância descreveram o comportamento redox deste filme frente à diferentes quantidades de zinco e diferentes eletrólitos. Mais recentemente, EFTEKHARI (2002) descreveu o comportamento eletroquímico e eletrocatalítico do eletrodo de hexacianoferrato de zinco quimicamente modificado na superfície do eletrodo de carbono vítreo. Neste estudo, o filme fino foi diretamente formado na superfície do zinco metálico. As características voltamétricas com diferentes cátions metálicos alcalinos mostraram que o processo de modificação foi essencial na natureza e propriedades do filme formado, sendo suas propriedades eletroanalíticas testadas com sucesso na oxidação do tiosulfato.

MORTIMER et al., (1999), modificaram a superfície de um eletrodo de carbono vítreo com hexacianoferrato de níquel(II), expondo a superfície do eletrodo a repetitivos ciclovoltagemogramas em meio de uma solução contendo  $K_3Fe(CN)_6/NaNO_3/Ni(NO_3)_2$  e utilizaram este sensor para a determinação potenciométrica de íons potássio. O eletrodo modificado exibiu uma resposta linear para o intervalo de concentração entre  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  e  $2,0 \text{ mol L}^{-1}$  com uma resposta nernstiana entre 45 e 49 mV por década.

CASTRO et al., (2001), modificaram um eletrodo de carbono vítreo com hexacianoferrato de ferro (Azul da Prússia), para a determinação amperométrica de ácido ascórbico. Foi utilizada a técnica de análise por injeção em fluxo, obtendo-se uma curva analítica com intervalo linear de  $5,0 \times 10^{-6}$  a  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , com limite de detecção de  $2,5 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ .

Em outro trabalho GARCÍA et al., (2005) utilizaram filme de hexacianoferrato de ferro (Azul da Prússia) para determinação de sulfito em vinho. Os resultados mostraram que o eletrodo modificado exibiu um pico

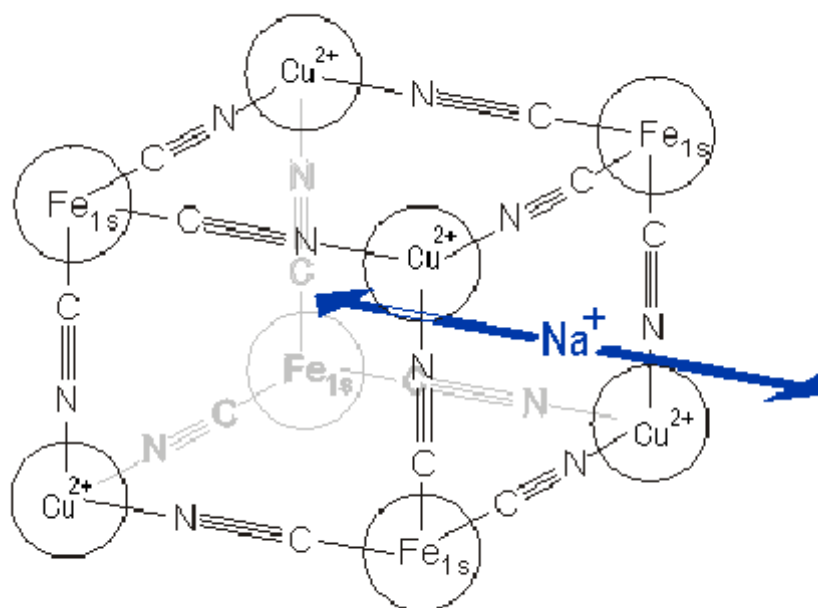
redox reversível da oxidação/redução dos átomos de ferro presentes no filme depositado. Estes filmes têm uma potente atividade eletrocatalítica para a oxidação de sulfito, apresentando um limite de detecção de  $8,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  e uma relação linear entre a corrente catalítica e as concentrações de sulfito.

Assim, a preparação de eletrodos modificados com filmes de hexacianoferrato de metais é muito simples, mostrando que estes filmes apresentam grande potencialidade quanto à estabilidade química e facilidade de preparação, além do baixo custo. Alguns exemplos do filme hexacianoferrato de cobre (utilizado no presente estudo) e suas possíveis aplicações são descritos a seguir.

### **5.3. Eletrodo modificado com filme de hexacianoferrato de cobre (HCNFCu)**

Os hexacianoferratos metálicos apresentam propriedades interessantes de óxido-redução, que são acompanhadas pela mudança das propriedades de troca iônica e eletrocatalítica, sendo as suas reações eletroquímicas baseadas em duas características:

- ✚ A presença de um par redox ativo de íons metálicos como  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ .  
A Figura 33 mostra o par  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  acoplado a unidade do hexacianoferrato, e o  $\text{Cu}^{2+}$  estabilizado pela coordenação com o nitrogênio;
- ✚ A presença de canais ou cavidades que podem alojar íons metálicos como  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ag}^+$  e  $\text{Fe}^{3+}$ . Esses íons podem difundir através da estrutura cristalina do hexacianoferrato (transferidos de uma solução aquosa), devido à capacidade de redução no centro redox, para manter o equilíbrio de cargas na estrutura. Quando o centro redox é oxidado esses íons são expelidos.



**Figura 33.** Estrutura cristalina do hexacianoferrato de cobre, em solução contendo íons sódio (MARCOLINO JUNIOR, 2007).

A aplicabilidade analítica do filme de HCNFCu como eletrodo íon seletivo para potássio foi realizada por ENGEL e GRABNER (1985), baseados no trabalho de SIPERKO e KUWANA (1983) sobre a reversibilidade de troca de íons  $K^+$ , entre o filme de HCNFCu e a solução. Os resultados mostraram uma dependência Nernstiana do potencial do eletrodo com a concentração de potássio no intervalo de  $1,0 \times 10^{-4}$  a  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  e uma adequada seletividade com relação a íons  $Na^+$ .

THOMSEN e BALDWIN (1989), determinaram íons  $K^+$  e  $NH_4^+$  com eletrodos modificados por HCNFCu, em sistemas de análise de injeção em fluxo e cromatografia iônica. Uma maior estabilidade e reprodutibilidade das medidas foram obtidas recobrando-se o filme de HCNFCu com uma membrana de nafion. Os íons foram determinados em uma faixa de concentração de  $1,0 \times 10^{-6}$  a  $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ , com limite de detecção de  $5,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ .

SUAREZ et al., (2006) desenvolveram um eletrodo de pasta carbono modificado com hexacianoferrato de cobre para determinação de N-acetilcisteína em formulações farmacêuticas. O comportamento eletroquímico do eletrodo modificado e a eletroxidação da N-acetilcisteína foram explorados utilizando a técnica voltamétrica de varredura linear no intervalo de  $1,2 \times 10^{-4}$  a  $8,3 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup>, obtendo-se um limite de detecção de  $6,3 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup> deste composto. O eletrodo foi testado em formulações farmacêuticas onde apresentou uma repetibilidade satisfatória.

SHANKARAN e NARAYANAN (1999) desenvolveram um eletrodo modificado quimicamente com hexacianoferrato de cobre para a determinação de dióxido de enxofre em ar. O método é baseado na oxidação eletrocatalítica do sulfito na superfície do eletrodo modificado com filme de hexacianoferrato de cobre. A determinação de sulfito foi realizada no intervalo de concentração de 5,10 a 30,70 mg L<sup>-1</sup>, sendo o mesmo usado para determinação de dióxido de enxofre depois da absorção do gás na solução de hidróxido de sódio.

Sendo assim, os eletrodos de hexacianoferrato de cobre têm sido caracterizados incluindo estudos eletroquímicos e espectroscópicos, sendo utilizados para a análise de espécies orgânicas e inorgânicas. Estes eletrodos modificados têm apresentado grandes potencialidades para o desenvolvimento de sensores devido a sua estabilidade química, facilidade de preparação e aplicabilidade nas diversas áreas da química.

## **5.4. Parte experimental**

### *5.4.1. Reagentes e soluções*

Soluções padrão de concentração  $5,0 \times 10^{-2}$  mol L<sup>-1</sup> (enxofre elementar, difenil dissulfeto e 1-butanotiol) (Acros Organics) foram preparadas

a partir da dissolução de quantidades apropriadas do soluto em n-heptano (Acros Organics). As soluções diluídas destes compostos nas concentrações desejadas foram preparadas imediatamente antes das medidas por diluição de alíquotas da solução padrão ou por adição de alíquotas da solução padrão diretamente na célula eletroquímica contendo o eletrólito suporte.

As substâncias utilizadas como eletrólito suporte para obtenção dos experimentos deste trabalho foram ácido acético, acetato de sódio anidro, metanol, etanol e ácido sulfúrico (todos reagentes da marca Merck), sendo todos os reagentes de grau de pureza analítico. Para o preparo do eletrólito suporte em metanol utilizou-se um balão de 50,00 mL, adicionando 20,00 mL de solução 1,4 mol L<sup>-1</sup> de acetato de sódio, 1,00 mL de solução de ácido acético 2% e então completou-se o volume com metanol. Para a solução de eletrólito suporte utilizando etanol/ácido sulfúrico foi utilizado um balão de 50,00 mL contendo solução de ácido sulfúrico 5,00x10<sup>-2</sup> mol L<sup>-1</sup> completando o volume em etanol (P.A.).

#### 5.4.2. *Equipamentos*

Todas as medidas voltamétricas foram realizadas utilizando-se um potenciostato da marca Autolab PGSTAT, acoplado a um sistema de três eletrodos, sendo um eletrodo de referência Ag/AgCl (KCl 3 mol L<sup>-1</sup>); um eletrodo auxiliar fio de platina e eletrodo de carbono vítreo (A= 0,20 cm<sup>2</sup>) modificado com filme de hexacianoferrato de cobre como eletrodo de trabalho. Os voltamogramas foram monitorados por meio de um microcomputador acoplado, modelo Pentium de 133 MHz.

A remoção de gás oxigênio das soluções foi realizada por fluxo prévio de gás nitrogênio, antes de cada medida voltamétrica.

### 5.4.3. Procedimento

#### 5.4.3.1. *Preparação do eletrodo quimicamente modificado*

Antes de qualquer modificação da superfície o eletrodo de carbono vítreo foi polido com alumina ( $0,5 \mu\text{m}$ ). Após lavagem com água deionizada, o eletrodo foi imerso em um banho ultra-sônico por 10 minutos e novamente lavado com água antes de ser utilizado. Em seguida o filme de hexacianoferrato de cobre (HCNFCu) foi depositado eletroquimicamente sobre a superfície do eletrodo de carbono vítreo, por trinta ciclagens sucessivas de potencial, a uma velocidade de varredura de  $50 \text{ mV s}^{-1}$ , no intervalo de  $+0,4$  a  $1,0 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ , em uma solução de  $0,50 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , contendo  $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  e  $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{CuSO}_4$ .

Após a modificação, o eletrodo foi lavado em água deionizada e em seguida os parâmetros voltamétricos otimizados.

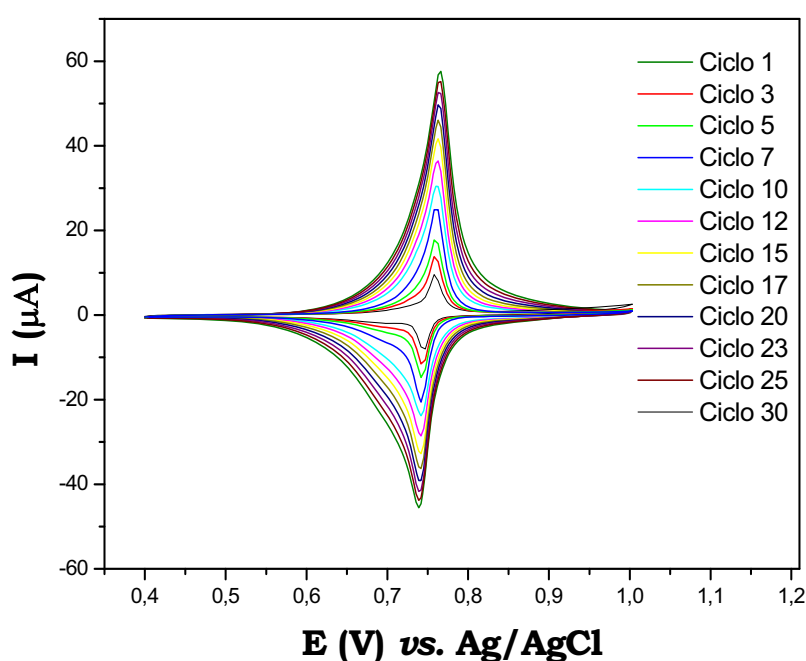
Para verificar a influência dos compostos sulfurados (enxofre elementar, difenil dissulfeto e 1-butanotiol), no comportamento voltamétrico do filme de HCNFCu, uma alíquota ( $10,00 \text{ mL}$ ) da solução do eletrólito suporte foi adicionada à célula e os voltamogramas foram registrados após desaeramento por 10 minutos, mediante varredura de potencial em um intervalo de potencial preestabelecido. Depois os analitos foram adicionados na célula e os voltamogramas reportados.

Nestas condições, os experimentos foram conduzidos sem necessidades de lavagem ou polimento do eletrodo HCNFCu entre cada medida experimental.

## 5.5. Resultados e discussão

### 5.5.1. Formação do filme de hexacianoferrato de cobre

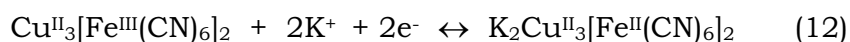
O filme de hexacianoferrato de cobre foi eletrodepositado na superfície do eletrodo de carbono vítreo utilizando as soluções de  $0,50 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , contendo  $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  e  $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{CuSO}_4$  em meio ácido através de varredura sucessivas de potencial (Figura 34).



**Figura 34.** Voltamogramas cíclicos obtidos durante a formação do filme de HCNFCu, sobre o eletrodo de carbono vítreo, em  $0,50 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , contendo  $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  e  $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{CuSO}_4$ ,  $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ .

A Figura 34 mostra os voltamogramas cíclicos obtidos no intervalo de potenciais entre 0,4 a 1,0 V vs. Ag/AgCl, apresentando um par de picos simétricos em torno de 0,75 V vs. Ag/AgCl, sendo que as  $I_{pa}$  e  $I_{pc}$  aumentam com a ciclagem contínua até a completa formação eletroquímica do filme (30 ciclos), demonstrando que a formação do filme ocorre quando a espécie

$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  é reduzida a  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  a qual reage com os íons  $\text{Cu}^{2+}$  produzindo o hexacianoferrato de cobre. A reação para a formação do complexo pela qual ocorre a redução do ferro durante o processo eletródico é apresentada na seguinte reação:



Nesta equação, o papel dos íons potássio é a incorporação da rede zeolítica do filme para manter a neutralidade de carga durante a redução. O íon potássio é importante no processo redox dos filmes de HCNFCu devido a sua facilidade em ser incorporado dentro dos poros da rede zeolítica, uma vez que o diâmetro do canal zeolítico é 3,2 Å (SEIFER, 1962) e o diâmetro efetivo do íon potássio e sódio é em torno de 2,4 Å (MOELWYN HUGHES, 1951), o que permite facilmente a entrada e saída destes cátions nos interstícios do complexo gerando uma corrente. Como o raio iônico dos outros cátions é maior que a cavidade zeolítica do complexo, o movimento de entrada e saída do contra-íon fica restrito e afeta o comportamento voltamétrico do HCNFCu.

### 5.5.2. *Influência da velocidade de varredura*

Segundo os conceitos teóricos apresentados na literatura (BARD e FAULKNER, 2001), a diferença de potencial de pico anódico ( $E_{pa}$ ) e catódico ( $E_{pc}$ ) representado por  $\Delta E_p$ , para eletrodos quimicamente modificados, é igual a zero. Porém, o valor experimental encontrado após a análise dos dados obtidos, para o eletrodo modificado com hexacianoferrato de cobre é em torno de 50 mV (Tabela 11), indicando uma menor velocidade na transferência eletrônica e/ou aumento da resistência do filme formado.



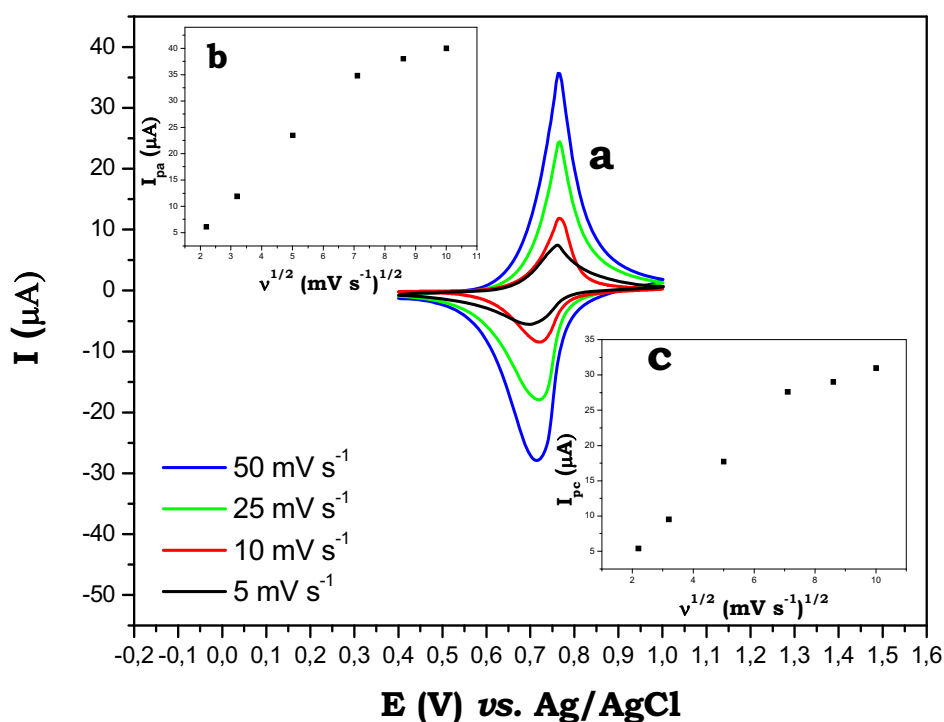
A reversibilidade do processo de transferência eletrônica do sistema pode ser analisada através da relação  $\left| \frac{I_{pc}}{I_{pa}} \right|$ , sendo esta determinada pela

equação de Nickolson- Shain, que pode ser assim representada:

$$\left| \frac{I_{pc}}{I_{pa}} \right| = \frac{I_{pc}}{I_{pa}} + \frac{0,485I_{pc}}{I_{pa}} + 0,086 \quad (7)$$

O estudo da variação da velocidade de varredura de potencial para a formação do filme de HCNFCu em solução de  $K_2SO_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  em meio ácido permitiu obter maiores informações sobre o processo eletrodico envolvido. A Figura 35a apresenta os voltamogramas cíclicos registrados no intervalo de potencial de  $+0,40$  a  $+1,0 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ , variando-se a velocidade de  $5$  a  $100 \text{ mV s}^{-1}$ . Conforme pode ser observado, os voltamogramas cíclicos são caracterizados por um par de picos anódico/catódico bem definido em todo intervalo de velocidade estudado. Assim, de acordo com a literatura (BARD e FAULKNER, 2001), este comportamento eletroquímico pode ser indicativo de características reversíveis.

Uma relação linear foi observada entre  $I_{pa}$  e  $I_{pc}$  em função da  $v^{1/2}$ , segundo a equação  $I_{pa}(\mu\text{A}) = -6,76 + 5,91 \times v^{1/2}$  e  $I_{pc}(\mu\text{A}) = -5,48 + 4,61 \times v^{1/2}$   $[(\text{mV s}^{-1})^{1/2}]$ , respectivamente, com  $r = 0,9997$  (Figura 35b e 35c), cujo valores dos pontos no gráfico de  $I_{pa}$  e  $I_{pc}$  vs.  $v^{1/2}$  correspondem à média de duas medidas experimentais. O fato de a  $I_p$  variar linearmente com a raiz quadrada da  $v$  e não passar pela origem indica que o processo de oxidação do filme de HCNFCu é controlado por difusão das espécies químicas na superfície do filme com adsorção do produto.



**Figura 35.** (a) Voltamogramas cíclicos do ECV modificado com filme de HCNFCu em solução de  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , em velocidades de varredura de (–) 5, (–) 10, (–) 25 e (–) 50  $\text{mV s}^{-1}$ . (b) Gráfico da variação da corrente de pico anódica em função de  $v^{1/2}$  e (c) Gráfico da variação da corrente de pico catódica em função de  $v^{1/2}$ .

Os resultados obtidos no estudo de velocidade de varredura de potencial estão apresentados na Tabela 11. Os valores  $I_{pc}/I_{pa}$  são próximos de 1 para as várias velocidades de varredura, o que é consistente para um sistema redox reversível. A variação do potencial de pico tende a zero para velocidades de varredura menores, indicando que a velocidade de transferência de carga não é tão rápida quando comparada à velocidade de varredura.

As correntes de pico  $I_{pc}$  e  $I_{pa}$  aumentam linearmente com velocidades de varredura até  $50 \text{ mV s}^{-1}$ , sendo que acima desta velocidade, os valores de corrente se afastam da linearidade e apresentam um deslocamento de potencial de pico anódico para valores mais positivos, provavelmente devido a

lenta transferência de elétrons na reação redox, sugerindo que as correntes de pico sejam influenciadas pela difusão dos íons potássio através do filme. Como mencionado anteriormente, os íons de potássio podem ser transportados através do filme durante o processo redox eletroquímico, para manter a eletroneutralidade.

Em virtude destes resultados, foi escolhida uma velocidade de varredura de potencial de  $50 \text{ mV s}^{-1}$ , pois esta apresentou um melhor perfil voltamétrico.

Como os compostos sulfurados comportam-se como ânions o estudo da estabilidade do filme de HCNFCu foi realizado em eletrólito ácido sulfúrico  $5,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ /etanol em meio ácido e posterior análise dos compostos sulfurados (enxofre elementar, difenil dissulfeto e 1-butanotiol).

**Tabela 11.** Parâmetros voltamétricos para o filme de hexacianoferrato de cobre no eletrodo de carbono vítreo, em solução de  $\text{K}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  em várias velocidades de varredura

$\nu$ ( $\text{mV s}^{-1}$ )	5	10	25	50	100
$\left  \frac{I_{pc}}{I_{pa}} \right $	1,17	1,13	1,14	1,16	1,15
$E_{pa}$ (V)	0,760	0,765	0,764	0,764	0,765
$E_{pc}$ (V)	0,699	0,720	0,721	0,716	0,715
$\Delta E_p$ (V)	0,061	0,045	0,043	0,048	0,050

### 5.5.3. Espessura do filme de HCNFCu

A espessura do filme depositado na superfície do eletrodo de carbono vítreo pode ser expressa através da relação entre a carga do material,

o número de mols envolvidos e a área do eletrodo através da equação 8 (BARD e FAULKNER, 2001).

$$\Gamma = \frac{Q}{nFA} \quad (8)$$

onde  $\Gamma$  é a área superficial,  $Q$  a carga obtida pela integração do pico de oxidação-redução,  $n$  é o número de elétrons envolvidos,  $F$  a constante de Faraday e  $A$  a área do eletrodo.

Logo, utilizando a equação acima mencionada, determinou-se o valor da área superficial do filme de HCNFCu depositado na superfície do eletrodo de carbono vítreo, utilizando o 30º ciclo de depósito do filme em velocidade de 50 mV s<sup>-1</sup>, como sendo 4,2x10<sup>-10</sup> mol cm<sup>-2</sup>.

#### 5.5.4. Eletrólito

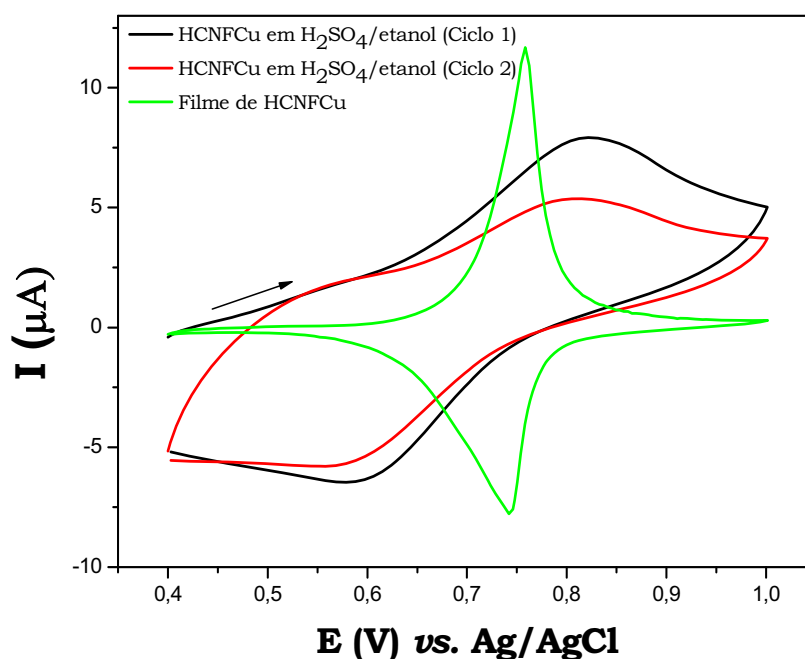
É importante ressaltar que no intervalo de potenciais estudado não se observa nenhum processo referente ao Cu(II). Eventualmente, dependendo do intervalo como o voltamograma é obtido, um par redox referente ao processo Cu<sup>+</sup>/Cu<sup>2+</sup> foi observado em torno de 0,2 V (SHANKARAN e NARAYANAN, 2001). Este comportamento é atribuído não aos átomos de Cu(II) coordenados no complexo, mas sim aos íons metálicos presentes nos interstícios do complexo.

O comportamento voltamétrico do eletrodo modificado por HCNFCu em função do cátion metálico contido no eletrólito suporte foi avaliado por WANG et al., 2001. Observou-se que o perfil voltamétrico do filme HCNFCu é bastante afetado diminuindo a magnitude da corrente de pico à medida que se aumenta o raio iônico do contra-íon utilizado. Este efeito da resposta em termos de corrente e potencial de pico demonstra a habilidade (facilidade ou

dificuldade) do cátion em entrar e sair dos interstícios da célula unitária do complexo, o que define o perfil voltamétrico.

Embora diversos artigos tenham sugerido o uso do  $K^+$  e  $Na^+$  como contra-íons (WANG et al., 2001), devido o estudo relacionar-se com a determinação de compostos de enxofre em combustíveis, optou-se em realizar tais trabalhos utilizando solução de ácido sulfúrico/etanol, por se tratar de amostras insolúveis em água.

O comportamento voltamétrico do eletrodo de carbono vítreo modificado com filme de HCNFCu foi investigado utilizando como eletrólito solução de ácido sulfúrico  $5,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ /etanol P.A. (Figura 36).



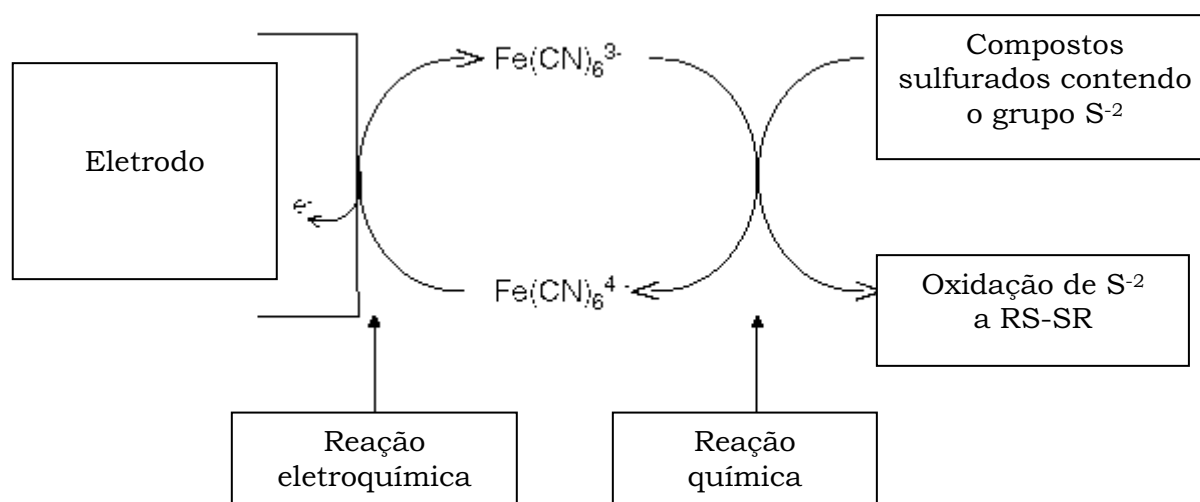
**Figura 36.** Voltamogramas cíclicos ilustrando o comportamento voltamétrico do eletrodo filme de HCNFCu, em solução de ácido sulfúrico  $5,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ /etanol P.A. em meio ácido.

A análise desta figura mostra o voltamograma cíclico do eletrodo filme de HCNFCu, o qual apresenta um pico reversível definido referente ao par redox  $Fe(CN)_6^{4-}/Fe(CN)_6^{3-}$ . Utilizando solução de meio não aquoso, pode-se

observar uma perda da intensidade de corrente nos voltamogramas registrados no 30º ciclo, referente à deposição do filme de HCNFCu na superfície do eletrodo de carbono vítreo.

#### 5.5.5. *Influência da concentração de compostos sulfurados no filme de HCNFCu*

Os compostos sulfurados (enxofre elementar, difenil dissulfeto e 1- butanotiol) reações 8, 9 e 10, são caracterizados por apresentar a espécie  $S^{2-}$  que sofre oxidação ao reagir com o filme de HCNFCu. A reação que ocorre entre o filme de HCNFCu e íons sulfeto pode ser descrita no esquema 1.

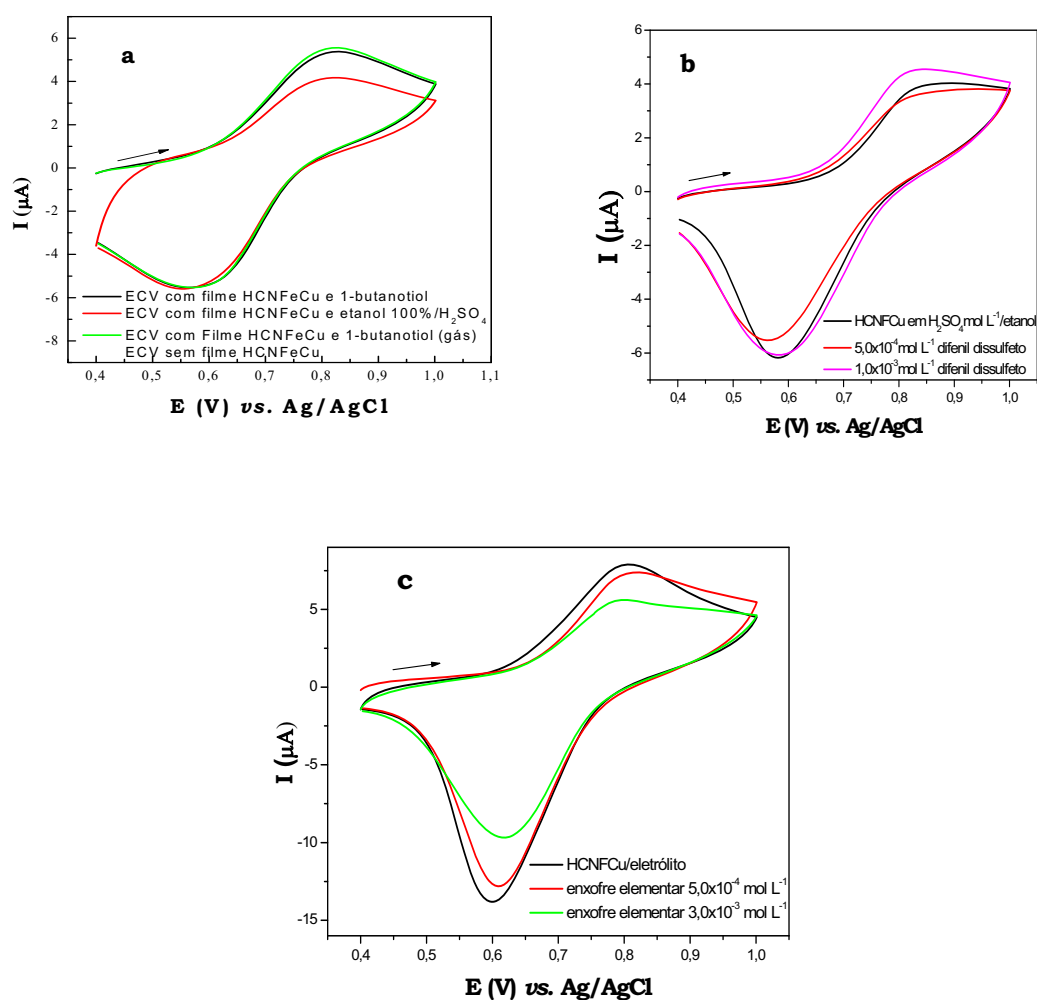


**Esquema 1.** Mecanismo proposto para a resposta voltamétrica ocorrida entre o filme de HCNFCu e os compostos de enxofre estudados.

O mecanismo de funcionamento do eletrodo de carbono vítreo modificado com hexacianoferrato de cobre é baseado em duas reações redox. A primeira envolve a redução de  $Fe^{3+}$  pelo sulfeto no eletrodo formando  $Fe^{2+}$  na superfície do eletrodo e o produto de oxidação de sulfeto em solução. O íon  $Fe^{3+}$  formado é então oxidado eletroquimicamente a  $Fe^{3+}$ . A corrente de pico

anódica obtida em potencial  $+0,82$  V *vs.* Ag/AgCl é proporcional à concentração de sulfeto em solução.

A Figura 37 apresenta voltamogramas cíclicos de 1-butanotiol, difenil dissulfeto e enxofre elementar utilizando eletrodo de HCNFCu em solução de  $5,0 \times 10^{-2}$  mol L<sup>-1</sup> ácido sulfúrico em etanol.



**Figura 37.** Voltamogramas cíclicos referentes a oxidação-redução dos compostos de enxofre em solução de  $5,0 \times 10^{-2}$  mol L<sup>-1</sup> ácido sulfúrico/etanol. (a) 1-butanotiol, (b) difenil dissulfeto e (c) enxofre elementar.

Na análise das figuras observa-se uma deformação dos voltamogramas cíclicos no par redox  $\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}$  referentes aos compostos de enxofre analisados em meio não aquoso. A Figura 37a, mostra um voltamograma cíclico em

+0,85 e +0,60 V *vs.* Ag/AgCl antes e após as adições de diferentes concentrações de 1-butanotiol. Na ausência do analito, o voltamograma cíclico relacionado ao filme de HCNFCu em etanol, apresenta um par reversível atribuído ao HCNFCu, em seguida, com a adição do composto, observou-se um aumento na intensidade de corrente no pico de oxidação e uma estabilidade da corrente no pico da redução, entretanto, nas adições subsequentes não foi observado um aumento na intensidade de corrente de pico.

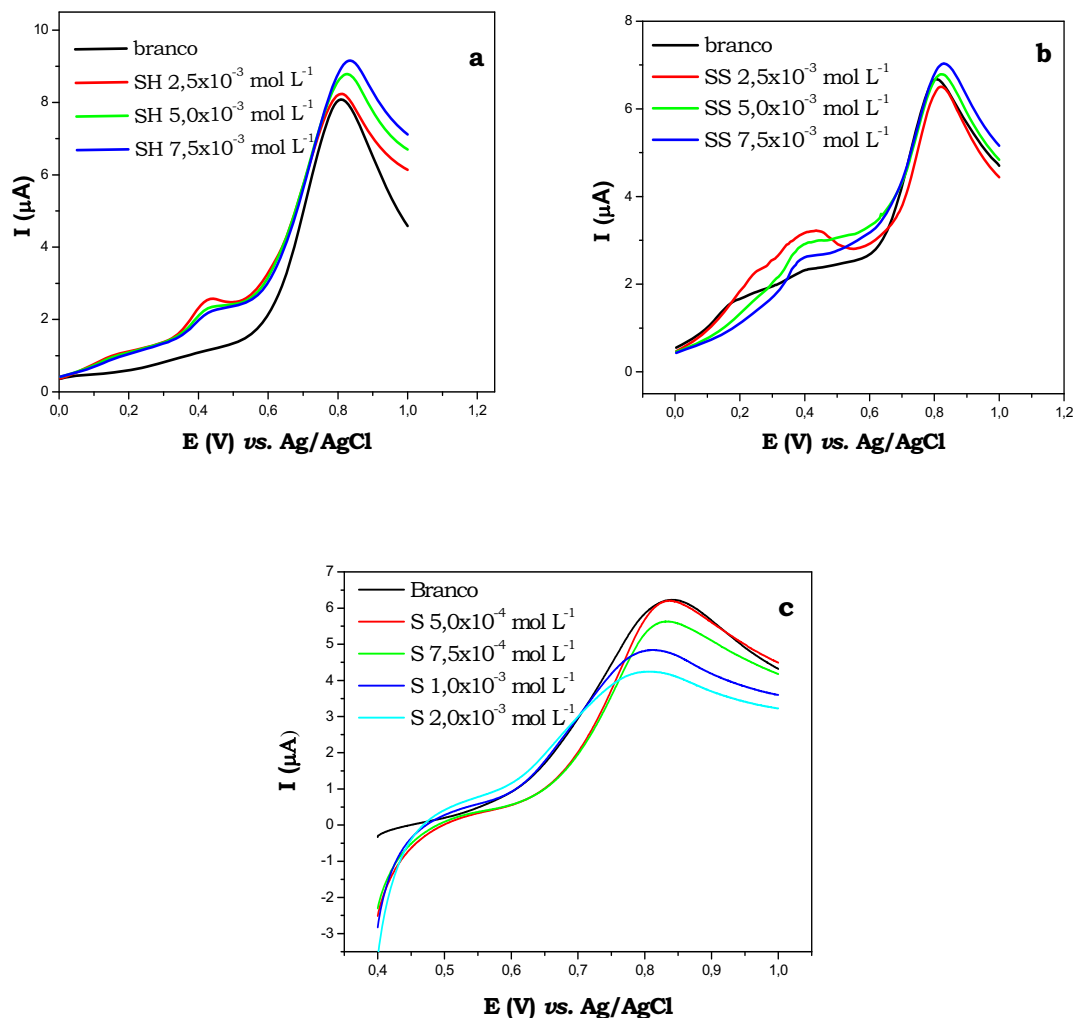
O mesmo comportamento pode ser observado na Figura 37b relacionada ao estudo do comportamento de difenil dissulfeto, no entanto, na análise da Figura 37c referente ao enxofre elementar, observou-se um decréscimo nas correntes de pico de oxidação e redução do filme após as adições do analito, com um pequeno deslocamento de potencial em direção a potenciais menos positivos, sugerindo a formação de complexo entre enxofre elementar e o filme.

Com o intuito de se obter uma curva analítica para 1-butanotiol e difenil dissulfeto, utilizando o eletrodo de HCNFCu, realizou-se medidas voltamétricas no intervalo de potencial de +0,4 a +1,0 V *vs.* Ag/AgCl, em diferentes concentrações dos compostos de enxofre a fim de se obter uma curva analítica. A Figura 38 apresenta os voltamogramas de varredura linear referentes aos compostos de enxofre, utilizando eletrodo de HCNFCu em solução de  $5,0 \times 10^{-2}$  mol L<sup>-1</sup> ácido sulfúrico em etanol.

Na análise Figura 38a observa-se um pequeno deslocamento no pico de oxidação em +0,80 V *vs.* Ag/AgCl em direção a potenciais mais positivos. Além da espécie que se oxida, é observado um novo pico ocorrendo no potencial de +0,40 V *vs.* Ag/AgCl, que pode ser atribuído ao par Cu<sup>+</sup>/Cu<sup>2+</sup>. Estes resultados estão condizentes com aqueles obtidos por SHANKARAN e NARAYANAN



(1999), quanto a ocorrência de um par de picos entre 0,0 e 0,4 V correspondentes ao  $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ .



**Figura 38.** Voltamogramas de varredura linear referentes à oxidação dos compostos de enxofre em solução de  $5,0 \times 10^{-2}$  mol L $^{-1}$  ácido sulfúrico/etanol. (a) 1-butanotiol, (b) difenil dissulfeto e (c) enxofre elementar.

Entretanto, após a quarta adição de 1-butanotiol, é observado um decréscimo na corrente de pico de oxidação do filme, sendo que o mesmo comportamento ocorre para difenil dissulfeto. Para enxofre elementar, não ocorre ganho de intensidade de corrente de pico como pode ser observado em

todas as adições do composto, que pode ser devido a não oxidação de enxofre elementar e sim sua adsorção no filme de HCNFCu, originando uma perda do sinal analítico. Este comportamento sugere que pode estar ocorrendo uma saturação na superfície do eletrodo, característico de espécie adsorvida.

Assim, o decréscimo da corrente de pico para enxofre elementar não é proporcional à concentração desta espécie, tornando-se inviável a aplicabilidade analítica deste sistema para a determinação de enxofre elementar.

Logo, para os compostos sulfurados de 1-butanotiol e difenil dissulfeto, é necessário a realização de novos estudos de estabilidade destes compostos em função da estabilidade do filme de HCNFCu em meio não aquoso, estudos de novos eletrólitos que influenciem na entrada e saída de cátions nos interstícios do complexo que pode gerar uma ganho na intensidade de corrente.

## Capítulo 6. Conclusões

Os métodos voltamétricos de varredura linear, onda quadrada e pulso diferencial foram desenvolvidos para identificar concentrações de compostos sulfurados, presentes em gasolina como enxofre elementar, difenil dissulfeto e 1-butanotiol utilizando eletrodo de carbono vítreo modificado com filme de mercúrio.

Os resultados obtidos no desenvolvimento de metodologia analítica para determinação destes compostos utilizando a solução de acetato de sódio 1,4 mol L<sup>-1</sup> e ácido acético 2% em metanol como eletrólito, mostram que os compostos sulfurados em estudo sofrem redução na superfície do eletrodo filme de mercúrio em um processo eletródico controlado por adsorção.

As técnicas voltamétricas de varredura linear, onda quadrada e pulso diferencial apresentaram valores de limites de detecção de 10<sup>-9</sup> a 10<sup>-4</sup> mol L<sup>-1</sup> para determinação de compostos de enxofre apresentando-se viável para determinação destes compostos em gasolina.

O método desenvolvido foi aplicado em amostra comercial de gasolina adquirida no comércio local utilizando a técnica de voltametria de onda quadrada a qual apresentou-se mais favorável para esta análise visto que proporciona maior rapidez e boa sensibilidade.

A quantificação de compostos sulfurados em gasolina foi avaliada em termos de recuperação e mostrou que a metodologia eletroanalítica forneceu resultados bastante aceitáveis com níveis de recuperação e precisão compatíveis aos encontrados por outras técnicas.

Em termos de propósitos analíticos para a determinação de compostos sulfurados utilizando eletrodo de amálgama sólido, a técnica voltamétrica de onda quadrada apresentou maior potencialidade em comparação com as

técnicas de voltametria de varredura linear e pulso diferencial, principalmente por apresentar um maior sinal analítico e o fato de requerer um menor tempo de análise. A quantificação de enxofre elementar em gasolina a partir do monitoramento do sinal de redução sobre a superfície do eletrodo de amálgama sólido foi obtida, no entanto com interferência de difenil dissulfeto que apresenta redução praticamente no mesmo potencial de pico do enxofre elementar.

O eletrodo de carbono vítreo modificado com filme de hexacianoferrato de cobre não apresentou atividade catalítica para enxofre elementar, ocorrendo uma forte interação entre o filme e o analito, demonstrada por um decréscimo das correntes de pico atribuídas ao filme. Para 1-butanotiol e difenil dissulfeto, houve um ganho de corrente em relação ao aumento da concentração dos analitos, mas com subsequente saturação do eletrodo modificado com HCNFCu ocasionando, após sucessivas adições dos analitos, perda do sinal voltamétrico.

Do ponto de vista analítico, verificou-se que as metodologias eletroanalíticas desenvolvidas se mostraram apropriadas para a quantificação de compostos sulfurados, embora se faça necessária a realização de novos estudos para a quantificação destes utilizando os eletrodos de amálgama sólido e filmes de hexacianometalatos.

## Capítulo 7. Perspectivas Futuras

- ✚ Aplicação da metodologia desenvolvida na determinação de compostos sulfurados em combustíveis, utilizando o eletrodo de amálgama sólido com diferentes eletrólitos;
- ✚ Desenvolvimento de metodologia eletroanalítica para determinação de enxofre total utilizando a liga de Raney e eletrodos modificados;
- ✚ Desenvolver uma metodologia para quantificação de compostos sulfurados utilizando eletrodos quimicamente modificados com hexacianoferrato de metais;
- ✚ Quantificar os compostos sulfurados enxofre elementar, difenil dissulfeto e 1-butanotiol em derivados do petróleo (gasolina e diesel), utilizando eletrodos quimicamente modificados com hexacianoferrato de metais através das técnicas voltamétricas de varredura linear, onda quadrada e pulso diferencial;
- ✚ Aplicar a metodologia proposta na análise de compostos sulfurados em derivados de petróleo utilizando eletrodos modificados (filme de mercúrio, amálgama sólido e hexacianoferrato de cobre) e a análise por injeção em fluxo (FIA) acoplado as técnicas eletroanalíticas estudadas.

**Anexo 1.** Especificação da gasolina segundo a ANP: Portaria nº 309.

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	ESPECIFICAÇÃO				MÉTODO	
		Gasolina Comum		Gasolina Premium		ABNT	ASTM
		Tipo A	Tipo C	Tipo A	Tipo C		
Cor	-	(1)	(2)	(1)	(2)	visual (3)	
Aspecto	-	(4)	(4)	(4)	(4)		
Álcool Etílico Anidro Combustível - AEAC	%vol	1 máx (5).	(6)	1 máx. (5)	(6)	NBR 13992	
Massa específica a 20°C	Kg/m <sup>3</sup>	anotar	anotar	anotar	anotar	NBR 7148 NBR 14065	D 1298 D 4052
Destilação						NBR 9619	D 86
10% evaporado, máx.	°C	65,0	65,0	65,0	65,0		
50% evaporado, máx.	°C	120,0	80,0	120,0	80,0		
90% evaporado, máx.(7)	°C	190,0	190,0	190,0	190,0		
PFE, máx.	°C	220,0	220,0	220,0	220,0		
Resíduo, máx.	%vol	2,0	2,0	2,0	2,0		
Nº de Octano Motor – MON, mín.	-	(8) (9)	82,0 (9)	-	-	MB 457	D 2700
Índice Antidetonante – IAD, mín.(10)	-	(8)	87,0	(8)	91,0	MB 457	D 2699 D 2700
Pressão de Vapor a 37,8 °C (11)	kPa	45,0 a 62,0	69,0 máx.	45,0 a 62,0	69,0 máx.	NBR 4149 NBR 14156	D 4953 D 5190 D 5191 D 5482
Goma Atual Lavada, máx.	mg/100 mL	5	5	5	5	NBR 14525	D 381

Período de Indução a 100°C, mín.	min	(12)(13)	360	(12)(13)	360	NBR 14478	D 525
Corrosividade ao Cobre a 50°C, 3h, máx.	-	1	1	1	1	NBR 14359	D 130
Enxofre, máx. (14)	% massa	0,12	0,10	0,12	0,10	NBR 6563 NBR 14533	D 1266 D 2622 D 3120 D 4294 D 5453
Benzeno, máx. (14)	%vol	1,2	1,0	1,9	1,5	-	D 3606 D 5443 D 6277
Chumbo, máx. (5)	g/L	0,005	0,005	0,005	0,005	-	D 3237
Aditivos (15)	-	-	-	-	-	-	-
Hidrocarbonetos: (14) (16)	%vol					MB 424	D 1319
Aromáticos, máx. (17)		57	45	57	45		
Olefinicos, máx. (17)		38	30	38	30		

1) De incolor a amarelada, isenta de corante.

(2) De incolor a amarelada se isenta de corante cuja utilização é permitida no teor máximo de 50ppm com exceção da cor azul, restrita à gasolina de aviação

(3) A visualização será realizada em proveta de vidro, conforme a utilizada no Método NBR 7148 ou ASTM D 1298.

(4) Límpido e isento de impurezas.

(5) Proibida a adição. Deve ser medido quando houver dúvida quanto à ocorrência de contaminação.

(6) O AEAC a ser misturado às gasolinas automotivas para produção da gasolina C deverá estar em conformidade com o teor e a especificação estabelecidos pela legislação em vigor.

(7) No intuito de coibir eventual presença de contaminantes o valor da temperatura para 90% de produto evaporado não poderá ser inferior à 155 °C para gasolina A e 145°C para gasolina C.

(8) A Refinaria, a Central de Matérias-Primas Petroquímicas, o Importador e o Formulador deverão reportar o valor das octanagem MON e do IAD da mistura de gasolina A, de sua produção ou importada, com AEAC no teor mínimo estabelecido pela legislação em vigor.

(9) Fica permitida a comercialização de gasolina automotiva com MON igual ou superior a 80 até 30/06/2002.

(10) Índice antidetonante é a média aritmética dos valores das octanagens determinadas pelos métodos MON e RON.

(11) Para os Estados do Rio Grande do Sul, Santa Catarina, Paraná, São Paulo, Rio de Janeiro, Espírito Santo, Minas Gerais, Mato Grosso, Mato Grosso do Sul, Goiás e Tocantins, bem como para o

Distrito Federal, admite-se, nos meses de abril a novembro, um acréscimo de 7,0kPa ao valor máximo especificado para a Pressão de Vapor.

(12) A Refinaria, a Central de Matérias-Primas Petroquímicas, o Importador e o Formulador deverão reportar o valor do Período de Indução da mistura de gasolina A, de sua produção ou importada, com AEAC no teor máximo estabelecido pela legislação em vigor.

(13) O ensaio do Período de Indução só deve interrompido após 720 minutos, quando aplicável, em pelo menos 20% das bateladas comercializadas. Neste caso, e se interrompido antes do final, deverá ser reportado o valor de 720 minutos.

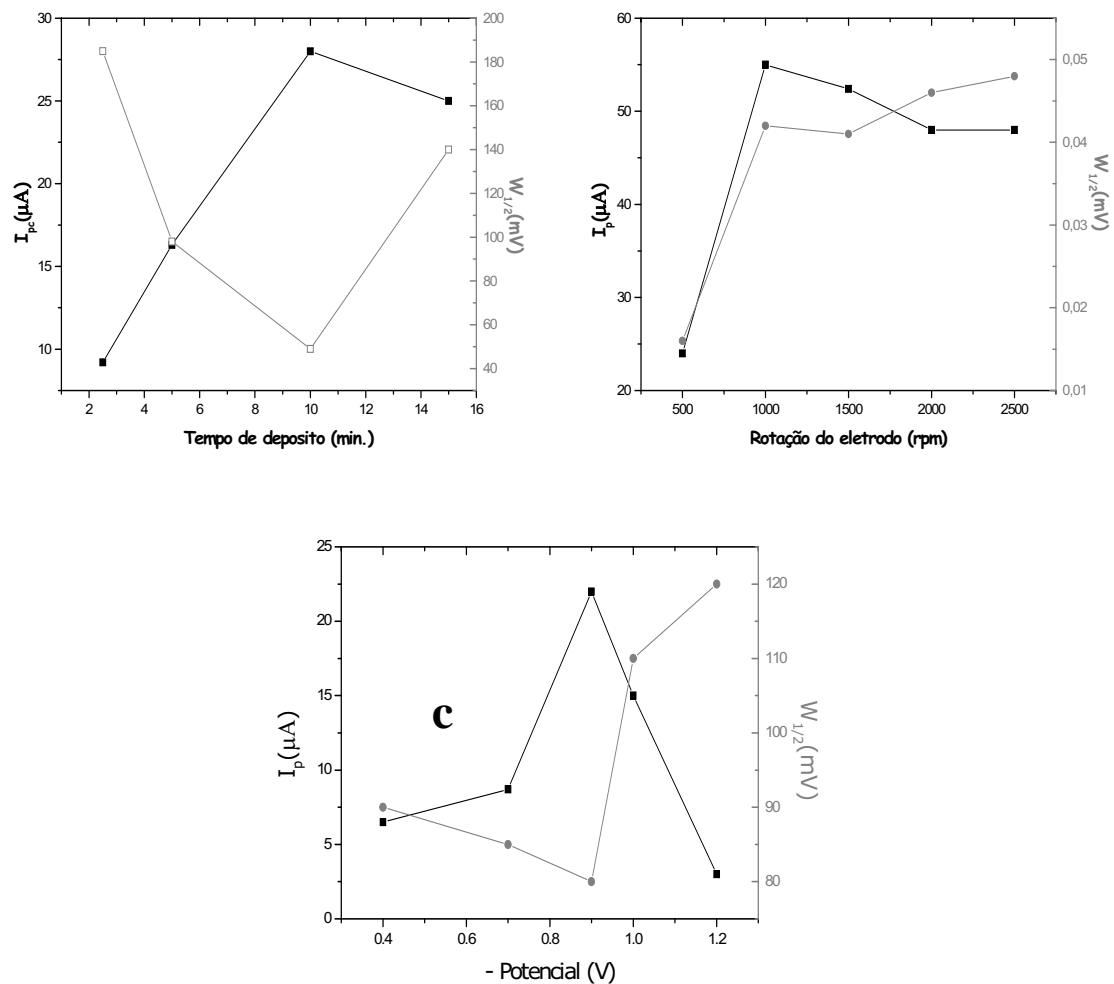
(14) Os teores máximos de Enxofre, Benzeno, Hidrocarbonetos Aromáticos e Hidrocarbonetos Olefínicos permitidos para a gasolina A referem-se àquela que transformar-se-á em gasolina C através da adição de 22%±1% de álcool. No caso de alteração legal do teor de álcool na gasolina os teores máximos permitidos para os componentes acima referidos serão automaticamente corrigidos proporcionalmente ao novo teor de álcool regulamentado.

(15) Utilização permitida conforme legislação em vigor, sendo proibidos os aditivos a base de metais pesados.

(16) Fica permitida alternativamente a determinação dos hidrocarbonetos aromáticos e olefínicos por cromatografia gasosa. Em caso de desacordo entre resultados prevalecerão os valores determinados pelos ensaios MB424 e D1319.

(17) Até 30/06/2002 os teores de Hidrocarbonetos Aromáticos e Olefínicos podem ser apenas informados.

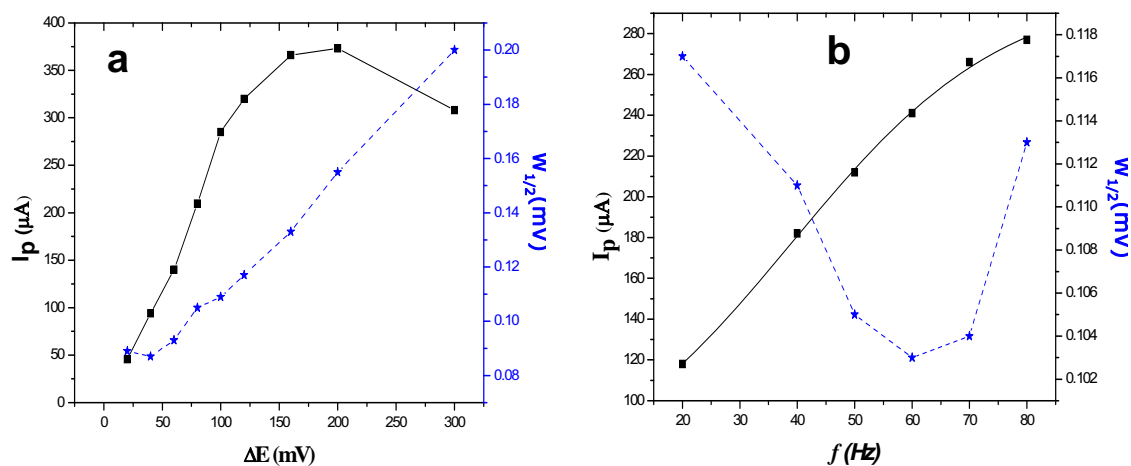
**Anexo 2.** Otimização dos parâmetros operacionais para a obtenção do filme de mercúrio em eletrodo de carbono vítreo.



**Figura 39.** Estudo da otimização dos parâmetros operacionais para a confecção do filme de mercúrio em eletrodo de carbono vítreo: a) tempo de depósito; b) rotação do eletrodo e c) potencial aplicado, utilizando-se a técnica de voltametria de varredura linear para enxofre elementar  $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , em solução de acetato de sódio  $1,4 \text{ mol L}^{-1}$  e ácido acético em metanol,  $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$ .

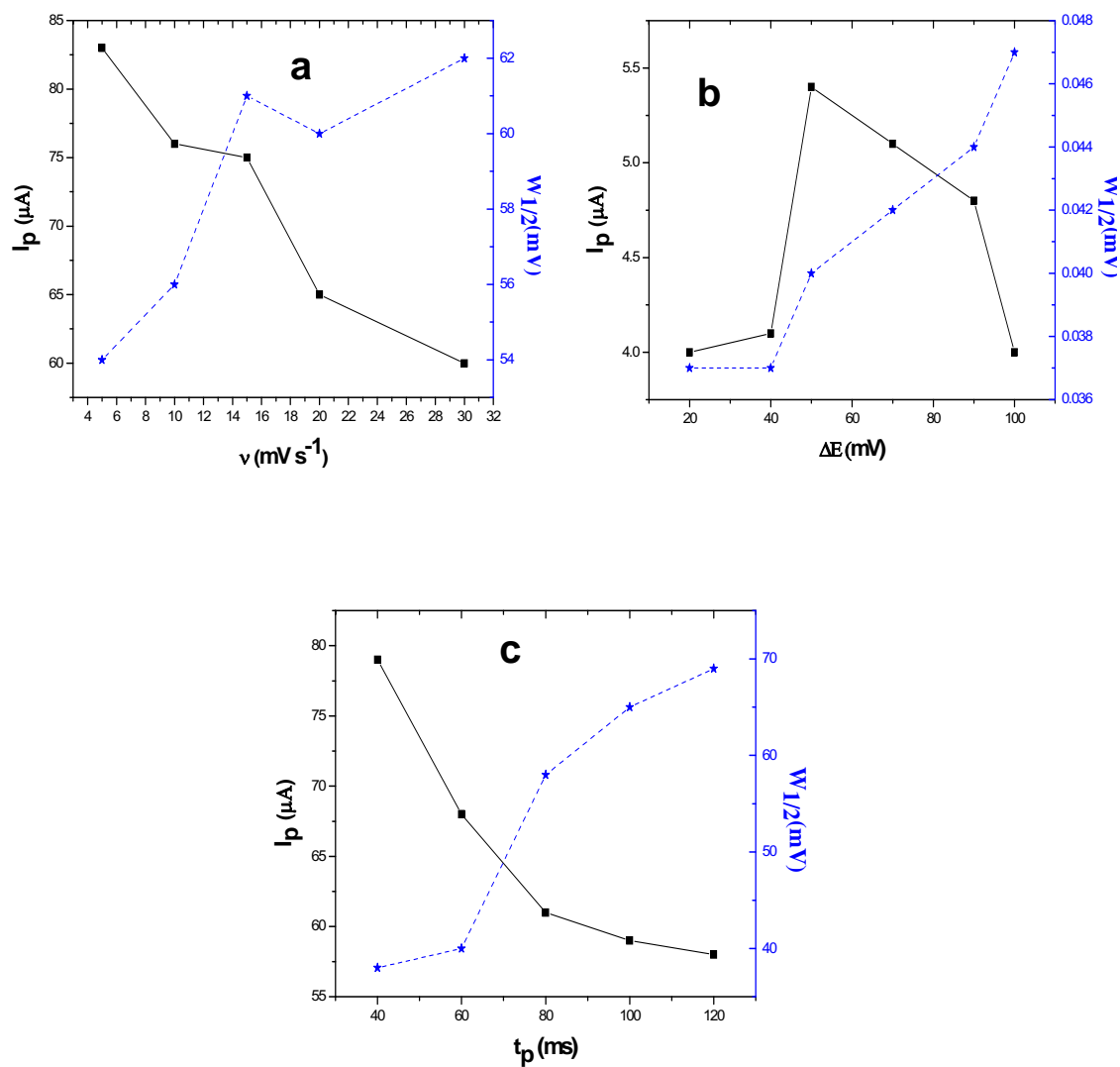


**Anexo 3.** Otimização dos parâmetros operacionais de amplitude de pulso e frequência de pulso, em solução de difenil dissulfeto  $1,0 \times 10^{-7}$  mol L<sup>-1</sup>, utilizando a técnica de voltametria de onda quadrada.



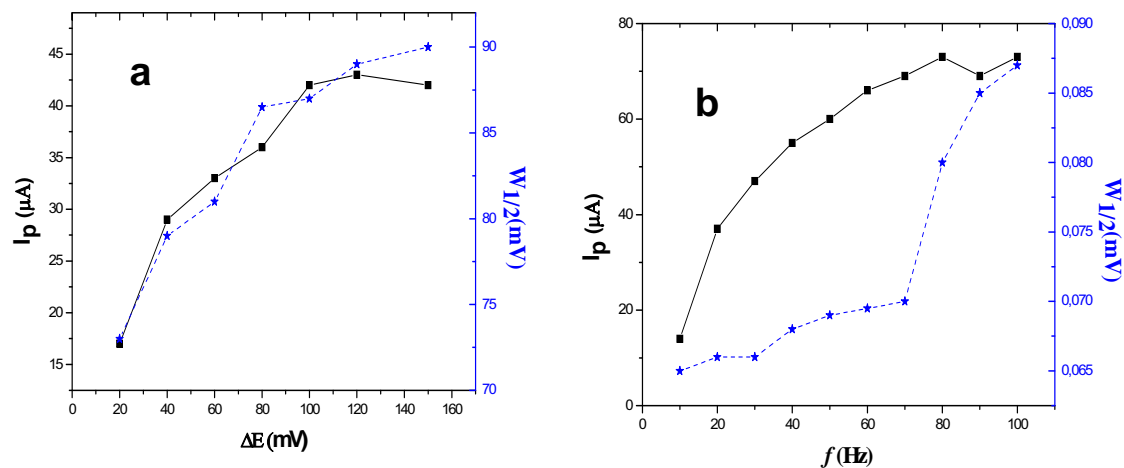
**Figura 40:** a) Estudo da influência do parâmetro de amplitude de pulso e b) estudo da influência da frequência para determinação de fenil dissulfeto  $1,0 \times 10^{-7}$  mol L<sup>-1</sup>, em solução de acetato de sódio  $1,4$  mol L<sup>-1</sup> e ácido acético 2% em metanol, pela técnica de voltametria de onda quadrada.

**Anexo 4.** Otimização dos parâmetros operacionais de amplitude de pulso e frequência de pulso, em solução de difenil dissulfeto  $1,0 \times 10^{-7}$  mol L<sup>-1</sup>, utilizando a técnica de voltametria de pulso diferencial.



**Figura 41.** (a) Estudo da velocidade de varredura; (b) estudo da amplitude de pulso e (c) estudo do tempo de pulso para solução de difenil dissulfeto  $1,0 \times 10^{-7}$  mol L<sup>-1</sup>, em solução de acetato de sódio  $1,4$  mol L<sup>-1</sup> e ácido acético 2% em metanol, para a técnica de voltametria de pulso diferencial.

**Anexo 5.** Otimização dos parâmetros operacionais de amplitude de pulso e frequência de pulso, em solução de 1-butanotiol  $7,0 \times 10^{-6}$  mol L<sup>-1</sup>, utilizando a técnica de voltametria de onda quadrada.



**Figura 42.** a) Estudo da influência do parâmetro de amplitude de pulso e b) estudo da influência da frequência para determinação de butanotiol  $7,0 \times 10^{-6}$  mol L<sup>-1</sup>, em solução de acetato de sódio  $1,4$  mol L<sup>-1</sup> e ácido acético 2% em metanol, pela técnica de voltametria de onda quadrada.

## REFERÊNCIAS

- ALVES, L.; MESQUITA, E.; GÍRIO, F. M. Dessulfurização bacteriana de combustíveis fósseis. **Biotecnologia Ambiental**, v. 62, p. 3-8, 1999.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. **D3227-92**: standard test method for mercaptan sulfur in gasoline, kerosene, aviation turbine and distillate fuels – potentiometric method. West Conshohocken, 1992. 5 p.
- ASSIS, J. C. R.; JAEGER, H. V.; ALMEIDA, S. Q.; TEIXEIRA, L. S. G.; PONTES, L. A. M.; VÍTOR SOBRINHO, E.; GUIMARÃES, P. R. B.; VIANNA, R. F. Caracterização dos principais componentes da gasolina automotiva através de cromatografia gasosa. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE P&D EM PETRÓLEO E GÁS, 2., 2003, Rio de Janeiro. **Anais...** Rio de Janeiro: Mundo Virtual, 2003. p. 396. 1 CD-ROM.
- BAINES, J. **Chuva ácida**. 4. ed. São Paulo: Scipione, 1997. 47 p.
- BARD, A. J. Organic sulfur compounds. In: BARD, A. J. (Ed.). **Encyclopedia of electrochemistry of the elements**. New York: Marcel Dekker, 1978. v. 12, p. 329-502.
- BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. **Electrochemical methods**: fundamentals and applications. New York: Marcel Dekker, 2001. 831 p.
- BAREK, J.; DODOVA, E.; NAVRÁTIL, T.; YOSYPCHUK, B.; NOVOTNÝ, L.; ZIMA, J. Voltammetric determination of N,N-dimethyl-4-amine-carboxyazobenzene at a silver solid amalgam electrode. **Electroanalysis**, v. 15, n. 22, p. 778-1781, 2003.
- BARKER, G. C.; JENKINS, I. L. Square wave polarography. **Analyst**, v. 77, p. 685-696, 1952.
- BARLLET, J. K.; SKOOG, D. A. Colorimetric determination of elemental sulfur in hydrocarbons. **Analytical Chemistry**, v. 26, p. 1008-1011, 1954.
- BATINA, N.; CIGLENECKI, I.; COSOVIC, B. Determination of elemental sulphur, sulphide and their mixtures in electrolyte solutions by a. c. voltammetry. **Analytica Chimica Acta**, v. 267, p. 157-164, 1992.

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

BOND, A. M.; MAHON, P. J.; SCHIEWE, J.; VICENTE-BECKETTET, V. An inexpensive and renewable pencil electrode for use in field-based stripping voltammetry. **Analytica Chimica Acta**, v. 345, p. 67-74, 1997.

BRASIL. Agência Nacional do Petróleo. Estabelece as especificações para a comercialização de gasolinas automotivas em todo território nacional e define obrigações dos agentes econômicos sobre o controle de qualidade do produto. Portaria n. 309, de 28 de dezembro de 2001. **Diário Oficial**, Brasília, 28 dez. 2001.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Dispõe sobre a adição de álcool etílico anidro combustível à gasolina. Portaria n. 266, de 21 de junho de 2002. **Diário Oficial**, Brasília, 21 jun. 2002.

CAMPANELLA, L.; FERRI, T.; PETRONIO, B. M. Preparation and characterization of a polymer-modified mercury film electrode for selenium (IV). **Analisis**, v. 24, p. 35-38, 1996.

CAMPOS, A. C.; LEONTSINIS, E. **Petróleo e derivados**. Rio de Janeiro: Técnica, 1989.

CARAPUÇA, H. M.; MONTERROSO, S. C. C.; ROCHA, L. S.; DUARTE, A. C. Simultaneous determination of copper and lead in seawater using optimised thin-mercury film electrodes in situ plated in thiocyanate media. **Talanta**, v. 64, p. 566-569, 2004.

CARDOSO, A. A.; FRANCO, A., Algumas reações do enxofre de importância ambiental. **Química Nova**, v. 15, 39-41, 2002.

CASTRO, S. S. L.; BALBO, V. R.; BARBEIRA, P. J. S.; STRADIOTTO, N. R. Flow injection acid using a prussian blue film modified electrode. **Talanta**, v. 55, p. 249-253, 2001.

DAM, M. E. R.; SCHRODER, K. H. Mercury film electrodes coated with negatively charged polymer films in speciation studies of trace amounts of lead. **Electroanalysis**, v. 8, p. 1040-1050, 1996.

DAVISON, W.; BUFFLE, J.; DEVITRE, R. Interpretation of speciation measurements – a case study – direct polarographic determination of O<sub>2</sub>, Fe

(II), Mn(II), S(II) and related species in anoxic waters. **Pure and Applied Chemistry**, v. 60, p. 1535-1548, 1988.

D'ELIA, E.; FERNANDES, D. R.; FRANK, M. H.; TRISTÃO, M. T.; MIRANDA, J. L. Determinação de enxofre elementar por voltametria e especiação de sulfurados. In: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE ELETROQUÍMICA E ELETROANALÍTICA, 13., 2002, Araraquara. **Resumos...** Araraquara: SIBEE, 2002.

D'ORNELLAS, C. V.; ALCHORE, J. A. **Adequação da estabilidade da gasolina quanto à estabilidade e à estocagem**. Rio de Janeiro: Petrobrás, 1997. (Relatório DIPROP -003).

EFTEKHARI, A. Electrochemical behavior and electrocatalytic activity of a zinc hexacyanoferrate film directly modified electrode. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 537, p. 59-66, Oct. 2002.

ENGEL, D.; GRABNER, W. Copper hexacyanoferrate modified glassy carbon: a novel type of potassium selective electrode. **Berichte der Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie**, v. 89, p. 982-987, 1985.

FARGHALY, O. A. Direct and simultaneous voltammetric analysis of heavy metals in tap water samples at Assiut city: an approach to improve the analysis time for nickel and cobalt determination at mercury film electrode. **Microchemical Journal**, v. 75, p. 119-131, 2003.

FELIU, S.; MORCILLO, M. The prediction of atmospheric corrosion of meteorological and pollution parameters. 1. Annual corrosion. **Corrosion Science**, v. 16, p. 403-414, 1993.

FERNANDES, D. R. **Estudo da determinação eletroquímica de enxofre elementar em amostras de nafta**. 2004. 167 f. Dissertação (Mestrado em Química Inorgânica) - Departamento de Química Inorgânica, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2004.

FERNANDES, D. R.; MIRANDA, J. L.; D'ELIA, E.; TROISE, M. H. F. Determinação de enxofre elementar em gasolina. In: REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DA QUÍMICA, 25., 2002., Poços de Caldas. **Resumos...**São Paulo: SBQ, 2002.

FIGUEIREDO, E.; MIRANDA, J. L.; D'ELIA, E. **Dienos conjugados em gasolina**: estudo da viabilidade de um método eletroquímico na sua determinação quantitativa. 2001. 87f. Dissertação (Mestrado em Química

Inorgânica) -Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2001.

GARCÍA, T.; CASERO, E.; LORENZO, E.; PARIENTE, F. Electrochemical sensor for sulfite determination based on iron hexacyanoferrate film modified electrodes. **Sensors and Actuators B**, v. 106, p. 803-809, 2005.

GOMATHI, J. J.; RAO, G. P. Modification of carbon electrodes with zinc hexacyanoferrate. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 431, p. 231-235, Mar. 1997.

GORDON, L.; CSOREGI, E.; DOMINGUEZ, E.; EMNÉUS, J.; JONSSON-PETTERSON, G.; MARKO-VARGA, G.; PERSSON, P. Selective detection in flow analysis based on the combination of immobilized enzymes and chemically modified electrodes. **Analytica Chimica Acta**, v. 250, p. 201-248, Oct. 1991.

GUIEZE, J.; DEVANT, G.; LOYLAUX, D. Identification of sulfur compounds in gasoline by gas chromatography – quadrupole mass spectrometry. **International Journal of Mass Spectrometry and Ion Physics**, v. 46, p. 313-316, 1983.

HASON, S.; VETTERL, V. Application of film mercury electrodes and solid amalgam electrodes in electrochemical analysis of the nucleic acids componentes: detection of the two-dimensional phase transients of adenosine. **Bioelectrochemistry**, v. 63, p. 37-41, 2004.

HOLZAPFEL, H.; SCHONE, K. Polarographische bestimmung des Schwefels in benzin. **Talanta**, v. 15, p. 391-402, 1968.

HRBEK, J.; RODRIGUEZ, J. A.; JIRSAK, T. High resolution photoemission studies of sulfur intercalation with model catalytic surfaces. **Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena**, v. 119, p. 201-206, 2001.

INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, NORMALIZAÇÃO E QUALIDADE INDUSTRIAL. **Orientações sobre validação de métodos de ensaios químicos**. Rio de Janeiro, 2003. DOQ-CGCRE-008.

JAAP, S. **Organically – bond sulphur in the geosphere**: a molecular approach. 1988. Thesis (Doctor of Chemistry)- University of Tasmânia, Tasmânia, 1988.

JAYARAMAN, A.; SAXENA, R. C. Corrosion and its control in petroleum refineries – a review. **Corrosion Prevention & Control**, v. 42, n. 6, p. 123-131, 1995.

KARCHMER, J. H.; WALKER, M. T. Polarography of certain organic polysulfides. **Analytical Chemistry**, v. 26, n. 2, p. 271-280, 1957.

KASHIKI, M.; ISHIDA, K. The S. W. polarographic determination of disulfide, mercaptan and free sulfur in petroleum naphtha. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, v. 40, p. 97-101, 1967.

LANE, R. F.; HUBBARD, A. T. Electrochemistry of chemisorbed molecules. I. reactants connected to electrodes through olefinic substituents. **Journal of Physical Chemistry**, v. 77, p. 1401-1410, May 1973.

LA-SCALEA, M. A.; SERRANO, S. H. P.; GUTZ, I. G. R. Eletrodos modificados com DNA: uma alternativa em eletroanálise. **Química Nova**, v. 22, n. 3, p. 417-423, maio/jun. 1999.

LEITE, F. **Validação em análise química**. Campinas: Átomo, 1996.

LIN, M. S.; JAN, B. I. Determination of hydrogen peroxide by utilizing a cobalt(II)hexacyanoferrate-modified glass carbon electrode as a chemical sensor. **Electroanalysis**, v. 9, n. 4, p. 340-344, Mar. 1997.

LIN, M. S.; SHI, W. C. Chromium hexacyanoferrate based glucose biosensor. **Analytica Chimica Acta**, v. 381, n. 2-3, p. 183-189, Feb. 1999.

LINDEN, W. E. V. D.; DIEKER, J. W. Glassy carbon as electrode material in electroanalytical chemistry. **Analytica Chimica Acta**, v. 119, p. 1-24, 1980.

LOVRIĆ, M.; LOVRIĆ, S. K. Square-wave voltametry of an adsorbed reactant. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 248, p. 239-253, 1988.

MALEKI, N.; ABSALAN, G.; SAFAVI, A.; FARJAMI, E. Ultra trace adsorptive stripping voltammetric determination of atrazine in soil and water using mercury film electrode. **Analytica Chimica Acta**, v. 581, p. 37-41, Aug. 2007.

MARCOLINO JUNIOR, L. H. **Eletrodos voltamétricos e amperométricos para a determinação de espécies de interesse farmacêutico**. 2007. 166 f.



Tese (Doutorado em Química Analítica) - Departamento de Química Analítica, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2007.

MATTOS, I. L.; GORDON, L. Filmes de metal-hexacianoferrato: uma ferramenta em Química Analítica. **Química Nova**, v. 24, n. 2, p. 200-205, Mar./Abr. 2001.

MIKKELSEN, E.; SCHRODER, K. H. Amalgam electrodes for electroanalysis. **Electroanalysis**, v. 15, n. 8, 2003.

MIKKELSEN, E.; SCHRODER, K. H. Voltammetric monitoring of bivalent iron in waters and effluents, using a dental amalgam sensor electrode. Some preliminary results. **Electroanalysis**, v. 16, n. 5, 2004.

MILARDOVI, S.; KRUAHAH, I.; IVEKOVIC, D.; RUMENJAK, V.; TKALCEC, M.; GRABARIC, B. S. Glucose determination in blood samples using flow injection analysis and an amperometric biosensor based on glucose oxidase immobilized on hexacyanoferrate modified nickel electrode. **Analytica Chimica Acta**, v. 350, n. 2-3, p. 91-96, Sept. 1997.

MOELWYN HUGHES, E. A. **Physical chemistry**. New York: MacMillan, 1951. 589 p.

MORTIMER, R. J.; BARBEIRA, P. J. S.; SENE, A. F. B.; STRADIOTTO, N. R. Potentiometric determination of potassium cations using a nickel (II) hexacyanoferrate modified electrode. **Talanta**, v. 49, p. 271-275, 1999.

MURRAY, R. W.; MOSES, P. R.; WIRE, P. Chemically modified tin oxide electrode. **Analytical Chemistry**, v. 47, p. 1882-1886, Oct. 1975.

MYUNG, S. W.; HUG, S.; KIM, J. Gas chromatographic-mass spectrometric analysis of mercaptan odorants in liquefied petroleum gas and liquefied natural gas. **Journal of Chromatography A**, v. 791, p. 367-370, 1997.

NARAYANAN, S. S.; SCHOLTZ, F. A. A comparative study of the electrocatalytic activities of some metal hexacyanoferrates for oxidation of hydrazine. **Electroanalysis**, v. 11, n. 7, p. 465-469, July 1999.

NAVAS, M. J.; JIMENEZ, A. M. Chemiluminescent methods in petroleum products analysis. **Critical Reviews in Analytical Chemistry**, v. 30, p. 153-162, 2000.

OLIVEIRA, M. F.; SACZK, A. A.; OKUMURA, L. L.; FERNANDES, A. P.; MORAES, M.; STRADIOTTO, N. R. Simultaneous determination of zinc, copper, lead and cadmium in fuel ethanol by anodic stripping voltammetry using a glassy carbon mercury film electrode. **Analytical Bioanalytical Chemistry**, v. 380, n. 1, p. 135-140, Sept. 2004.

OLIVEIRA MONTE, A. D. M. **Estudo da interação do dodecanotiol e do ácido hexanóico com o cobre e sua influencia na degradação do óleo diesel**. 2001. 125 f. Tese (Doutorado em Química Inorgânica)- Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2001.

OSTERYOUNG, R. A.; CHRISTIE, J. H. Theoretical treatment of pulsed voltammetric stripping at the thin film mercury electrode. **Analytical Chemistry**, v. 46, p. 351-355, 1974.

PADMA, D. K. Determination of free elemental sulphur in some petroleum products. **Talanta**, v. 36, p. 525-526, 1989.

PAYZANT, J. D.; MONTGOMERY, D. S.; STRAUSZ, O. P. Sulfides in petroleum. **Organic Geochemistry**, v. 6, p. 357-369, 1986.

PEREIRA, A. C.; SANTOS, A. S.; KUBOTA, L. T. Tendências em modificação de eletrodos amperométricos para aplicações eletroanalíticas. **Química Nova**, v. 25, n. 6, p. 1012-1021, nov./dez. 2002.

PERRONE, R. C. **Introdução à refinação de petróleo**. Rio de Janeiro: CENAP – Petrobrás, 1965.

PERUZZO, T. M.; CANTO, E. L. **Química na abordagem do cotidiano**. São Paulo: Moderna, 1993.

RAJESHWAR, K.; IBANEZ, J. **Environmental electrochemistry: fundamentals and applications in pollution abatement**. San Diego: Academic Press. 1997. 233 p.

RAMALEY, L.; KRAUSE, M. S. Jr. Theory of square wave voltammetry. **Analytical Chemistry**, v. 41, p. 1362-1365, 1969.

RIBANI, M.; BOTTOLI, C. B. G.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. S. F.; MELO, L. F. C. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. **Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 771-780, 2004.

ROIG, B.; CHARMIN, E.; TOURAUD, E. Spectroscopic study of dissolved organic sulfur (DOS): a case study of mercaptans. **Talanta**, v. 56, p. 585-590, 2002.

SANTA MARIA, L. C.; AMORIM, M. C. V.; PALERMO DE AGUIAR, M. R. M.; SANTOS, Z. A. M.; CASTRO, P. S. G.; BALTHAZAR, R. G. Petróleo: um tema no ensino de química. **Química Nova**, v.15, p.19-23, 2002.

SCHIAVON, G. Anodic stripping voltammetry in highly resistive media by electrodes supported on ion exchange membranes. **Electroanalysis**, v. 3, p. 527-534, 1991.

SCHWARTZ, F. G.; ALLBRIGHT, C. S.; WARD, C. C. Prediction of gasoline storage stability. **Sae Transactions**, v. 78, p. 166-180, 1969.

SHANKARAN, D. R.; NARAYANAN, S. S. Chemically modified sensor for amperometric determination of sulphur dioxide. **Sensors and Actuators B**, v. 55, p. 191-194, 1999.

SHARPE, A. G. **The chemistry of cyano complexes of the transition metals**. New York: Academic Press, 1976.

SHEVE, R. **Indústrias dos processos químicos**. 4. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1977.

SHI, G.; LU, J.; XU, F.; SUN, W.; JIN, L.; YAMAMOTO, K.; TAO, S.; JIN, J. Determination of glutathione *in vivo* by microdialysis using liquid chromatography with a cobalt hexacyanoferrate chemically modified electrode. **Analytica Chimica Acta**, v. 391, n. 3, p.307-313, June 1999.

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

SIPERKO, L. M.; KUWANA, T. Electrochemical and spectroscopic studies of metal hexacyanometalate films. I cupric hexacyanoferrate. **Journal of the Electrochemistry Society**, v. 130, p. 396-401, 1983.

SOUZA, D.; MACHADO, S. A. S.; AVACA, L. A. Voltametria de onda quadrada. Primeira parte: Aspectos teóricos. **Química Nova**, v. 26, p. 81-89, 2003.

SOUZA, M. F. B. Eletrodos quimicamente modificados aplicados à eletroanálise: uma breve abordagem. **Química Nova**, v. 20, n. 2, p. 191-195, mar./abr. 1997.

SUAREZ, W. T.; MARCOLINO, L. H.; FATIBELLO FILHO, O. Voltammetric determination of *N*-acetylcysteine using a carbon past electrode modified with copper(II) hexacyanoferrate(III). **Microchemical Journal**, v. 82, n. 1-2, p. 163-167, Apr. 2006.

THOMSEN, K. N.; BALDWIN, R. P. Amperometric detection of nonelectroactive cation in flow system at a cupric hexacyanoferrate electrode. **Analytica Chemistry**, v. 61, p. 2594-2598, 1989.

TISSOT, B. P.; WELTE, D. H. **Petroleum formation and occurrence**. Berlin: Springer Verlag, 1984. 699 p.

TOPSOE, H.; CLAUSEN, B. S.; MASSOTH, F. E. **Hydrotreating catalysis, science and technology**. New York: Springer, 1996. 11 p.

TRISTÃO, M. L. B.; FRANK, M. H. T. **Especiação de compostos de enxofre: avaliação de metodologias**. Rio de Janeiro: Petrobrás, 1996. 194 p. (Relatório DIQUIN).

UNIVERSAL OIL PRODUCTS COMPANY. **UOP 700-70**: free sulphur in petroleum distillates and LPG by the AC polarograph. Illinois, 1970.

UNIVERSAL OIL PRODUCTS COMPANY: **UOP 202**: disulfide sulfur in light petroleum distillates and LPG. Illinois, 1984.

YOSYPCHUK, B.; NOVOTNÝ, L. Cathodic stripping voltammetry of cysteine using silver and copper solid amalgam electrodes. **Talanta**, v. 56, p. 971-976, 2002.

YOSYPCHUK, B.; NOVOTNÝ, L. Copper solid amalgam electrodes. **Electroanalysis**, v. 15, n. 2, p. 121-125, 2003.

WANG, J.; ZHAN, X.; PRAKASH, M. Glucose microsensor based on carbon paste enzyme electrodes modified with cupric hexacyanoferrate. **Analytica Chimica Acta**, v. 395, n. 1-2, p. 11-16, Aug. 1999.

WANG, P.; JING, X. Y.; ZHANG, W. Y.; ZHU, G. Y. Renewable manganous hexacyanoferrate-modified graphite organosilicate composite electrode and its

electrocatalytic oxidation of L-cysteine. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 5, n. 6, p. 369-374, 2001.

WILLEY, C.; IWAO, M.; CASTLE, R. N.; LEE, M. L. Determination of sulphur heterocycles in coal liquids and shale oils. **Analytical Chemistry**, v. 53, p. 400-407, 1981.

ZHOU, D.; JU, H.; CHEN, H. Catalytic oxidation of dopamine at a microdisk platinum electrode modified by electrodeposition of nickel hexacyanoferrate and Nafion®. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 408, n. 1-2, p. 219-223, May 1996.