

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**



**Construção de Eletrodos Ag/Ag₂S de Configuração Convencional,
com Membrana Sinterizada e Não Sinterizada, para Determinação
Potenciométrica de Sulfeto em Fluxo**

Dissertação de Mestrado

Florianópolis, Março - 2000

**CONSTRUÇÃO DE ELETRODOS Ag/Ag₂S DE CONFIGURAÇÃO
CONVENCIONAL, COM MEMBRANA SINTERIZADA E NÃO
SINTERIZADA, PARA DETERMINAÇÃO POTENCIOMÉTRICA DE
SULFETO EM FLUXO**

ALESSANDRA FURTADO DA SILVA

Orientador: Prof.Dr. Roldão Roosevelt Urzêdo de Queiróz

Co-orientadora: Prof^a Dr^a Maria Angélica B. Marin

Florianópolis, Março - 2000

Construção de Eletrodos Ag/Ag₂S de Configuração Convencional, com Membrana Sinterizada e Não Sinterizada, para Determinação Potenciométrica de Sulfeto em Fluxo

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre, no curso do pós-graduação em Química Analítica da Universidade Federal de Santa Catarina, pela Comissão formada pelos professores:

Prof. Dr. Roldão R. U. de Queiróz (UFSC)
Orientador

Prof.^a. Dr.^a Maria Angélica B. Marin (CEFET-PR)
Co-orientadora

Prof. Dr. Valdir Soldi (UFSC)
Coordenador

Prof. Dr. Dilson Roque Zanette (UFSC)
Membro da Banca

Prof. Dr. Eduardo Carasek da Rocha (UFSC)
Membro da Banca

À minha família pelo incentivo, dedicação e carinho
“Tudo posso Naquele que me fortalece”

Agradecimentos

Ao Prof. Dr. Roldão R. U. de Queiróz, pela orientação.

À Prof^a. Dr^a Maria Angélica B. Marin pela grande ajuda e incentivo na pesquisa como minha co-orientadora.

Aos amigos do laboratório 209, em especial ao Edgard que sempre estava por perto quando precisei de auxílio.

À CAPES pelo apoio financeiro.

Aos amigos de Florianópolis, que sempre colocaram sorrisos nos meu lábios.

Em especial aos meus pais e a minha irmã que me deram tudo o que precisei para estar em Florianópolis, principalmente amor.

A Deus, por todas as manhãs que me abriu os olhos para a vida.

SUMÁRIO

	Pág
ÍNDICE DE FIGURAS.....	ix
ÍNDICE DE TABELAS.....	x
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS.....	xi
RESUMO.....	xii
ABSTRACT.....	xiii
APRESENTAÇÃO.....	xiv
CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO.....	02
CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	04
2.1 - Determinação Potenciométrica	04
2.1.1 - Aspectos Teóricos.....	04
2.1.2 - Evolução dos Detectores Potenciométricos.....	06
2.1.3 - Determinação de Sulfeto.....	08
2.1.4 - Algumas observações na Calibração do Eletrodo Seletivo para Sulfeto.....	11
2.2 - SISTEMAS DE ANÁLISE POR INJEÇÃO EM FLUXO.....	13
2.3 - Algumas Aplicações do Eletrodo Seletivo para Sulfeto.....	14

CAPÍTULO 3 - PARTE EXPERIMENTAL.....	16
3.1 - Materiais.....	16
3.1.1 - Equipamento e Acessórios.....	16
3.1.2 - Confeção do Eletrodo Seletivo para Sulfeto.....	17
3.1.2.1 - Sulfeto de Prata.....	17
3.1.2.2 - Análise Termogravimétrica (TGA).....	17
3.1.2.3 - Obtenção dos Discos de Membranas.....	17
3.1.2.4 - Sinterização.....	18
3.1.2.5 - Construção do Eletrodo de Configuração Convencional....	18
3.1.2.6 - Polimento e Condicionamento dos Sensores.....	19
3.1.2.7 - Célula de Fluxo.....	20
3.1.3 - Soluções.....	21
3.2 - MÉTODOS.....	21
3.2.1 - Descrição do Processo em Fluxo.....	21
3.2.2 - Descrição do Processo de Automação.....	22
3.2.3 - Otimização das Condições de Análise.....	24
3.2.3.1 - Influência da Vazão no Sistema.....	24
3.2.3.2 - Influência da Concentração de Sulfeto no Transportador..	24
3.2.3.3 - Determinação do Limite Inferior de Resposta Linear (L.I.R.L.) e Limite Prático de Detecção (L.P.D.).....	25
3.2.3.4 - Estudo de Interferentes.....	36
3.3 - AMOSTRAS.....	27
3.3.1 - Preparo das Amostras.....	38

3.3.2 - Determinação de Sulfeto nas Amostras Utilizando Eletrodo	
Confeccionado em Sistema FIA.....	28
3.3.3 - Determinação pelo método Iodométrico.....	28
CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	29
4.1 - Avaliação da Construção dos Eletrodos.....	33
4.2 - Processo em Fluxo (Fia).....	33
4.2.1 - Otimização das Condições de Análise.....	33
4.2.1.1 - Estudo da Variação da Concentração de Ácido Ascórbico nas Soluções Analíticas.....	33
4.2.1.2 - Influência da Vazão no Sistema.....	35
4.2.1.3 - Influência da Concentração de Sulfeto no Transportador.	36
4.2.1.4 - Determinação do Limite Inferior de Resposta Linear (L.I.R.L) e Limite Prático de Detecção (L.P.D.).....	38
4.3 - INTERFERENTES.....	39
4.4 - DETERMINAÇÃO DE SULFETO NAS AMOSTRAS.....	45
CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES.....	48
REFERÊNCIAS.....	49

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
1 - Esquema usual de construção de eletrodos íon-seletivos de membrana sólida.....	07
2 - Etapas na construção do eletrodo de configuração convencional.	19
3 - Célula de Fluxo.....	20
4 - Diagrama de fluxo do sistema de análise por injeção em fluxo.....	22
5- Sistema computadorizado de válvulas solenóides e leitura de placa conversora A/D.....	23
6 - Limite Inferior de Resposta Linear (L.I.R.L.) e Limite Prático de Detecção (L.P.D.).....	25
7 - Análise Termogravimétrica (TGA-50) realizada com o precipitado de Ag ₂ S e que estabeleceu a temperatura de sinterização.....	29
8 - Curvas analíticas obtidas pelo método estacionário.....	31
9- Oscilação do potencial em função da concentração de sulfeto.....	32
10 - Diagramas obtidos das soluções analíticas com variação na concentração de ácido ascórbico.....	34
11 - Influência da vazão no sistema.....	36
12 - Influência da concentração de sulfeto no transportador.....	37
13 - Interferência do íon cloreto no eletrodo comercial.....	39
14 - Interferência do íon cloreto no eletrodo MS.....	40
15 - Interferência do íon brometo no eletrodo comercial.....	41
16 - Interferência do íon brometo no eletrodo MS.....	41

17 - Interferência do íon iodeto no eletrodo comercial.....	42
18 - Interferência do íon iodeto no eletrodo MS.....	42
19 - Interferência do íon sulfato no eletrodo comercial.....	43
20 - Interferência do íon sulfato no eletrodo MS.....	43
21 - Interferência do íon cianeto no eletrodo comercial.....	44
22 - Interferência do íon cianeto no eletrodo MS.....	44

ÍNDICE DE TABELAS

	Pág.
Tabela 1 - Limite Inferior de Resposta Linear (L.I.R.L.) e Limite Prático de Detecção (L.P.D.) do eletrodo de membrana sinterizada MS e do eletrodo comercial.....	38
Tabela 2 - Resultados obtidos nas determinação da concentração de sulfeto nas amostras expressos em mol L ⁻¹	45

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

A/D - Analógica Digital

E - Potencial

E^o - Potencial padrão

FIA - Análise por Injeção em Fluxo, do inglês: "Flow Injection Analysis"

ISE - Eletrodo Seletivo a Íons do inglês: "Íon Seletive Electrode"

MNS - Membrana Não Sinterizada

MS - Membrana Sinterizada

L.I.R.L. - Limite Inferior de Resposta Linear

L.P.D. - Limite Prático de Detecção

ΔE - Variação da Diferença de Potencial

RESUMO

O comportamento dos eletrodos seletivos a íons sulfeto, construídos em laboratório, foi estudado e comparado com o eletrodo comercial. O processo de construção envolve cabo coaxial, placa de prata, membrana sensora e tubo de vidro. Os eletrodos confeccionados possuem dois tipos de membrana: sinterizada e não sinterizada, e foram submetidos a um sistema de análise por injeção em fluxo (FIA). O sistema de fluxo utilizado é composto por uma bomba peristáltica, duas válvulas solenóides, célula de fluxo, um potenciômetro, eletrodos indicador e de referência e um computador com placa conversora A/D. Todo o processo de aquisição e tratamento de dados são controlados por um programa específico em linguagem Turbo pascal 7.0[®]. Foram feitas variações na concentração de ácido ascórbico das soluções analíticas, impedindo a oxidação dos íons sulfeto. Os resultados obtidos da análise das amostras foram comparados com o método iodométrico. As três amostras, coletadas na estação de saída de tratamento de uma empresa de petróleo, obtiveram concentrações de $2,1 \cdot 10^{-5}$, $8,7 \cdot 10^{-5}$ e $6,1 \cdot 10^{-5}$ mol L⁻¹ pelo método potenciométrico e $2,3 \cdot 10^{-5}$, $8,9 \cdot 10^{-5}$ e $6,1 \cdot 10^{-5}$ mol L⁻¹ respectivamente pelo método iodométrico. O limite inferior de resposta linear e o limite prático de detecção foram aproximadamente $9 \cdot 10^{-6}$ mol L⁻¹ e $1 \cdot 10^{-5}$ mol L⁻¹ para o eletrodo confeccionado em laboratório.

ABSTRACT

The behavior of the ion selective electrodes for sulphide, built in laboratory, was studied and compared with the commercial electrode. The construction process involves co-axis cable, silver plate, sensor membrane and glass tube. The electrodes possesses two membrane types: synterized and non synterized, and they were tested in a flow injection analysis (FIA) system. The flow system used is composed by a peristaltic pump, two solenoid valves, a flow cell, a potentiometer, an indicative and reference electrodes and a computer with an A/D conversion card. All acquisition process and data treatment were controlled by a specific program wrote in Turbo Pascal 7.0[®] language. Variations in the ascorbic acid concentration, present in the analytic solutions, were made for minimization of the sulphide oxidation. The results obtained with the proposed method were compared with the iodometric method. The three samples, collected in the exit of treatment station of a petroleum company, showed concentrations of $2,1 \cdot 10^{-5}$, $8,7 \cdot 10^{-5}$ and $6,1 \cdot 10^{-5}$ mol L⁻¹ for the potentiometric method and $2,3 \cdot 10^{-5}$, $8,9 \cdot 10^{-5}$ and $6,1 \cdot 10^{-5}$ mol L⁻¹ for the iodometric method, respectively. The lower limit of linear answer and the practical detection limit were $9 \cdot 10^{-6}$ mol L⁻¹ and $1 \cdot 10^{-5}$ mol L⁻¹ approximately, for the laboratory made electrode.

APRESENTAÇÃO

Este trabalho descreve a construção de eletrodo seletivo a íons sulfeto de configuração convencional com membrana sinterizada e não sinterizada, o seu comportamento frente ao eletrodo comercial e sua aplicação em análise por injeção em fluxo (FIA). O uso de sistemas FIA com auxílio de um microcomputador permitiu a automação do processo.

No capítulo 1, encontra-se uma introdução aos procedimentos existentes para determinação de sulfeto e justificativa do presente trabalho.

O capítulo 2 mostra uma revisão geral da literatura onde se apresenta um resumo da teoria de métodos potenciométricos, os principais trabalhos para a determinação de sulfeto, algumas observações na calibração do eletrodo e alguns tópicos sobre automação.

No capítulo 3, encontra-se a parte experimental dividida em três seções: materiais, métodos e amostras. Em materiais, encontram-se os equipamentos e acessórios e soluções. Nos métodos, os diagramas de fluxo preliminar e final, bem como os procedimentos experimentais. E por último, constam as etapas de preparo das amostras.

No capítulo 4, são apresentados os resultados e discussão divididos em três partes. A primeira parte se refere à avaliação dos eletrodos construídos em

laboratório; na segunda, estão contidos os resultados dos estudos para a otimização das condições das análises e, na terceira, encontram-se os resultados das análises das amostras.

No capítulo 5, encontram-se as conclusões gerais e em seguida deste capítulo, as referências.

INTRODUÇÃO

Atualmente há uma grande preocupação em relação aos monitoramentos ambiental e industrial devido a uma maior quantidade de resíduos causados pelo aumento de produção, de qualidade, de otimização, sendo necessário um controle para reduzir ou eliminar o impacto ambiental produzido por estes resíduos.

No controle destes processos, devem ser empregadas metodologias analíticas em perfeita conexão com a agilidade e qualidade requeridas pelas modernas tecnologias.

O íon sulfeto, objeto de estudo deste trabalho, está geralmente presente em águas de poços profundos. É comum a presença de sulfeto em águas residuais devido à decomposição da matéria orgânica, mas principalmente da redução de sulfato realizada por bactérias. O sulfeto de hidrogênio, que se volatiliza destas águas residuais, causa um odor desagradável. O odor inicial do sulfeto de hidrogênio em águas limpas possui uma concentração entre 0,025 e 0,25 $\mu\text{g L}^{-1}$.¹

Níveis tóxicos de sulfeto de hidrogênio interferem no sistema olfativo dos seres humanos, ou seja, não tem cheiro, dando a falsa sensação da ausência do mesmo. O sulfeto de hidrogênio ataca metais e causa problemas sérios de corrosão nos tubos de concretos de esgoto, devido à sua oxidação biológica para H_2SO_4 . O sulfeto de hidrogênio dissolvido é tóxico para peixes e outros organismos aquáticos.¹

Buscar soluções para minimizar o impacto ambiental dos poluentes é um desafio para os analistas. Vários métodos para a determinação da concentração de sulfeto têm sido utilizados, como o método iodométrico (titulométrico) e o método espectrofotométrico que utiliza azul de metileno.¹ Mas, deve-se ressaltar que, no

monitoramento industrial e ambiental é vantajoso um método que proporciona simplicidade e alta velocidade analítica.

Embora os métodos titulométricos e espectrofotométricos serem muito utilizados na determinação de sulfeto, o desenvolvimento de eletrodos seletivos com diferentes configurações tem ampliado as possibilidades das técnicas potenciométricas.² O baixo consumo de reagentes, a seletividade, a possibilidade de determinações seqüenciais ou simultâneas, a facilidade de automação e o baixo custo do equipamento têm sido os fatores que aumentaram a aplicação do método potenciométrico.³

Sendo assim, o objetivo deste trabalho é a construção e a avaliação de um eletrodo de configuração convencional para a determinação de sulfeto, utilizando amostras coletadas na saída da estação de tratamento de uma empresa de petróleo.

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 - Determinação Potenciométrica

2.1.1 - Aspectos Teóricos

Os métodos potenciométricos são baseados nas medidas do potencial das células eletroquímicas na ausência de correntes apreciáveis. Desde o início deste século, técnicas potenciométricas têm sido usadas para a localização dos pontos finais nas análises pelos métodos titulométricos. Atualmente, a potenciometria é um método pelo qual as concentrações dos íons são obtidas diretamente do potencial de um eletrodo de membrana íon-seletivo. Tais eletrodos são relativamente livres de interferência e proporcionam medições rápidas e convenientes para determinações quantitativas de cátions e ânions.²

Desde que Nernst estabeleceu termodinamicamente a relação quantitativa entre o potencial de eletrodo e a composição de espécies em meios eletrolíticos, a potenciometria vem ampliando espaços significativos na área compreendida pelas metodologias eletroquímicas de análise. Eletrodos de primeira e de segunda espécie são muito utilizados na obtenção experimental de propriedades físico-químicas de soluções eletrolíticas, tais como: número de transporte, coeficientes de atividade, constantes de equilíbrio e pH.

Com o surgimento de eletrodos seletivos a íons com membrana no estado sólido,³ ampliou-se a variedade de íons detectados pela potenciometria. Os eletrodos seletivos apresentam um potencial que depende da atividade da espécie em solução. A medida da diferença de potencial estabelecida entre os eletrodos

seletivos a íons e um eletrodo de referência apropriado, permite determinar as atividades (ou concentrações, se houver ajuste da força iônica do meio) da espécie livre em solução.⁴ A resposta depende do tipo e da concentração das espécies em solução, sendo definida pela “equação de Nernst modificada” ou “equação de Nikolski-Eisenman”.

$$E = K + \frac{2,303RT}{Z_A F} * \log \left[a_A + k_{A,B}^{POT} \left(a_B^{\frac{Z_A}{Z_B}} \right) + k_{A,C}^{POT} \left(a_C^{\frac{Z_A}{Z_C}} \right) + \dots \right] \quad [1]$$

onde E é o valor da diferença de potencial entre o eletrodo seletivo e o eletrodo de referência em milivolts; R é a constante dos gases ideais igual a $8,3144 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$; T é a temperatura absoluta em Kelvin; F é a constante de Faraday igual a $9,6484 \cdot 10^4 \text{ C mol}^{-1}$; a_A é a atividade do íon principal A; a_B e a_C são números inteiros com o sinal e grandeza das cargas do íon principal e dos íons interferentes, e $k_{A,B}^{POT}$ $k_{A,C}^{POT}$ são os coeficientes de seletividade potenciométricos do eletrodo relativamente aos íons interferentes B e C.

Se as espécies interferentes estiverem ausentes na solução ($a_B + a_C = 0$), a equação é simplificada:

$$E = K + \frac{2,303RT}{Z_A F} * \log a_A \quad [2]$$

Quando a força iônica se encontra ajustada, a atividade do íon A é igual ao produto da força iônica f_A e sua concentração C_A , ou seja, $a_A = f_A \cdot C_A$. Então a equação [2] assume a forma:

$$E = K + \frac{2,303RT}{Z_A F} * \log f_A + \frac{2,303RT}{Z_A F} * \log C_A \quad [3]$$

Se f_A é mantida constante, o potencial do eletrodo varia linearmente com a concentração e pode ser expressa por:

$$E = K' + \frac{2,303RT}{Z_A F} * \log C_A \quad [4]$$

onde K' inclui o termo $2,303RT / Z_A F * \log f_A$.

O valor de K' é expresso em milivolts (mV) e é relativo ao eletrodo de referência usado.

O fator de atividade pode ser calculado para a temperatura de 25⁰C, pela expressão de Debye-Hückel simplificada:

$$-\log f_A = \frac{0,51 * Z_A^2 * \sqrt{\mu_0}}{1 + \sqrt{\mu_0}}, \quad [5]$$

onde μ_0 é a força iônica da solução que contém o íon A.

2.1.2 - Evolução dos Detectores Potenciométricos

Os eletrodos de membrana sólida surgiram em 1966. O primeiro, construído por Frant e Ross,³ consistia de um cristal sensor de LaF₃ que respondia a F⁻ e La³⁺. Com isso, surgiu a idéia de que era possível, através de pressão sobre um precipitado, formar uma membrana cristalina. A partir de então, iniciaram-se pesquisas para demonstrar que pastilhas feitas com misturas de sulfetos metálicos como sulfetos de prata, respondiam aos íons do segundo metal. Membranas de Ag₂S foram construídas com êxito em 1968.⁵

Eletrodos deste tipo, confeccionados com um precipitado inorgânico, são chamados eletrodos de membrana homogênea (Corning Inc.,1972).⁶ Existem também eletrodos cuja membrana, formada a partir do precipitado inorgânico, é misturada com uma matriz inerte como borracha de silicone (Toth e Pungor, 1965)⁷; PVC (Sykut, 1974)⁸; grafite hidrofobizada (Ruzicka, 1971)⁹ ou resina epóxi não condutora (Meseric, 1973).¹⁰ Estes são chamados eletrodos de membrana heterogênea.

A construção de um eletrodo seletivo de membrana sólida depende da forma do material ativo (Covington, 1974).¹¹ Os que possuem como material ativo cristais simples, membrana homogênea e/ou heterogênea, geralmente possuem as formas mostradas na figura 1.

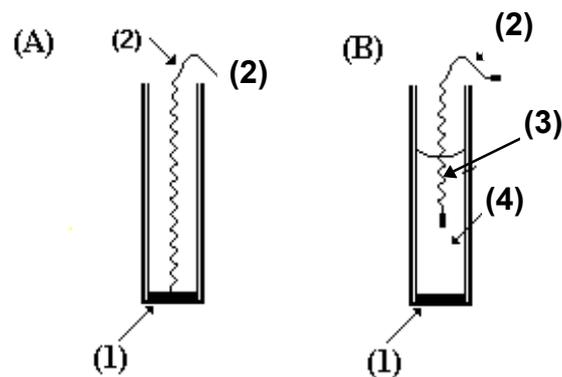


Figura 1 - Esquema usual de construção de eletrodos seletivos a íons de membrana sólida; (A) - disco prensado ou monocristal com contato sólido. (B) - disco prensado ou monocristal com eletrodo de referência interna; sendo: (1) - membrana, (2) - cabo coaxial, (3) - eletrodo de referência interna, (4) - solução de referência.

Fonte: Referência 11

2.1.3 - Determinação de Sulfeto

Em uma solução aquosa, a resposta do eletrodo seletivo a íon é controlada pela atividade do íon. Em uma solução eletrolítica de multicomponentes, a atividade é claramente afetada pela presença de todos os outros componentes da solução através do coeficiente de atividade. Se o eletrodo investigado é reversível a ânions provenientes de ácidos fracos de Brønsted (S^{2-} , CN^{-} , CO_3^{2-} etc.), então o potencial do eletrodo é significativamente influenciado pela atividade do íon hidrogênio da solução, ou seja, pelo pH.¹²

Em certos casos o conhecimento da concentração total (analítica) de um componente da solução é mais importante do que a atividade do íon livre. No entanto, eletrodos íons-seletivos são amplamente usados no campo de processo de automação devido ao tipo conveniente de sinais elétricos fornecidos.¹³ Um exemplo é a determinação da concentração de sulfeto em águas de esgoto e tratamento.

Íons sulfeto estão geralmente presentes em águas de poços profundos e em águas de esgoto devido à decomposição de matéria orgânica bem como a atividade da bactéria redutora de sulfato. O H_2S liberado é tóxico e tem um cheiro desagradável, mesmo quando em concentrações muito baixas no ar. Além do mais, a oxidação biológica do sulfeto de hidrogênio a ácido sulfúrico apresenta um grave perigo aos materiais de construção.¹

Métodos analíticos tradicionais para a determinação de sulfeto tais como o método espectrofotométrico, que utiliza Azul de Metileno, ou método iodométrico são muito mais trabalhosos.¹ Atuais técnicas instrumentais geralmente concentram a liberação do gás H_2S da amostra e a concentração total de sulfeto é então obtida pelo método da cromatografia gasosa.¹

Uma técnica muito simples é oferecida pelo método potenciométrico. Uma possibilidade é baseada na medição do potencial redox do sistema S^{2-} / SO_4^{2-} . Como tem sido destacado, este método dificilmente pode ser aplicado a sistemas de multicomponentes onde são gerados potenciais mistos e sua relação da concentração de sulfeto é muito ambígua.¹⁴

Outra técnica eletroquímica utiliza eletrodos seletivos aos íons sulfeto (ISE, ou eletrodo similar tipo Ag/Ag₂S etc.). Da medida da atividade dos íons sulfeto livres, a concentração analítica pode também ser calculada se as constantes de protonação K_1 e K_2 do íon sulfeto e o pH da solução amostra são conhecidos.¹⁵

O potencial do eletrodo seletivo ao íon sulfeto (ISE) e Ag/Ag₂S é determinado pela atividade das espécies de sulfeto livre:¹⁵

$$E_S = E^0 - \frac{RT}{2F} \ln a_{S^{2-}} \quad [6]$$

Em uma solução de uma dada força iônica a atividade é proporcional à concentração:

$$E_S = E_S^0 - \frac{RT}{2F} \ln [S^{2-}] \quad [7]$$

A concentração do íon sulfeto livre $[S^{2-}]$ e a concentração total de sulfeto dissolvido (c) são relacionadas através das constantes de protonação K_1 e K_2 do íon sulfeto:

$$c = [S^{2-}] \cdot (1 + K_1[H^+] + K_1K_2[H^+]^2) \quad [8]$$

A concentração total de sulfeto pode, portanto, ser calculada se o potencial do eletrodo seletivo a sulfeto é medido e se os valores das constantes K_1 e K_2 e o pH são conhecidos.¹⁶

Se o $\text{pH} \ll \log K_2$, então a equação pode ser escrita na seguinte forma:

$$c_s = [S^{2-}] \cdot K_1 K_2 [H^+]^2 \quad [9]$$

Se $\log k_2 \ll \text{pH} \ll \log K_1$, então a equação é simplificada para:

$$c_s \approx [S^{2-}] \cdot K_1 [H^+] \quad [10]$$

Se $T = 298 \text{ K}$, então para o caso caracterizado pela equação [9], a equação de Nernst pode ser escrita como:

$$E_s = E_s^0 - \frac{0,059}{2} \log c_s + 0,059 \log [H^+] \quad [11]$$

e para o caso em que se aplica à equação (10), a equação de Nernst toma a forma:

$$E_s = E_s^0 - \frac{0,059}{2} \log c_s + \frac{0,059}{2} \log [H^+] \quad [12]$$

Na faixa de pH ácido, $\text{pH} \ll \log K_2$, a força eletromotriz (EMF_a) do eletrodo de sulfeto de prata ISE pode ser dada pela seguinte relação:

$$EMF_a = E_s - E_G = E_{S/G}^0 - \frac{0,059}{2} \log c_s, \quad [13]$$

onde E_G é o potencial do eletrodo de vidro.

A equação [13] sugere que (i) o valor de EMF_a é proporcional a concentração total de sulfeto dissolvido, (ii) é independente do pH, (iii) o conhecimento dos valores atuais das constantes de protonação K_1 e K_2 não é necessário (elas são incluídas no valor de $E_{S/G}^0$).¹²

Na região alcalina, onde o pH está na faixa entre $\log k_2 \ll \text{pH} \ll \log k_1$, a diferença de potencial, definida por Guterman *et al.*¹⁸ é independente do pH e pode ser dada por:

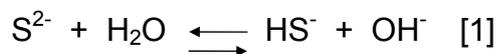
$$EMF_b = E_{25/G}^0 - 0,0591 \log c_s \quad [14]$$

Como pode ser observado, o valor da EMF_b (i) é proporcional a concentração total de sulfeto dissolvido, (ii) é independente do pH, (iii) o conhecimento atual do valor da constante de protonação k_1 não é necessária (está incluída no valor de $E_{25/G}^0$), (iv) varia 59 mV (25⁰C) para uma unidade de log c_S (comparado ao EMF_a na qual varia apenas 59/2 mV).¹²

2.1.4 - Algumas Observações na Calibração do Eletrodo Seletivo para Sulfeto

A capacidade de eletrodos seletivos a íons, baseados em membranas sensoras de sulfeto de prata, para o monitoramento de níveis baixos de atividade de íons sulfeto tem sido demonstrada por titulações potenciométricas a partir da determinação da constante de estabilidade.¹⁷

Curvas de calibração para sulfeto total em soluções variando a concentração de sulfeto de sódio, com um fundo constante de 1,0 mol L⁻¹ de hidróxido de sódio, para estabilizar a fração constante de sulfeto total na forma de íon sulfeto, são requeridas para estabelecer um limite de relação linear Nernstiniano muito baixo. É claro que, devido a apreciável hidrólise do íon sulfeto de acordo com:



a etapa [1] afeta a concentração do íon sulfeto de maneira significativa em soluções não muito alcalinas. A verdadeira atividade do íon sulfeto, $[S^{2-}]$, será mais baixa do que o nível total, $[S^{2-}]_T$, e pode ser calculada¹⁷ pela relação:

$$[S^{2-}] = \frac{f_{S^{2-}} [S^{2-}]}{\left(1 + \frac{[H^+]}{K_2}\right)} \quad [15]$$

onde K_2 é a constante de ionização do HS^- e f é o coeficiente de atividade do íon sulfeto.

Esta equação indica que para uma concentração total constante do íon sulfeto e para uma força iônica constante, a verdadeira atividade do íon sulfeto aumentará com o aumento do valor do pH. Portanto, o eletrodo seletivo ao íon sulfeto pode ser usado para determinar tanto a concentração do íon sulfeto livre, quanto à concentração de sulfeto total, se o valor de pH da solução amostra for determinado simultaneamente em solução aquosa.¹⁸

Uma simples calibração para sulfeto, recomendada pela Orion Research¹⁹, envolve soluções muito básicas onde a concentração de sulfeto total existe principalmente como íon sulfeto livre.

Um aparente limite baixo de $1 \cdot 10^{-4}$ M na calibração para sulfeto total é atribuído à dificuldade na preparação de soluções de sulfeto diluídas sem perda de sulfeto, mesmo quando precauções são tomadas para excluir o ar com gás inerte. Leituras foram encontradas ser estáveis por várias horas à temperatura ambiente em solução de sulfeto de sódio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ contendo hidróxido de sódio $1,0 \text{ mol L}^{-1}$. A níveis mais baixos de sulfeto ocorrem problemas de oxidação que limitam a reprodutibilidade do eletrodo seletivo em soluções alcalinas.¹⁸

A adição de ácido ascórbico, atuando como um antioxidante, na preparação das soluções de sulfeto retarda grandemente a oxidação atmosférica do íon sulfeto.¹⁸

2.2 - SISTEMAS DE ANÁLISE POR INJEÇÃO EM FLUXO (FIA)

Com o desenvolvimento de sistemas de análises por injeção em fluxo (FIA), a partir da proposta de Ruzicka e Hansen¹³, em 1975, a potenciometria ganhou novo impulso. Características, tais como simplicidade, baixo custo e versatilidade de acoplamento, atraíram novas pesquisas no sentido de adaptar esta metodologia para medições potenciométricas. Estas características possibilitaram o acoplamento dos eletrodos comerciais em células de fluxo, para serem utilizados em sistemas FIA, bem como a construção de células potenciométricas de configuração tubular, em que a solução de trabalho passa através do eletrodo. Desta forma, ocorreu um aumento considerável de trabalhos relacionados com a determinação potenciométrica de alguns íons tais como: K^+ , Na^+ , I^- , Br^- , Cd^{2+} , Pb^{2+} , etc.¹³

O processo de análise química por injeção em fluxo tem como conceito básico à inserção da amostra em um fluido carregador que transporta a mesma para o detector. Uma característica importante do processo FIA, é que o módulo de análise é um sistema fechado e, uma vez introduzida a alíquota da amostra no percurso analítico, as reações químicas e a detecção ocorrem sem nenhum contato externo. Essa característica é de suma importância, quando o processo analítico é baseado na geração de uma espécie gasosa, pois evita perda do analito para o ambiente.²⁰

A detecção potenciométrica empregando eletrodos seletivos a íons é um procedimento muito atrativo em química analítica, principalmente por empregar equipamento de baixo custo. Hoje, o emprego de eletrodos seletivos a íons em FIA é bastante difundido, estendendo-se à determinação de cátions e ânions.²⁰

Mas poucos estudos têm sido voltados para a aplicação de eletrodos seletivos para sulfeto em sistemas de análise por injeção em fluxo (FIA).²¹ A maior

contribuição nesta área vem do grupo Cardiff de Thomas²² e col. Este grupo implementou com sucesso eletrodos comerciais seletivos para sulfeto utilizando eletrodo de configuração cascata em sistemas FIA.

Thomas²² e col. mostraram que eletrodos seletivos podem ser empregados como detectores para sulfeto em análise por injeção em fluxo, e que a presença de alta concentração de ácido ascórbico (40 g L^{-1}) nas soluções analíticas minimiza efeitos de oxidantes presentes na amostra. Em muitos casos, sistemas de análise por injeção em fluxo são superiores e mais convenientes do que a potenciometria direta na determinação de sulfeto em águas de esgoto.²²

2.3 - ALGUMAS APLICAÇÕES DO ELETRODO SELETIVO PARA SULFETO

O eletrodo seletivo $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{S}$ é empregado na determinação de sulfeto em águas de poços e de esgoto.¹ Este eletrodo também é utilizado na determinação de algumas drogas e outras substâncias fisiologicamente ativas. Obtemperanskaya e col.²³ sugeriram um método para a determinação de aminas, hidrazinas e hidrazidas de ácidos, amidas e uracilas baseados na formação de seus complexos de Ag^+ e Cu^+ e subsequente titulação potenciométrica desses complexos com soluções dos sais desses metais usando eletrodos de sulfeto de prata e cobre em meio aquoso, soluções tampão e solventes orgânicos.²³ Hassan e Elnemma sugeriram uma técnica potenciométrica simples para a determinação argentométrica seletiva da Tiamina (vitamina B_1) em pó puro e preparações farmacêuticas, com um eletrodo seletivo prata/sulfeto de prata para a detecção do ponto final. A técnica é baseada na titulação argentométrica direta da tiamina à temperatura ambiente em meio básico, por meio de curvas de titulação potenciométrica com dois intervalos de

potenciais consecutivos específicos para a tiamina.²⁴ Zaki e col.²⁵ desenvolveram um método simples para a determinação de aminas primárias e secundárias. Os derivados do ditiocarbamato produzidos pela reação das aminas alifáticas primárias com dissulfeto de carbono foram determinados utilizando titulação potenciométrica com nitrato de prata e um eletrodo indicador seletivo prata/sulfeto de prata.²⁵ O eletrodo seletivo prata/sulfeto de prata tem sido utilizado na determinação de sulfeto produzido pelas espécies *Desulfovibrio* de bactérias redutoras de sulfato²⁶, na determinação de cloro em águas naturais²⁷, na determinação de prata em materiais fotográficos²⁸ e muitas outras aplicações que propiciam uma técnica com mais rapidez e diminuição de custos.

PARTE EXPERIMENTAL

3.1 MATERIAIS

3.1.1 - Equipamentos e Acessórios

O módulo de análise é constituído de uma bomba peristáltica Ismatec modelo MS-REGLO (velocidade ajustável), equipada com tubos de Tygon[®] com diferentes diâmetros internos; tubos de polietileno (d.i.=0,8 mm); 2 válvulas solenóides de três vias, marca Cole-Parmer; um potenciômetro Orion, modelo 720 A; eletrodo de referência Ag/AgCl com dupla junção (Cole-Parmer modelo 5990-64); eletrodo indicador para sulfeto (Orion); eletrodo seletivo indicador para sulfeto construído no laboratório; célula para adaptação do eletrodo indicador para sistemas em fluxo, balança analítica Shimadzu AEG-220; placa conversora analógico-digital MQI12PCC (Microquímica Ltda); microcomputador 486 DX2-66. Programa desenvolvido em linguagem Turbo Pascal 7.0 (especificamente para possibilitar o acionamento das válvulas solenóides além da aquisição e tratamento de dados). Para a análise termogravimétrica (TGA) foi empregado um equipamento Shimadzu - TGA 50. A sinterização das membranas foi realizada em um forno tubular (Jung) de paredes de cerâmica refratária, em tubo de aço inoxidável, com atmosfera controlada com fluxo contínuo de gás argônio. Foram usados demais equipamentos e vidrarias de uso rotineiro em laboratório de química analítica.

3.1.2 - Confecção do Eletrodo Seletivo para Sulfeto

3.1.2.1 - Sulfeto de Prata

O precipitado de Ag_2S (5 g) foi obtido a partir da mistura de duas soluções de AgNO_3 e $\text{Na}_2\text{S}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ igualmente dissolvidas em 100 mL de água deionizada. O precipitado foi lavado, filtrado a vácuo e seco em estufa a 90°C por 24 horas. O sulfeto de prata passou pelo processo de moagem em moinho de bola de ágata durante 72 horas.

3.1.2.2 - Análise Termogravimétrica (TGA)

Para avaliar o comportamento das membranas frente ao aquecimento, foi realizada uma análise termogravimétrica. Com esta análise pode-se observar a temperatura máxima obtida no precipitado sem perda de massa, sendo esta temperatura utilizada no processo de sinterização. Para este experimento, foi utilizado um analisador termogravimétrico (Shimadzu - TGA 50).

3.1.2.3 - Obtenção dos Discos de Membranas

Os discos de membranas foram obtidos no laboratório de materiais da Engenharia Mecânica da UFSC prensando-se aproximadamente 0,40 g do precipitado de Ag_2S . Foram utilizadas pressões de 10, 20, 30 e 40 MPa com uma prensa hidráulica uniaxial e uma matriz de metal duro cilíndrica com 10 mm de diâmetro. A escolha da pressão a ser utilizada visou obter uma membrana que fosse a mais compacta possível sem torná-la quebradiça.

3.1.2.4 - Sinterização

A sinterização consiste em um tratamento térmico com controle de velocidade de aquecimento, tempo, temperatura, atmosfera e velocidade de resfriamento. Os contatos mecânicos gerados entre as partículas na compactação, adquirem continuidade de matéria por transferência de massa para os mesmos. Neste processo ocorre a eliminação ou modificação da geometria da fase porosa, dependendo da sinterabilidade do material. Como consequência da sinterização, a membrana adquire uma maior resistência mecânica.³⁰

A sinterização das membranas sensoras foi efetuada em um forno tubular de paredes de cerâmica refratária, em tubo de aço inox, com atmosfera controlada com fluxo contínuo de gás argônio. A temperatura máxima de aquecimento para a sinterização foi a temperatura máxima obtida na análise termogravimétrica.

3.1.2.5 - Construção do Eletrodo de Configuração Convencional

Foram construídos dois tipos de eletrodos de configuração convencional: um com membrana sinterizada e outro de membrana não sinterizada. Na construção destes eletrodos, o condutor interno de um cabo elétrico foi fixado com um solda a uma placa de prata (1,5 x 3 mm) e paralelamente a placa, a membrana foi colada com uma resina epóxi condutora. O tempo de colagem foi de 24 horas. Este conjunto foi envolvido por um cilindro de vidro de 8 mm de diâmetro externo e 6 mm de diâmetro interno, utilizando resina epóxi não condutora (tipo Araldite®).

Este conjunto foi colocado na estufa a 100⁰ C durante a noite, para obter o endurecimento da resina e fixando-a de modo que não ocorresse nenhuma alteração na posição da membrana. A figura 2 mostra a confecção do eletrodo.

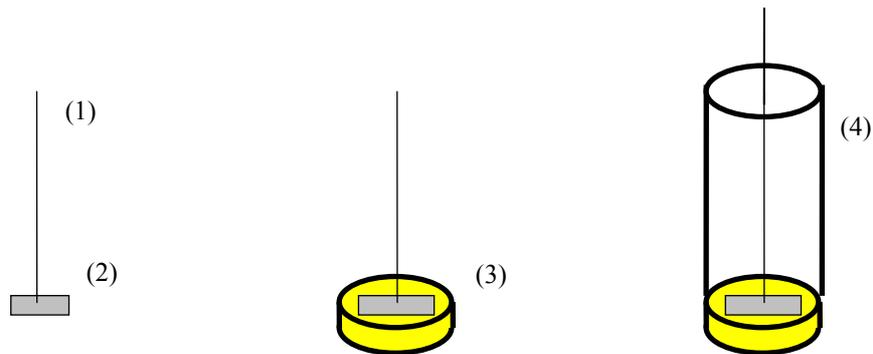


Figura 2 - Etapas na construção do eletrodo de configuração convencional de membrana sólida: (1) - fio coaxial, (2) placa de prata soldada, (3) membrana sólida colada com resina epoxídica condutora e (4) corpo de vidro do eletrodo colado com resina não condutora tipo Araldite®.

Terminadas estas operações a membrana dos eletrodos passou pelo processo de polimento e condicionamento.

3.1.2.6 - Polimento e Condicionamento dos Sensores

O polimento dos eletrodos foi feito utilizando uma lixa n^o 1000 para uma regularização mais grosseira, e em seguida uma lixa n^o 1300. Um polimento mais fino foi alcançado com a utilização de uma fita de polimento (marca Orion).

O condicionamento dos eletrodos foi realizado deixando-os imersos por aproximadamente 2 horas em solução do íon principal (sulfeto) de concentração 1. 10⁻³ mol L⁻¹.

3.1.2.7 - Célula de Fluxo

Uma célula para a adaptação de eletrodos seletivos em sistemas de análise em fluxo foi projetada e construída no próprio laboratório.³¹ A célula de fluxo é composta basicamente por duas peças de acrílico unidas entre si por quatro parafusos (figura 3).

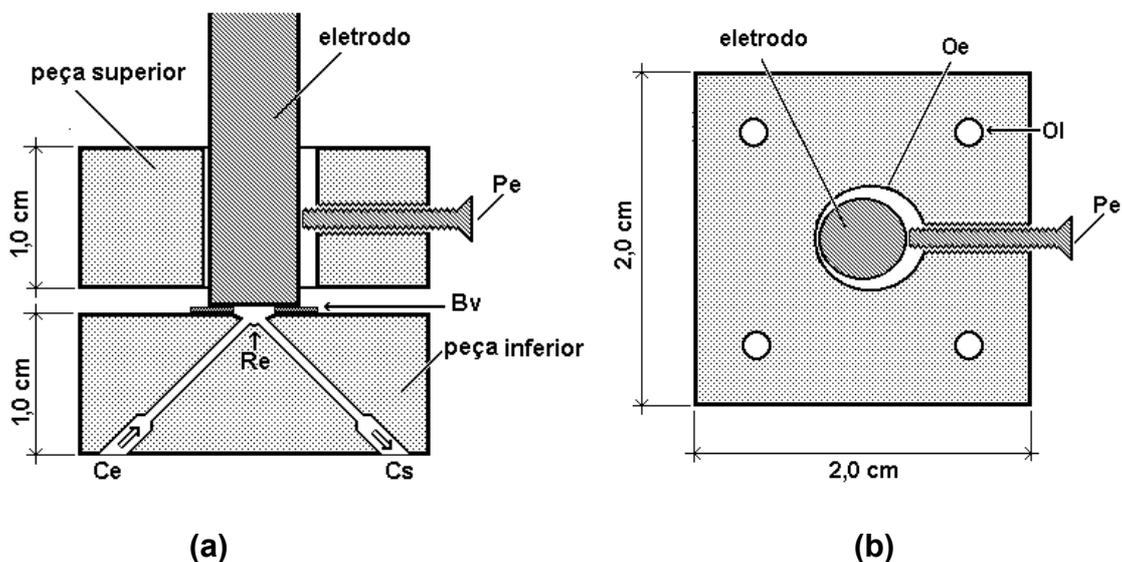


Figura 3 - Célula de Fluxo . (a) Corte longitudinal, Bv = borracha de vedação, Ce = canal de entrada, Cs = canal de saída, Pe = parafuso do eletrodo, Re = rebaixo; (b) Corte transversal da peça superior, Oe = orifício do eletrodo, OI = orifício lateral, Pe = parafuso do eletrodo.

Fonte: Referência 31

O projeto da célula reduz a possibilidade de retenção de bolhas de ar na superfície sensível do eletrodo indicador. Seu pequeno volume morto não diminui a sensibilidade das medidas. A célula, quando bem ajustada, não apresenta

vazamento da solução, fator indispensável no caso de amostras tóxicas como sulfeto.

3.1.3 - Soluções

Todas as soluções foram preparadas com água deionizada. As soluções analíticas de sulfeto foram preparadas com ácido ascórbico (40 g L^{-1}) para evitar a sua oxidação, e NaOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ para que estabilize a formação do íon sulfeto. As soluções foram preparadas a partir de uma solução de sulfeto de sódio ($\text{Na}_2\text{S} \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$) aproximadamente $1,0 \text{ mol L}^{-1}$. As concentrações foram: $1,0 \cdot 10^{-5}$; $1,0 \cdot 10^{-4}$; $1,0 \cdot 10^{-3}$ e $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ de sulfeto.

A solução transportadora utilizada no sistema de fluxo foi obtida de 5 mL da solução $1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de sulfeto, $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de NaOH e 20 g de ácido ascórbico, com volume final de 500 mL.

3.2 - MÉTODOS

Todas as medições foram obtidas pelo método potenciométrico convencional para comparação com o sistema em fluxo. Foram obtidas curvas de calibração dos eletrodos confeccionados no laboratório, com membrana sinterizada e não sinterizada, e comparadas com a curva de calibração do eletrodo comercial.

3.2.1 - Descrição do Processo em Fluxo

A figura 4 apresenta o diagrama de fluxo para a determinação de sulfeto. As válvulas V_1 e V_2 são acionadas simultaneamente, obtendo-se a injeção direta da

amostra no fluxo transportador. O acionamento da válvula V_1 provoca a interrupção do fluxo transportador, enquanto que o acionamento da válvula V_2 provoca a injeção direta da amostra através da confluência C. Assim, quando as válvulas V_1 e V_2 são ligadas simultaneamente, ocorre a formação de uma zona de amostra cujo volume depende do tempo de acionamento destas válvulas.

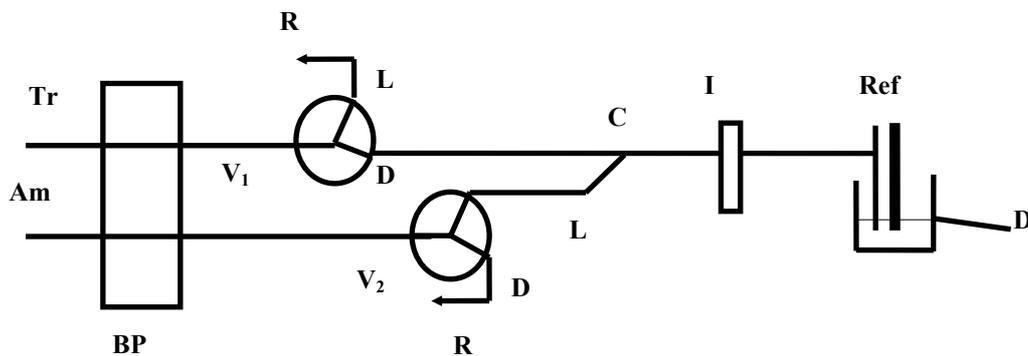


Figura 4 - Digrama de Fluxo: Am = linha da amostra, Tr = linha do transportador, V_1 = válvula 1, V_2 = válvula 2, L = válvula ligada, D = válvula desligada, R = Retorno, C = confluência, I = célula de fluxo com eletrodo indicador, Ref = eletrodo de referência e D = descarte.

Após a montagem do sistema, a etapa seguinte consistiu em definir e otimizar as condições de análise para o sistema e o aperfeiçoamento da técnica na construção de eletrodos.

3.2.2 - Descrição do Processo de Automação

O diagrama esquemático do circuito que possibilita a automação dos procedimentos descritos está representado na figura 5.

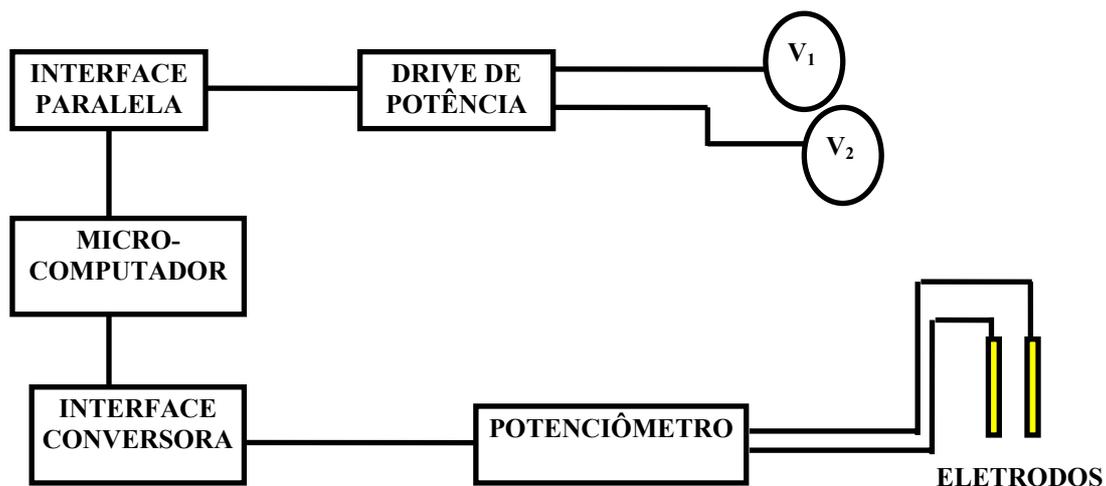


Figura 5 - Sistema computadorizado de controle de válvulas solenóides e leitura de placa conversora A/D

Os componentes básicos necessários à automação são: uma placa conversora analógico-digital, que permite uma conversão dos sinais obtidos com as medidas para tratamento no computador; uma placa paralela (saída de dados do microcomputador para impressora) a qual, com auxílio de um *drive* de potência, permite o acionamento das válvulas solenóides. O *drive* de potência é do tipo *home made*, composto basicamente por uma fonte de alimentação própria e o circuito integrado ULN2004.³²

Os sinais obtidos pelo potenciômetro, a partir do sistema de eletrodos, são enviados à placa conversora analógico-digital e adquiridos pelo programa. Simultaneamente a este processo, um arquivo é criado em disco e o fiagrama é apresentado na tela do computador em tempo real.³²

3.2.3 - Otimização das Condições de Análise

3.2.3.1 - Influência da Vazão no Sistema

Este estudo foi realizado utilizando uma bomba peristáltica com tubo de Tygon[®] de 2,06 mm de diâmetro interno nas seguintes rotações: 10, 20, 24 e 30 rpm. Portanto, as vazões utilizadas foram: 2,6 ; 4,9 ; 5,8 e 7,3 mL min⁻¹ respectivamente. Para cada vazão variou-se a concentração das soluções analíticas de $1,0 \cdot 10^{-5}$ a $1,0 \cdot 10^{-2}$ mol L⁻¹ de sulfeto. Foram obtidas curvas (potencial x concentração de sulfeto) nas quais se pode avaliar os resultados e escolher a melhor vazão.

3.2.3.2 - Influência da Concentração de Sulfeto no Transportador

Após vários testes, foi necessário adicionar uma pequena concentração de sulfeto no transportador. As concentrações de sulfeto utilizadas no transportador foram as seguintes: $1,0 \cdot 10^{-7}$; $1,0 \cdot 10^{-6}$ e $1,0 \cdot 10^{-5}$ mol L⁻¹ para cada solução analítica de sulfeto ($1,0 \cdot 10^{-5}$ a $1,0 \cdot 10^{-2}$ mol L⁻¹). A concentração de sulfeto no transportador foi escolhida em função da restauração da linha base e da concentração de sulfeto normalmente encontrada nas amostras.

3.2.3.3 - Determinação do Limite Inferior de Resposta Linear (L.I.R.L.) e Limite Prático de Detecção (L.P.D.)

Segundo a IUPAC, o limite inferior de resposta linear é o último ponto da região linear da curva. O limite prático de detecção é a intersecção das extrapolações das regiões A e B da curva como mostra a figura 6.

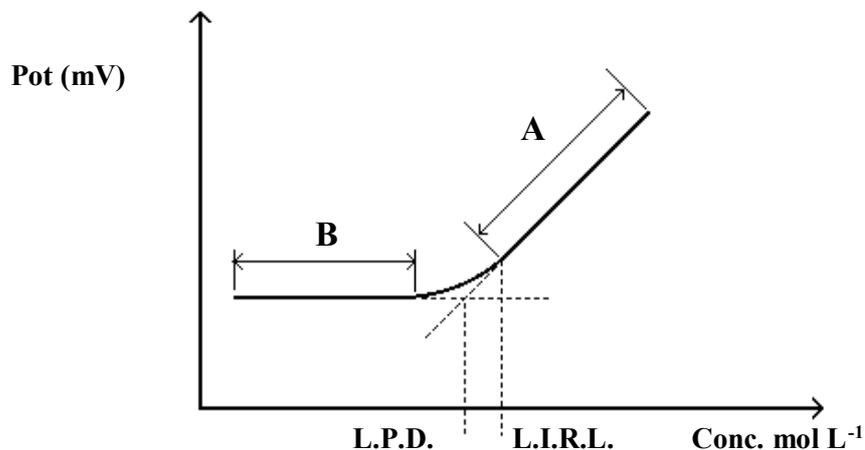


Figura 6 - Limite Inferior de Resposta Linear (L.I.R.L.) e Limite Prático de Detecção (L.P.D.)

A determinação dos limites L.I.R.L. e L.P.D. foi feita por meio da avaliação da resposta do eletrodo nas seguintes soluções: $1,0 \cdot 10^{-5}$; $1,0 \cdot 10^{-4}$; $3,0 \cdot 10^{-4}$; $1,0 \cdot 10^{-3}$; $3,0 \cdot 10^{-3}$; $1,0 \cdot 10^{-2}$ mol L⁻¹ de sulfeto. As condições de análise foram: temperatura ambiente (25⁰ C), sulfeto de fundo $1,0 \cdot 10^{-6}$ mol L⁻¹ e NaOH $1,0$ mol L⁻¹ no transportador e nas soluções.

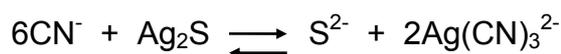
3.2.3.4 - Estudo de Interferentes

Substâncias interferentes geralmente influenciam o potencial do eletrodo de acordo com a proporção da seletividade, na qual podem ser derivadas teoricamente dos apropriados produtos de solubilidade.¹⁷

No caso de espécies fortemente interferentes no eletrodo Ag/Ag₂S por exemplo, íons mercúrio(II) ou cianeto, os problemas são mais complexos, e os potenciais medidos não são apenas resultados de um equilíbrio químico, as condições cinéticas na superfície do eletrodo também devem ser consideradas.

O mecanismo de interferência do mercúrio pode ser devido à camada de sulfeto de mercúrio que é depositada na superfície de sulfeto de prata. Esta camada forma uma barreira de difusão para a troca dos íons Hg²⁺ e Ag⁺, na qual reduz a aparente razão de seletividade, mas também na qual é responsável pelas anomalias e instabilidades da resposta para mercúrio(II).¹⁷

Já para o interferente cianeto, a altas concentrações deste íon a seguinte reação de troca pode ocorrer na superfície da membrana:



Esta reação formará um estado estável na atividade do sulfeto na superfície do eletrodo. A interferência do cianeto no eletrodo sensor para sulfeto pode ser negligenciada para concentrações de cianeto abaixo de 10⁻³ mol L⁻¹.¹⁷

O eletrodo seletivo a sulfeto também é afetado pelo peróxido de hidrogênio promovendo a oxidação da membrana. Se o eletrodo é exposto a altas concentrações de íons interferentes, pode ocorrer *drifty* (instabilidade na resposta do eletrodo) e lentidão na resposta. Quando isto acontecer, é

necessário mergulhar o eletrodo por uma hora em água destilada e depois por poucas horas na solução padrão.¹⁹

O íon hidrogênio (efeito do pH) reage com sulfeto na forma de hidrogênio sulfeto (HS^-) e sulfeto de hidrogênio (H_2S). Apenas em soluções muito básicas o sulfeto existe na forma de S^{2-} . O uso de ácido ascórbico em todas as amostras mantém um nível fixo de S^{2-} .¹⁹

Sob condições experimentais otimizadas o estudo de interferentes foi realizado com os seguintes ânions: cloreto, brometo, iodeto, sulfato (para observar se a membrana confeccionada no laboratório não apresenta nenhuma interferência destes ânions) e cianeto. As concentrações desses interferentes foram: $1,0 \cdot 10^{-4}$; $1,0 \cdot 10^{-3}$ e $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$.

Este estudo foi realizado em sistema de análise por injeção em fluxo, estudando o comportamento dos eletrodos confeccionados e comparando com o eletrodo comercial. Foram obtidas curvas (potencial x concentração de sulfeto) das soluções analíticas ($1,0 \cdot 10^{-5}$ a $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$) na presença destes interferentes.

3.3 - AMOSTRAS

As amostras foram coletadas na saída da estação de tratamento de uma empresa de petróleo em 3 municípios de Santa Catarina: Itajaí, Guaramirim e Biguaçu.

3.3.1 - Preparo das Amostras

Após a coleta, as amostras foram condicionadas à uma temperatura de $\pm 10^0$ C. Para a realização da análise, as amostras retornaram à temperatura ambiente e 90 mL de cada amostra foi diluído em 100 mL de solução contendo uma concentração final de ácido ascórbico (40 g L^{-1}) e NaOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$.

3.3.2 - Determinação de Sulfeto nas Amostras Utilizando Eletrodo Confeccionado em Sistemas FIA.

Os seguintes parâmetros foram utilizados no sistema em fluxo:

- temperatura: $\sim 25^0 \text{ C}$
- vazão: $5,8 \text{ mL/min}$
- tempo de abertura das válvulas: 3 s
- Transportador com fundo de sulfeto $1. 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$

As amostras foram analisadas com o eletrodo confeccionado no sistema em fluxo e pelo método iodométrico, para fins de comparação de resultados. No sistema em fluxo foram utilizadas injeções em triplicatas considerando o valor do potencial médio.

3.3.3 - Determinação pelo Método Iodométrico

Com o objetivo de comparar os resultados obtidos pelo método potenciométrico (eletrodo confeccionado), as amostras foram submetidas ao método iodométrico.¹

4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 - AVALIAÇÃO DA CONSTRUÇÃO DOS ELETRODOS

Após a preparação do precipitado de Ag_2S , o mesmo foi submetido a uma análise termogravimétrica em aparelho TGA-50. A finalidade deste experimento foi estabelecer uma faixa de temperatura adequada para o processo de sinterização das membranas.

O precipitado Ag_2S fundiu a aproximadamente 650°C . Em função disso, após a obtenção dos discos de membranas, foi realizado um tratamento térmico por meio da sinterização em uma faixa de temperatura de 600°C (figura 7).

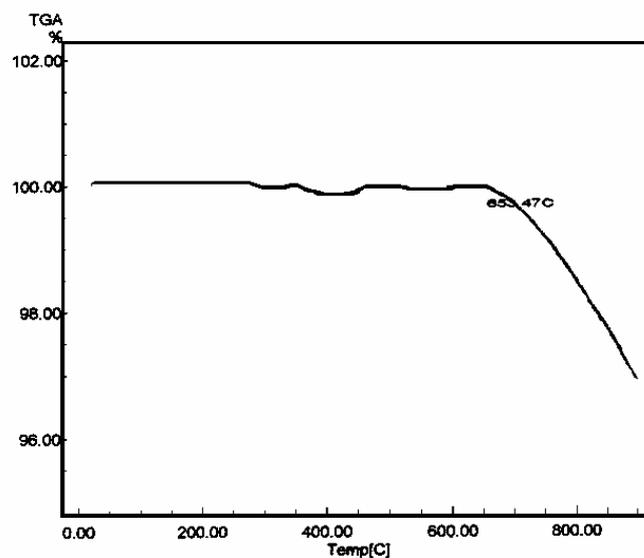


Figura 7 - Análise Termogravimétrica (TGA-50) realizada com o precipitado de Ag_2S e que estabeleceu a temperatura de sinterização.

Na obtenção dos discos de membranas foram utilizadas pressões de 10, 20, 30 e 40 MPa. A pressão que proporcionou uma membrana compacta e não quebradiça no momento da confecção do eletrodo foi de 30 MPa.

Um dos problemas verificados nos eletrodos confeccionados foi um tempo de resposta ligeiramente mais longo que a do eletrodo comercial. Esta desvantagem pode ser atribuída ao fato de que a técnica de construção empregada não possibilita a obtenção de superfícies de membranas tão lisas quanto necessárias, para evitar a retenção de pequenos volumes de solução. Quando a solução do eletrodo é mudada, a homogeneização da camada de líquido na superfície da membrana é lenta, o que aumenta o período de tempo necessário para atingir o novo estado de equilíbrio entre a membrana e a solução, diminuindo a velocidade de resposta.

Por esta razão, as membranas dos eletrodos confeccionados passaram pelo processo de polimento. Nas membranas polidas verificou-se um comportamento mais satisfatório tanto na resposta quanto na sensibilidade em relação as que não sofreram polimento. Esta etapa também se mostrou adequada no estudo de interferências, onde a membrana era *envenenada* por deposição de um precipitado mais solúvel, voltando a responder normalmente após o polimento.

Foram obtidas curvas analíticas pelo método estacionário para os eletrodos confeccionados com as membranas sinterizada (MS) e não sinterizada (MNS), e comparadas à curva do eletrodo comercial Orion[®] (figura 8).

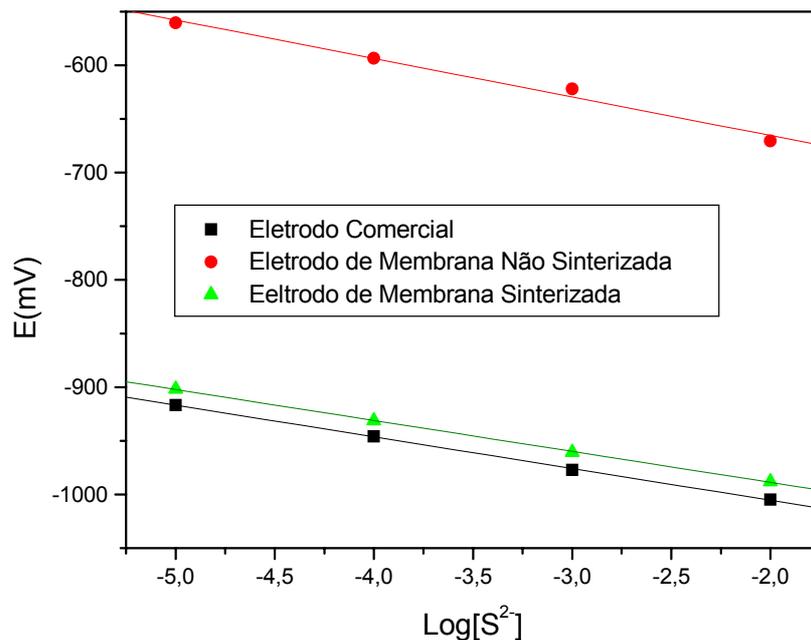


Figura 8 - Curvas analíticas (método estacionário): curvas analíticas dos eletrodos confeccionados e comercial obtidas com as soluções de $1 \cdot 10^{-5}$ a $1 \cdot 10^{-2}$ mol L⁻¹ de sulfeto, 1,0 mol L⁻¹ de NaOH e 40 g L⁻¹ de ácido ascórbico.

O coeficiente angular de -29,5 mV/década foi obtido para o eletrodo comercial, -36,0 mV/década para o eletrodo MNS, e -28,8 mV/década para o eletrodo MS. Na teoria¹⁰ este valor é de aproximadamente -28 mV/década para sulfeto.

Observa-se na figura 8 que a diferença de potencial do eletrodo MNS é maior em relação aos eletrodos comercial e MS. Provavelmente isso pode ser devido a uma maior porosidade da membrana, promovendo uma maior mobilidade dos íons através dela. Mesmo assim, o eletrodo MNS apresentou uma certa linearidade na curva analítica (R = 0,992).

Juntamente com as curvas analíticas, foi realizado o estudo da variação do potencial (mV) com o tempo (s). Foram observados simultaneamente os

valores dos potenciais dos eletrodos após 1 e 5 minutos em contato com a solução. Para cada solução (de 1.10^{-5} a 1.10^{-2} mol L⁻¹ de sulfeto) foi obtida a variação do potencial ($E_{5\text{ minutos}} - E_{1\text{ minuto}}$), conforme mostra a figura 9. Pode-se observar a menor estabilidade do eletrodo MNS.

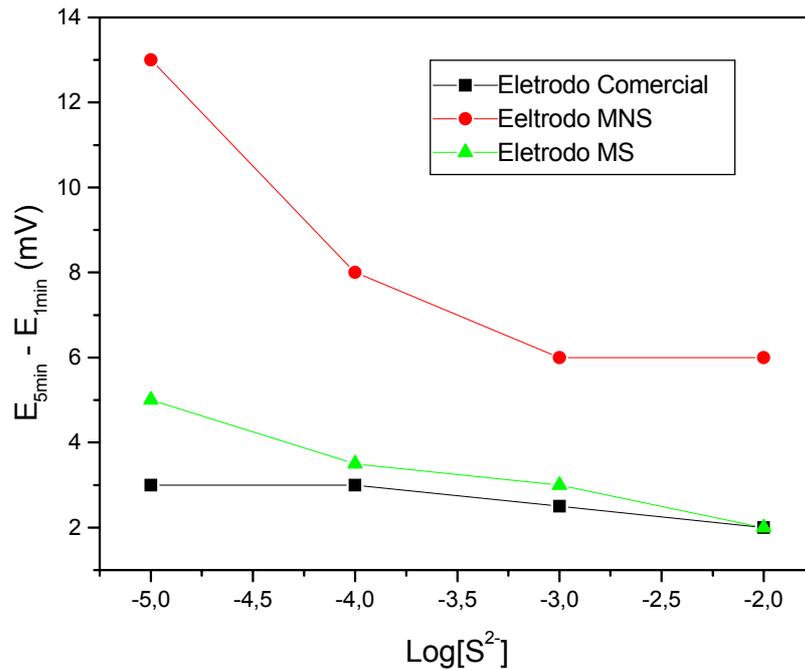


Figura 9 - Oscilação do potencial em função da concentração de sulfeto. Comparação da oscilação do potencial das medidas dos eletrodos comercial, MNS e MS no tempo de 5 minutos pelo método estacionário.

Observa-se que para uma concentração de 1.10^{-5} mol L⁻¹ de sulfeto, a oscilação do potencial para o eletrodo comercial é de 3 mV, para o eletrodo MS é de 5 mV e para o eletrodo MNS é de 13 mV.

O processo de sinterização da membrana do eletrodo promoveu uma diminuição da porosidade e um aumento da resistência mecânica, o que

contribuiu na parte da sua construção. Provavelmente, outra consequência disto foi uma resposta mais rápida e mais estável do eletrodo MS em relação ao eletrodo MNS.

4.2 - PROCESSO EM FLUXO (FIA)

4.2.1 - Otimização das Condições de Análise

4.2.1.1 - Estudo da Variação da Concentração de Ácido Ascórbico nas Soluções Analíticas.

O ácido ascórbico, em quantidade suficiente, impede que os íons sulfeto sejam oxidados durante as análises. Foi realizado um estudo utilizando concentrações de 20, 40 e 60 g L⁻¹ deste ácido na presença de 1,0 mol L⁻¹ de NaOH, tendo em vista que soluções fortemente alcalinas estabilizam a formação do íon sulfeto.

Nas análises em fluxo, foram obtidos diagramas (figura 10) onde a altura do pico é diretamente proporcional à concentração. O tempo de abertura de válvulas foi alterado para 2 segundos, onde o efeito de memória foi menor. As soluções analíticas utilizadas contendo 1.10⁻⁵ a 1.10⁻² mol L⁻¹ de sulfeto foram preparadas com ácido ascórbico, NaOH 1,0 mol L⁻¹ e fundo de sulfeto (1.10⁻⁶ mol L⁻¹).

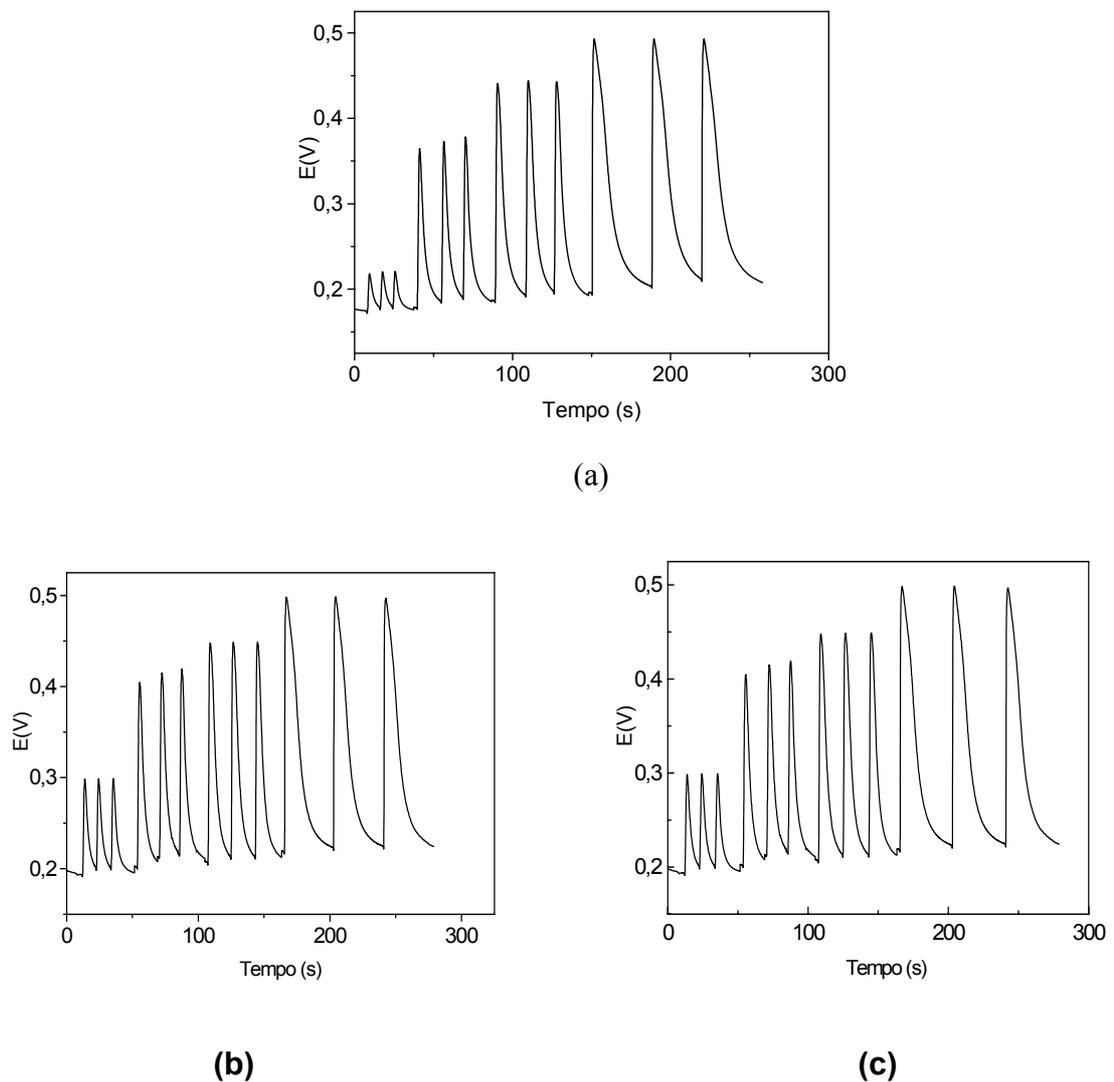


Figura 10 - Diagramas obtidos das soluções analíticas nas concentrações de sulfeto de 1.10^{-5} a $1.10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ com fundo de $1.10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ sulfeto.

- (a) - ácido ascórbico 20 g L^{-1}
- (b) - ácido ascórbico 40 g L^{-1}
- (c) - ácido ascórbico 60 g L^{-1}

A concentração de ácido ascórbico influencia na determinação de sulfeto como mostra a figura 10. Em (a) pode ser observado que, na concentração mais baixa de sulfeto ($1.10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) das soluções analíticas utilizadas, o pico é menor quando comparado com (b) e (c). Isto pode significar que 20 g L^{-1} de ácido ascórbico não é suficiente para impedir a oxidação íons sulfeto nas

concentrações iguais ou inferiores a 1.10^{-5} mol L⁻¹. Nas etapas (b) e (c) não ocorreu diferença significativa quando se variou de 40 para 60 g L⁻¹ a concentração do ácido ascórbico.

Não foi obtido diagrama na ausência de ácido ascórbico, tendo em vista que não ocorreu modificação da linha base durante as injeções das soluções analíticas. Provavelmente o eletrodo indicador não detectou o íon sulfeto devido ao problema de oxidação.

4.2.1.2 - Influência da Vazão no Sistema

O tempo de residência das soluções analíticas no sistema foi estudado e os resultados são apresentados na figura 11. Observou-se que um aumento na vazão altera a faixa de resposta do eletrodo. Observou-se também uma diminuição da linearidade da curva analítica nas vazões de 2,6 e 7,3 mL min⁻¹.

A melhor vazão foi encontrada entre 4,9 e 5,8 mL min⁻¹. Como 5,8 mL min⁻¹ corresponde a 24 rpm, que é a rotação padrão, esta foi utilizada para a otimização dos demais parâmetros do sistema.

Em vazões maiores (7,3 mL min⁻¹) o tempo de contato entre o eletrodo e a solução é muito pequeno. Provavelmente isso afetou a linearidade da curva analítica. Em vazões menores (2,5 mL min⁻¹), a perda da linearidade da curva analítica pode ser atribuída à dificuldade de renovação da superfície do eletrodo.

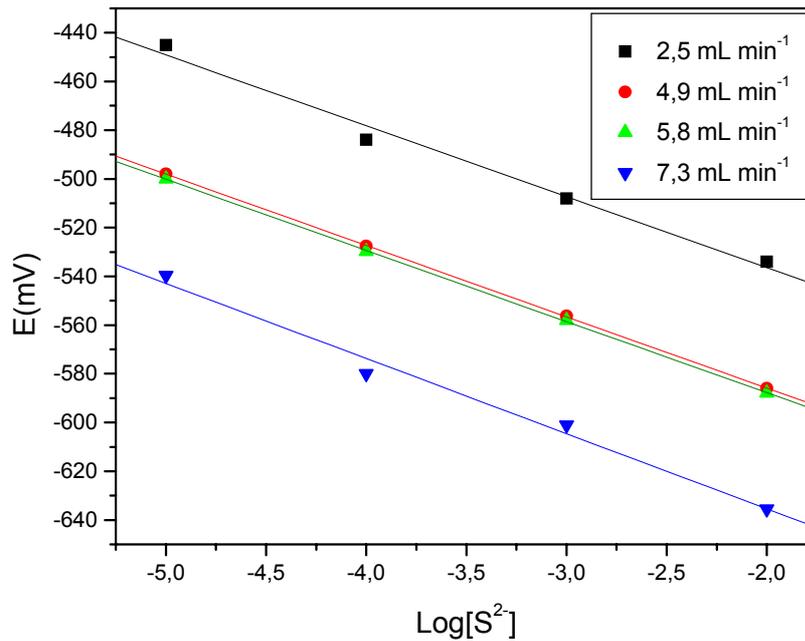


Figura 11 - Influência da Vazão no Sistema: Curvas analíticas obtidas com eletrodo MS e com soluções de sulfeto nas concentrações de 1.10^{-5} a 1.10^{-2} mol L⁻¹. O transportador utilizado foi NaOH 1,0 mol L⁻¹ com ácido ascórbico (40g L⁻¹) e 1.10^{-6} mol L⁻¹ de sulfeto.

4.2.1.3 - Influência da Concentração de Sulfeto no Transportador

Problemas de instabilidade e deslocamento da linha base sem retorno foram detectados no início das análises em fluxo. Foi realizado um aterramento da solução antes da célula potenciométrica no sistema (figura 4, página 26) e o emprego de uma concentração de sulfeto de *fundo* na solução transportadora. Estes dois fatores proporcionaram a estabilidade da linha base.

Para a escolha da melhor concentração de *fundo* foi realizada uma variação na concentração de sulfeto de 1.10^{-7} a 1.10^{-5} mol L⁻¹ na solução transportadora (figura 12).

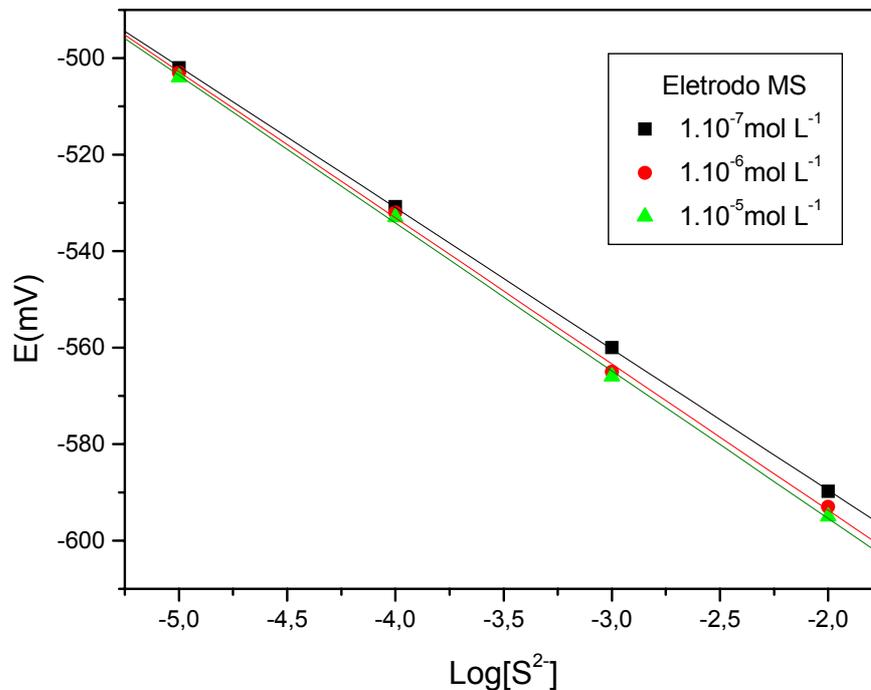


Figura 12 - Influência da concentração de sulfeto no transportador: Curvas analíticas obtidas utilizando como transportador: NaOH 1,0 mol L⁻¹, ácido ascórbico (40 g L⁻¹) e sulfeto de fundo nas concentrações 1.10^{-7} , 1.10^{-6} e 1.10^{-5} mol L⁻¹.

Foi observado uma rápida restauração da linha base e boa estabilidade na concentração de 1.10^{-6} mol L⁻¹ de sulfeto no transportador. Sendo assim, esta concentração passou a ser empregada em todos os estudos posteriores, com a limitação da concentração de sulfeto nas soluções analíticas em 1.10^{-5} mol L⁻¹ aproximadamente.

4.2.1.4 - Determinação do Limite Inferior de Resposta Linear (L.I.R.L.) e Limite Prático de Detecção (L.P.D)

Diversos fatores como a adsorção dos íons sulfeto nas paredes do recipiente e nos corpos dos eletrodos, interferências provenientes de impurezas existentes nos sais usados, defeitos na rede cristalina do sensor e contaminação do sensor por adsorção de íons influenciam o L.I.R.L e o L.P.D.

Na tabela 1 encontram-se os valores dos limites L.I.R.L. e L.P.D. calculados conforme mostra a figura 6 (página 29).

Tabela 1 - Limite inferior de resposta linear (L.I.R.L.) e limite inferior de detecção (L.P.D.) do eletrodo de membrana sinterizada MS e do eletrodo comercial em mol L⁻¹.

Eletrodos	L.I.R.L.	L.P.D.
Orion	~1.10⁻⁵	~ 7.10⁻⁶
MS	~1.10⁻⁵	~ 9.10⁻⁶

Um L.I.R.L. de 1.10⁻⁵ mol L⁻¹ inviabiliza a determinação de sulfeto nas amostras contendo concentrações abaixo deste valor. Caso a amostra esteja abaixo ou muito próximo do limite de detecção é necessário recorrer a um método mais confiável ou um método clássico.

4.3 - INTERFERENTES

Neste trabalho, foi realizado um estudo de interferentes nos eletrodos MS e comercial em sistema de análise por injeção em fluxo. Os íons estudados foram: Cl^- , Br^- , I^- , SO_4^{2-} , para observar o comportamento do eletrodo confeccionado frente a estes íons; e cianeto, interferente cujo mecanismo é a sua complexação com os íons prata da membrana. Os outros interferentes, como mercúrio e peróxido de hidrogênio, não foram avaliados neste trabalho.

As figuras de 13 a 22 mostram o comportamento dos eletrodos comercial (Orion®) e MS (Ag/Ag₂S) frente aos possíveis íons interferentes Cl^- , Br^- , I^- , SO_4^{2-} e CN^- . As soluções analíticas e as soluções do interferente foram injetadas simultaneamente e na mesma proporção no sistema em fluxo.

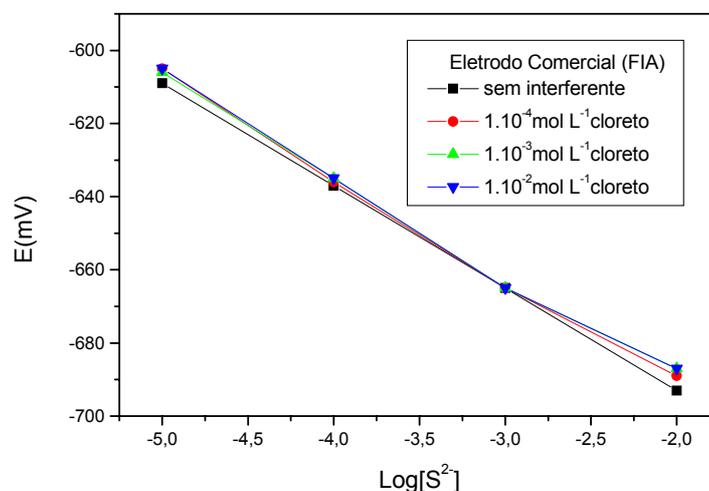


Figura 13 - Interferência do íon cloreto no eletrodo comercial. Curvas obtidas com soluções analíticas (1.10^{-5} a 1.10^{-2} mol L⁻¹ sulfeto) contendo ácido ascórbico 40 g L⁻¹ e NaOH 1,0 mol L⁻¹, soluções do íon interferente nas concentrações 1.10^{-4} , 1.10^{-3} e 1.10^{-2} mol L⁻¹ injetadas simultaneamente no sistema em fluxo.

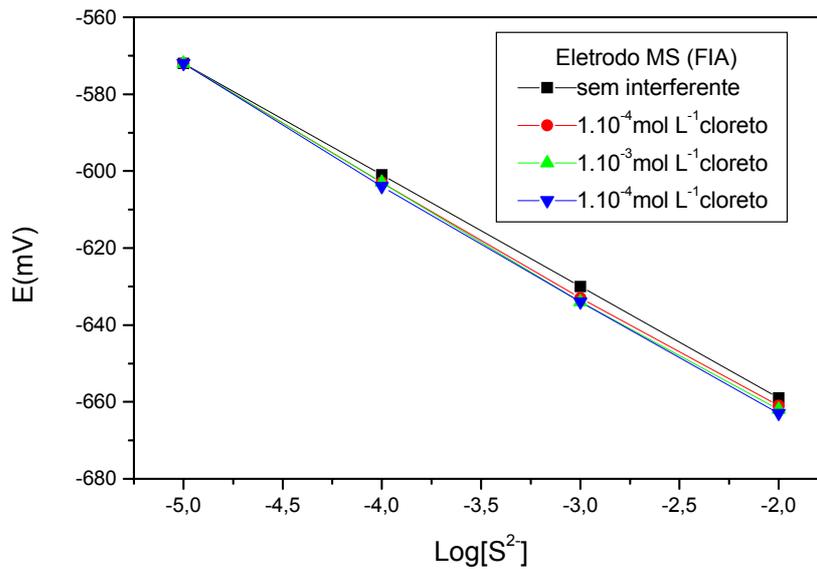


Figura 14 - Interferência do íon cloreto no eletrodo MS. Curvas obtidas com soluções analíticas (1.10^{-5} a 1.10^{-2} mol L⁻¹ sulfeto) contendo ácido ascórbico (40 g L⁻¹) e NaOH $1,0$ mol L⁻¹, soluções do íon interferente nas concentrações 1.10^{-4} , 1.10^{-3} e 1.10^{-2} mol L⁻¹ injetadas simultaneamente no sistema em fluxo.

Observando a figuras 13 e 14, não foi constatada interferência do íon cloreto nos eletrodos comercial e MS na faixa de concentração estudada. Mesmo aumentando 10 vezes a concentração das soluções analíticas, os valores de ΔE são praticamente iguais. O mesmo ocorre quando os íons brometo, iodeto e sulfato (figuras 15 a 20) são adicionados no sistema. Provavelmente isto ocorre porque o produto de solubilidade destes íons é muito maior que o produto de solubilidade do Ag_2S .

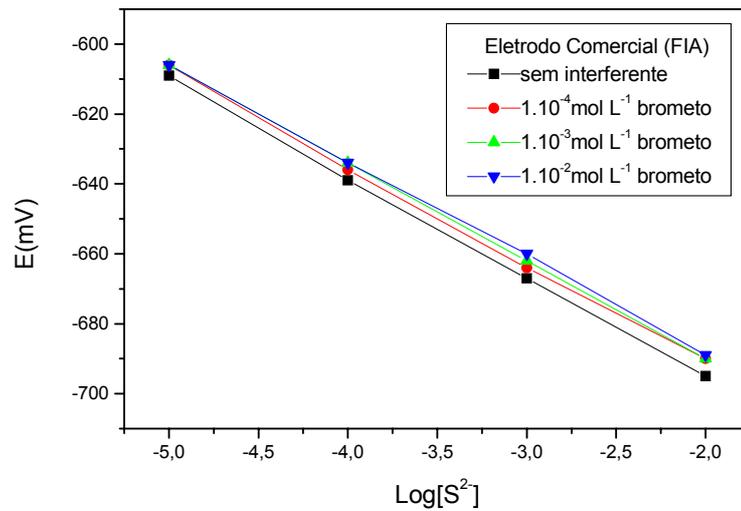


Figura 15 - Interferência do íon brometo no eletrodo comercial. Curvas obtidas com soluções analíticas (1.10^{-5} a 1.10^{-2} mol L⁻¹ sulfeto) contendo ácido ascórbico 40 g L⁻¹ e NaOH 1,0 mol L⁻¹, soluções do íon interferente nas concentrações 1.10^{-4} , 1.10^{-3} e 1.10^{-2} mol L⁻¹ injetadas simultaneamente no sistema em fluxo.

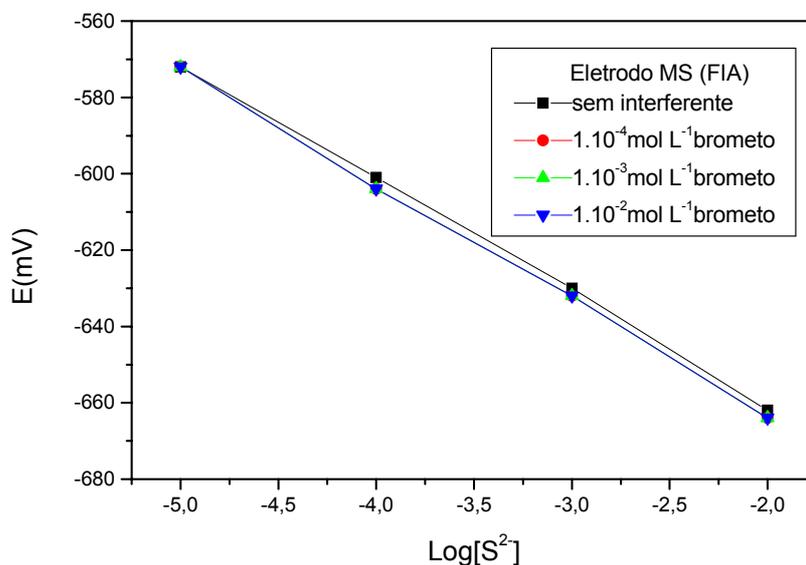


Figura 16 - Interferência do íon brometo no eletrodo MS. Curvas obtidas com soluções analíticas (1.10^{-5} a 1.10^{-2} mol L⁻¹ sulfeto) contendo ácido ascórbico 40 g L⁻¹ e NaOH 1,0 mol L⁻¹, soluções do íon interferente nas concentrações 1.10^{-4} , 1.10^{-3} e 1.10^{-2} mol L⁻¹ injetadas simultaneamente no sistema em fluxo.

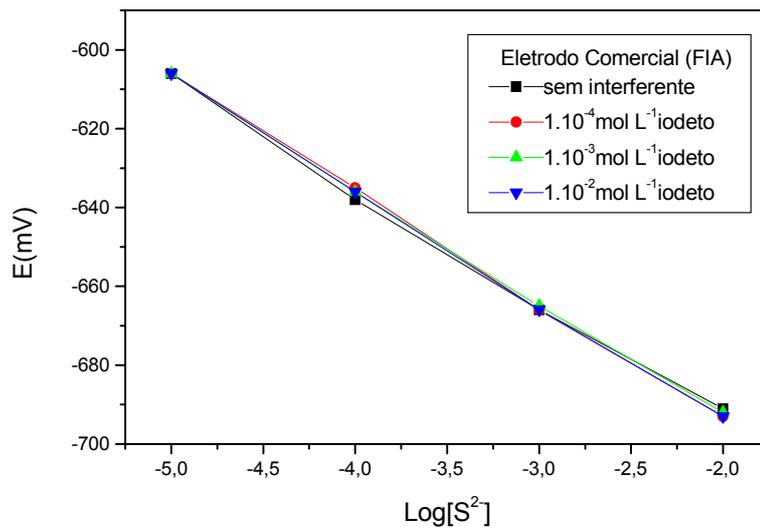


Figura 17 - Interferência do íon iodeto no eletrodo comercial. Curvas obtidas com soluções analíticas (1.10^{-5} a 1.10^{-2} mol L⁻¹ sulfeto) contendo ácido ascórbico 40 g L⁻¹ e NaOH 1,0 mol L⁻¹, e soluções do íon interferente nas concentrações 1.10^{-4} , 1.10^{-3} e 1.10^{-2} mol L⁻¹ injetadas simultaneamente no sistema em fluxo.

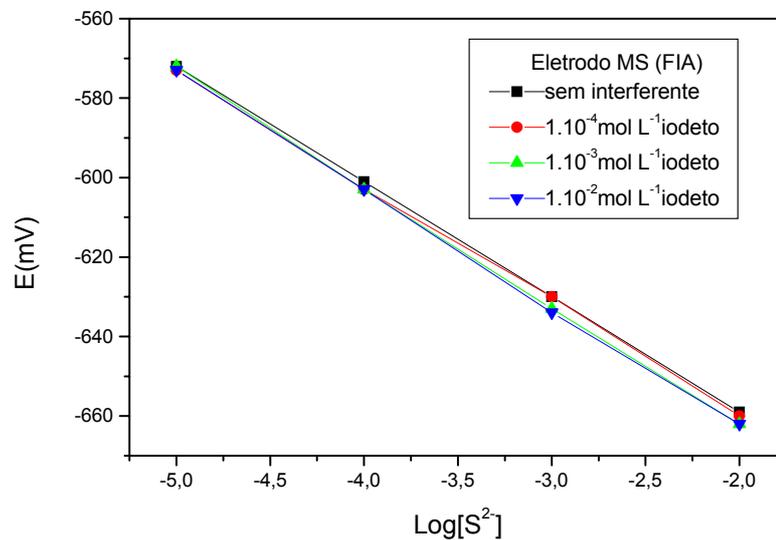


Figura 18 - Interferência do íon iodeto no eletrodo MS. Curvas obtidas com soluções analíticas (1.10^{-5} a 1.10^{-2} mol L⁻¹ sulfeto) contendo ácido ascórbico 40 g L⁻¹ e NaOH 1,0 mol L⁻¹, soluções do íon interferente nas concentrações 1.10^{-4} , 1.10^{-3} e 1.10^{-2} mol L⁻¹ injetadas simultaneamente no sistema em fluxo.

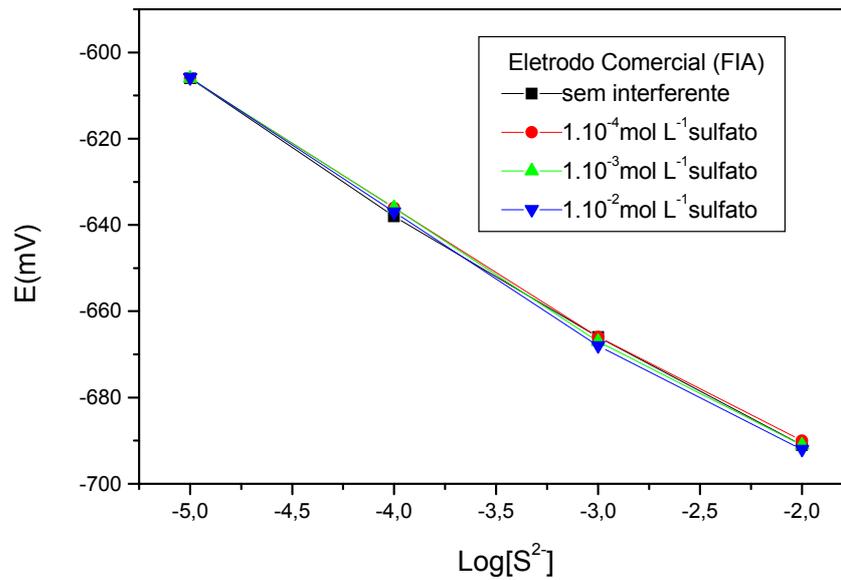


Figura 19 - Interferência do íon sulfato no eletrodo comercial. Curvas obtidas com soluções analíticas (1.10^{-5} a 1.10^{-2} mol L⁻¹ sulfeto) contendo ácido ascórbico 40 g L⁻¹ e NaOH 1,0 mol L⁻¹, soluções do íon interferente nas concentrações 1.10^{-4} , 1.10^{-3} e 1.10^{-2} mol L⁻¹ injetadas simultaneamente no sistema em fluxo.

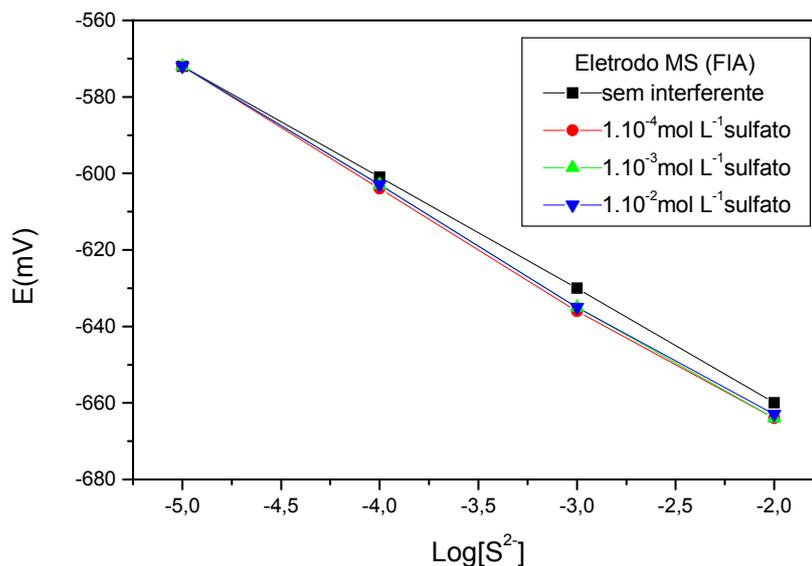


Figura 20 - Interferência do íon sulfato no eletrodo MS. Curvas obtidas com soluções analíticas (1.10^{-5} a 1.10^{-2} mol L⁻¹ sulfeto) contendo ácido ascórbico 40 g L⁻¹ e NaOH 1,0 mol L⁻¹, soluções do íon interferente nas concentrações 1.10^{-4} , 1.10^{-3} e 1.10^{-2} mol L⁻¹ injetadas simultaneamente no sistema em fluxo.

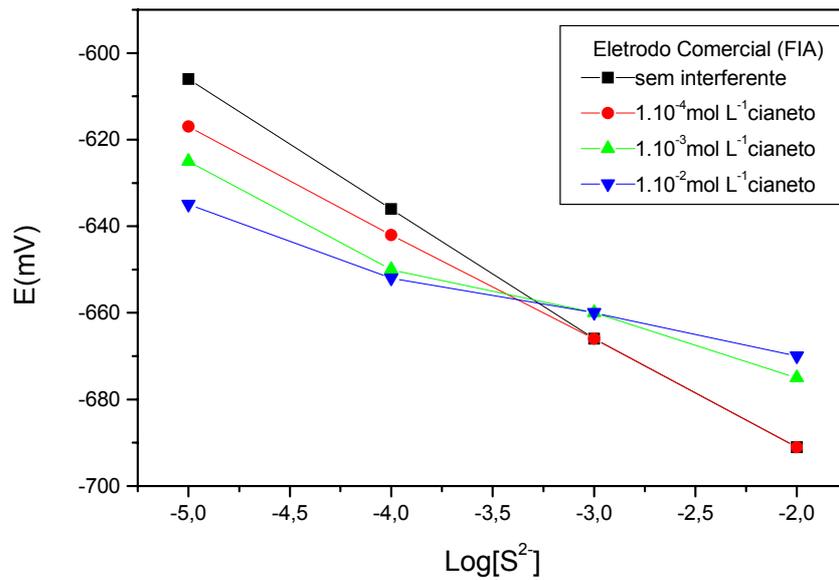


Figura 21 - Interferência do íon cianeto no eletrodo comercial. Curvas obtidas com soluções analíticas (1.10^{-5} a 1.10^{-2} mol L⁻¹ sulfeto) contendo ácido ascórbico 40 g L⁻¹ e NaOH 1,0 mol L⁻¹, soluções do íon interferente nas concentrações 1.10^{-4} , 1.10^{-3} e 1.10^{-2} mol L⁻¹ injetadas simultaneamente no sistema em fluxo.

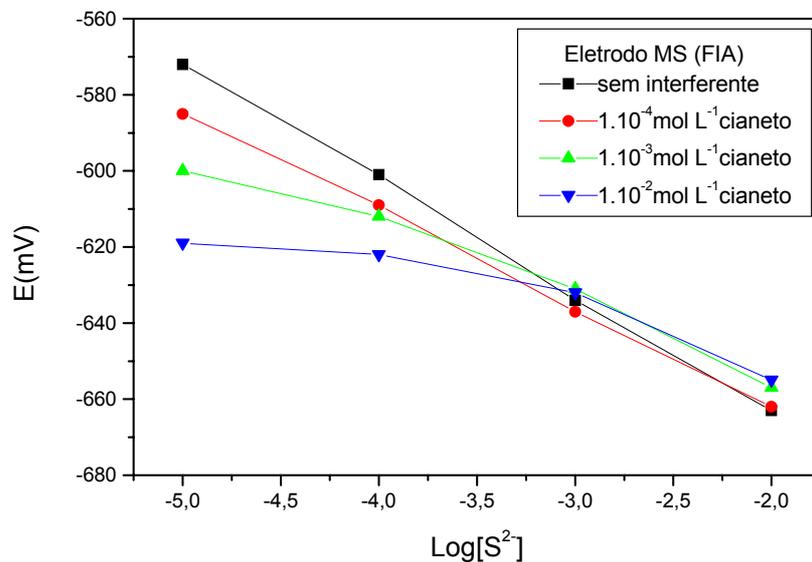


Figura 22 - Interferência do íon cianeto no eletrodo MS. Curvas obtidas com soluções analíticas (1.10^{-5} a 1.10^{-2} mol L⁻¹ sulfeto) contendo ácido ascórbico 40 g L⁻¹ e NaOH 1,0 mol L⁻¹, soluções do íon interferente nas concentrações 1.10^{-4} , 1.10^{-3} e 1.10^{-2} mol L⁻¹ injetadas simultaneamente no sistema em fluxo.

Nas figuras 21 e 22 observam-se interferências quando são adicionados íons cianeto no sistema.. Isto ocorre devido aos íons CN^- se complexarem aos íons Ag^+ da membrana do eletrodo.

4.4 - DETERMINAÇÃO DE SULFETO NAS AMOSTRAS

As amostras foram coletadas em três municípios na região de Santa Catarina: Itajaí, Guararamirim e Biguaçu, na saída da estação de tratamento de uma empresa de petróleo.

As análises foram realizadas com o eletrodo MS em sistema de fluxo com injeções em triplicatas obtendo-se o potencial médio. Foi construída uma curva analítica e o potencial registrado da amostra foi extrapolado no eixo x (concentração de sulfeto). As amostras foram submetidas ao método iodométrico para comparação.

Os resultados obtidos nas análises para a determinação de sulfeto nas amostras estão apresentados na tabela 2.

Tabela 2 - Resultados obtidos nas determinação da concentração de sulfeto nas amostras expressos em $mol L^{-1}$

Amostras	FIA	Iodométrico
Biguaçu	$2,1 \cdot 10^{-5}$	$2,3 \cdot 10^{-5}$
Itajaí	$8,7 \cdot 10^{-5}$	$8,9 \cdot 10^{-5}$
Guaramirim	$6,1 \cdot 10^{-5}$	$6,1 \cdot 10^{-5}$

A concentração de sulfeto nas amostras de Itajaí e Guaramirim encontram-se acima dos valores máximos permitidos pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente, CONAMA, ($3,1 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$).³³

Observe que o valor da concentração de Biguaçu de $2,1 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ está muito próximo do limite de detecção de $1 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. Este valor não é muito confiável.

Caso as amostras apresentassem interferência do íon cianeto, o que não ocorreu, uma alternativa seria a adição padrão para redução da interferência de matriz.

5- CONCLUSÕES

O procedimento analítico aqui descrito tem como características a simplicidade operacional e o baixo custo, pois o sensor usado na detecção consiste apenas de um eletrodo de membrana (Ag/Ag₂S), de configuração convencional e de rápida preparação.

O eletrodo de membrana sinterizada obteve um comportamento semelhante ao eletrodo comercial, com uma resposta relativamente rápida.

O processo de sinterização da membrana promoveu uma diminuição da porosidade e um aumento da resistência mecânica, o que provavelmente proporcionou uma maior estabilidade e maior velocidade de resposta do eletrodo MS frente ao eletrodo MNS.

A determinação de sulfeto com o eletrodo de membrana sinterizada (Ag/Ag₂S) fornece resultados comparáveis ao método iodométrico, requerendo menor habilidade e tempo de análise.

O sistema em fluxo responde com eficiência e rapidez, boa repetibilidade e permite realizar 40 medidas por hora; apresenta ainda pouca influência da temperatura, não havendo necessidade de ser controlada e zona linear de resposta bastante ampla.

A desvantagem do método empregado é o limite de detecção. Ao empregar uma concentração de fundo de sulfeto de 1.10^{-6} mol L⁻¹ no transportador, a análise está sendo restringida para uma concentração mínima de sulfeto de 1.10^{-5} mol L⁻¹. Abaixo disto, terá que se recorrer a outro método (clássico).

6 - REFERÊNCIAS

1. STANDART METHODS; *Examination of Water and Wasterwater*; 20 ed, seção 4, 1998.
2. SOOKOG D.A.; LEARY, J.J.; *Principles of Instrumental Analysis*, 4 ed, Phiadelphia, Saunder, 1992.
3. FRANT, M.S. e ROOS, J.W.; *Jr. Science*, 1996, **154**, 1533. IN: Fricke, G.H. e Huntz, M.J.; Inexpensive Solid-State Ion-Selective Electrode for Student Use; *J. of Chem. Educ.*, 1977, **54**, n.8, 517-520.
4. ANALYTICAL CHEMISTRY DIVISION ON ANALYTICAL NOMENCLATURE; Recommendatios for Nomenclature of ion-Selective Electrodes, *Pure Appl. Chem.*, 1976, **48**, 129-1976.
5. RECHNITZ, G.A.; FRICKE, G.H.; MOHAN, M.S.; Selective Solid - State Electrode; *Anal. Chem.*, 1972, **44**, 1098.
6. CORNING INC. **Electrode Catalog** No. 476127, 1092.
7. PUNGOR, E.; HARAS. J. e TOTH, K.; Ion-Selective Electrodes; *Z. Chem.*, 1965, **5**, 09.

8. SYKUT, K. e PREZEGALINSK, M.; Eletrodo Seletivo de Membrana heterogênea; *Folia Societatis Scientiarum Lublinensis*, 1974, **16**, 15
9. RUZICKA, J.I. e LAMM, C.G.; The Universe Ion-Selective Solid-State Electrode; *Anal. Chim. Acta*, 1971, **54**, 01.
10. MESARIA, S. e DAHMEN, E.A.M.F.; Ion-Selective Carbon-Paste Electrodes for Halides and Silver (I) Ions; *Anal. Chim. Acta*, 1973, **64**, 431.
11. COVINGTON, A.K.; Ion-Selective Electrodes; Critical Reviews; *Anal. Chem.*, 1974, **3**, 355.
12. SCHMIDT, E.; MATORN, A. e HLAVAY, J.; Determination of the Total Dissolved Sulphide in the pH Range 3-11,4 with Sulphide Selective ISE and Ag/Ag₂S Electrodes; *Talanta*, 1994, **41**, No.7, 1219.
13. RUZICKA, J. e HANSEN, E.H.; Flow Injection Analysis Part I - A New Concept Fast Continuous Flow Analysis; *Anal. Chim. Acta*, 1986, **179**, 803.
14. STUMM, W. e MORGAN, J.J.; Aquatic Chemistry, 2nd Edn, 490, J.Wiley-Interscience, New York, 1981.
15. PUNGOR, E.; SHMIDT, E. e TOTH, K., Proc. Imeko Symp. Electrochemical Sensors, 35, Veszprén, Hungary, 1968.

16. GUTERMAN, H.; BEN-YAAKOV, S. e ABELIOVICH, A.; Determination of Total Dissolved Sulphide in the Range 7,5 to 11,5 by Ion Selective Electrodes; *Anal. Chem.* 1983, **55**, 1731.
17. VESELÝ, J.; JENSEN, O.J. e NICOLAISEN, B.; Ion-Selective Electrodes Based on Silver Sulphide; *Anal. Chim. Acta*, 1972, **62**, 1972.
18. CROMBIE, D.J.; MOODY, G.J. e THOMAS, D.R.; Observations on the Calibration of Solid-State Silver Sulphide Membrane Ion-Selective Electrodes, *Anal. Chim. Acta*, 1975, **80**, 01.
19. ORION RESEARCH INC, Sulphide Ion Electrode Instruction Manual, Model 94-16, 1991.
20. BOAVENTURA, F.R.; Análise Química por Injeção em Fluxo: Vinte Anos de Desenvolvimento; *Química Nova*, 1966, **19**, No.1, 51.
21. STADEN, J.F.; Determination of Sulphide Using Flow Injection Analysis with a Coates Tubular Solid-State Silver Sulphide Ion-Selective Electrode; *Analyst*, 1988, **113**, 885.
22. GLAISTER, M.G.; MOODY, G.J. e THOMAS, J.D.R.; Studies on Flow Injection Analysis with Sulphide Ion-Selective Electrodes; *Analyst*, 1985, **110**, 113.

23. OBTEMPERANSKAYA, S.I.; BUZLANOVA, M.M.; KARANDI, I.V.; Potentiometric Determination of Some Drugs and other Physiologically Active Substances Using a Silver Sulphide Ion-Selective Electrode; *J. Ana. Chem.*, 1996, **51**, No.4, 419.
24. HASSAN, S.S.M. e EMAN, E.; Selective Determination of Thiamine (Vitamin B₁) in Pharmaceutical Preparations by Direct Potentiometric Argentometric Titration with Use of the Silver Sulphide Ion-Selective Electrode.; *Talanta*, 1989, **36**, 1011.
25. ZAKI, M.T.M.; FAWZY, M.H.; ASSEY, M.M.; Aplicacion of Silver /Sulphide Ion-Selective Electrode for the Determination of Aliphatic Primary and Secondary Amines; *Mikrochim. Acta*, 1989, **1**, 221.
26. HITTI, I.K.; MOODY, G.J. e THOMAS, J.D.R.; Determination of Sulphide Produced by *Desulfovibrio Species* of Sulphate-Reducing Bacteria; *Analyst*, 1983, **108**, 43.
27. HARA, H. e OKAZAKI, S.; Two-Point Gran Titration of Chloride in Natural Waters by Using a Silver-Sulphide Ion-Selective Electrode; *Analyst*, 1984, **109**, 1317.
28. STADEN, J.F.; Determination of Silver in Photografic Material by Flow-Injection Analysis with a Coated Tubular Solid-State Silver Sulphide Ion-Selective Electrode as Detector; *Anal. Chem.*, 1988, **332**, 157.

- 29.** CONAMA, Resolução 2, 1992, art. 21, p.91.
- 30.** ARROYO, I.K.; Homogeneização de Compactados de Misturas de Pós: Estudo da Cinética, Modelação e Determinação Experimental. CEDT/UFSC/PERC/0130 - Florianópolis-SC, 1992.
- 31.** MARIN, M.A.B.; GANZAROLLI, E.M.; SOUZA, I.G. e QUEIRÓZ, R.R.U.; Uma Célula Simples para Adaptação de Eletrodos Seletivos em Sistemas de Análise em Fluxo; *Química Nova*, 1998, **21**, No.6.
- 32.** MARIN, M.A.B.; Desenvolvimento de Um Sistema Automático para a Determinação Potenciométrica em Fluxo de Cianeto Livre e Total em Resíduos de Fecularias. Florianópolis, 1998. Tese (Doutorado em Química Analítica) - Centro de Ciências Físicas e Matemática, Universidade Federal de Santa Catarina.