

UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS
ESCOLA DE ENGENHARIA CIVIL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DO MEIO AMBIENTE

ANA ELISA BARRETO MATIAS

**DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE SENSORES QUIMICAMENTE
MODIFICADOS PARA ANÁLISE DE SULFETO**

Goiânia - GO

2010

ANA ELISA BARRETO MATIAS

**DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE SENSORES QUIMICAMENTE
MODIFICADOS PARA ANÁLISE DE SULFETO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação *Stricto Sensu* em Engenharia do Meio Ambiente da Universidade Federal de Goiás, como parte dos requisitos para a obtenção do título de mestre em Engenharia do Meio Ambiente.

Área de Concentração: Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental

Professor Orientador: Prof. Dr. Eric de Souza Gil

Goiânia

2010

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
(GPT/BC/UFG)

Matias, Ana Elisa Barreto

M433d Desenvolvimento e caracterização de sensores quimicamente modificados para análise de sulfeto [manuscrito] Ana Elisa Barreto Matias. – 2010.
71 f.: il., figs., tabs.

Orientador: Prof. Dr. Eric de Souza Gil.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Goiás. Programa de Pós-Graduação *Stricto Sensu* em Engenharia do Meio Ambiente. Escola de Engenharia Civil, 2010.

Bibliografia.

Inclui lista de figuras, tabelas, abreviaturas e siglas e de símbolos.

1. Sensor eletroquímico – Análise ambiental. 2. Sulfeto 3. Azul de metileno 4. Eletroanalítica 5.. I. Título

CDU: 544.6.076

ANA ELISA BARRETO MATIAS

**DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE SENSORES QUÍMICAMENTE
MODIFICADOS PARA ANÁLISE DE SULFETO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação *Stricto Sensu* em Engenharia do Meio Ambiente da Escola de Engenharia Civil da Universidade Federal de Goiás, aprovada em nove de fevereiro de 2010 pela seguinte Banca Examinadora:

Prof. Dr. Eric de Souza Gil – UFG
Presidente da banca

Prof. Dr. Emerson Schwingel Ribeiro – UFRJ
Examinador

Prof. Dr. Alexandre Soares Gustavo do Prado – UNB
Examinador

Profa. Dra. Nora Katia Saavedra Del Aguila - UFG
Examinador

Agradecimentos

Agradeço primeiramente a Deus, que é o meu alicerce!

A minha querida mãe que além da amizade, companheirismo e paciência, compartilhou comigo o mestrado e até as correções. Sempre abdicando da sua vida em favor da minha...

Ao meu amado pai, que está sempre nos apoiando, alegrando e tentando tornar mais leve as nossas vidas de mestrandas.

As minhas irmãs Rafa e Bel, pelo carinho, o apoio, a amizade e até pelas briguinhas quando eu vou para casa.

Ao professor *Éric Gil*, pelas orientações, "puxões de orelha" e pelos conhecimentos compartilhados. Agradeço muitíssimo pela confiança e principalmente pela amizade!

Aos meus queridos e amados avós, que ajudam a tornar meus sonhos possíveis!

As minhas tias e tios, principalmente *Cris*, *Kátia*, *Luizinho*, *Tânia* e *Joana*, que estão sempre me apoiando e sempre com muito carinho (cada um ao seu modo)!!

As "primas" *Dani*, *Rachel* e *Marina* por fazerem parte dessa história chamada *Ana Elisa*.

Aos queridos amigos que sempre me apoiaram e participam comigo dessa jornada em *Goiânia*: *Japão*, *Thalita* e *Lorena*, muitíssimo obrigada!

As meninas: *Rila*, *Carol*, *Sara*, *Valéria* (paiça), *Kaloni*, *Inna*, *Ge* e *Roberta* que tornam a vida mais leve, mais divertida e que sempre estão comigo em busca da cervejinha gelada para aliviar o estresse...

A minha "irmã de alma" que por muitos anos dividiu o ap, as contas, as alegrias e as tristezas (quase um casamento né *Lulu*!), não tenho palavras para te agradecer pelo apoio e companheirismo de sempre...

Ao meu amigo *Castanheira*, que mesmo com tantos anos de distância está sempre ao meu lado.

As queridas amigas e companheiras de *PPGEMA* *Jeanete* e *Annyella*, muito obrigada por tudo!

Ao Diogo que durante um ano, persistentemente, trabalhou e cheirou sulfeto junto comigo!!

A todos que de alguma forma me apoiaram e facilitaram a minha caminhada...

A CAPES pela bolsa concedida (fundamental)!!

RESUMO

O impulso desenvolvimentista da atualidade tem provocado a necessidade de se monitorar continuamente o teor de contaminantes lançados nos cursos de águas naturais e efluentes industriais. Neste contexto, é essencial o desenvolvimento de novas metodologias de determinação e quantificação de diversos tipos de poluentes, com rapidez, seletividade e sensibilidade, características estas, encontradas nos eletrodos quimicamente modificados (EQM). Vários processos industriais são fontes poluidoras dos recursos hídricos, tais como indústrias petroquímicas, de papel e celulose. O sulfeto é frequentemente liberado por essas indústrias e causa sérios danos devido a sua alta toxicidade mesmo em baixas concentrações, o que sugere métodos de detecção de sulfeto de alta sensibilidade, tempo reduzido e baixo custo. Várias metodologias analíticas para detecção de sulfeto se baseiam na reação com azul de metileno, que por sua vez possui reconhecida capacidade mediadora de elétrons. Nesse sentido o desenvolvimento e caracterização de EQM modificado com sílica-nióbio-azul de metileno, possui características promissoras e grande potencial de utilização nessas análises. Foram realizados estudos do comportamento voltamétrico de EQMs de pasta de carbono modificados com diferentes concentrações de SNAM. Foram investigados além do efeito da composição da pasta, efeitos do tipo de eletrólito suporte e do pH. O EQM foi estudado por voltametria cíclica, voltametria linear e cronoamperometria, apresentando boa resposta ao íon sulfeto nas faixas lineares de concentração de 7.59×10^{-6} a 6.34×10^{-5} mol L⁻¹, com coeficientes de correlação (r) de 0,9979, limite de detecção de $2,03 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹ e limite de quantificação de $6,77 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹. Os resultados obtidos neste trabalho permitiram concluir que a pasta de carbono modificada com SNAM apresenta um bom desempenho analítico para análise de sulfeto, garantindo boa sensibilidade, o que pode tornar-se uma alternativa vantajosa para determinação de sulfeto em amostras de interesse ambiental.

Palavras chave: Sulfeto, sensor eletroquímico, azul de metileno, eletroanalítica.

ABSTRACT

The developmental impulse of the present time has caused a continuous degradation of the environment, which increases the need of monitoring the contaminant levels launched in the natural water courses and industrial effluents. In this context, it is crucial to develop new methodologies of determination and quantification of various types of pollutants, with rapidity, selectivity and sensitivity, characteristics which were found in the chemically modified electrodes (CMEs). Many industrial processes are polluting the sources of water resources, such as the petrochemical industries and paper and cellulose industries. From those, sulfide is frequently set free causing serious damages due to its high toxicity, even in low concentrations, which suggests methods of detention of sulfide of high sensitivity, reduced time and low cost. Some analytical methodologies for the detention of sulfide are based on the reaction with methylene blue, which has recognized mediating electron capacity. Accordingly, the development and characterization of CMEs, modified with silica-niobium-methylene blue possess promising characteristics and great potential of use in these analyses. Studies of the voltametric behavior of CMEs had been carried through with different concentrations of SNAM. Beyond the effect of the paste composition, also the effect of the type of electrolyte support and of the pH had been investigated. The CMEs had been studied by cyclic voltammetry, linear voltammetry and chronoamperometry technique, presenting good reply to the ion sulfide in the linear response range between 7.59×10^{-6} and $6,34 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹, with correlation coefficient (r) of 0,9979, detection limit of $2,03 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹ and quantification limit of $6,77 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹. The results gotten in this work has allowed to conclude that the carbon paste modified with SNAM presents a good analytical performance for analysis of sulfide in samples of environmental interest.

Key words: sulfide, electrochemical sensor, methylene blue, eletroanalytical.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – (a) Sinal de excitação da voltametria cíclica. (b) Voltamograma cíclico típico para processo redox reversível	31
Figura 2 – Sinais de excitação para voltametria de pulso diferencial	31
Figura 3 – (a) Aplicação do potential-step cronoamperométrico (b) Comportamento da corrente com tempo	32
Figura 4 – Estrutura do azul de metileno	33
Figura 5 – Reação entre a N,N dimetil amina e o sulfeto	33
Figura 6 – Ciclo do enxofre	35
Figura 7 – Estados de oxidação do enxofre	36
Figura 8 – Efeito do pH no equilíbrio do sulfeto.....	38
Figura 09 – Esquema do eletrodo de pasta de carbono modificado.....	41
Figura 10 – Sistema eletroquímico amperométrico para aquisição de dados	42
Figura 11 – Voltamograma cíclico em eletrodo espiral de platina, para primeiras varreduras em diferentes concentrações de sulfeto. Faixa de potencial de -0,2 a 1,0V, 100mVs ⁻¹	43
Figura 12 – Voltamograma cíclico em eletrodo espiral de platina, para um meio aerado e deareado contendo sulfeto, em 0,2 a 1,0V, 100mV.....	44
Figura 13 – Voltamograma cíclico em diferentes materiais eletródicos, na faixa de -0,2 a 1,0V, 100 mV.....	45
Figura 14 - Voltamograma cíclico para varreduras sucessivas, em meio contendo sulfeto de sódio 0,1molL ⁻¹ , com eletrodo de platina em meio deaerado(A) e meio aerado (B). Faixa de varredura -0,25 a 1,0 mVs ⁻¹ , 100mVs ⁻¹ em KCl 0,1molL ⁻¹ , pH 7,0.....	46
Figura 15 - Voltamograma cíclico para varreduras sucessivas, em meio contendo sulfeto de sódio 0,1molL ⁻¹ obtido em carbono vítreo em meio deaerado(A) e meio aerado (B). Faixa de	

varredura $-0,25$ a $1,0 \text{ mVs}^{-1}$, 100mVs^{-1} em $\text{KCl } 0,1\text{molL}^{-1}$, $\text{pH } 7,0$	46
Figura 16 - Voltamograma cíclico em meio contendo sulfeto de sódio $0,1\text{molL}^{-1}$ obtido após o primeiro uso e após sonificação. Faixa de varredura $-0,25$ a $1,0 \text{ mVs}^{-1}$, 100mVs^{-1} em $\text{KCl } 0,1\text{molL}^{-1}$, $\text{pH } 7,0$	47
Figura 17 - Voltamograma cíclico em meio contendo sulfeto de sódio $0,1\text{molL}^{-1}$ obtido após o polimento e após sonificação. Faixa de varredura $-0,25$ a $1,0 \text{ mVs}^{-1}$, 100mVs^{-1} em $\text{KCl } 0,1\text{molL}^{-1}$, $\text{pH } 7,0$	48
Figura 18 - I - Voltamogramas cíclicos obtidos em $\text{KCL } 0,1 \text{ M}$ $\text{pH } 7,0$ e na ausência de sulfeto com EQM-SNAM (—) e em $\text{KCL } 0,1 \text{ M}$ na presença de sulfeto 1mM com EQM-SNAN (- · -) e com eletrodo convencional de Pasta de Carbono (....). $-0,3$ a $0,2 \text{ V}$, 100 mVs^{-1} . II – Voltamograma cíclico para o azul de metileno, em diferentes velocidades de varreduras, na faixa de potencial $-0,35$ a $0,3 \text{ Vs}^{-1}$, $30 \mu\text{mol L}^{-1}$, em solução de $\text{NaCl } 0,050 \text{ mol L}^{-1}$. Fonte: Souza et al., 2003.....	49
Figura 19 - Valores relativos de resposta obtidos através dos voltamogramas cíclicos das cinco pastas de carbono modificadas em $\text{KCl } 0,1\text{molL}^{-1}$, $\text{pH } 8$, com adição de $50 \mu\text{L}$ de sulfeto $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, faixa de potencial de $-0,5$ a $1,2\text{V}$, 100mV . I_t = corrente total e I_b = corrente do branco, ambos divididos pela corrente de fundo.....	51
Figura 20 - Comparação entre os voltamograma cíclico de pastas de carbono modificadas em $\text{KCl } 0,1\text{molL}^{-1}$, $\text{pH } 8$, na presença de sulfeto $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, faixa de potencial de $-0,2$ a $1,2\text{V}$, 100mV	53
Figura 21 - Efeito do pH sobre a resposta voltamétrica do sulfeto $0,1 \text{ molL}^{-1}$, em $\text{KCl } 0,1\text{mol L}^{-1}$	54
Figura 22 - Efeito do pH na variação de corrente para determinação de sulfeto em $\text{KCl } 0,1\text{mol L}^{-1}$, faixa de potencial $-0,25$ a $1,2$ e velocidade de varredura 100 mVs^{-1}	55
Figura 23 - Comportamento do azul de metileno em diferentes valores de pH	55

Figura 24 – Efeito dos pH ácido e básico, na determinação de sulfeto em KCl 0,1mol L ⁻¹ , faixa de potencial -0,25 a 1,2 e velocidade de varredura 100mV.....	56
Figura 25 – Voltamograma cíclico para diferentes eletrólitos utilizando PCAM3 em pH 8,0, faixa de potencial de -0,2 a 1,2 e velocidade de varredura 100 mV.....	57
Figura 26 – Estabilidade do eletrodo em KCl 0,1molL ⁻¹ a 100mVs ⁻¹	58
Figura 27 – Efeito da adição de sulfeto na resposta do voltamograma em KCl 0,1mol L ⁻¹ , pasta PCAM3, faixa de potencial -0,5 a 1,2 e velocidade de varredura 100mV	59
Figura 28 – DPV para 8 adições de sulfeto em KCl 0,1 mol L ⁻¹	60
Figura 29 – Cronoamperograma para 8 adições de sulfeto. E = 1,0 V, KCl 0,1mol.L ⁻¹ , pH 8,0..	61
Figura 30 – Curva analítica obtida a partir do cronoamperograma para 8 adições de sulfeto.....	62

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Exemplos de sensores químicos comuns	25
Tabela 3.2 - Composição das pastas de carbono modificadas com sílica-nióbio-azul de metileno	40
Tabela 4.3 - Parâmetros para otimização do sensor eletroquímico	59

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

EQM: Eletrodo Quimicamente Modificado

CONAMA: Conselho Nacional do meio Ambiente

pH: potencial Hidrogeniônico

SNAM: Sílica-Nióbio-Azul de Metileno

PC: pasta de carbono

PCAM: pasta de carbono modificada

VC: Voltametria Cíclica

DPV: Voltametria de Pulso Diferencial

EPC: Eletrodos de Pasta de Carbono

O: forma oxidada do analito

R: forma reduzida do analito

S1: medida corrente a antes da aplicação do pulso

S2: medida corrente ao final da aplicação do pulso

FIA: análise por injeção de fluxo

r: coeficiente de correlação

LD: Limite de Detecção

LQ: Limite de Quantificação

SD: Desvio Padrão

LISTA DE SÍMBOLOS

E	Potencial
E_0	Potencial padrão
R	Constante dos gases
K	Temperatura em Kelvin
z	Número de elétrons
F	Constante de Faraday
a_i	Atividade iônica
T	Temperatura termodinâmica
I	Corrente elétrica
E_{pa}	Potenciais de pico anódicos
E_{pc}	Potenciais de pico catódicos
I_{pa}	Correntes de pico anódicas
I_{pc}	Correntes de pico catódicas,
$E_{p/2}$	Potencial de meio pico anódico
$E_{1/2}$	Potencial de meia onda
K_s	Equilíbrio da reação
γ_{max}	Comprimento de onda máximo
nm	Nanômetros
molL^{-1}	Mol por litro
V	Volts
mgL^{-1}	Miligrama por litro
PPM	Partes por milhão

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO

1.1	Contextualização da pesquisa	17
1.2.	Justificativas	20
1.3.	Objetivo	22
1.3.1	Objetivo geral	22
1.3.2	Objetivos específicos	22

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1.	Sensores Quimicamente Modificados	23
2.2.	Métodos de imobilização do modificador eletroquímico	23
2.3.	Eletrodos de Pasta de Carbono	27
2.4.	Técnicas Eletroquímicas Voltamétricas e Amperométricas	29
	2.4.1. Voltametria	29
	2.4.2. Amperometria.....	32
2.5.	Azul De Metileno	32
2.6.	Sulfeto	34

3. METODOLOGIA

3.1.	Preparação dos Reagentes	39
3.2.	Síntese da sílica modificada com óxido de nióbio (SN)	39
3.3.	Adsorção do corante na sílica modificada.....	39
3.4.	Síntese dos sensores quimicamente modificados	40
3.5.	Medidas eletroquímicas.....	41

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1.	Oxidação eletroquímica do Sulfeto	43
4.2.	Adsorção do sulfeto.....	45
4.3.	Estudo do modificador químico (SNAM).....	48
4.4.	Estudo da Sensibilidade da Pasta de Carbono Modificada	49
4.5.	Estudo da Composição da Pasta de Carbono Modificada	50
4.6.	Influência do pH	53
4.7.	Efeito do eletrólito suporte.....	56
4.8.	Estudo da estabilidade do sensor eletroquímico.....	60
4.9.	Determinação de sulfeto.....	58
4.10.	Curva analítica e parâmetros quantitativos.....	60

CONCLUSOÊS E SUGESTÕES.....	63
------------------------------------	-----------

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	64
--	-----------

1. INTRODUÇÃO

1.1. Contextualização da pesquisa

No mundo pós-moderno a preocupação com o meio ambiente tornou-se fundamental e uma questão de sobrevivência do homem e do nosso Planeta Terra.

O crescimento populacional e o desenvolvimento de novas tecnologias geram transformações contínuas no meio que nos cerca. Esse impulso desenvolvimentista tem provocado uma onda de poluição do ar, da terra e das águas e, em consequência, enormes catástrofes, o que justifica a motivação da busca por soluções de tais problemas. Portanto, para que a qualidade de vida seja garantida, é necessário que medidas de preservação do meio ambiente e dos recursos hídricos sejam tomadas.

A implementação de ações práticas que oportunizem um desenvolvimento sustentável torna-se fundamental. No entanto, apesar de as pesquisas terem ampliado nosso conhecimento sobre as questões, elas ainda não são suficientes para fornecer todos os subsídios adequados para que orientemos nossa prática, de forma consciente, segura e economicamente viável.

A água é um recurso natural essencial à manutenção da qualidade de vida, ao bem estar da população e ao desenvolvimento econômico. O mundo atual vive uma nova era, em que a água passou a ocupar um papel fundamental nas políticas públicas, é a era do “ouro azul” (Ciências Hoje, 2004).

È importante ressaltar que embora a água seja abundante no planeta, a sua disponibilidade para o homem é bem pequena. Existe na terra aproximadamente $1,4 \times 10^{18}$ L de água, da qual aproximadamente 97,5% é salgada e inadequada ao uso, sem que haja um tratamento dispendioso. Do pouco mais de 2,5% do volume de água doce existente, apenas 0,27% se apresenta sob uma forma facilmente utilizada pelo homem. Ainda assim, a demanda total deste recurso no mundo, ainda é muito inferior a sua disponibilidade (Ciências Hoje, 2004).

Algumas regiões do globo sofrem permanentemente com a escassez hídrica. No entanto, em outras regiões o desperdício de água, bem como os processos agrícolas e industriais, aliados à má distribuição desses recursos hídricos, têm provocado sua escassez, tornando-se necessário adequar a gestão dos mesmos (Ciências Hoje, 2004).

Sendo assim, é necessário monitorar continuamente o teor dos contaminantes químicos nos cursos de águas naturais e nos efluentes industriais neles lançados, entre estes contaminantes, pode-se destacar o sulfeto. Neste contexto, é essencial desenvolver novas

metodologias de determinação e quantificação de diversos tipos de poluentes, com rapidez, seletividade e sensibilidade, características estas, encontradas nos eletrodos quimicamente modificados, doravante (EQM).

A análise de sulfeto, um contaminante de águas naturais, é realizada em laboratório, sob a ação de diversos interferentes. O monitoramento *on-line*, possibilitado pelo desenvolvimento de um eletrodo quimicamente modificado para análise de sulfeto, confere a vantagem de uma análise rápida e minimiza os interferentes existentes nas análises atuais.

O termo EQM, introduzido por Murray (1975), consiste na imobilização de um agente modificador na superfície de eletrodos convencionais, possibilitando alterações na reatividade e seletividade das características físico-químicas da superfície destes eletrodos. Portanto, há uma grande aplicação analítica dos EQM devido ao vasto número de materiais que podem atuar como agentes modificadores (DELBEM et al., 2002; MURRAY, 1984).

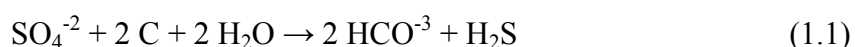
Vários processos industriais são fontes poluidoras dos recursos hídricos, tais como indústrias petroquímicas, de papel e celulose, entre outras. O sulfeto é um composto tóxico e corrosivo, frequentemente liberado por essas indústrias químicas. Esse composto provoca sérios danos à água e à saúde do homem, mesmo em baixas concentrações. Pode-se citar como exemplo a exposição contínua de 15 a 20 ppm que pode causar irritação das membranas mucosas e conjuntiva dos olhos. Esta alta toxicidade sugere métodos de detecção de sulfeto de alta sensibilidade, tempo reduzido e baixo custo, características estas encontradas no EQM desenvolvido (AGA, 2009).

A Resolução Conama 357/2005, atribui condições e padrões para classificação das águas. Em relação às águas doces – classe I, por exemplo, águas que podem ser destinadas ao abastecimento para consumo humano, o valor máximo permitido para H_2S não dissociado é $0,002 \text{ mgL}^{-1}$ de S e para sulfato total 250 mgL^{-1} .

O sulfeto de hidrogênio é a forma mais abundante de sulfeto na água. Sua presença além de causar mau odores, forma um ácido fraco tornando a água corrosiva (FEITOSA; MANOEL, 2000, p. 95). O acúmulo de gás sulfídrico na água a torna nociva à maioria dos organismos aquáticos. Isto ocorre porque este gás atua nos organismos enzimaticamente, inibindo a cadeia respiratória através da desativação da enzima citocromo oxidase e, conseqüentemente, inibindo a formação de água e ATP. Além disto, este gás atua na hemoglobina através de uma combinação que a torna inativa para o processo respiratório (ESTEVES, 1988).

Assim, o acúmulo de gás sulfídrico pode proporcionar condições ambientais bem desfavoráveis à vida aquática. Este gás, pelo menos *in vitro*, é cerca de dez vezes mais tóxico do que o cianeto (ESTEVES, 1988).

A principal fonte de sulfeto em águas naturais são os esgotos sanitários e efluentes industriais que contenham sulfato em condições anaeróbias, pois devido à ação biológica, ocorre a redução do sulfato a sulfeto. Em menor proporção, o íon sulfeto pode também ser gerado por decomposição biológica de matéria orgânica contendo enxofre, notadamente as proteínas albuminóides. A equação química 1.1 representa a redução de sulfato a sulfeto em meio anaeróbio pelas bactérias do gênero *Desulphovibrio desulphuricans* (PIVELLI, 2008):



O sulfeto pode apresentar-se na água sob diversas formas, tais como HS^- e como H_2S . As concentrações desses últimos são variáveis, dependendo do pH, conforme a equação 1.2 (PIVELLI, 2008):



A forma iônica S^{-2} está presente em quantidade pouco significativa, menor que 0,5% do sulfeto dissolvido em pH maior ou igual a 12,0 e menor do que 0,05% em pH menor do que 11,0. Sob o ponto de vista analítico, os sulfetos são divididos em três categorias (APHA, 1995):

- a) Sulfeto total, incluindo as formas dissolvidas e particuladas;
- b) Sulfeto dissolvido, definido como a forma de sulfeto que permanece na água após a remoção através de coagulação e floculação com cloreto de alumínio e sedimentação;
- c) Sulfeto de hidrogênio não ionizável: calculado a partir da concentração de sulfeto dissolvido, do pH da amostra e da constante de dissociação do H_2S .

A presença de sulfeto em águas residuais, principalmente sulfeto de hidrogênio, causam maus odores e corrosão das tubulações de concreto nas instalações de tratamento de esgotos. A toxicidade do H_2S ocorre por inalação ou pelo contato com a pele e olhos. Além dos efeitos na água, citados anteriormente, os efeitos na saúde humana decorrentes de exposição aguda são: taquicardia, palpitações cardíacas, arritmias cardíacas, bronquites, edemas pulmonares, depressão respiratória e até paralisia respiratória (E.P.A., 2001).

Entre os efeitos neurológicos citam-se: vertigem, irritabilidade, dor de cabeça, tontura, tosse, convulsões e até estado de coma. Normalmente esses sintomas são acompanhados de náuseas, vômitos e diarreia (LILIAMTIS; MANCUSO, 2003).

Além disso, a exposição ao gás sulfídrico pode também provocar irritação na pele, lacrimejamento, perda gradativa da percepção de odores, fotofobia e visão embaçada. Os sulfetos orgânicos como o metanotiol (CH_3SH) e etanotiol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$) também apresentam uma acentuada ação tóxica no organismo humano, o que torna essencial o desenvolvimento de metodologias para quantificar tiocompostos (LILIAMTIS; MANCUSO, 2003; VENDRAME, 2004).

Existem várias metodologias analíticas descritas para detectar sulfeto, tais como: espectrofotometria, cromatografia e métodos eletroquímicos, sendo a mais usual o método do azul de metileno, um método colorimétrico descrito por Fischer. O presente trabalho propõe desenvolver um método eletroanalítico para a detecção de sulfeto explorando propriedades do azul de metileno, entre as quais se destaca sua capacidade de mediar transferência de elétrons (SCOTTI et al., 2006).

O azul de metileno reage seletivamente com sulfeto, produzindo descoloração, princípio do método colorimétrico, utilizado em ensaios oficiais para determinação de sulfeto (APHA, 1995). No entanto, a elevada hidrossolubilidade do azul de metileno comprometeria a reprodutibilidade dos ensaios. Sendo assim, o objetivo desse trabalho, situa-se no campo da avaliação da composição de partículas de sílica-nióbio-azul de metileno (SNAM) imobilizadas em eletrodos de pastas de carbono.

O complexo SNAM apresenta boa estabilidade, o que possibilita seu uso para a composição de um sensor eletroquímico. Considerando que diversas metodologias para a determinação de sulfeto descrita na literatura baseiam-se na interação deste analito com o azul de metileno, propõe-se o desenvolvimento de um sensor quimicamente modificado com SNAM para análise eletroanalítica de sulfeto.

Considerando a alta toxicidade do sulfeto e a dificuldade dos métodos existentes para determinar e quantificar este analito *in loco*, o sensor quimicamente modificado com sílica-nióbio-azul de metileno apresenta uma alternativa versátil para este tipo de análise, motivado por sua sensibilidade e baixo custo.

1.2. Justificativa

A necessidade de métodos analíticos mais versáteis para o monitoramento ambiental tem estimulado o desenvolvimento de uma gama de novos métodos. Os EQM revelam-se

promissores quanto a sua utilização no monitoramento *on-line* de efluentes e outras matrizes de interesse ambiental, possibilitando uma rápida adaptação nos processos de tratamento. O interesse por técnicas rápidas, sensíveis e de baixo custo para diagnóstico tem aumentado em decorrência do crescente desenvolvimento alcançado por esses aparatos. Neste contexto, a fusão dos métodos clássicos com outras metodologias analíticas constitui-se em saída para a superação de possíveis limitações e desvantagens da química analítica (ROSATTO et al., 2001).

Em eletroanalítica, a busca de novos modificadores para preparação de eletrodos modificados tem sido tema de pesquisa regular. Esses sensores representam uma ferramenta promissora para suplementar as técnicas existentes, motivadas por suas características singulares, tais como: seletividade; baixo custo; potencial para miniaturização, facilidade de automação e construção de equipamentos simples e portáteis para um monitoramento rápido feito *in loco*. No entanto, é necessário enfatizar que estas ferramentas não podem e não devem ser vistas como alternativas para técnicas analíticas clássicas, mas sim como um complemento a elas, pois alguns sensores ainda podem apresentar problemas de estabilidade (ROSATTO et al., 2001; SILVA, 2006).

A possibilidade de controlar e manipular premeditadamente as propriedades das superfícies dos eletrodos é bastante vantajosa, pois os EQM proporcionam às superfícies, características que podem contornar efetivamente muitos dos problemas apresentados pelos sensores eletroquímicos tradicionais. Pode-se citar como exemplo a passivação gradual da superfície, que é a consequência principal da adsorção dos produtos da própria reação de oxido-redução utilizada na detecção e a dificuldade de discriminar compostos com características redox similares (ROSATTO et al. 2001; WANG, 1991).

O azul de metileno é comumente utilizado na detecção de sulfeto em alguns métodos analíticos. O uso dos EQM modificados com azul de metileno configura em técnica promissora de detecção em sistemas eletroanalíticos, conferindo alta sensibilidade, rapidez e baixo custo para a detecção de sulfeto. Além disso, são dispositivos pequenos, portáteis, de fácil manipulação e que não necessitam da adição contínua de reagentes para a sua operação. Sendo assim, constitui-se em aparato importante na instrumentação analítica para a determinação de compostos químicos e biológicos em concentrações muito baixas, da ordem de ppm (ALFAYA; KUBOTA, 2002).

Estudos eletroquímicos do azul de metileno adsorvido sobre sílica gel quimicamente modificada com óxido de nióbio, já foram descritos na literatura e pode-se observar que a espécie ativa quimicamente apresenta-se bem adsorvida na superfície da matriz, com o material fortemente adsorvido na superfície da sílica, garantindo estabilidade. Estas características,

aliadas as propriedades do azul de metileno de possibilitar a transferência de elétrons, justificaram um novo modelo de sensor eletroquímico para a detecção de sulfeto (SCHIAVO et al., 2000).

1.3 OBJETIVO

1.3.1. Objetivo Geral

O presente trabalho tem como objetivo construir e caracterizar um sensor capaz de determinar sulfeto em amostras de interesse ambiental tais como águas fluviais e residuárias.

1.3.2. Objetivos Específicos

1. Desenvolver um sensor quimicamente modificado com azul de metileno adsorvido sobre sílica gel quimicamente modificada com óxido de nióbio capaz de monitorar sulfeto.

2. Caracterizar um sensor para análise de sulfeto avaliando: diferentes valores de pH; diferentes concentrações de SNAM; condições ótimas de resposta; concentração limite de detecção de sulfeto.

3. Estudar quais as condições adequadas para aplicação do sensor.

4. Estudar a otimização nos parâmetros de voltametria cíclica (CV), voltametria de pulso diferencial (DPV) e cronoamperometria.

5. Estudar o comportamento eletroquímico do sulfeto em diferentes meios eletrolíticos e materiais eletródicos.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1. Sensores Quimicamente Modificados

A denominação eletrodo quimicamente modificado (EQM) foi inicialmente empregada na eletroquímica em meados da década de 70 para designar eletrodos recobertos com espécies quimicamente ativas, que permaneçam convenientemente imobilizadas na superfície desses dispositivos e que modifiquem o comportamento eletroquímico do mesmo (PEREIRA et al., 2002).

O principal objetivo dessa modificação é pré-estabelecer e controlar a natureza físico-química da interface eletrodo-solução. Sua finalidade é alterar a reatividade e seletividade do sensor, o que pode favorecer o desenvolvimento de eletrodos para vários fins e aplicações, de acordo com o interesse e a necessidade. Sendo assim, avanços tecnológicos na área de sensores modificados encontram aplicações nas mais variadas áreas de atuação. Pode-se citar como exemplo sua atuação na saúde pública, na qual sensores *in vivo* podem ser usados na detecção de drogas em situação de emergência (WILKINS; ATANASOV, 1996).

O emprego de um sensor químico se dá tanto para análise quantitativa como para análise qualitativa. O sensor é um dispositivo que responde a um analito particular, de maneira seletiva, por meio de uma reação química. Promove o aumento da seletividade das reações químicas que podem manifestar-se pela mudança de cor, de potencial elétrico sobre a superfície, da frequência oscilatória de um cristal, emissão de luz fluorescente, fluxo de elétrons ou produção de calor. O transdutor responde a este sinal e traduz a magnitude do sinal junto a uma medida da concentração do analito, o que originam frequentemente, sinais de corrente maior do que na ausência de um modificador químico (CATTRALL, 1997; BAKKER; QIN, 2006).

Há três categorias de sensores eletroquímicos: amperométricos, potenciométricos e condutométricos (KISSINGER, 2005).

Os sensores encontram vasta aplicação ambiental, onde o monitoramento *on line* é muito valioso, já que, tanto as indústrias, quanto os órgãos de vigilância ambiental, necessitam de sensores para análise quantitativa ou diferencial de inúmeros rejeitos industriais. Pode-se citar como exemplo: as misturas gasosas, óleos, compostos orgânicos voláteis, metais pesados, entre outros (KATZ et al., 1994).

O desenvolvimento de sensores eletroquímicos é uma das áreas de maior e mais rápido crescimento dentro da química analítica, principalmente em decorrência dos novos desafios impostos por amostras de interesse industrial, clínico e ambiental, que têm levado a uma

crescente busca por sensores com melhores características, alta sensibilidade, seletividade e estabilidade (FREIRE et al., 2003).

Os EQM têm sido muito utilizados para diminuir o sobrepotencial que alguns analitos requerem para se oxidar ou reduzir. Na tentativa de minimizar os problemas de interferentes e estabilidade durante as análises, o resultado da modificação promove o bloqueio do acesso direto ao eletrodo, inibindo alguns processos e favorecendo outros (BARD, 1983; VENDRAME, 2004).

Um sensor eletroquímico consiste em duas partes: (1) o eletrodo base; (2) uma camada de modificador químico. As características analíticas desejadas do sensor determinam a forma de preparar um eletrodo quimicamente modificado. Os diversos estudos realizados com estes dispositivos, buscando aperfeiçoar suas performances, levaram a uma grande evolução desses sensores (PEREIRA et al., 2002).

A escolha do material para o eletrodo base, cuja superfície sofrerá a modificação, mostra-se favorável e importante na preparação desses dispositivos. Diversos materiais têm sido empregados conforme as características desejadas para esse sensor, segundo a tabela 2.1. Este substrato deve ser adequado para o método de imobilização selecionado e apresentar características eletroquímicas apropriadas. Entre os materiais convencionais emprega-se ouro, platina, carbono vítreo, mercúrio na forma de filme, fibras de carbono e pasta de carbono. Entre os substratos menos usuais inclui-se carbono vítreo reticulado, material plástico condutor e vidros condutores (PEREIRA et al., 2002).

Os métodos mais importantes utilizados para a introdução de um agente modificador sobre o eletrodo base consistem em adsorção irreversível direta, ligação covalente a sítios específicos da superfície do eletrodo, recobrimento com filmes poliméricos ou ainda a preparação de eletrodos à base de pasta de carbono, com um modificador pouco solúvel em água para sua adsorção neste tipo de substrato (SOUZA, 1997).

As aplicações analíticas de eletrodos quimicamente modificados envolvem, na maioria das vezes, técnicas voltamétricas ou amperométricas. Em termos analíticos, a sensibilidade ou seletividade de uma determinação, deve aumentar com a utilização de um EQM para que seu emprego seja justificado (SOUZA, 1997).

Tabela 2.1. Exemplos de sensores químicos comuns.

Tipo de Sensor	Princípio	Materiais	Analito
Óxido semiconductor	Condutividade de impedância	SnO ₂ , TiO ₂ , ZnO ₂ , WO ₃ , polímeros	O ₂ , H ₂ , CO, NO _x , SO _x , hidrocarbonetos, álcool, H ₂ S,
Eletroquímico (eletrólito líquido)	Amperométrico	Compósito Pt, Au, catalisador	O ₂ , O ₃ , H ₂ , CO, NO _x , SO ₂ , H ₂ S, NH ₃ , glicose, hidrazina
Eletrólito sólido	Potenciométrico	YSH, H ⁺ - condutor	pH, K ⁺ , Na ⁺ , Ca ²⁺ , Cl ⁻ Mg ²⁺ , F ⁻ , Ag ⁺
	Amperométrico	YSH, b-albumina, Nasicon, Naffion	O ₂ , H ₂ , CO, hidrocarbonetos
	Potenciométrico	YSH, b-albumina, Nasicon, Naffion	O ₂ , H ₂ , CO, CO ₂ , Cl ₂ , H ₂ S, NO _x , SO _x , H ₂ O, hidrocarbonetos
Piezoelétrico	Mecânico w/filme de polímero	Quartz	Hidrocarbonetos, COV
Combustão catalítica	Calorimétrico	Pt/ Al ₂ O ₃ , Pt-fio	H ₂ , CO, hidrocarbonetos
Piroelétrico	Calorimétrico	Piroelétrico + filme	Vapores
Ópticos	Colorimétrico de fluorescência	Fibra óptica/ indicador de corantes	Ácido, bases, hidrocarbonetos, materiais biológicos

Fonte: STETTER et al., 2003.

Determinadas substâncias reagem diretamente na superfície do eletrodo promovendo uma determinação efetiva e rápida. Em contrapartida, alguns analitos reagem lentamente, de forma que a detecção eletroquímica não ocorre, ou ainda, a reação entre o analito e a superfície do eletrodo pode formar subprodutos que interferem nas medições eletroquímicas. Existem diferentes direções em que esses eletrodos podem beneficiar aplicações analíticas, incluindo a aceleração de transferência de elétrons, o acúmulo preferencial e a permeabilidade seletiva da membrana. (RICARDI et al., 2002; ARAKI et al., 2002; STRADIOTO et al., 2003; BRETT e BRETT, 1993).

2.2. Métodos de imobilização do modificador eletroquímico

Os principais métodos utilizados para a introdução de um agente modificador sobre um eletrodo base conforme nos apresenta Pereira (2002) e Vendrame (2004), consistem em:

Adsorção: Trata-se da forma mais simples de se incorporar um modificador à base do eletrodo. Essa técnica consiste na imersão do eletrodo à solução do agente modificador em um solvente apropriado, sendo que, a adsorção se dá por forças eletrostáticas, hidrofóbicas ou dispersivas na superfície do eletrodo. A fixação é bastante simples e as adsorções são comumente realizadas em eletrodos de grafite, carbono vítreo ou platina. Entretanto, esta técnica é limitada, já que não apresenta uma ampla faixa de resposta linear, pois só é capaz de produzir, no máximo, uma camada de modificador imobilizado. Além disso, o processo inverso, o de dessorção, pode ocorrer do modificador para o meio, resultando na perda da vida útil desses dispositivos.

Ligação covalente: O modificador é ligado covalentemente ao substrato do eletrodo por meio de reações de silanização, já que, em meio ácido, a oxidação de eletrodos metálicos forma uma fina camada de óxido recobrando a superfície base desses dispositivos, que posteriormente, podem ser silanizados e reagir com outras moléculas. Para os eletrodos a base de carbono a modificação ocorre entre os seus grupos funcionais oxigenados e outros reagentes que se deseje adicionar.

Estes eletrodos também possuem, como limitação, a formação de apenas uma camada de modificador e são mais difíceis de serem preparados. Entretanto, são mais estáveis em relação aos obtidos pelos demais métodos e muito empregados para a imobilização de enzimas.

Recobrimento com filmes poliméricos: Consiste no recobrimento da superfície do eletrodo com filmes poliméricos condutores ou permeáveis ao eletrólito suporte e à espécie de interesse, explorando a grande variedade de características dos polímeros. Este método permite a imobilização de muitas monocamadas da espécie ativa, resultando em ampliação da resposta eletroquímica.

Formação de compósitos: formados pela mistura de dois ou mais componentes de diferentes naturezas. Cada fase mantém sua característica individual, mas a mistura pode apresentar novas características físicas, químicas ou biológicas. Esta técnica é muito empregada para eletrodos de pasta de carbono, pois este material forma uma fase condutora ideal na elaboração desses modificadores que são bastante inertes quimicamente, possuindo ainda, um amplo intervalo de potencial, baixa resistência e baixa corrente residual.

2.3. Eletrodos de Pasta de Carbono

O uso de eletrodo de pasta de carbono (EPC) foi registrado inicialmente por Adams (1958), como uma proposta de preparar um eletrodo de carbono renovável, que poderia ser usado em uma ampla faixa de potenciais positivos, nos quais o eletrodo de mercúrio metálico é facilmente oxidado.

Atualmente o seu emprego é amplo devido a sua versatilidade, baixo custo, baixo ruído, modificação conveniente e facilidade de renovação da superfície, além de permitir a incorporação de matrizes inorgânicas, as quais conferem características específicas ao eletrodo (ADAMS, 1958; ALEMU; CHANDRAVANSI, 1998).

A pasta de carbono consiste no pó de grafite e um aglutinante (líquido orgânico), que auxilia na fixação da pasta de carbono ao eletrodo, aos quais deve ser adicionado o modificador eletroquímico (PEREIRA, 2002; LIMA, 1998).

O grafite em pó, utilizado para preparação do EQM, deve apresentar alta pureza, baixa capacidade de adsorção de nitrogênio e de impurezas eletroativas, além de possuir uma distribuição granulométrica uniforme (SILVA, 2006).

O aglutinante é geralmente um líquido orgânico como parafina, óleo mineral, silicone, entre outros. Utilizado para dar consistência à mistura e preencher as cavidades entre as partículas de grafite. O aglutinante deve apresentar as características de ser quimicamente inerte, eletroinativo, imiscível em água e nas soluções do analito, possuir baixa volatilidade e não conter impurezas. A denominação pasta de carbono se dá, ao se utilizar como aglutinante do grafite, o óleo mineral (SILVA, 2006; LIMA, 1998).

O desenvolvimento do eletrodo de pasta de carbono modificado possui a vantagem de melhorar o limite de detecção do analito de interesse e aumentar a seletividade das reações em relação ao eletrodo convencional. O procedimento é simples e a regeneração da superfície é feita através da renovação da pasta na ponta do biossensor.

Um mediador é uma molécula capaz de transferir elétrons, apresentando comportamento eletroquímico reversível e eletrocínética rápida (BANCI et al., 1999).

2.4. Técnicas Eletroquímicas Voltamétricas e Amperométricas

Medições potenciométricas baseiam-se na medida da diferença de potencial em células eletroquímicas na ausência de correntes apreciáveis. Ocorre entre dois ou três eletrodos imersos em uma solução, usualmente denominada de eletrólito suporte. Os eletrodos encontram-

se conectados externamente por meio de circuitos elétricos metálicos, possibilitando assim, uma reação de transferência de elétrons. Desta forma, a superfície do eletrodo é a junção entre um condutor iônico e um condutor eletrônico na eletroanálise (SKOOG et al., 2002).

Um dos eletrodos responde ao analito alvo e é denominado de eletrodo de trabalho. O segundo, denominado eletrodo de referência, possui potencial constante e independe das propriedades da solução. Um terceiro eletrodo, denominado de eletrodo auxiliar, pode ser inserido ao sistema e sua função é a de drenar eventual excesso de corrente no sistema. O potencial do eletrodo de trabalho corresponde ao potencial presente na interface eletrodo/solução, que é proporcional ao logaritmo neperiano da concentração do analito, segundo a equação de Nernst, equação 2.3 (SKOOG et al., 2002):

$$E = E_0 + RT/zF (\ln a_i) \quad (2.3)$$

Em que E é o potencial produzido no eletrodo, E_0 é o potencial padrão produzido no eletrodo (relacionado com diversos parâmetros, tais como os potenciais de junção e do eletrodo de referência), R a constante dos gases ($8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), T a temperatura, z é o número de elétrons envolvidos no processo, F a constante de Faraday (96.485 C) e a_i corresponde à atividade da espécie iônica (LIMA, 1998; CANH, 1994).

Diversos métodos eletroanalíticos são encontrados na literatura. Dividem-se em métodos interfaciais, que ocorrem na camada eletrodo-solução e métodos não interfaciais, em que os fenômenos ocorrem no interior da solução. Os métodos interfaciais, por sua vez, subdividem-se em estáticos (potenciométricos) ou dinâmicos (de potencial ou corrente controlada). As técnicas utilizadas no presente trabalho consistem em métodos dinâmicos de potencial controlado a destacar os métodos voltamétricos e amperométricos (SKOOG et al., 2002).

2.4.1. Voltametria

A voltametria abrange medidas em que a informação do analito é obtida pela corrente em função do potencial aplicado, que se desenvolve sob condições de polarização completa por concentração, na interface eletrodo/solução. Classifica-se essa técnica como dinâmica, pois a célula eletroquímica é operada na presença de corrente elétrica ($i > 0$) que, por sua vez, é medida em função da aplicação controlada de potencial (SKOOG et al., 2002).

O método baseia-se em uma resposta de corrente ao se aplicar um sinal de excitação de potencial variável, utiliza-se de uma rampa de potencial e o resultado é expresso pela corrente em função do potencial. O sistema é composto por dois ou três eletrodos, em que o eletrodo de trabalho (eletrodo sob análise) é polarizado, seu potencial medido em função do eletrodo de referência e o fluxo de corrente ocorre e é lido entre este e um eletrodo auxiliar (SKOOG et al., 2002).

O parâmetro ajustado é o potencial e o parâmetro medido é a corrente resultante. O registro da corrente em função do potencial é denominado voltamograma e a magnitude da corrente obtida pela transferência de elétrons durante um processo de oxirredução, equação 2.4, é proporcional à quantidade de analito presente na interface do eletrodo e, conseqüentemente, na célula eletroquímica (WANG, 2001; SKOOG et al., 2002).



Um eletrodo atrai espécies eletroativas, carregadas positiva ou negativamente, que podem ou não reagir na sua superfície. Espécies neutras também interagem com o eletrodo via adsorção. Sendo assim, a reação no eletrodo é composta por uma série de etapas que ocorrem, sobretudo, na dupla camada, sendo que, para se descrever qualquer processo eletródico deve se considerar, inicialmente, o transporte das espécies até a superfície do eletrodo e, em seguida, a reação que ocorre nessa interface eletrodo/solução (WANG, 2001; SKOOG et al., 2002).

Portanto, a corrente depende de processos como a transferência de massa (transferência da espécie do corpo da solução para a interface eletrodo-superfície); transferência de carga (transferência de elétrons na superfície do eletrodo) e das reações químicas que envolvem a transferência de elétrons, que podem por sua vez ser homogêneos (protonação, dimerização, etc) ou heterogêneos (decomposições catalíticas, adsorção, desorção, cristalização) (WANG, 2001; SKOOG et al., 2002).

O transporte de massa deve ser contínuo, para que a concentração da espécie eletroativa de interesse na superfície do eletrodo permaneça renovada. Existem três formas pela qual o transporte de massa pode ocorrer, a migração, a convecção e a difusão.

Os mecanismos de transporte de massas que envolvem difusão ocorrem através do movimento espontâneo sob influência de gradiente de concentração. Já o mecanismo de migração depende do movimento de espécies devido à influência de um campo elétrico, que, por sua vez, é dependente do tamanho e da carga da espécie (só ocorre para espécies carregadas). O movimento por convecção se deve a processos mecânicos (agitação). Em voltametria, as

condições experimentais são ajustadas para que o transporte por migração e convecção seja minimizado (WANG, 2001; SKOOG et al., 2002).

A forma na qual o potencial é aplicado e, conseqüentemente, a forma como o sinal analítico (corrente) é adquirido, irá denominar o tipo de técnica voltamétrica em questão (WANG, 2001).

A voltametria cíclica, uma das técnicas mais empregadas em eletroanalítica para análises qualitativas, é um método utilizado para medir o potencial de uma semi-reação, em que as formas oxidadas e reduzidas são medidas durante um determinado tempo, para obtenção do voltamograma, utilizando um potencial de onda triangular, Figura 1. Constitui-se em um método capaz de determinar rapidamente a termodinâmica de processos redox e a cinética de reações heterogêneas de transferência de elétrons. A voltametria é caracterizada por alguns parâmetros que podem ser úteis também para análises quantitativas, tais como: potenciais de pico anódicos (E_{pa}) e catódicos (E_{pc}), correntes de pico anódicas (I_{pa}) e catódicas (I_{pc}), potencial de meio pico anódico ($E_{p/2}$) e potencial de meia onda ($E_{1/2}$) (WANG, 2001; SKOOG et al., 2002).

A reversibilidade da reação indica as etapas que irão atuar no processo. Para uma reação reversível ($K_s > 10^{-1} \text{ cm s}^{-1}$), apenas a etapa de transferência de massa irá atuar, pois a cinética da reação de transferência de carga é rápida e a corrente de pico varia linearmente com a raiz quadrada da velocidade de varredura. Quando a velocidade de transferência de carga é lenta ($K_s < 10^{-5} \text{ cm/s}$), a reação é irreversível e as concentrações das espécies oxidadas e reduzida não serão mais função apenas do potencial, não possuindo, portanto, um comportamento nerstiano. Para uma reação eletródica quase-reversível ($10^{-1} > K_s > 10^{-5} \text{ cm/s}$) a corrente é controlada tanto pela etapa de transferência de massa como pela etapa de transferência de carga (WANG, 2001; SKOOG et al., 2002).

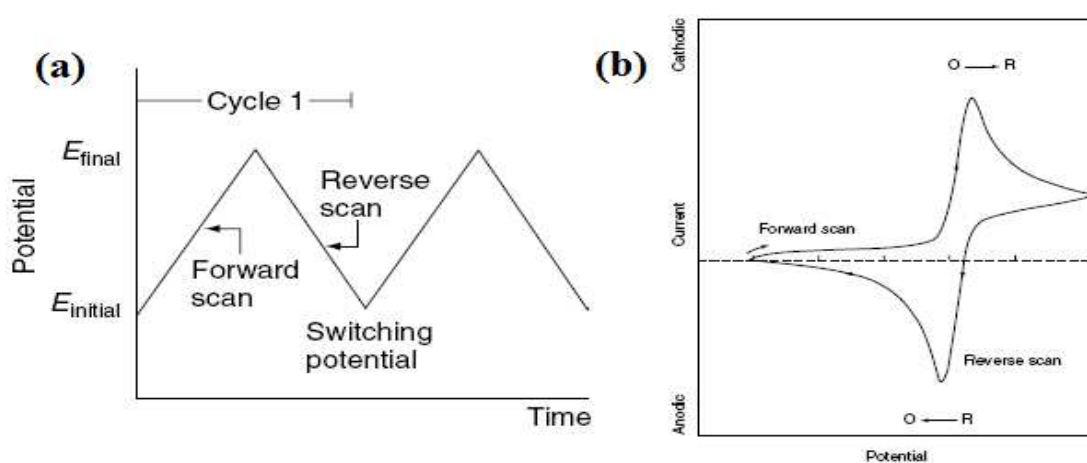


Figura 1. (a) Sinal de excitação da voltametria cíclica. (b) Voltamograma cíclico típico para processo redox reversível. Adaptado de Wang (2001).

No caso da voltametria de pulso diferencial (VPD) a instrumentação opera de tal modo que as medidas de corrente e aplicação de pulsos de potencial são realizados em intervalos de tempo muito pequenos, Figura 2. A corrente é medida duas vezes, uma antes da aplicação do pulso (S1) e a outra ao final do pulso (S2). A primeira corrente é subtraída da segunda e a diferença é plotada versus o potencial aplicado. O voltamograma resultante consiste de picos de corrente cuja área é diretamente proporcional à concentração do analito (WANG, 2001; SKOOG et al., 2002).

O objetivo de se fazer duas leituras de corrente e se trabalhar com a diferença entre elas é fazer a correção da corrente capacitiva. Em razão dessa corrente capacitiva ser compensada ao se registrar as diferenças de corrente, a sensibilidade da técnica de pulso diferencial atinge limites de detecção da ordem de 10^{-7} a 10^{-8} mol L⁻¹ (WANG, 2001; SKOOG et al., 2002).

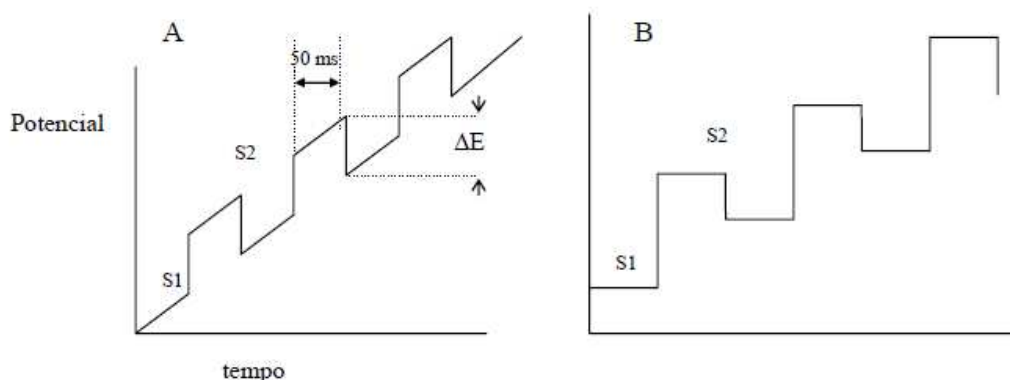


Figura 2. Sinais de excitação para voltametria de pulso diferencial.

2.4.2. Amperometria

Na amperometria a intensidade da corrente varia de acordo com a concentração de espécies ativas eletroquimicamente na solução. As reações de oxidação e redução ocorrem no eletrodo de trabalho, enquanto a manutenção do potencial é promovida por um eletrodo de referência. Um terceiro eletrodo deve estar presente no sistema, o eletrodo auxiliar, para equilibrar a queda do potencial promovida pela corrente que passa na solução ou ao se executar meios com condutividade baixa. A corrente registrada é uma medida direta da reação eletroquímica em função do tempo, observado pela Figura 3 (CAHN, 1994; D'ORAZIO, 2003; LIMA, 1998).

A cronoamperometria envolve um reforço do potencial do eletrodo de trabalho, a partir de um valor pelo qual nenhuma reação faradáica ocorre, para um potencial em que a concentração superficial da espécie eletroativa é efetivamente zero. O transporte de massa nessas condições ocorre somente por difusão e a curva da corrente pelo tempo reflete a mudança no gradiente de concentração na proximidade da superfície do eletrodo (WANG, 2001).

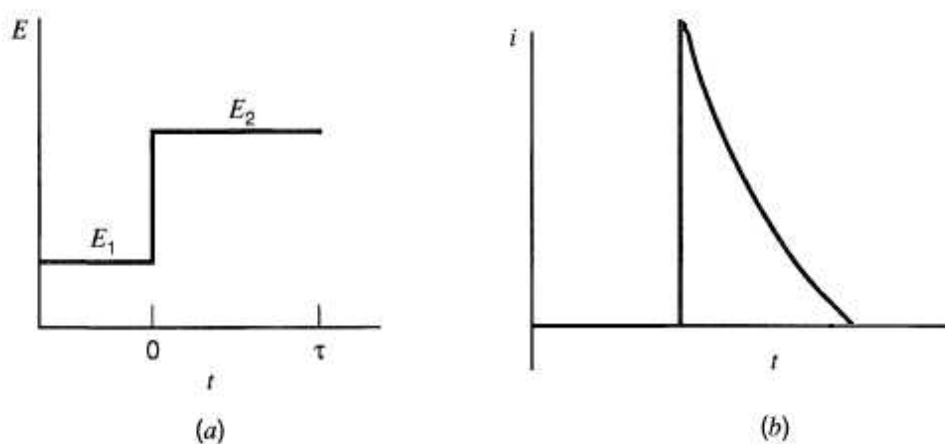


Figura 3. (a) Aplicação do potencial-step cronoamperométrico (b) Comportamento da corrente com o tempo. Adaptado de Bard e Faulkner (2001).

2.5. Azul de Metileno

O azul de metileno ou Cloreto de 3,9 – bis dimetilamino fenazotiano, um composto aromático heterocíclico, esquematizado pela Figura 4, é um corante orgânico da classe das fenotiazinas que tem sido amplamente empregado como mediador de elétrons, em razão de suas propriedades electrocatalíticas frente ao NADH. Também tem sido largamente utilizado como um indicador redox em química analítica, pois suas propriedades eletroquímicas são bem conhecidas em solução aquosa. Soluções de azul de metileno tornam-se incolores frente a ação de um agente redutor e permanecem azul na presença de um agente oxidante (PESSOA et al., 1997).

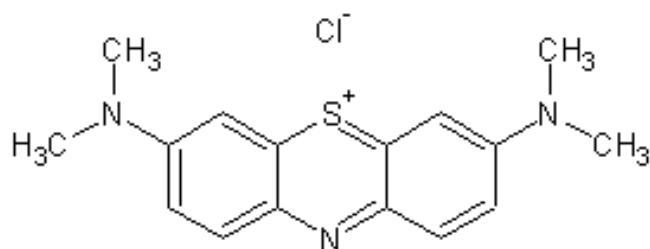


Figura 4. Estrutura do azul de metileno.

Esta substância tem sido empregada como corantes em diversos procedimentos de coloração, visto tratarem-se de técnicas de coloração temporárias, como em colorações de Gram e Wright, pois trata-se de um corante de baixa toxicidade, que absorve intensamente na região do UV-visível ($\lambda_{\text{máx}} = 664 \text{ nm}$ em água) (SIQUEIRA et al., 1983).

Para a determinação de sulfeto, o método óptico mais empregado é do azul de metileno. Em meio ácido o sulfeto é convertido a ácido sulfídrico, que reage com uma amina produzindo uma espécie estável, denominada azul de metileno, figura 5, que pode ser determinada espectrofotometricamente na região do visível (VENDRAME, 2004).

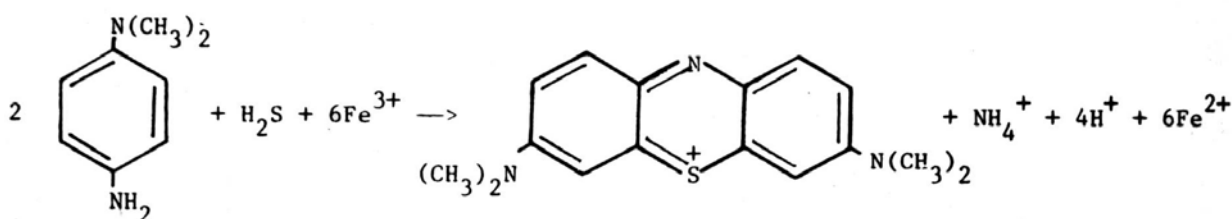


Figura 5. Reação entre a N,N dimetil amina e o sulfeto (LODGE, 2008)

Em contrapartida, são também descritos métodos em que se baseiam na descoloração do azul de metileno quando na presença de ânions sulfeto. Entretanto, ambos os métodos colorimétricos além de pouco robustos são susceptíveis a inúmeros interferentes, incluindo compostos oxidantes e redutores (APHA, 1995; GOUVEIA; SERIACOPI, 2009).

Face ao exposto, sensores quimicamente modificados com azul de metileno podem ser utilizados como sistema de mediação de elétrons, possibilitando assim, o desenvolvimento de novos dispositivos eletroquímicos.

Para a escolha do material modificador observou-se que tem sido empregados óxidos mistos do tipo SiO₂/MxOy como adsorvente de espécies químicas e como imobilizador de espécies eletroativas, utilizadas para a fabricação de sensores e biossensores eletroquímicos em trabalhos como os de Fujiwara et al., (2001); Perez et al., (2001) e Rosatto et al., (1999).

No trabalho desenvolvido por Schiavo et al. (2000), foi caracterizado o azul de metileno adsorvido sobre sílica gel quimicamente modificada com óxido de nióbio (SNAM). Observou-se que o eletrodo modificado possui uma relação linear entre a corrente e a velocidade de varredura, demonstrando que a espécie ativa quimicamente apresenta-se bem adsorvida na superfície da matriz. O eletrodo não apresentou queda expressiva da corrente, indicando que o material está fortemente adsorvido na superfície da sílica, promovendo estabilidade. Portanto, a matriz de sílica gel quimicamente modificada com óxido de nióbio mostrou-se um bom suporte

para o azul de metileno, revelando uma grande afinidade pelo mediador e conferindo ao eletrodo de pasta de carbono grande estabilidade.

A sílica gel quimicamente modificada tem sido empregada na imobilização de mediadores hidrossolúveis, conferindo maior estabilidade ao eletrodo. A sua incorporação no eletrodo se deve as suas características, tais como: porosidade controlada, resistência mecânica, alta área superficial e estabilidade química (SCHIAVO et al., 2000).

2.6. Sulfeto

O enxofre é um elemento representativo, localizado na família 16 da tabela periódica, que é chamada de família dos Calcogênios. Possui número atômico igual a 16 e massa molar $32,06 \text{ g mol}^{-1}$. É um componente essencial à vida, pois está presente em moléculas de proteínas, junto com carbono, hidrogênio e oxigênio.

O sulfeto, principalmente o sulfeto de hidrogênio, causa mau cheiro e sua toxicidade ocorre por inalação ou pelo contato com a pele e os olhos. Na saúde humana, em baixas concentrações, pode ser metabolizado. No entanto, em exposição aguda pode causar taquicardia, arritmias cardíacas, bronquites, edemas pulmonares, depressão respiratória e até paralisia respiratória. Nas células essas lesões ocorrem devido ao comportamento do ácido sulfídrico não ionizado, já que este interrompe o transporte de elétrons entre os canais do citocromo, isolando-os. Assim, o oxigênio molecular é bloqueado e, conseqüentemente reduzido, o que diminui os processos oxidativos do metabolismo ao ponto de não serem mais satisfeitas as demandas metabólicas (CASARETTI; DOULL, 1993; E.P.A., 2001).

Uma intoxicação por inalação é mais difícil de ocorrer, visto que, em razão do odor característico, limites de $1,4 \text{ mg}$ de sulfeto já são percebidos pelo olfato. Em concentrações próximas de $0,1 \text{ mg}$ de sulfeto por litro de ar ocorre uma contaminação por exposição aguda, enquanto $0,5 \text{ mg}$ provocam uma intoxicação lenta. Uma intoxicação rápida ocorre no indivíduo exposto ao ambiente com concentrações de cerca de 2 mg de sulfeto por litro de ar (WYNGAARDEN, et al., 1992).

O ciclo do enxofre engloba uma fase gasosa e uma fase sedimentar, predominante, Figura 6. O enxofre é assimilado pelos produtores como sulfato inorgânico em um processo biológico envolvendo microrganismos com funções específicas de redução e oxidação. Nessas reações, o enxofre é recuperado dos sedimentos mais profundos. Entretanto, em condições anaeróbias, ocorre a redução a sulfetos, entre os quais destaca-se o sulfeto de hidrogênio (H_2S), altamente tóxico. Tanto no solo como na água, em condições aeróbias, haverá formação de

úmidas, constitui a maior parte do enxofre total, indica a ocorrência de três formas. Os compostos com ligação S-O (sulfato de ésteres); compostos com ligação S-C; enxofre inerte ou residual (enxofre em compostos não identificados) (SILVA E. R., 2005; FREIRE F., 1997).

A industrialização, queima de carvão nas usinas termoelétricas e motores dos automóveis começam a romper este equilíbrio biogeoquímico, pois o dióxido de enxofre resultante desses processos, quando na atmosfera e, em contato com o oxigênio e vapores de água, transforma-se em ácido sulfúrico, que voltam à superfície sob a forma de chuva, neve ou microscópicas partículas de poeira ácida, provocando a corrosão de construções e sérios danos à natureza e a saúde humana (SILVA E. R., 2005).

O ciclo do enxofre ocorre na natureza englobando uma série de reações de conversão de átomos de enxofre em uma variedade de estados de oxidação. O enxofre pode se apresentar de diversas formas na água, tais como: íon sulfato (SO_4^{2-}), íons sulfito (SO_3^{2-}), íon sulfeto (S^{2-}), gás sulfídrico (H_2S), dióxido de enxofre (SO_2), ácido sulfúrico (H_2SO_4), enxofre molecular (S^0), associado a metais (como FeS), etc. Entre as várias formas de enxofre presentes na água o íon sulfato e o gás sulfídrico são as mais frequentes, sendo que, o íon sulfato assume maior importância na produtividade do ecossistema, pois ele se constitui em fonte principal de enxofre para os produtos primários (PIVELLI, 2008; VENDRAME, 2004).

O enxofre pode ser encontrado na natureza em quatro estados de oxidação principais, Figura 7, na forma de sulfato (SO_4^{2-}); dióxido de enxofre (SO_2); sulfito (SO_3^{2-}) e sulfeto (S^{2-}), segundo o equilíbrio (VENDRAME, 2004):



Figura 7. Estados de oxidação do enxofre (PIVELLI, 2008).

O sulfeto é a combinação do enxofre (estado de oxidação -2) com um elemento químico ou um radical. Há compostos covalentes de enxofre, como polímeros, dissulfeto de carbono (CS_2) e o sulfeto de hidrogênio (H_2S). A maioria são sulfetos metálicos como Na_2S .

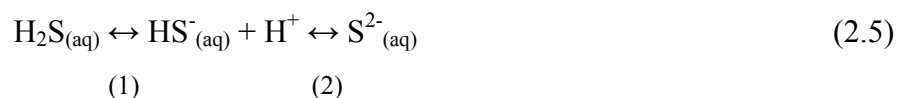
Embora o ciclo e outros aspectos toxicológicos e analíticos do sulfeto envolvam mecanismos de oxiredução, poucos estudos eletroanalíticos são encontrados (CANDIDO, 2006; CASSELA, MARCHESI, 1995).

Algumas metodologias analíticas convencionais são descritas para identificação e quantificação de sulfeto em meio aquoso, como: titulações, potenciometria, voltametria, polarografia, espectrofotometria, cromatografia e métodos eletroquímicos, sendo a mais usual, o

método do azul de metileno, que é um método colorimétrico descrito por Fischer (CANDIDO, 2006).

Diversos outros métodos analíticos vêm sendo sugeridos para a detecção de sulfeto em amostras, como rochas e sedimentos, em que se pode destacar o método analítico que utiliza H_2O_2 como agente oxidante e determina a acidez por titulação com base forte (O'SHAY et al., 1990); método gravimétrico, com utilização de água régia para oxidar sulfetos (SOARES, 1995); métodos turbidimétricos, (BLANCHAR et al., 1965); técnica de coulometria de corrente constante, para amostra contida em gás natural (CAETANO et al., 2008). A literatura nos mostra também outros métodos como a cromatografia de troca iônica acoplada à detecção amperométrica, análise por injeção de fluxo (FIA) e métodos mais simples como o iodométrico, que se baseia em uma titulação com tiosulfato de sódio, para análises em meio aquoso (CASSELA, MARCHESI, 1995).

O comportamento do sulfeto varia conforme o pH, o que pode interferir em diversas análises. O sulfeto em solução é um ácido fraco, com $K_{a1} = 1,0 \times 10^{-7}$ e $K_{a2} = 1,2 \times 10^{-13}$, que se encontra em equilíbrio segundo a equação 2.5:



A distribuição das formas de sulfeto está relacionada com o pH da solução, como demonstra a Figura 8. Em pH neutro o equilíbrio predominante é entre H_2S e HS^- , sendo que, pequenas variações de pH, na faixa de 6 a 8, afetam significativamente a concentração de H_2S . O equilíbrio entre H_2S na fase líquida e gasosa é regida pela lei de Henry, equação 2.6:

$$H_2S_{(aq)} = \alpha \cdot H_2S_{(g)} \quad (2.6)$$

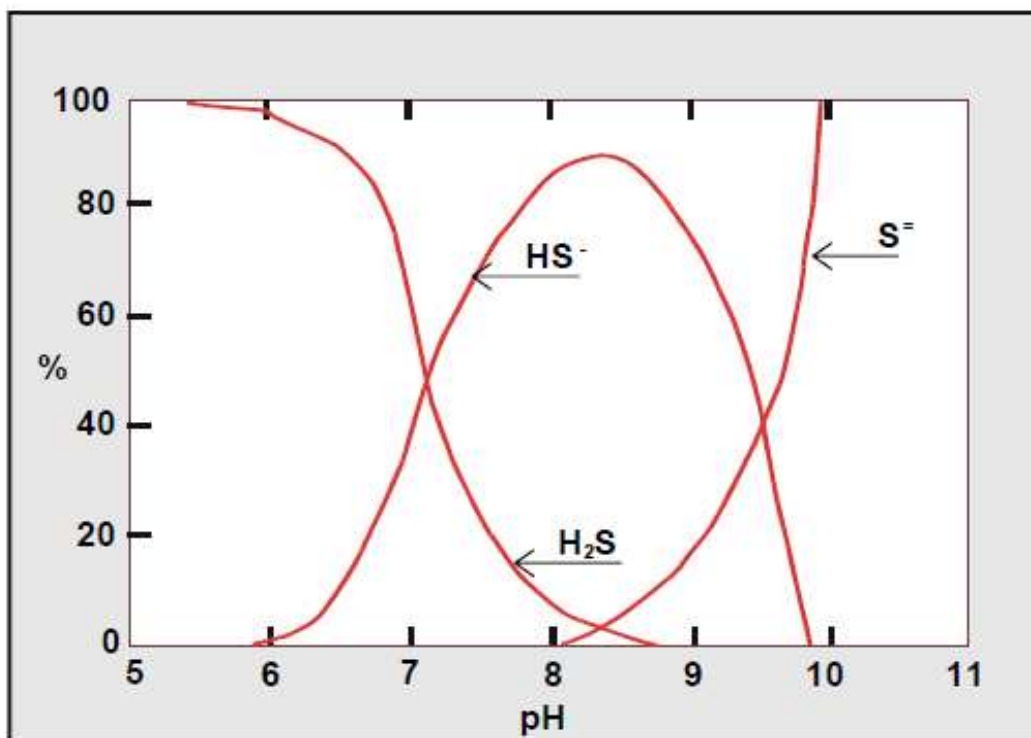


Figura 8. Efeito do pH no equilíbrio do sulfeto (SAWYER E MCCARTY, 1978).

Em pH igual ou superior a 8, a maior parte de enxofre reduzido existente em solução estará na forma de íons HS^- e S^{2-} e a quantidade de H_2S livre é tão pequena que não ocorre presença de odor. Por outro lado, quando o pH cai abaixo de 8, o equilíbrio muda rapidamente, elevando o teor de H_2S . Sendo assim, o tipo de sulfeto encontrado depende do pH. Se o pH está ácido a forma predominante de sulfeto será volátil como H_2S . Em um pH neutro o HS^- é a forma que está presente em maior quantidade, e S^{2-} predomina em um pH alcalino (SAWYER E MCCARTY, 1978).

3 METODOLOGIA

3.1. Preparação dos Reagentes

Os ensaios foram realizados na Faculdade de Farmácia da Universidade Federal de Goiás, por um período de aproximadamente um ano em laboratório.

Os reagentes utilizados foram de grau analítico e as soluções foram preparadas com água purificada pelo sistema Milli-Q (Modelo *UV Plus Ultra low Organics Water*).

Os reagentes, todos de pureza analítica, cloreto de potássio (Gibco); ácido clorídrico (Sigma); hidróxido de sódio (Aldrich); ácido acético, cloreto de sódio, hidróxido de potássio, fosfato de sódio, sulfato de sódio e sulfeto de sódio (Merck), foram utilizados na preparação das soluções eletrolíticas.

Preparou-se soluções de acetato de sódio e cloreto de potássio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ com potencial hidrogeniônico (pH) variando de 2,0 a 12,0. Soluções de hidróxido de sódio e ácido clorídrico foram utilizadas para correção de pH.

Para o preparo de 1 L de solução de cloreto de potássio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pesou-se 7,4 g de KCl e diluiu-se com água destilada para um litro de solução. Dessa solução mãe é retirado alíquotas de 200 mL para correção do pH com hidróxido de sódio e ácido clorídrico, obtendo-se assim, soluções de KCl com pH variando de 2 a 12. Durante o experimento, realizou-se diversos ensaios utilizando as soluções de KCl, principalmente em pH 8,0. Portanto esta solução foi preparada várias vezes.

Para o preparo de 1 L de solução de acetato de sódio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pesou-se 8,2 g de CH_3COONa e diluiu-se com água destilada para um litro de solução. Dessa solução mãe retirou-se alíquotas de 200 mL para correção do pH com hidróxido de sódio e ácido clorídrico, obtendo-se soluções de CH_3COONa com pH variando de 2 a 12.

A solução de fosfato de sódio e sulfato de sódio foram preparadas da mesma forma que as soluções supracitadas, partindo de uma massa inicial de 12,0 g e 13,2 g respectivamente e diluindo para 1L, obtendo-se assim soluções $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

A solução de sulfeto de sódio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, utilizada nos ensaios de determinação de sulfeto, foi preparada partindo-se de 0,78 g para o preparo de 100 mL de solução. Dessa solução mãe, alíquotas de 50 μL foram adicionadas às análises para a determinação de sulfeto por voltametria cíclica. Na voltametria de pulso diferencial e na cronoamperometria, adicionou-se sucessivas alíquotas de 50 μL .

3.2. Síntese da sílica modificada com óxido de nióbio (SN)

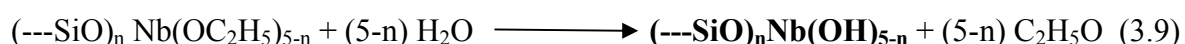
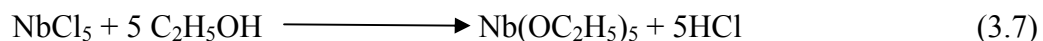
A preparação de sílica gel modificada foi iniciada com ativação de 40 g da sílica gel 60 (Fluka), em estufa por sete horas a 120°C, 22 g de pentacloreto de nióbio dissolvido em etanol absoluto e 200 mL de tetracloreto de carbono.

A reação processa-se por oito horas sob refluxo em banho-maria. Decorrido este tempo a sílica é filtrada, lavada e seca a vácuo. Em seguida, a mesma foi hidrolisada por imersão em água destilada e agitada por quinze minutos, sendo posteriormente, seca em estufa a 90°C.

O teor de nióbio foi obtido através de Fluorescência de raio-X e foi encontrado um valor de 0,26 mmol de Nb/g de material. A análise de área superficial BET revelou uma grande superfície de 375 m².

3.3. Adsorção do corante na sílica modificada

A adsorção do azul de metileno (AM) inicia-se pela imersão de 200 mg de SN em 5 mL de solução 0,1% (m/V) do corante durante uma hora. A seguir o material SNAM foi filtrado, lavado com água deionizada até o sobrenadante ficar incolor e deixou-se secar por uma semana à temperatura ambiente. Seguindo as reações 3.7, 3.8, 3.9 (SHIAVO et al., 2000):



Os sítios Nb(OH)_{5-n} são os responsáveis pela adsorção do azul de metileno na superfície da sílica, segundo a equação 3.10 (SHIAVO et al., 2000):



O teor de AM no material foi obtido por análise elementar, pelo aparelho Elementar Analyser PE 2400, revelando que a SN adsorveu 41 µmol de AM/g de SN e por espectrofotometria UV-VIS, no espectrofotômetro HP-8452 (SHIAVO et al., 2000), observando-se que o corante mantém suas características mesmo quando imobilizado.

3.4. Preparação dos sensores quimicamente modificados

Iniciou-se a preparação dos sensores com a adição de 1 mg de óleo mineral parafínico (Nujol®), em 50 mg de grafite em pó, obtendo-se assim o branco.

Para a preparação da pasta de carbono modificada adicionou-se à 50 mg de grafite em pó, 1mg de óleo mineral parafínico (Nujol®) e cinco adições de SNAM nas proporções indicadas pela tabela 3.2 abaixo e, finalmente, homogeneizou-se por cerca de 15 minutos até a formação de uma pasta.

Tabela 3.2 - Composição das pastas de carbono modificadas com sílica-nióbio-azul de metileno.

PCAM	Grafite em pó (mg)	Óleo mineral (gota)	SNAM (mg)
BRANCO	50	~ 1	-
PCAM 1	50	~ 1	5
PCAM 2	50	~ 1	10
PCAM 3	50	~ 1	20
PCAM 4	50	~ 1	30
PCAM 5	50	~ 1	40

PC: pasta de carbono

PCAM: pasta de carbono modificada com sílica-nióbio-azul de metileno

SNAM: sílica-nióbio-azul de metileno

Acima de 40 mg de SNAM observou-se saturação no meio e assim essa foi a proporção máxima utilizada.

A pasta foi então depositada na superfície da base do eletrodo de trabalho, como demonstra a Figura 9. Este eletrodo apresentou ótima estabilidade e pode ser utilizada para várias análises, lavando delicadamente com água destilada, no intervalo entre estes ensaios.

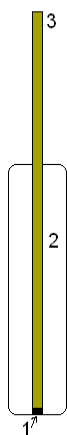


Figura 9. Corte transversal de um suporte utilizado para eletrodo de pasta de carbono: (1) Pasta de carbono; (2) Material inerte (teflon); (3) Condutor de cobre

3.5. Medidas eletroquímicas

Para as medições eletroquímicas utilizou-se um Potenciostato/Galvanostato μ Autolab III da Eco Chemie (Holanda) acoplado ao *software* GPES 4.9, para a aquisição de dados, Figura 10 (b); conectado a uma célula eletroquímica com sistema de três eletrodos (trabalho, referência e auxiliar), como mostrado na Figura 10 (a). Os eletrodos de trabalho são eletrodos de pasta de carbono modificados com sílica-niôbio-azul de metileno; o eletrodo auxiliar é de espiral de platina e eletrodo de referência de calomelano.

Para pesagem dos componentes da pasta de carbono, utilizou-se uma balança analítica Shimadzu AY 220. As medidas eletroquímicas foram feitas através de voltametria cíclica e linear, além de cronoamperometria, utilizando diversas soluções, como as soluções de cloreto de potássio $0,1 \text{ molL}^{-1}$, ácido acético $0,1 \text{ molL}^{-1}$, cloreto de sódio $0,1 \text{ molL}^{-1}$, fosfato de sódio $0,1 \text{ molL}^{-1}$ e sulfato de sódio $0,1 \text{ molL}^{-1}$, até que foi determinada a solução com melhor resposta para análise de sulfeto.

Para ensaios comparativos foram realizadas análises com pasta de carbono modificada com SNAM e sem (branco), na presença e na ausência de sulfeto na célula eletroquímica.

Para otimizar os parâmetros de voltametria cíclica, selecionou-se diferentes faixas de potencial em intervalo compreendido entre $-0,5$ e $1,25 \text{ V}$. A velocidade de varredura selecionada foi de 100 mVs^{-1} . Para a obtenção do voltamograma, inicialmente registrou-se o branco. Em seguida, alíquotas de $50 \text{ }\mu\text{L}$ da solução padrão de sulfeto foram adicionadas aos 10 mL de eletrólito suporte contido na célula eletroquímica e os voltamogramas obtidos foram registrados e comparados.

A partir de um valor de potencial obtido por voltametria cíclica, realizou-se a cronoamperometria. Oito alíquotas de 50 μL da solução padrão de sulfeto foram adicionadas para a obtenção de uma curva de calibração e determinação quantitativa do analito.

Para a voltametria de pulso diferencial, utilizou-se 10 mL de solução de eletrólito suporte, adicionou-se alíquotas de 50 μL da solução padrão de sulfeto, em intervalos de tempos iguais, até a obtenção do voltamograma.

Todos os dados obtidos foram tratados pelo programa *Origin*, versão 7.5, que forneceu a curva analítica e os parâmetros estatísticos obtidos.



(a)



(b)

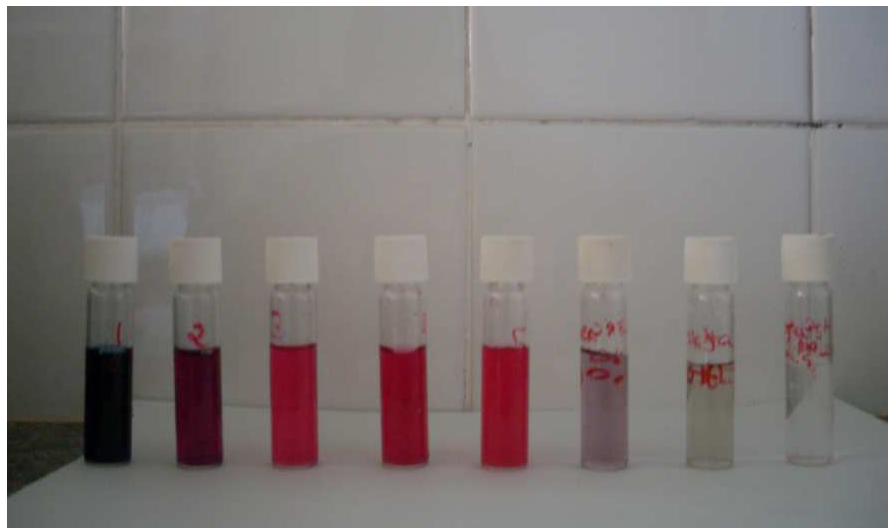
Figura 10. (a) Célula eletroquímica com eletrodo de referência (esquerda), eletrodo auxiliar (centro) e eletrodo de trabalho (direita); (b) Potenciostato.

3.6. Método do Azul de Metileno

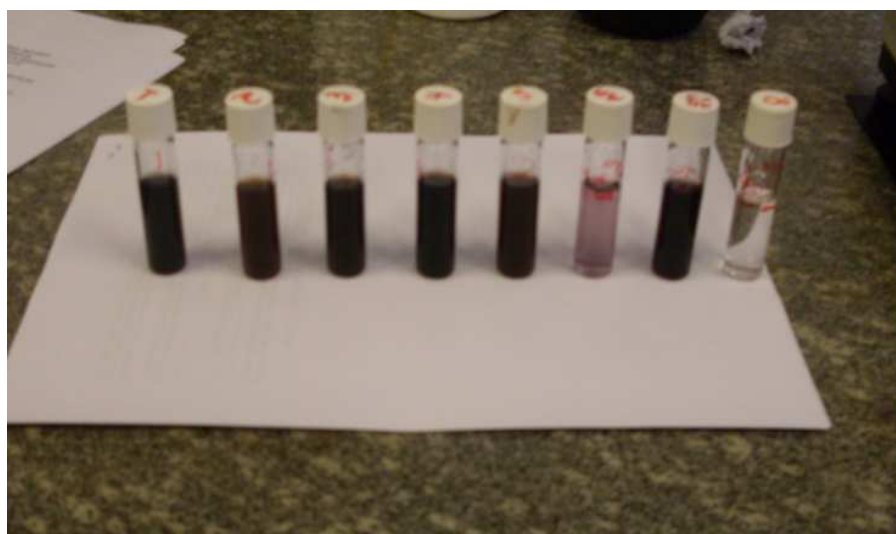
A determinação de sulfeto também foi realizada pelo método espectrofotômetro do azul de metileno, baseada na reação do sulfeto com cloreto férrico e dimetil-p-fenilenodiamina, produzindo azul de metileno (APHA, 1995).

O método em questão se mostrou pouco robusto, podendo sofrer interferência de agentes redutores fortes, tiosulfato, ferrocianeto, sendo necessário, muitas vezes, um pré-tratamento (APHA, 1995).

Várias análises foram realizadas pelo método em questão mas em nenhuma delas, mesmo reproduzindo o recomendado por Apha (1995), obteve-se êxito, como mostrado na Figura 11.



(a)



(b)

Figura 11. (a) resultado do primeiro ensaio do método do azul de metileno (b) resultado do segundo ensaio do método do azul de metileno.

3.7. Oxidação eletroquímica do sulfeto

A oxidação do sulfeto foi avaliada em diferentes eletrodos, tais como: eletrodo espiral de platina, eletrodo de carbono vítreo, eletrodo de pasta de carbono e eletrodo de pasta de carbono modificado com SNAM. Diferentes condições reacionais foram utilizadas nos ensaios

como: concentração molar e aeração do meio, faixa de potencial de -0,2 a 1,05 e velocidade de varredura de 100mVs⁻¹.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Oxidação eletroquímica do Sulfeto

Nos estudos realizados com eletrodo de espiral de platina, como eletrodo de trabalho, notou-se na primeira varredura um pico anódico, em torno de 100 mV, bem definido. Este pico é largo, o que indica que pode ser referente à sobreposição do processo anódico do azul de metileno e da oxidação do H_2S em S^0 , sendo observado, que o processo oxidativo se mostrou proporcional a concentração, Figura 12, conforme nos apresenta Lovric et al. (1997) e Scotti (2006).

A oxidação catalítica do HS^- consiste em dois picos oxidativos em -0,120V e 0,17V e um pico redutivo de -0,122V (LOVRIC et al., 1997). No voltamograma da Figura 12 à medida que se aumentou a concentração de sulfeto, observou-se um aumento da corrente e uma superposição dos picos anódicos e o pico referente ao azul de metileno imobilizado na pasta. O pico catódico não foi observado, o que demonstra que para essas condições a oxidação do sulfeto de hidrogênio é irreversível.

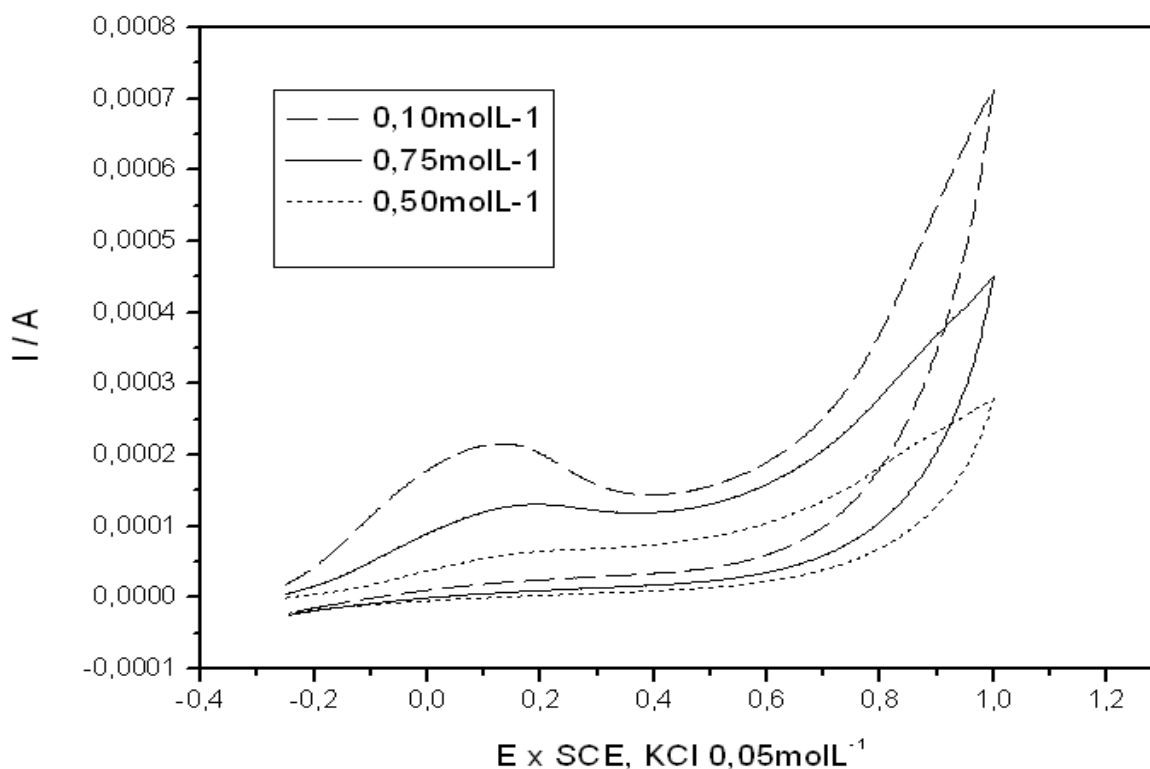


Figura 12. Voltamograma cíclico em eletrodo espiral de platina, para primeiras varreduras em diferentes concentrações de sulfeto. Faixa de potencial de -0,2 a 1,0V, 100mVs^{-1} .

A presença de oxigênio no meio pode alterar significativamente a análise eletroquímica e os processos oxidativos. Experimento realizado em meio aerado e meio deaerado, a temperatura ambiente, mostram uma expressiva diferença nos níveis de corrente, para o eletrodo espiral de platina, segundo a Figura 13. Ao meio deaerado foi adicionado nitrogênio, por aproximadamente 5 minutos e em seguida iniciou-se a análise.

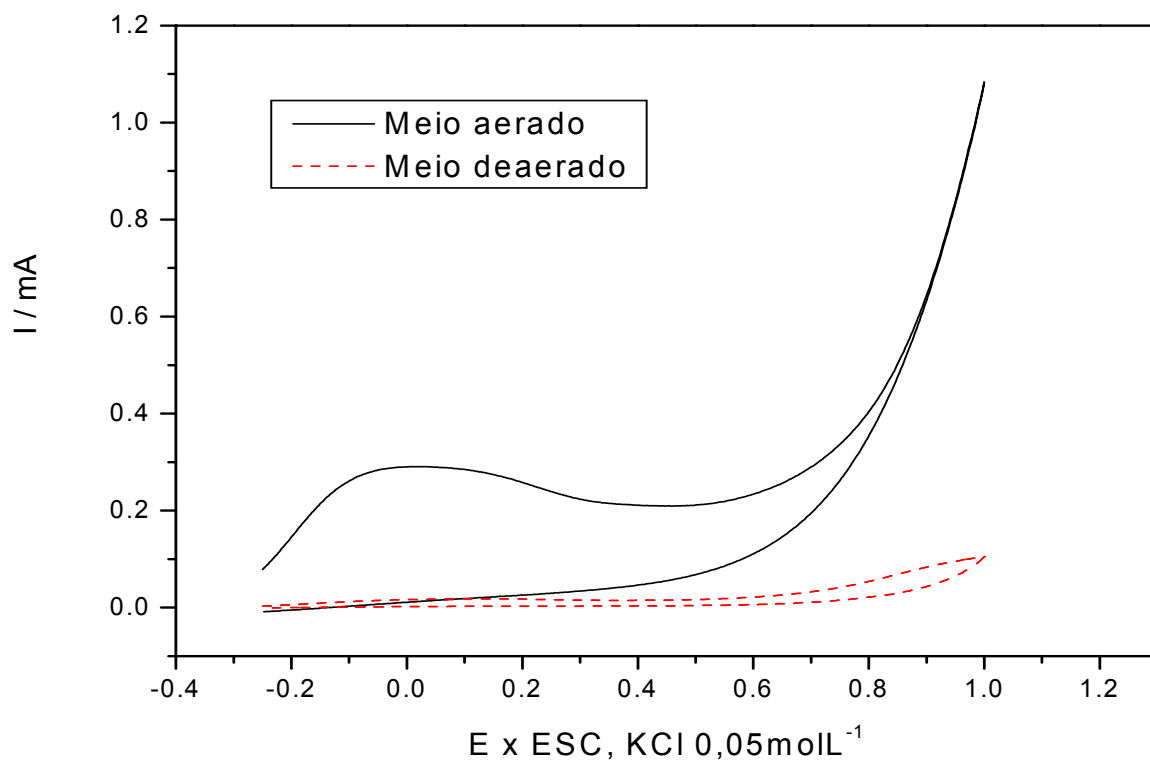


Figura 13. Voltamograma cíclico em eletrodo espiral de platina, para um meio aerado e deaerado contendo sulfeto, em 0,2 a 1,0V, 100mV.

Outro fator importante para a oxidação eletroquímica do sulfeto diz respeito ao material eletródico utilizado. As análises em carbono vítreo resultaram em um único pico anódico, pouco definido e deslocado para potenciais mais positivos que os observados para eletrodos de platina, esquematizado pela Figura 14. Esses resultados demonstram a variação na resposta ciclovoltagemétrica em relação ao material eletródico.

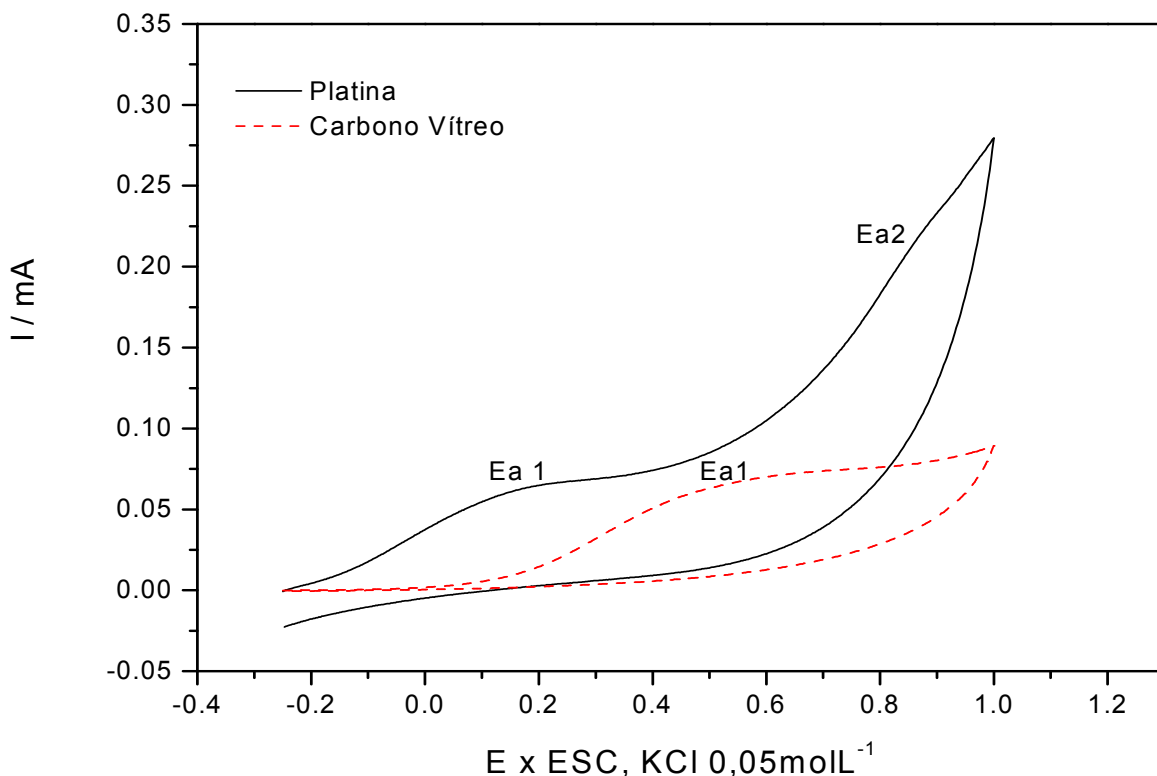


Figura 14. Voltamograma cíclico para primeiras varreduras, em diferentes materiais eletródicos, na faixa de -0,2 a 1,0V, 100 mVs⁻¹.

4.2. Adsorção do sulfeto

Os efeitos de adsorção mostram alterações em decorrência da variação dos materiais eletródicos, o que justifica o uso de outros materiais além do EQM.

Os picos anódicos, observados nos diferentes materiais eletródicos, são evidentes apenas na primeira varredura, pois efeitos de adsorção alteram a significativamente a superfície do eletrodo e características eletródicas.

Entre 0,35 e 0,5V, há um pico associado à adsorção específica de sulfato. Na varredura reversa de potencial (sentido catódico), tais compostos são reduzidos, podendo produzir um pico catódico próximo a +0,5 V devido, principalmente, à redução do enxofre elementar a H₂S (SANTOS, V. P.; TREMILIOSE FILHO, 2001).

Varreduras sucessivas em diferentes condições experimentais, realizadas com eletrodos convencionais, comprovaram o elevado poder adsortivo do ânion sulfeto sobre superfícies eletródicas. A Figura 15 mostrou que o processo de adsorção em carbono vítreo foi maior e mais linear em meio deaerado.

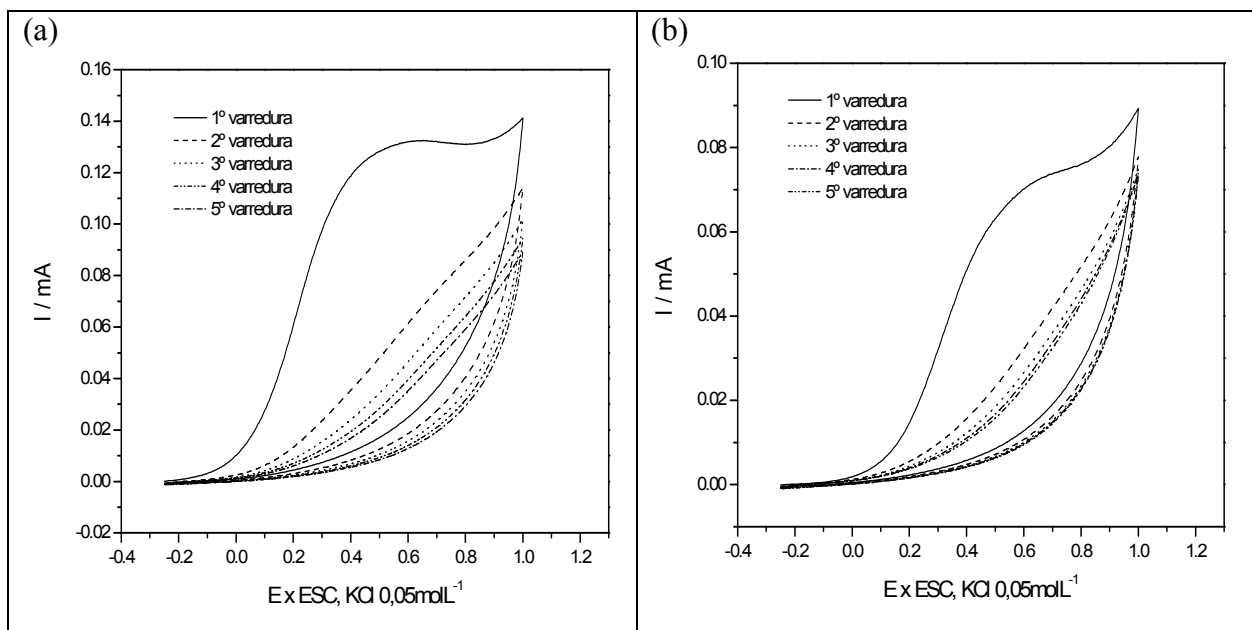


Figura 15. Voltamograma cíclico para varreduras sucessivas, em meio contendo sulfeto de sódio $0,1\text{molL}^{-1}$, com eletrodo de carbono vítreo em meio deaerado(A) e meio aerado (B). Faixa de varredura $-0,25$ a $1,0$ V, 100mVs^{-1} em $\text{KCl } 0,1\text{molL}^{-1}$, pH 7,0.

Tal efeito foi igualmente observado em eletrodo de platina, porém, em meio contendo oxigênio o comportamento foi ainda menos linear, Figura 16.

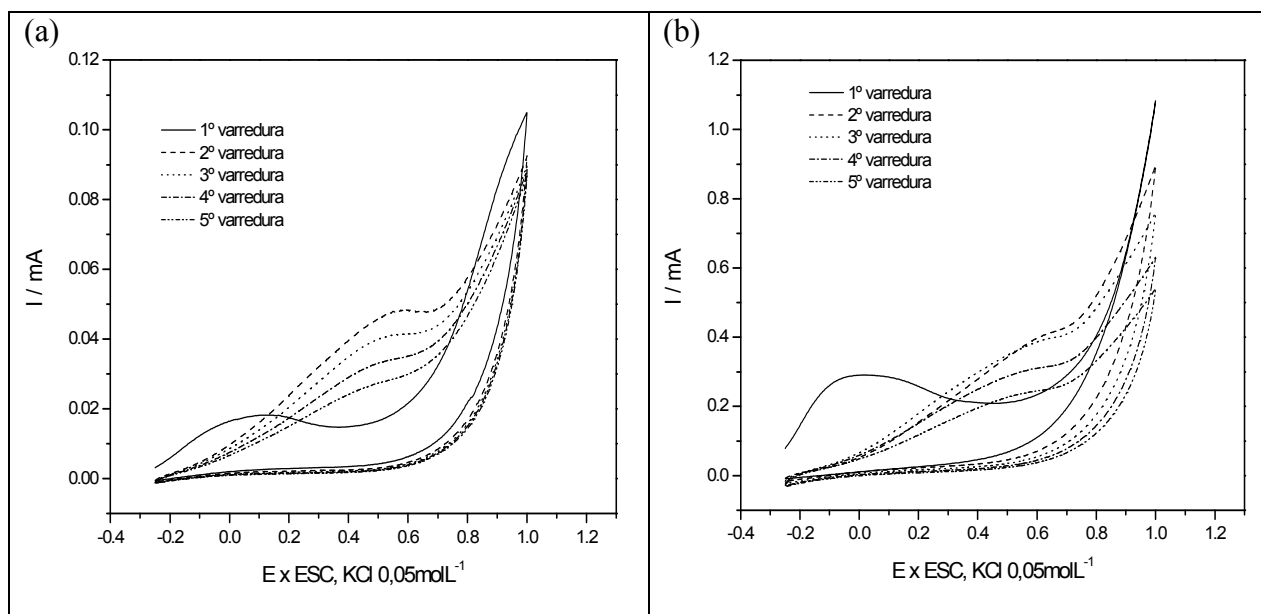


Figura 16. Voltamograma cíclico para varreduras sucessivas, em meio contendo sulfeto de sódio $0,1\text{molL}^{-1}$ obtido em platina em meio deaerado(A) e meio aerado (B). Faixa de varredura $-0,25$ a $1,0$ V, 100mVs^{-1} em $\text{KCl } 0,1\text{molL}^{-1}$, pH 7,0.

Outro fato também observado foi o deslocamento anódico expressivo ($\sim 0,5\text{V}$), em eletrodo de platina a partir do segundo ciclo. Em contrapartida ao carbono vítreo não houve uma

queda imediata dos níveis de corrente, sugerindo que o efeito de adsorção, além de alterar as características eletródicas, resulta em um efeito de pré-concentração inicial.

Por sua vez a regeneração do eletrodo de platina foi facilmente alcançada por sonificação a cada uso, o que regenerou a superfície do eletrodo, possibilitando a sua renovação, Figura 17.

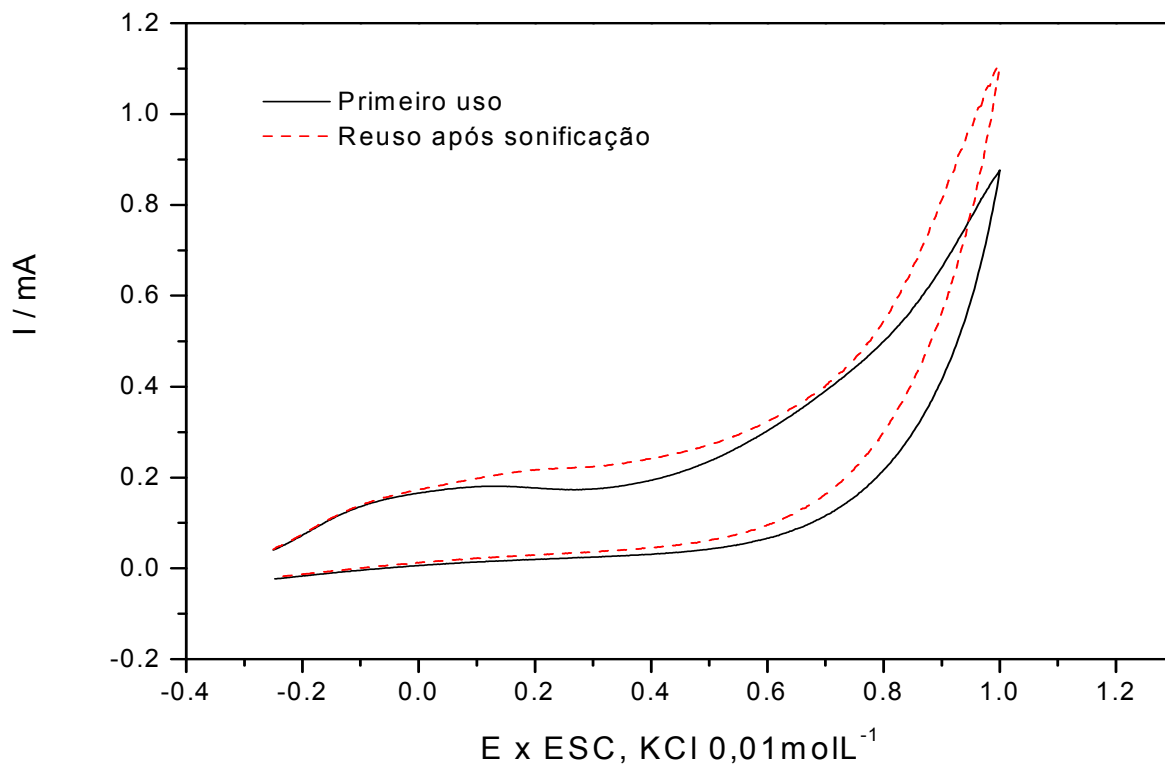


Figura 17. Voltamograma cíclico em meio contendo sulfeto de sódio $0,1\text{molL}^{-1}$ obtido após o primeiro uso e após sonificação. Faixa de varredura $-0,25$ a $1,0\text{ mVs}^{-1}$, 100mVs^{-1} em $\text{KCl } 0,1\text{molL}^{-1}$, pH 7,0.

No entanto, em diversas situações, apenas a sonificação, não é suficiente para a renovação do eletrodo. Para o eletrodo de carbono vítreo foi necessário o polimento, visto que o banho no ultrassom não promoveu a regeneração da superfície, Figura 18.

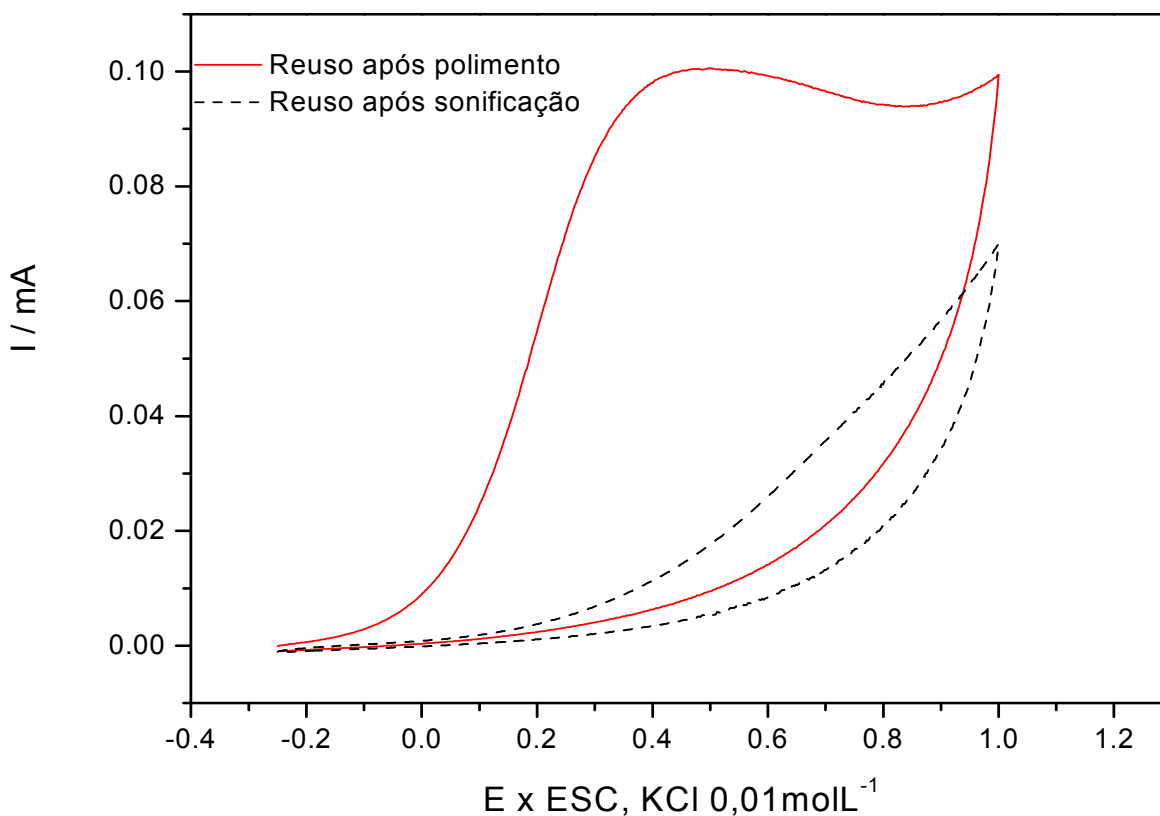


Figura 18. Voltamograma cíclico em meio contendo sulfeto de sódio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ obtido após o polimento e após sonificação. Faixa de varredura $-0,25$ a $1,0 \text{ mVs}^{-1}$, 100 mVs^{-1} em $\text{KCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 7,0.

Para os eletrodos de pasta de carbono os efeitos de adsorção são menores, sendo que no caso dos eletrodos de carbono modificados, este efeito é praticamente nulo e o EQM pode ser reutilizado diversas vezes.

4.3. Estudo do modificador químico (SNAM)

Através da análise da sílica por fluorescência de raio-X realizada por Shiavo et al. (2000), obteve-se a quantidade de nióbio na superfície da sílica correspondente a $0,26 \text{ mmol}$ de Nb/g de material. A análise de área superficial BET comprovou uma das vantagens na utilização da sílica como matriz, visto que possui grande área superficial ($375 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), o que permite a adsorção de uma maior quantidade de material. Na análise elementar revelou que a SN adsorveu $41 \text{ } \mu\text{mol}$ de Am/g de SN, observou-se pelo espectro UV-VIS que o corante mantém as mesmas características, tanto imobilizado como solúvel, não havendo alteração dos máximos dos picos, nem da razão entre eles.

4.4. Estudo da Sensibilidade da Pasta de Carbono Modificada

Avaliou-se o efeito da modificação na pasta de carbono sobre a resposta voltamétrica em solução de KCl 0,1 M em pH 8,0, utilizando intervalos de potencial na faixa de -0,3 a 0,2 V para concentrações de sulfeto na ordem de concentração de mM e de 0,250 a 1,250V para concentrações de sulfeto na ordem de μM . Ambos à velocidade de varredura 100 mVs^{-1} .

Os resultados obtidos foram apresentados na Figura 19, onde comparou-se a pasta de carbono não modificada (branco) e a pasta de carbono modificada (PCAM) com e sem a presença de sulfeto.

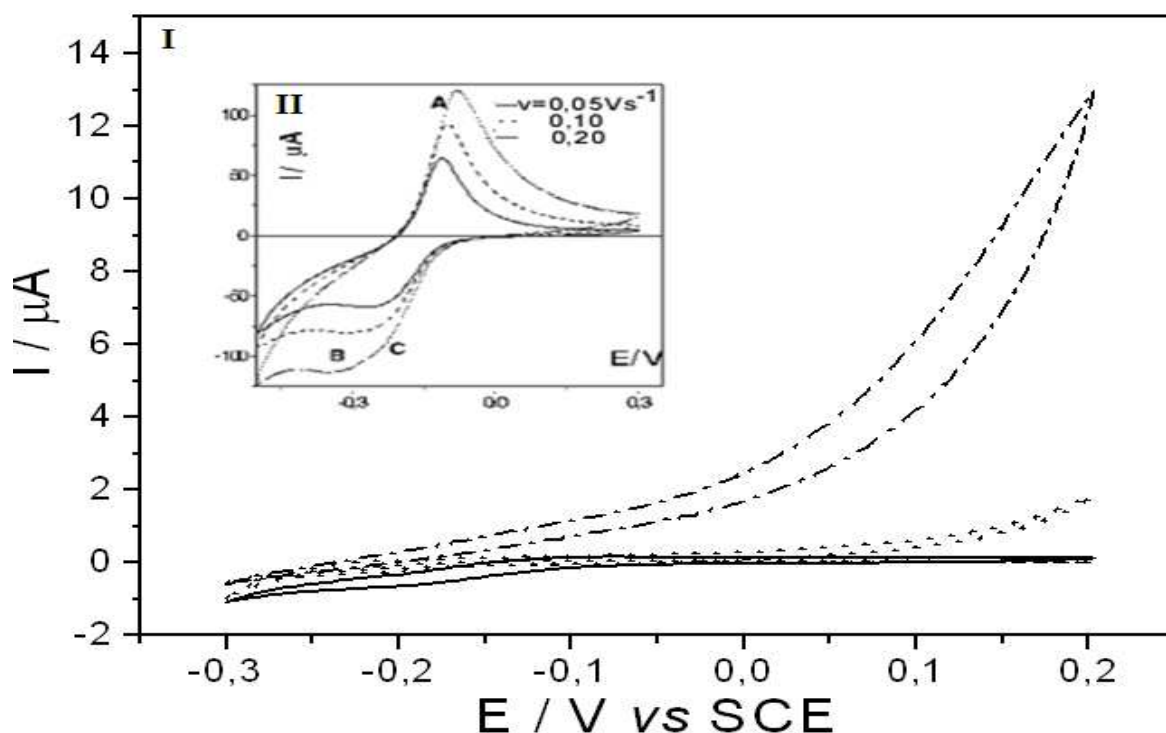


Figura 19. I - Voltamogramas cíclicos obtidos em KCL 0,1 M pH 7,0 e na ausência de sulfeto com EQM-SNAM (—) e em KCL 0,1 M na presença de sulfeto 1mM com EQM-SNAM (- - -) e com eletrodo convencional de Pasta de Carbono (....). -0,3 a 0,2 V, 100 mVs^{-1} . **II** – Voltamograma cíclico para o azul de metileno, em diferentes velocidades de varreduras, na faixa de potencial -0,35 a 0,3 Vs⁻¹, $30 \mu\text{mol L}^{-1}$, em solução de NaCl $0,050 \text{ mol L}^{-1}$. Fonte: Souza et al., 2003.

A pasta de carbono modificada com SNAM apresentou níveis de resposta cerca de 10 vezes superior ao observado para eletrodo de pasta de carbono convencional. Isso ocorreu em virtude do possível papel mediador de elétrons do azul de metileno, viabilizando a catálise do

sulfeto, bem como a interação e afinidade química entre o AM e o analito, comprovada pela Figura 19 I.

A Figura 19 II apresenta o voltamograma para o azul de metileno em solução de NaCl $0,050 \text{ molL}^{-1}$ e observa-se que o processo anódico ocorre em aproximadamente $-0,1 \text{Vs}^{-1}$, enquanto os picos catódicos são observados em aproximadamente $-0,3 \text{Vs}^{-1}$.

Foi utilizado o potencial de $-0,3$ a $0,2 \text{V}$, pois além dos picos do azul de metileno, nota-se ainda, a oxidação do H_2S , que envolve picos de oxirredução em concentrações da ordem de mmol. Esses picos referem-se a potenciais de oxidação do sulfeto em $0,17 \text{ V}$ e a um potencial de redução de $-0,122 \text{ V}$ aproximadamente. Porém, em concentrações abaixo de $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ esses picos normalmente não são observados e, abaixo de $10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ o processo catódico praticamente desaparece (LOVRIC et al., 1997).

Acredita-se que esse aumento contínuo de corrente está associado a sucessivas reações de oxidação, conforme apresentado no esquema da Figura 7. Essas reações iniciam-se com a oxidação do H_2S , formando S_x^{2-} , sobreposto ao pico de oxidação do azul de metileno. Estes sulfetos solúveis consomem oxigênio até o estado estável hexavalente, tais como $\text{S}_x\text{O}_6^{2-}$, tiosulfatos e enxofre elementar que é, em seguida, oxidado a sulfato (LIMA, 2009).

4.5. Estudo da Composição da Pasta de Carbono Modificada

Os eletrodos de pasta de carbono contendo diferentes teores de modificador, segundo a tabela 1, foram avaliados por voltametria cíclica no intervalo de potenciais entre $-0,5$ a $1,2 \text{ V}$ (vs ECS) a 100 mVs^{-1} , Figura 20.

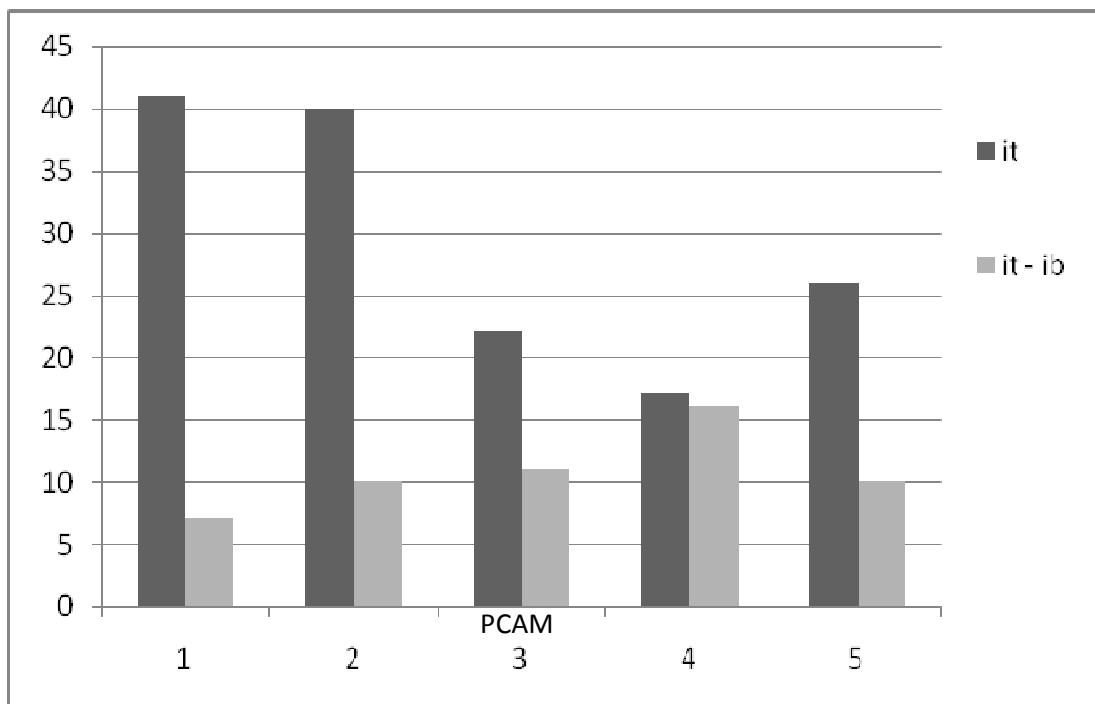


Figura 20. Valores relativos de resposta obtidos através dos voltamogramas cíclicos das cinco pastas de carbono modificadas em $\text{KCl } 0,1\text{molL}^{-1}$, pH 8, com adição de $50 \mu\text{L}$ de sulfeto $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, faixa de potencial de $-0,5$ a $1,2\text{V}$, 100mV . I_t = corrente total e I_b = corrente do branco, ambos divididos pela corrente de fundo.

Os resultados obtidos foram apresentados pela Figura 20. As pastas de carbono modificadas apresentaram concentrações respectivamente de 1:10, 1:5, 2:5, 3:5, 4:5 m/m (g) do modificador SNAM, com concentração variável de grafite.

Os perfis voltamétricos, bem como a sensibilidade ao sulfeto, variam consideravelmente em função da proporção de SNAM na pasta de carbono, como se pode observar pelos valores de corrente. Ressalta-se que as alterações na composição do material eletródico podem resultar não apenas na alteração dos níveis de corrente faradaica, em decorrência do aumento da eficiência de transferência eletrônica (α), como também da corrente capacitiva. Deste modo, o ganho de sensibilidade deve ser preferencialmente definido pela diferença observada entre níveis de corrente em presença de sulfeto e corrente residual. Portanto observou-se que a PCAM4, seguida pela PCAM3, possui melhor resposta em relação ao sulfeto, identificada pelo Δi , este comportamento também foi observado em outros eletrólitos e em outros pH.

4.6. Influência do pH

A influencia do pH sobre a resposta ciclovoltamétrica da PCAM3 foi investigada através da utilização da solução tampão de acetato de sódio $0,1\text{ mol L}^{-1}$ e cloreto de potássio $0,1\text{ mol L}^{-1}$. O pH das soluções foi ajustado com soluções concentradas de hidróxido de sódio e ácido clorídrico. Foram registrados voltamogramas cíclicos em cada pH estudado.

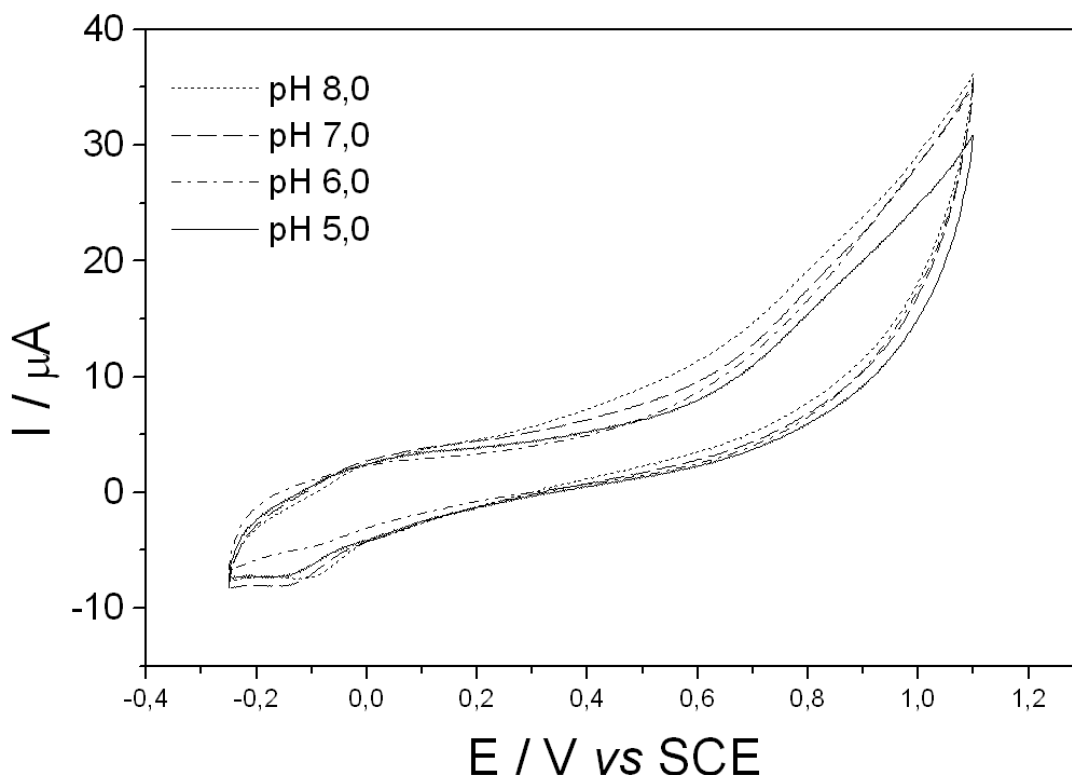


Figura 21. Comparação entre os voltamograma cíclico de pastas de carbono modificadas em $\text{KCl } 0,1\text{ mol L}^{-1}$, na presença de sulfeto $0,01\text{ mol L}^{-1}$, em diferentes pH, faixa de potencial de -0,2 a 1,2V, 100mV.

Baseado no equilíbrio do sulfeto descrito na literatura, Figura 8 e no voltamograma obtido pelas Figuras 21 e 22, observou-se que embora pouco significativo, pode-se verificar um ligeiro aumento da corrente em pH mais alcalino.

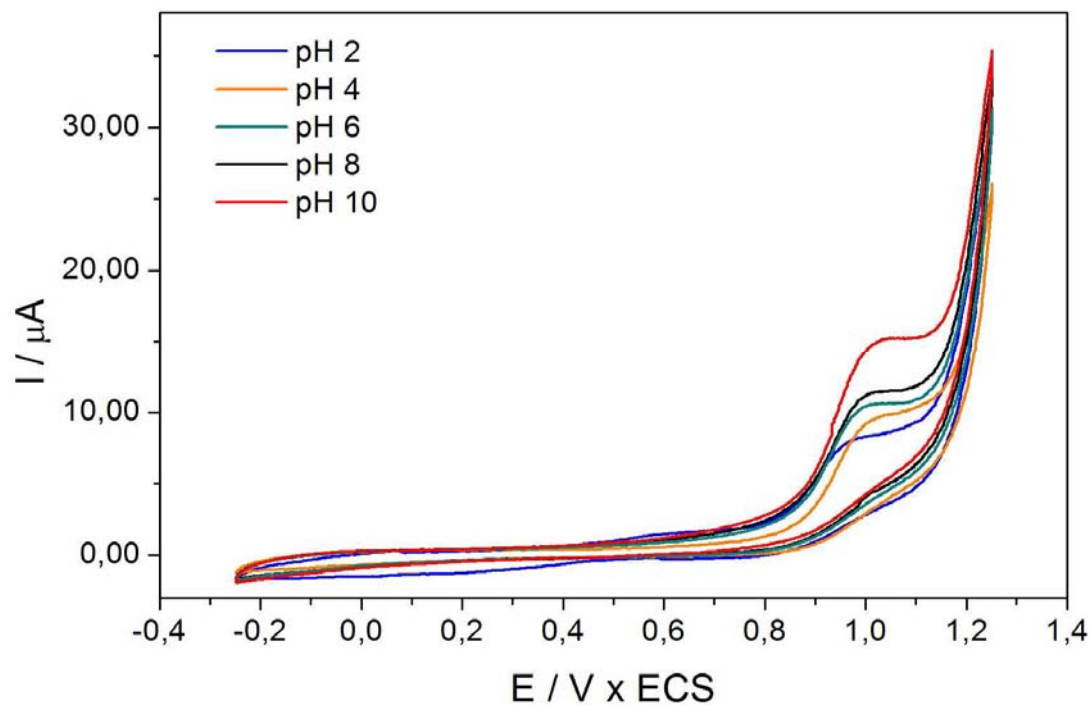


Figura 22. Efeito do pH sobre a resposta voltamétrica do sulfeto $0,1 \text{ molL}^{-1}$, em $\text{KCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

Observou-se nas variações relacionadas a cada valor de pH estudado, Figuras 22 e 23, um ligeiro aumento na variação da corrente em relação ao seu branco, indicando que pH mais alcalinos se mostram mais favoráveis a oxidação do sulfeto. Em pH acima de 10, os processos oxidativos, de um modo geral, são favorecidos e embora se observe um aumento da corrente, há uma diminuição de sensibilidade.

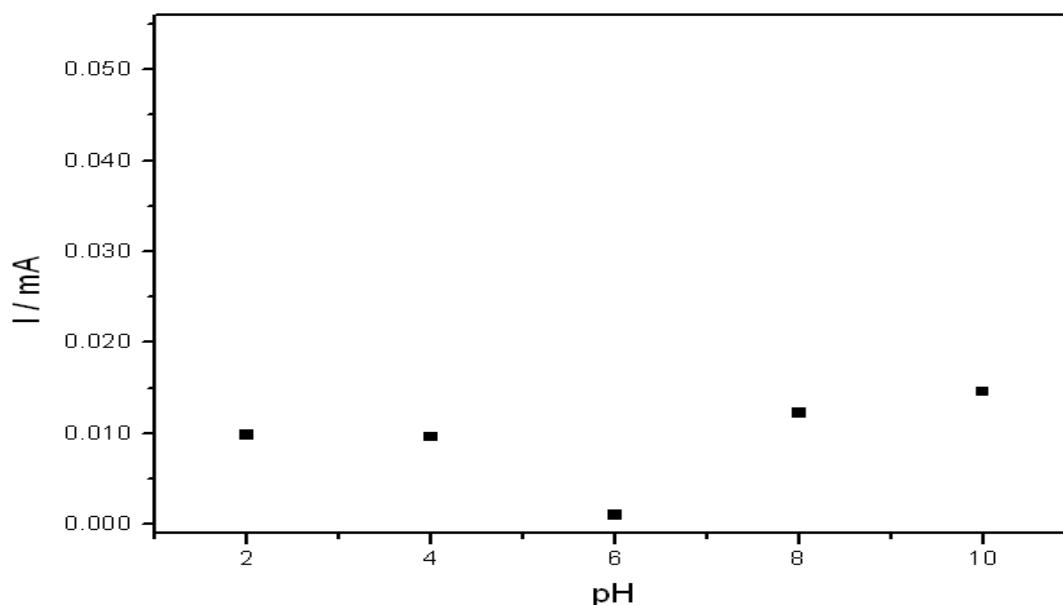


Figura 23. Efeito do pH na variação de corrente para determinação de sulfeto em $\text{KCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$, faixa de potencial $-0,25$ a $1,2$ e velocidade de varredura 100 mVs^{-1} .

A propriedade do azul de metileno de agir como mediador redox envolve a participação de prótons, visto que o grupo funcional amino pode sofrer protonação ou desprotonação, com os processos de oxidação e redução, Figura 24. Assim, com a diminuição do pH, maior o número de prótons presentes no meio, de modo a aumentar o processo de transferência de elétrons e, portanto, caso este composto participasse da oxidação de sulfeto exercendo tal papel, deveria ser maior a corrente observada.

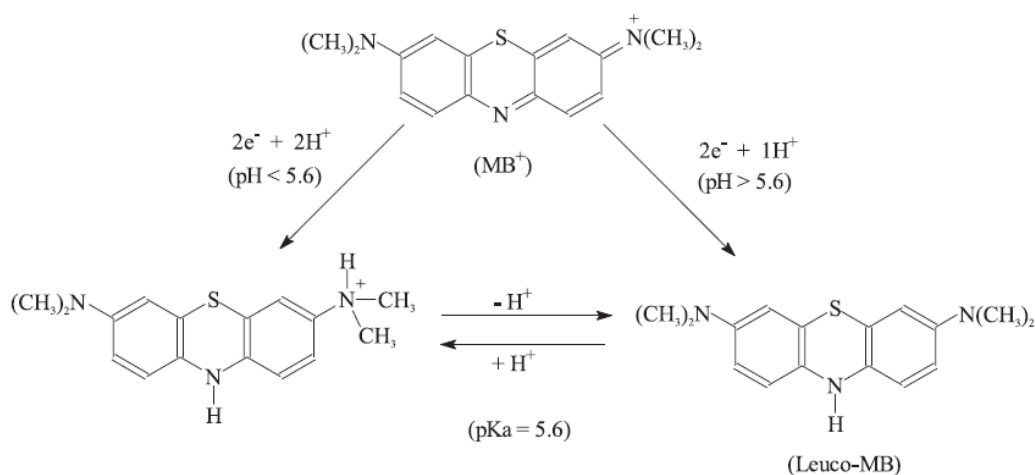


Figura 24. Comportamento do azul de metileno em diferentes valores de pH (SCOTTI et al., 2006).

Porém não é o observado neste caso, visto que, em pH mais alcalino, em decorrência da disponibilidade de íons OH^- e a formação de oxigênio pela oxidação da água, observa-se maior sinal da corrente. Os processos oxidativos, de uma maneira geral, são mais susceptíveis em meio básico, o que promove além da formação de oxigênio da água, um aumento na disponibilidade de íons S^{2-} , para interagir e pré-concentrar com o azul de metileno.

Em pH acima de 11, Figura 25 (b) os processos oxidativos interferem na resposta do voltamograma, com acréscimo nos valores de corrente, tanto para a pasta de carbono modificada como para o branco, além de não apresentar uma definição de picos, o que leva a concluir que meios muito básicos não são ideais para a determinação do analito.

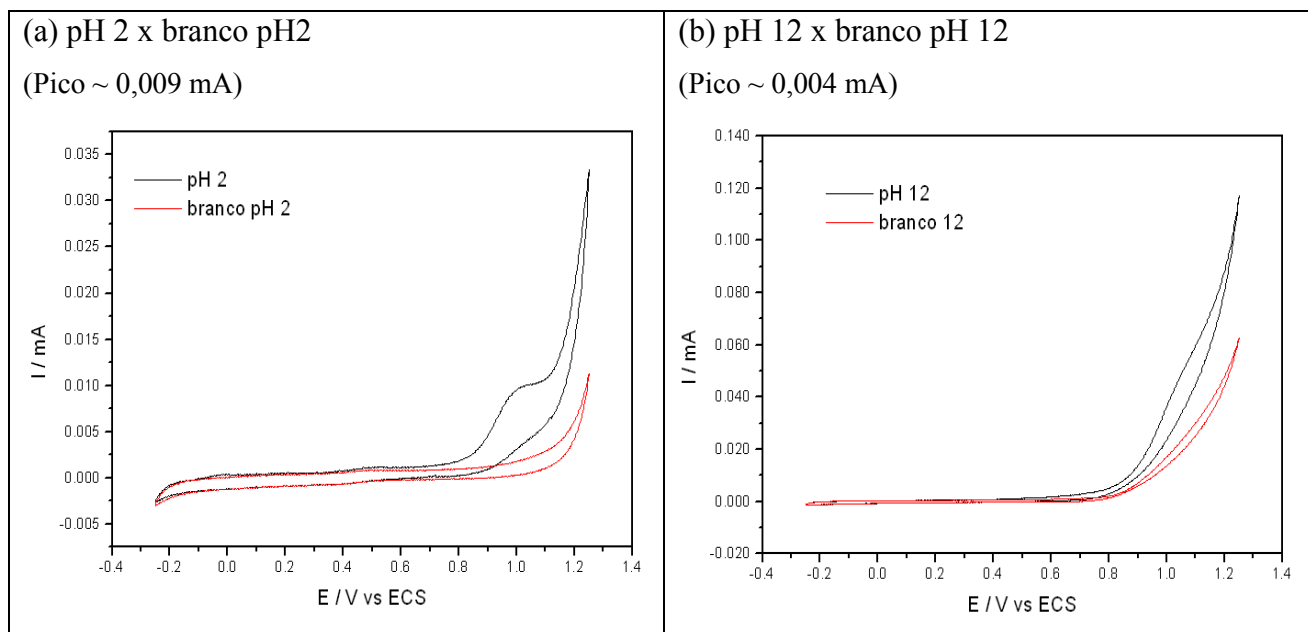


Figura 25: Efeito dos pH ácido e básico, na determinação de sulfeto de sódio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em $\text{KCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$, faixa de potencial $-0,25$ a $1,2$ e velocidade de varredura 100 mV , em PCAM3.

4.7. Efeito do eletrólito suporte

Uma vez definida a melhor composição do eletrodo, avaliou-se o efeito de diferentes eletrólitos na resposta voltamétrica, com o objetivo de estudar suas capacidades de uso como modificador da superfície de diferentes eletrodos sólidos. Foram estudadas quatro soluções como eletrólito suporte: (1) acetato de sódio (CH_3COONa), (2) cloreto de potássio (KCl), (3) fosfato de sódio (NaH_2PO_4) e (4) sulfato de sódio (Na_2SO_4), todos com concentração $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e intervalo de potencial de $-0,5$ a $1,2 \text{ V}$, utilizando a PCAM3 em pH 8. Os resultados são apresentados na Figura 26.

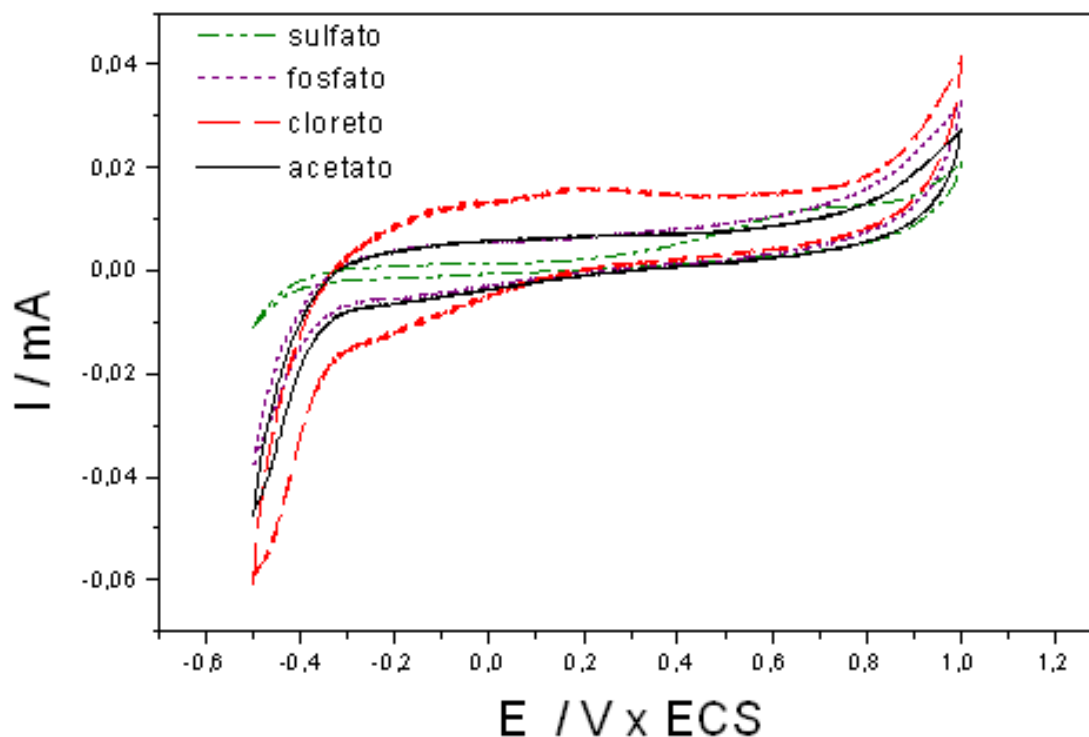


Figura 26. Voltamograma cíclico para diferentes eletrólitos utilizando PCAM3 em pH 8,0, faixa de potencial de -0,2 a 1,2 e velocidade de varredura 100 mVs^{-1} .

Observa-se na Figura 26, com intervalos de potencial de -0,5 a 1,2V, o comportamento de diferentes eletrólitos frente ao eletrodo modificado. Embora se observe comportamento semelhante para os diferentes eletrólitos, verificou-se para o KCl, pico anódico e catódico em 0,1V e -0,2V respectivamente, enquanto o acetato mostrou apenas um pico catódico, pouco definido em -0,2V, os demais eletrólitos utilizados não evidenciaram os picos do azul de metileno presente na pasta.

Para o sulfato de sódio notou-se a presença de um pico anódico discreto em 750V, o que é comumente verificado nos ensaios em presença de íon sulfato (SANTOS et al., 2001; STULP et al., 2008).

A partir dos voltamogramas obtidos na Figura 26, verificou-se que embora haja alguns picos discretos, referentes ao azul de metileno, não houve grande influência na resposta voltamétrica, evidenciando apenas uma menor contribuição da corrente capacitiva do fosfato e acetato.

Portanto conclui-se que o eletrólito suporte não exerceu grande influência na resposta ciclovoltagem frente ao sulfeto.

4.8. Estudo da estabilidade do sensor eletroquímico

A estabilidade do sensor depende principalmente da estabilidade do azul de metileno sobre a matriz de sílica-nióbio e para verificação, mediram-se os valores de corrente anódica em função do número de ciclos empregados.

A estabilidade do eletrodo foi investigada na faixa de potencial de -0,2 a 1,2 V e com velocidade de varredura de 100 mVs^{-1} , em KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 8,0. Notou-se que as intensidades das correntes de pico apresentaram uma boa estabilidade, já que se empregou 200 ciclos e a corrente de pico anódica e catódica permaneceu praticamente constante, Figura 27. Esses resultados indicam que o azul de metileno não é lixiviado da superfície do eletrodo e nem decomposto durante a análise.

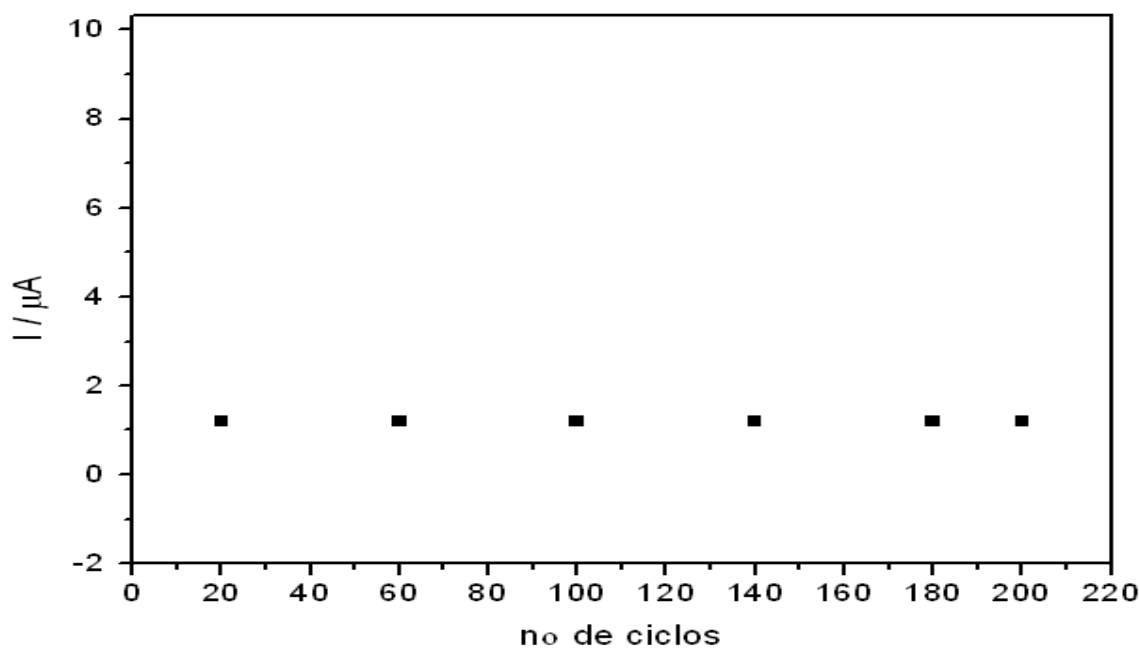


Figura 27. Estabilidade do eletrodo em KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, em PCAM3, faixa de potencial de -0,5 a 1,2 a 100 mVs^{-1} , na presença de 50 μL de sulfeto de sódio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

4.9. Determinação de sulfeto

Após os ensaios realizados, determinaram-se as melhores condições para a análise de sulfeto:

Tabela 4.3: Parâmetros para otimização do sensor eletroquímico.

Parâmetro estudado	Variáveis/valores analisados	Valor ótimo
Composição da pasta (SNAM)	1:10; 1:5; 2:5; 3:5; 4:5	2:5 – 3:5
Faixa de varredura	-0,5 a 1,25 V	-0,5V a 1,2V
pH	2 à 10	8 à 10
Eletrólito suporte	Cloreto, acetato, sulfato, fosfato	Cloreto

Em seguida avaliou-se a sensibilidade ao sulfeto aumentando a concentração deste ânion por voltametria cíclica, Figura 28.

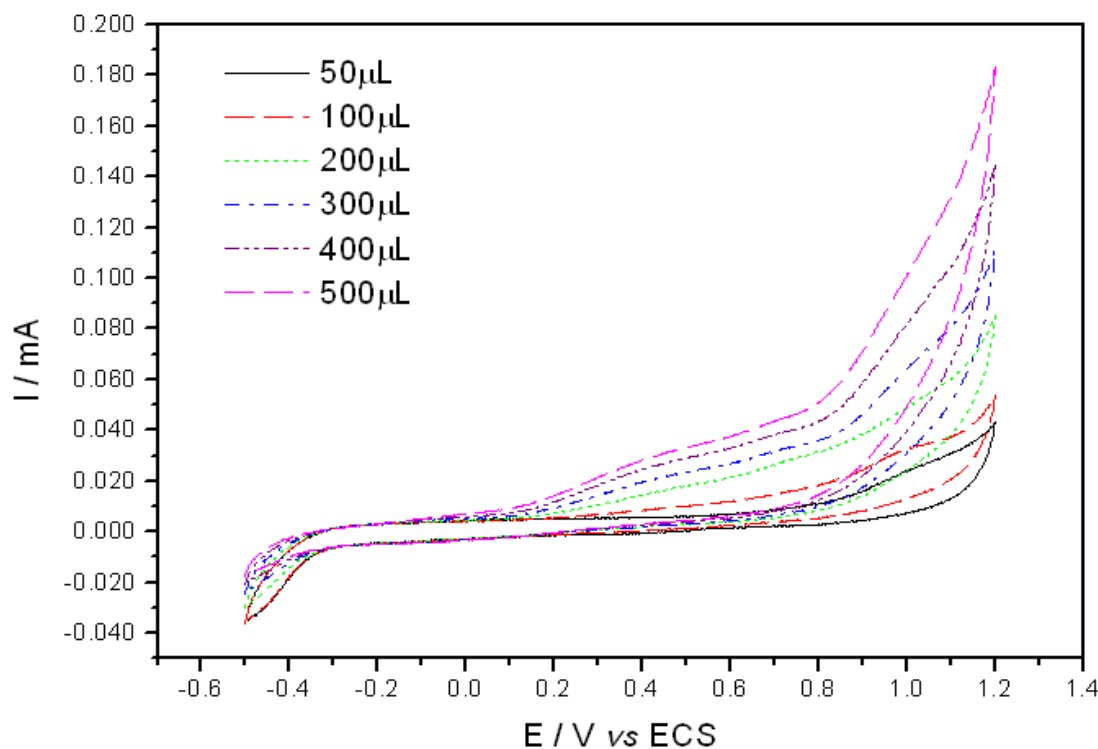


Figura 28. Efeito da adição de sulfeto na resposta do voltamograma em KCl 0,1 mol L⁻¹, pasta PCAM3, faixa de potencial -0,5 a 1,2 e velocidade de varredura 100 mVs⁻¹.

Verificou-se que a resposta do voltamograma se mostra sensível ao aumento da concentração de sulfeto no meio. Em concentrações de 50 e 100 µL o pico anódico está mais evidente em 0,5 e 0,95 V, esse pico, embora deslocado para potenciais mais positivos, deve estar relacionado ao sulfeto. Essa relação fica evidenciada pela DPV, Figura 29.

Para concentrações mais altas foi observado um pico largo 0,3 e 0,7 V, o que, segundo a literatura, indica ser referente à oxidação de sulfeto a enxofre elementar e deste ao sulfato. De acordo com diversos trabalhos publicados, entre 0,3 e 0,4V há um pico anódico referente a oxidação de S^{2-} a S^0 e um pico de 0,5V referente ao sulfato, segundo a reação 4.11 (SANTOS et al, 2002; TEIXEIRA et al., 2002; SANTOS e TREMILIOSE FILHO, 2001).



Testou-se ainda a atividade do sulfeto através da DPV em KCL 0,1mol L⁻¹, com intervalos de potencial de 0,75 a 1,05 V e pode-se observar que os melhores picos de oxidação aparecem em maiores concentrações, com valores de 0,87 V, Figura 29. Na DPV a corrente capacitiva é descontada ao registrar diferença de corrente, o que torna este método mais sensível. Esta sensibilidade foi indicada pelo aumento proporcional da concentração do analito.

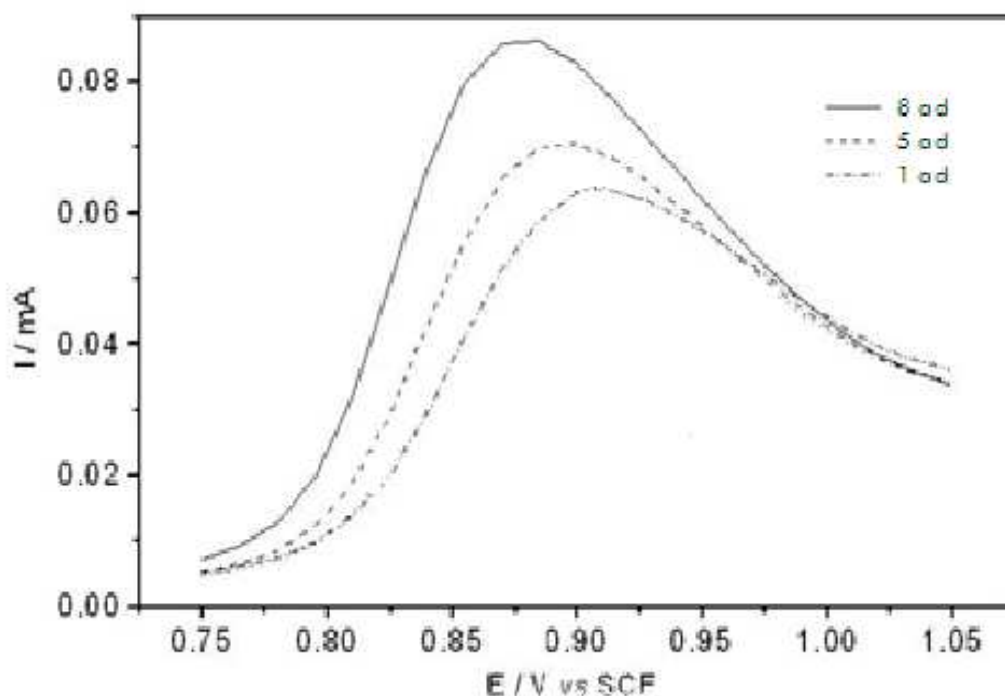


Figura 29. DPV para 8 adições de 50 μ L de sulfeto em KCl 0,1 mol L⁻¹.

4.10. Curva analítica e parâmetros quantitativos

Após a otimização das condições de trabalho para a SNAM em cloreto de potássio 0,1 molL⁻¹, intervalos de potencial de -0,5 a 1,2 e velocidade de varredura 100 mVs⁻¹ foram

feitas medidas amperométricas através da cronoamperometria, com 8 adições de sulfeto, com o propósito de se obter uma curva analítica para o eletrodo desenvolvido.

O cronoamperograma observado pela Figura 30, foi obtido em condições estacionárias, fato que justifica os sobressaltos e quedas bruscas dos níveis de corrente a cada adição. Também se pode inferir que a maior proporcionalidade da concentração versus corrente contendo sulfeto em relação à concentração versus corrente do branco, indica que o efeito adsortivo aumenta expressivamente com a concentração.

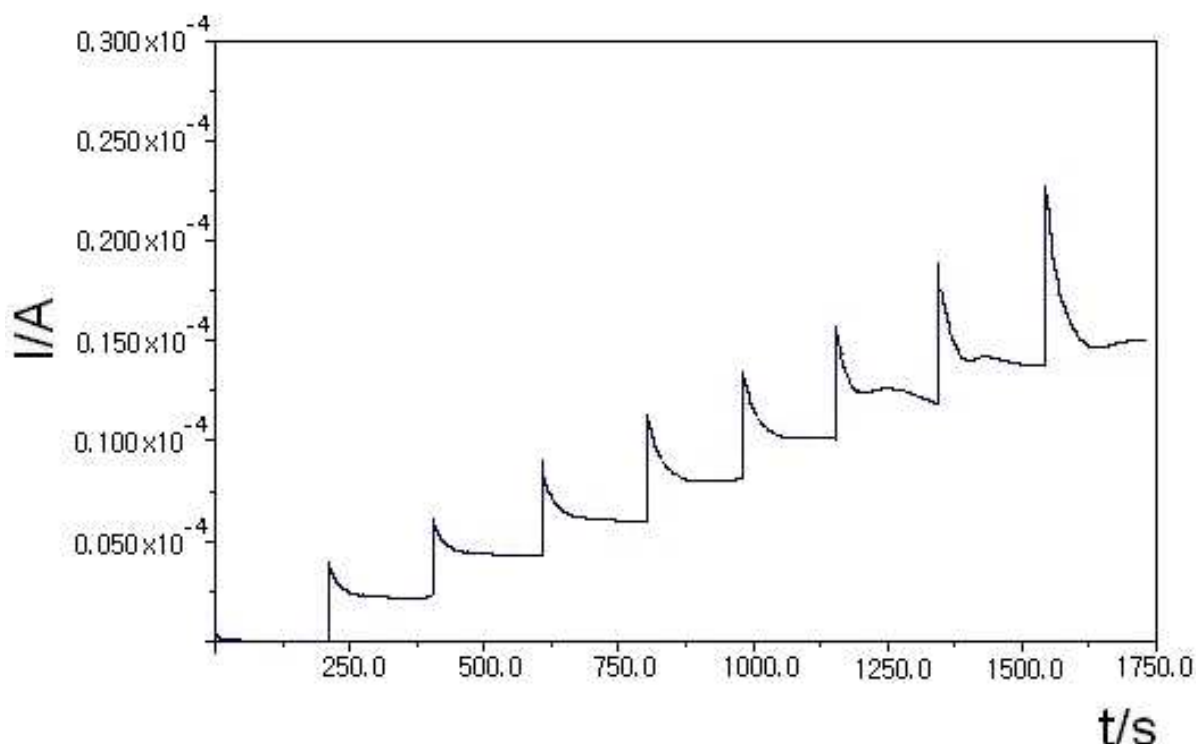


Figura 30. Cronoamperograma para 8 adições de sulfeto. $E = 1,0 \text{ V}$, $\text{KCl } 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, $\text{pH } 8,0$

As figuras 30 e 31 mostram a variação da corrente de pico com a concentração. Para isso adicionou-se alíquotas constantes de amostra na célula eletroquímica correspondente a $50 \mu\text{L}$ de solução de sulfeto de sódio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, com concentração entre $5 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ e $3 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, com coeficientes de correlação (r) de 0,9979, limite de detecção de $2,03 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ e limite de quantificação de $6,77 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, calculado a partir das equações 4.12 e 4.13 (BRASIL, 2003).

$$\text{LD} = 3 \text{ SD} / \text{coeficiente angular da curva analítica} \quad (4.12)$$

$$\text{LQ} = 10 \text{ SD} / \text{coeficiente angular da cura analítica} \quad (4.13)$$

Sendo SD – desvio padrão da curva analítica; LD - limite de detecção; LQ – limite de quantificação.

A faixa linear de concentração foi calculada a partir da equação da regressão linear, determinada pelo método dos mínimos quadrados, obedecendo à equação 4.14, com valores de 7.59×10^{-6} a 6.34×10^{-5} .

$$I_{pa} = 2,03E^{-6} + 1,11[S^{2-}] \quad (4.14)$$

A boa linearidade do método com resposta analítica em ampla faixa de concentração, bem como o limite de detecção encontrado extrapolou as concentrações limites determinadas pela legislação, que possam provocar algum dano ao meio ambiente ou a saúde humana, indicando uma adequada determinação de sulfeto por esse método eletroanalítico. Esses fatores indicaram que a cronoamperometria pode vir a ser um método eficiente para a detecção de sulfeto.

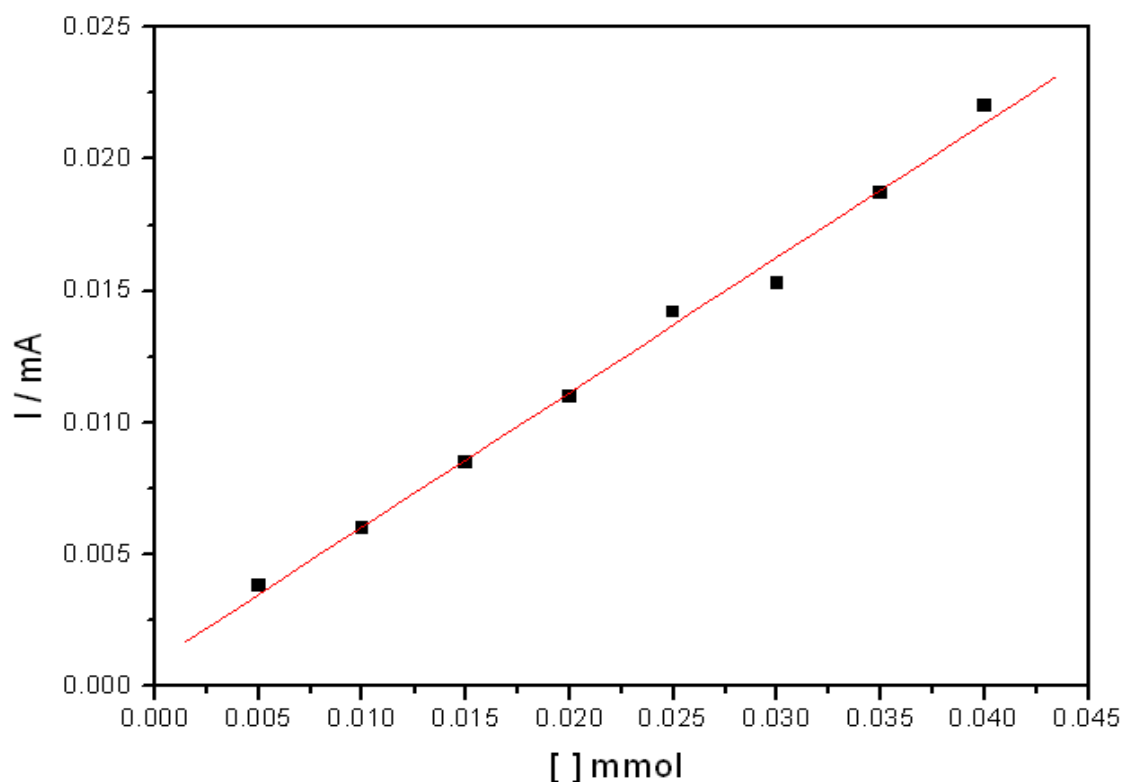


Figura 31. Curva analítica obtida a partir do cronoamperograma para oito adições de sulfeto.

5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES

A utilização das propriedades eletroativas do azul de metileno, somados a afinidade deste corante pelo ânion sulfeto, são atributos que demonstram o bom desempenho do sensor eletroquímico na análise de sulfeto. Esse sensor apresenta-se como uma alternativa promissora para o monitoramento deste analito, já que as técnicas voltamétricas e cronoamperométricas foram capazes de determinar tanto qualitativamente como quantitativamente, a presença de sulfeto em limites convenientes aos interesses ambientais e à saúde humana.

Os estudos sobre os parâmetros de análise indicam que as melhores condições são observadas em meio alcalino, justificado pelo ligeiro aumento da corrente e pelo ganho de sensibilidade entre os níveis de corrente em presença de sulfeto e corrente residual.

Em relação à composição de SNAM e carbono grafite, a PCAM4 seguida pela PCAM3 obtiveram melhor resposta frente ao analito.

Os diferentes eletrólitos utilizados não demonstraram grande influência na resposta voltamétrica, enquanto o material eletródico resultou em efeitos de adsorção de sulfeto, observado na utilização de eletrodos de platina e carbono vítreo, para o eletrodo quimicamente modificado este efeito é praticamente nulo, o que possibilitou a sua reutilização em várias análises.

Observou-se no presente trabalho uma adequada linearidade demonstrada pela cronoamperometria ($r = 0,9979$) e boa sensibilidade do método, apresentando ainda um baixo limite de detecção.

O modificador eletroquímico não foi lixiviado em solução e indicou ótima estabilidade, possibilitando a sua reutilização em diversas análises, embora a faixa de resposta linear mostrou-se ainda limitada.

Sugere-se para trabalhos futuros a validação do método eletroanalítico e a otimização de outros parâmetros eletroquímicos, como a reprodução das análises em baixa velocidade de varredura.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADAMS R. N. Carbon paste electrodes. **Anal. Chem.** v. 30, n. 9, p. 1576, 1958.

AGA S/A. **Ficha de Informações de Segurança de Produto Químico.** Disponível em <[http://www.lindegas.com.br/International/Web/Lg/br/likelgbr.nsf/repositorybyalias/pdf_msds_h/\\$file/Hydrogen%20Sulfide.pdf](http://www.lindegas.com.br/International/Web/Lg/br/likelgbr.nsf/repositorybyalias/pdf_msds_h/$file/Hydrogen%20Sulfide.pdf)>. Acesso em: 02 nov. 2009.

ALEMU, H., CHANDRAVANSI B. S. Electrochemical behavior of n-phenylcinnamohydroxamic acid incorporated into carbon paste electrode and adsorbed metal ions, **Electroanalysis**, v.10, p.116-120, 1998.

ALFAYA, A. A. S., KUBOTA, L. T. A utilização de materiais obtidos pelo processo de sol-gel na construção de biossensores. **Quím. Nova**, São Paulo, v.25, n.5, p.835-841, 2002.

APHA; AWWA; WEF. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewaters.** 19. ed., Washington, 1995.

ARAKI, K.; BERTOTTI, M.; TOMA, H. E.; DEMETS, G. J. Charge transfer at electrostatically assembled tetra-ruthenated porphyrin modified electrodes. **J. Electroanalytical Chemistry**, EUA, v. 526, p. 69-76, 2002.

BARD, A. J. Chemical modification of electrodes **J. Chem. Educ.**, v. 60, p.302-304, 1983.

BAKKER, E.; QIN, Y. Electrochemical Sensors. **Anal. Chem.**, v.78, p.3965–3983, 2006

BANCI, L.; CIOFI-BAFFONI, S. e TIEN, M. Lignin and Mn Peroxidase-Catalyzed Oxidation of Phenolic Lignin Oligomers. **Biochemistry**, v. 38, p. 3205-3210, 1999.

BLANCHAR, R.W.; RHEN, G. & CALDWELL, A.C. Sulfur in plant materials by digestion with nitric and perchoric acid. **Soil Sci. Soc. Proc.**, v. 29 p. 71-72, 1965.

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Resolução RE nº 899**, de 29 de maio de 2003. Diário Oficial da União, 02 de junho de 2003. Disponível em <<http://e-legis.anvisa.gov.br/leisref/public/showAct.php?id=15132&word>>. Acesso em: 02 jan. 2010.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução nº 357** de 17 de março de 2005. Diário Oficial da União, 18 mar. 2005. Disponível em <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>>. Acesso em: 20 set. 2008.

BRETT, A. M. O.; BRETT, M. A. **Eletroquímica princípios métodos e aplicações**, p. 418, 1993.

CAETANO L. G.; PAIM L. L.; SILVA R. M.; STRADIOTTO N. R. Determinação de sulfeto em gás natural utilizando a técnica de coulometria de corrente constante. In: 31º REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 2008, Águas de Lindóia. **Anais do livro de resumos.** Águas de Lindóia, SP, 2008.

CANDIDO, L. C. **Avaliação potenciométrica de compostos intermediários de enxofre utilizados como inibidores de corrosão em águas de processo em refinarias.** Rio de Janeiro,

RJ. Originalmente apresentada como dissertação de mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2006.

CASARETTI, L. J.; DOULL, J. **Toxicology the basics science of poisons**, Macmillan; New York, 4. ed., p.127, 1993.

CASELLA I. G.; MARCHESI R. Sulfite oxidation at a platinum glassy carbon electrode. Determination of sulfite by ion exclusion chromatography with amperometric detection. **Anal. Chem. Acta.** v .311 p.199-210, 1995.

CATTRALL, R. W. **Chemical sensors**. Oxford Science Publications. 1997.

CAHN, M. T. **Biosensors**. Editora Chapman & Hall, 1994.

Ciência Hoje. Um planeta degradado-ofuturo em nossas mãos. Rio de janeiro, vol. 36, n. 211, p. 45-49, 2004.

DELBEM, M. F.; BAADER, W. J.; SERRANO, S. H. P. Mechanism of 3,4-dihydroxybenzaldehyde electropolymerization at carbon paste electrodes-catalytic detection of NADH. **Quím. Nova**, Brasil, v. 25, n. 5, p. 741-747, 2002.

D'ORAZIO, P. Biosensors in clinical chemistry. **Clinica Chim. Acta**, Oxford, v. 334, p. 41-69, 2003.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (E. P. A.). **Emergency first aid treatment guide for hydrogen sulfide**. Disponível em:

<<http://www.epa.gov/swercepp/ehs/firstaid/7783064.txt>>. Acesso em: 01 aug. 2008.

ESTEVES, F. A. **Fundamentos da Limnologia**. Rio de janeiro, Ed. Interciência, 1998.

FEITOSA, F. A. C., FILHO, J. M., 1997. **“Hidrogeologia: Conceitos e Aplicações”**, LABHID – UFPE, Fortaleza – CE, Editora CPRM, 1997.

FEITOSA, F. A. C., MANOEL, J. **Hidrogeologia**. Fortaleza – CE, Editora CPRM, 2000.

FREIRE F. **Solos: fundamentos e fertilidade**, FUNDAM - Universidade Federal Rural De Pernambuco, departamento de agronomia, 1997. Disponível em:

<<http://www.ebah.com.br/apostila-de-fundamentos-e-fertilidade-do-solo-pdf-a24273.html>>. Acesso em: 30 dez. 2009.

FREIRE R. S., PESSOA C.A. e KUBOTA L.T. Emprego de monocamadas auto-organizadas no desenvolvimento de sensores eletroquímicos. **Química Nova**, Campinas, v. 26, n. 3, p. 381-389, 2003.

FUJIWARA, S. T.; GUSHIKEM, Y.; ALFAYA, R. V. S. Adsorption of FeCl₃, CuCl₂ and ZnCl₂ on silsesquioxane 3-n-propylpyridiniumchloride polymer film adsorbed on Al₂O₃ coated silica gel. **Colloids and Surfaces A**, v.178, n.1/3, p.135-141, 2001.

GOUVEIA, J. L. N.; SERIACOPI, M. T. Curso de auto-instrução “Prevenção, Preparação e Resposta para Desastres envolvendo Produtos Químicos. Disponível em:

<<http://www.cepis.org.pe/tutorial1/p/monimedi/index.html>>. Acesso em 17 out. 2009.

KATZ, E.; LOTZBEYER, T.; SCHLERETH, D. D.; SCHUHMANN, W.; SCHMIDT, H-L. Electrochemical study of pyrroloquinoline quinone covalently immobilized as monolayer onto a cystamine modified gold electrode. **J. Electroanal. Chem.** v. 373, p.189, 1994.

KISSINGER, P. T. Biosensors—a perspective. **Biosensors and Bioelectronics**, v.20, n.12, p.2512–2516, 2005.

LILIAMTIS, T. B.; MANCUSO, P. C. S. The creation of bad odors in the sewer system in the city of Pereira Barreto: a public health problem. **Saude Soc.**, São Paulo, v. 12, n. 2, 2003.

LIMA, A. W. O. **Desenvolvimento de métodos analíticos em sistemas de soluções em fluxo empregando polifenol oxidase naturalmente imobilizada sobre tecidos vegetais.** São Paulo, SP. Originalmente apresentada como tese de doutorado, Universidade de São Paulo, 1998.

LIMA, R. B.; VELA J. A. A. Estudos eletroquímicos voltados para a eletroxidação de sulfetos Disponível em <http://www.cetem.gov.br/publicacao/serie_anais_X_jic_2002/Renata.pdf>. Acesso em 21 dez. 2009.

LODGE J. P. **Determinação do Teor de Sulfeto de Hidrogênio na Atmosfera (Método do Azul de Metileno).** 3. ed. Originalmente contido no manual Métodos de Amostragem no Ar e Análise, Lewis Publishers, p. 486-492, 1989. Disponível em: <http://www.energetica.ind.br/Metodo_H2S_QAR_LODGE_%20701.pdf>. Acesso em 21 set. 2008.

LOVRIC, S. K.; LOVRIC M.; SCHOLZ A. F. Sulfide Ion Electrooxidation Catalysed by Cobalt Phthalocyanine Microcrystals. **Mikrochim. Acta**, v. 127, p. 95-99, 1997.

MOSES, P. R.; WIER, L.; MURRAY R. W. Chemically Modified Tin Oxide Electrode. **Anal. Chem.** v. 46, n. 12, p. 1882-1886, 1975.

MULLER L. **Biossensor a base de lacase (*Pycnoporus Sanguineus*) para análise ambiental de Compostos fenólicos.** Goiânia, GO, 2008. Originalmente apresentada como dissertação de mestrado, Universidade Federal de Goiás, 2008.

MURRAY, R. W. Chemically modified electrodes: VI. Binding and reversible electrochemistry of tetra-(aminophenyl)porphyrin on glassy carbon. **Journal of electroanalytical Chemistry**, v. 78, p. 395, 1977.

MURRAY, R. W. **Chemically Modified Electrodes in Electroanalytical Chemistry, A Series of Advances**, ed. A. J. Bard, Marcel Dekker, Inc., New York, USA, v. 13, 1984.

PESSOA, C. A.; GUSHIKEM, Y.; KUBOTA, L. T.; GORTON, L. Preliminary electrochemical study of phenothiazines and phenoxazines immobilized on zirconium phosphate. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Amsterdam, v. 431, n.1, p.23-27, 1997.

PEREIRA, A. C.; SANTOS, A. S.; KUBOTA, L. T. Trends in amperometric electrodes modification for electroanalytical applications. **Quím. Nova**, São Paulo, v. 25, n. 6a, 2002.

- PEREZ, E. F.; NETO, G. D.; KUBOTA, L. T. Bionzymatic amperometric biosensor for oxalate. *Sensors And Actuators B, Lausanne*, v.72, n.1, p.80-85, 2001.
- PIVELLI R. P. “**Qualidade das águas e poluição: aspectos físico-químicos**”: ânions de interesse em estudos de controle de qualidade das águas: sulfato, sulfeto, cloreto, cianeto. Roteiro de aula da disciplina Qualidade da Água. Escola politécnica da Universidade de São Paulo, SP. Disponível em < http://143.107.96.240/phd/LeArq.aspx?id_arq=258>. Acesso em 12 set. 2008.
- RICCARDI, C.S. ; YAMANAKA, H. ; COSTA, P.I. Imunosensor amperométrico. **Quím. Nova**, v. 25, n. 2, p. 316-320, 2002.
- ROSATTO, S. S., KUBOTA, L. T., NETO, G. D. Biosensor for phenol based on the direct electron transfer blocking of peroxidase immobilizing on silicatitanium. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 390, n.1-3, p.65-72, 1999.
- ROSATTO, S. S.; FREIRE, R. S.; DURÁN, N. e KUBOTA, L. T. Biossensores amperométricos para determinação de compostos fenólicos em amostras de interesses ambiental. **Quím. Nova**, vol. 24, n. 1, p.77-86, 2001.
- SANTOS, F. F.; REZENDE, M. O. O. Influência do meio reacional no comportamento fotoquímico do inseticida *paration* etílico. **Quím. Nova**, São Paulo, v. 25, n. 1, p. 53-58, 2002.
- SANTOS, V. P.; TREMILIOSE FILHO, G. correlação entre a estrutura atômica superficial e o processo de adsorção-dessorção reversível de hidrogênio em eletrodos monocristalinos Pt(111), Pt(100), Pt(110). **Quím. Nova**, São Paulo, v. 24, n. 6, p. 53-58, P. 856-853, 2001.
- SAWYER, C. N.; MCCARTY, P. L. **Chemistry for Environmental Engineer**. In: McGroww-Hill series in water resources and enviornment engineering, 3. Ed. Singapura, 1978. 533p.
- SCHIAVO, D. A.; PEREZ, E. F.; KUBOTA, L. T. Electrochemical study of methylene blue adsorbed on the silica gel modified with niobium oxide. **Quím. Nova**, São Paulo, v. 23, n. 6, 2000.
- SCOTTI, R. et al. Azul de metileno imobilizado na celulose/TiO₂ e SiO₂/TiO₂: propriedades eletroquímicas e planejamento fatorial. **Quím. Nova**, São Paulo, v. 29, n. 2, 2006.
- SIQUEIRA, L. F. G.; ALMEIDA, R. G.; BELDA, W. Comportamento tintorial do *Mycobacterium leprae*: revisão histórica. **Rev. Saúde Pública**, São Paulo, v. 17, n. 4, Aug. 1983 .
- SILVA E. R. **Microorganismos e os ciclos biogeoquímicos**. Curitiba, Pr, 2005. Originalmente apresentada como trabalho apresentado à disciplina de Microbiologia Ambiental, do Curso de Tecnologia em Química Ambiental, Centro Federal de Educação Tecnologia do Paraná, 2005. Disponível em: <http://ube164.pop.com.br/repositorio/4488/meusite/micro/ciclos_biogeoquimicos.doc>. Acesso em 31 dez. 2009.
- SILVA R. S. **Preparação e aplicação de eletrodos de pasta de carbono modificados com ditiocarbamatos para análise de fármacos**. São Carlos, SP, 2006. Originalmente apresentada como dissertação de mestrado, Universidade Federal de São Paulo, 2006.

SKOOG, D.A., HOLLER, F.J.; NIEMAN, T.A. **Princípios de Análise Instrumental**, 5. ed. Porto Alegre/São Paulo: Artmed – Bookman, 2002, 836 p.

SOARES, E.R. **Mobilização de metais pesados em materiais provenientes do complexo carboenergético de Candiota-RS**. Viçosa, MG, 1995. Originalmente apresentada como dissertação de mestrado, Universidade Federal de Viçosa, 1995.

SOUZA, G. R.; FERTONAN, I F. L.; PASTRE, I. A. Estudo espectro eletroquímico de sistemas estruturados argila-corante. **Ecl. Quím.** São Paulo, v. 28, n.1, p. 77-83, 2003.

SOUZA, M. F. B. Eletrodos quimicamente modificados aplicados à eletroanálise: uma breve abordagem. **Quím. Nova** , São Paulo, v. 20, n. 2, 1997.

STRADIOTTO, N. R.; YAMANACA, H.; ZANONI, M. V. B. Electrochemical sensors: A powerful tool in analytical chemistry. **Journal Braz. Chem. Soc.**, v. 14, n. 2, p. 159-173, 2003.

STÜLP S., SILVA C. R. E MARMITT S. Avaliação eletroquímica e degradação fotoquímica do pesticida Malathion. **Rev. Liberato**, Novo Hamburgo, v. 9, n. 12, p. 7-12, 2008.

STETTER, J. R.; PENROSE, W. R. e YAO, S. **Chemical sensors, electrochemical sensors, and ECS**. Journal of The Electrochemical Society, v.150, n. 2, p.11-16, 2003.

TEIXEIRA C. M.; RAMIREZ I.; JÚNIOR O. G.; GUASTALDI A. C. Aplicação de técnicas eletroquímicas no estudo da dissolução oxidativa da covelita (CUS) por *Thiobacillus Ferrooxidans*. **Quím. Nova**, v. 25, n. 1, p.20-26, 2002.

VENDRAME Z. B. **Eletrodos modificados e não modificados na determinação de compostos sulfurados-um estudo comparativo**. Santa Maria, RS, 2004. Originalmente apresentado como tese de doutorado, Universidade Federal de Santa Maria, 2004.

WANG, J. **Electroanalysis**, n.3, p.255. 1991.

WANG, J. **Analytical Electrochemistry**, 2. ed. New York: VCH Publishers, 2001, 205 p.

WYNGAARDEN, J. B., SMITH L. H., BENETT, J. C.: Cecil - **Trabalho de medicina interna**, 19. ed., Rio de Janeiro: Guanabara-Koogan, 1992, p. 1204.

WILKINS, E.; ATANASOV, P. Glucose monitoring: state of the art and future possibilities. **Medical Engineering & Physics**, Albuquerque, USA, v. 18, n. 4, p. 273 – 288, 1996.