UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA

DETERMINAÇÃO DE TRAÇOS DE
DIÓXIDO DE ENXOFRE E SULFETO
INORGÂNICO NO MEIO AMBIENTE
POR TITULAÇÃO BIAMPEROMÉTRICA

JOSÉ PEDRO SERRA VALENTE

Dissertação apresentada ao Instituto de
Química da Universidade de São Paulo
para obtenção do título de Mestre
em Química

Prof. Dr. JAIM LICHTIG
Orientador

SÃO PAULO
1983

À minha família:

Lourdes, Teca, Lene e de modo especial a Antônio Jacinto Valente e Máximo Serra Valente (in memoriam), respectivamente meu pai e irmão.

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Jaim, pela confiança, incentivo e eficiente orientação científica, que contribuiu diretamente na minha formação.

Ao Dimas pela amizade e participação ativa neste trabalho.

A Mariô e Walkyria pela amizade, convívio e discussão sobre o trabalho no laboratório.

Aos colegas, professores e funcionários do Instituto de Química, e a todos que direta ou indiretamente colaboraram na realização deste trabalho.

Ao CNPq pela bolsa concedida sem a qual este trabalho não poderia ser efetuado.

À CETESB pelas amostras naturais gentilmente cedidas e pela cooperação científica informal estabelecida.

ÍNDICE DE ASSUNTOS

pag.

CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO

I.1.	O dióxido de enxofre e sulfeto como poluentes ..	2
	a) Dióxido de enxofre	2
	b) Sulfetos inorgânicos	3
I.2.	Alguns aspectos da química e do ciclo do enxofre no meio ambiente	3
	a) Aspectos gerais	3
	b) Modelo simplificado do ciclo do enxofre	7
	c) Reações do H_2S no meio ambiente	7
	d) Oxidação do SO_2 em fase gasosa na atmosfera .	7
	e) Oxidação do SO_2 em névoa ("fog") ou gotas de chuva	9
	f) Modelo do ciclo do enxofre simplificado: Reações	10
I.3.	Métodos analíticos empregados na determinação de SO_2 da atmosfera	11
	a) Métodos titulométricos	11
	b) Método gravimétrico	12
	c) Métodos instrumentais recomendados	13
	c.1) Método condutométrico	13
	c.2) Método amperométrico	13
	c.3) Método espectrofotométrico (Método de referência)	15
I.4.	Métodos analíticos recomendados para determinação de sulfetos em águas	16
	a) Método titulométrico	16
	b) Método espectrofotométrico	17
I.5.	Relação entre $\mu g/m^3$ e ppm para medidas de concentrações de gases	18

CAPÍTULO II - AMOSTRAGEM

II.1.	Amostragem do SO_2 do ar	22
	a) Método de amostragem do SO_2 do ar	22
	b) Aparelhagem utilizada na amostragem	24
II.2.	Amostragem de sulfetos inorgânicos em águas	27
II.3.	Separação do sulfeto inorgânico da amostra de água para a análise - Técnica recomendada	28

CAPÍTULO III - BIAMPEROMETRIA

III.1.	Aspectos gerais da biamperometria	32
III.2.	Fundamento do método biamperométrico	33
III.3.	Tratamento matemático da biamperometria	37

CAPÍTULO IV - A TITULAÇÃO BIAMPEROMÉTRICA PROPOSTA NES-
TE TRABALHO

IV.1.	Influência da diferença de potencial entre os ele- trodo <u>s</u> e da relação número de moles I^-/I_2 na ob- tenção da reta i (corrigida) vs. volume de IO_3^- .	45
-------	--	----

CAPÍTULO V - MÉTODO

V.1.	Estudos preliminares	57
	a) Princípios do método	57
	b) Influência da luz	60
	c) Influência da área dos eletrodos	60
	d) Influência da agitação	61
	e) Influência da diluição	61
	f) Influência da qualidade da água na preparação da solução de NaIO_3	62
	g) Limpeza dos eletrodos	63

CAPÍTULO VI - ANÁLISE DO DIÓXIDO DE ENXOFRE

VI.1. Padronização do reagente e testes preliminares .	65
VI.2. Procedimento para determinação de SO ₂	69
VI.3. Procedimento para amostras naturais	70
VI.4. Concentração do SO ₂ no ar	71
VI.5. Considerações gerais	79

CAPÍTULO VII - ANÁLISE DOS SULFETOS INORGÂNICOS

VII.1. Padronização do reagente e testes preliminares .	83
VII.2. Procedimento para determinação de sulfeto inorgânico	86
VII.3. Procedimento para amostras naturais	87
VII.4. Considerações gerais	95

CAPÍTULO VIII - PARTE EXPERIMENTAL

VIII.1. Reagentes e soluções	97
VIII.2. Aparelhos e materiais	102

CAPÍTULO IX - CONSIDERAÇÕES FINAIS

IX.1. Considerações finais	104
----------------------------------	-----

CAPÍTULO X - RESUMO E SUMMARY

X.1. Resumo	107
X.2. Summary	107

CAPÍTULO XI - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

XI.1. Referências Bibliográficas	110
--	-----

ÍNDICE DE FIGURAS

	pag.
FIGURA 1	8
FIGURA 2	25
FIGURA 3	26
FIGURA 4	26
FIGURA 5	29
FIGURA 6	34
FIGURA 7	36
FIGURA 8	38
FIGURA 9	47
FIGURA 10	49
FIGURA 11	51
FIGURA 12	53
FIGURA 13	78
FIGURA 14	94

ÍNDICE DE TABELAS

TABELA 1	74
TABELA 2	75
TABELA 3	76
TABELA 4	77
TABELA 5	90
TABELA 6	91
TABELA 7	92
TABELA 8	93

C A P Í T U L O I

I N T R O D U Ç Ã O

I.1 - O DIÓXIDO DE ENXOFRE E SULFETO COMO POLUENTES

a) Dióxido de enxofre

O dióxido de enxofre é um forte poluente e sua concentração no ar tem sido motivo de preocupações internacionais, e sua determinação é um dos mais importantes parâmetros de poluição do ar. Problemas de visibilidade ocorrem a partir de $260 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (0,10 ppm), a vegetação sofre a partir de concentrações médias anuais de $78 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (0,03 ppm); é corrosivo a materiais metálicos em geral, em concentrações inferiores a $2,6 \times 10^3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (1 ppm) (1). Em função dos efeitos prejudiciais à saúde humana a qualidade do ar é fixada: no ambiente de trabalho, para uma semana de 40 horas com 8 horas diárias, o padrão recomendado pela American Conference of Governmental Hygienists (1972) é de $13 \times 10^3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (5 ppm) de SO_2 , $13,8 \times 10^3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (10 ppm) de H_2S , e $1 \times 10^3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (0,24 ppm) para H_2SO_4 (2). Para o ar ambiente o padrão da Califórnia é $2,6 \times 10^3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (1 ppm) de SO_2 para uma hora ou $0,78 \times 10^3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (0,3 ppm) de SO_2 para 8 horas; o padrão federal do U.S. para SO_2 é $1,3 \times 10^3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (0,5 ppm) para 3 horas e $0,364 \times 10^3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (0,14 ppm) para 24 horas, nenhum dos dois deve exceder mais de uma vez por ano. A média anual recomendada é $< 78 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (0,03 ppm) (2).

b) Sulfetos inorgânicos

Os sulfetos inorgânicos são frequentemente encontrados em águas subterrâneas, sendo mais comuns em águas residuárias devido à decomposição de matéria orgânica ou à redução de sulfato em condições anaeróbias. Concentrações de poucos décimos de miligramas por litro causam odor objetável; em águas limpas concentrações entre 0,01 e 0,1 mg/l já causam odor nauseante. O sulfeto de hidrogênio, além de tóxico, ataca metais diretamente e quando oxidado pela ação bacteriana, forma ácido sulfúrico que corroe as paredes de tubulações de concreto (3,4,5).

Do ponto de vista analítico existem três categorias de sulfetos inorgânicos em águas:

- a) Sulfeto dissolvido (H_2S , HS^- , S^{--});
- b) Sulfeto de hidrogênio não ionizado (H_2S) e
- c) Sulfeto total, que engloba os sulfetos solúveis em água e ácido.

1.2 - ALGUNS ASPECTOS DA QUÍMICA E DO CICLO DO ENXOFRE NO MEIO AMBIENTE

a) Aspectos Gerais:

O enxofre ocorre numa variedade de compostos estáveis em vários números de oxidação. Pode ser reduzido a H_2S ou oxidado a SO_2 ou SO_3 . Estes compostos e seus derivados participam do ciclo do enxofre (6).

Os compostos H_2S e SO_2 são os maiores constituintes da fase gasosa do ar e o SO_4^{+6} o maior constituinte da fase condensada proveniente do ar (7).

Os compostos de enxofre são os principais componentes da poluição do ar em alguns dos centros mais industrializados do mundo; cerca de 95% dos compostos de enxofre resultam da queima de combustíveis fósseis que contêm enxofre (8); pela decomposição e combustão de matéria orgânica; arraste de névoa pelos ventos, resultantes de jatos de vento sobre bolhas na superfície da água do mar e que podem conter compostos de enxofre dissolvidos; também emissões vulcânicas, refinamento de petróleo, fundição de minérios contendo enxofre, manufatura de H_2SO_4 e rejeitos da indústria de papel são outros exemplos de fontes de enxofre (1, 2).

Considerando os compostos de enxofre de fontes antropogênicas, cerca de 95% das emissões para a atmosfera estão na forma de SO_2 . Pode-se considerar 100×10^6 ton. de SO_2 /ano como a contribuição antropogênica total e 150×10^6 ton. de SO_4^{--} /ano no qual a maioria do SO_2 é convertido (9).

As emissões vulcânicas naturais são predominantemente SO_2 e H_2S e concentrações menores de SO_3 , SO_4^{--} e S (6). Os compostos de enxofre na forma reduzida, podem ser oxidados até SO_3 devido a alta temperatura da erupção e à mistura com o oxigênio atmosférico (10). As erupções podem afetar a temperatura da atmosfera; quando esses gases se esfriam, o SO_3 reage rapidamente com vapor de água para produzir gotas de H_2SO_4 . A percentagem de compostos de enxofre varia de vulcão para vulcão e frequentemente de erupção para erupção em um mesmo vulcão. Além do mais, por razões óbvias, não há condições de se medir diretamente os gases emitidos de muitas erupções vulcânicas como a do Krakatoa em 1883 (6). As fontes vulcânicas são importantes apenas nas regiões próximas aos vulcões e no período de atividade, e na estratosfera após a erupção. Em vista disso, as estimativas incorrem em uma grande margem de erro. Mesmo assim, supõem-se em $1,5 \times 10^6$ ton./ano de SO_2 a emissão de vulcões (11).

Na superfície do oceano, o SO_2 dissolvido (H_2SO_3) e H_2S podem ser lentamente oxidados a SO_4^{--} pelo O_2 dissolvido e traços de metais de transição que atuam como catalisadores; podendo, portanto, o oceano ser considerado como um sorvedouro ("sink") de H_2S e SO_2 . No fundo do oceano,

contudo, o sulfato disperso pode ser reduzido a SO_2 , S e H_2S pela ação de bactérias do oceano e serem, posteriormente, difundidos para águas profundas e paradas. A concentração de SO_4^{--} na água do mar é de cerca de 2,65 mg por grama de água; jactos de ventos sobre bolhas na superfície da água do mar, e arraste das gotículas menores pelos ventos, e que podem conter compostos de enxofre dissolvidos levam compostos de enxofre para a atmosfera. Estima-se que 10% passa sobre o continente e o resto precipita novamente sobre o oceano, constituindo assim o oceano também em uma fonte de compostos de enxofre (6,12,13).

As reações na água doce (lagos, pântanos e rios) se deve principalmente à atividade biológica referente à decomposição de vegetações (2). Neste caso também SO_4^{--} e H_2SO_4 dissolvidos na água são também reduzidos por bactérias anaeróbicas presentes na água. É estimado como sendo de 70×10^6 ton./ano a emissão de H_2S para a atmosfera (6). O H_2S , é desprendido para atmosfera onde parte reage com íons metálicos que precipitam e se depositam no solo, e a outra parte do H_2S é oxidado no ar formando S , SO_2 e sulfatos. O SO_2 na água de superfície é oxidado a SO_4^{--} ; contudo a reação é menos rápida do que na água do mar, devido à menor concentração de sais, cujos íons podem agir como catalisadores. Por outro lado, devido à menor concentração de óxidos metálicos, o pH da água doce de superfície diminui pela acumulação de SO_2 e H_2SO_4 da chuva e da água de carreamento do solo, pois a concentração de óxidos metálicos básicos não são suficientes para neutralizar os ácidos adicionados. Já na água do mar em que a concentração desses óxidos são maio-

res, o pH praticamente não diminui; o pH médio da água do mar é $8,1 \pm 0,2$; esta alcalinidade aumenta a taxa de oxidação do SO_2 existente a SO_4^{--} pelo oxigênio dissolvido (6).

b) Modelo simplificado do ciclo do enxofre: fontes e sorvedouros ("Sinks") (6). (Vide Figura 1).

c) Reações do H_2S no meio ambiente:

As reações do H_2S no meio ambiente não têm sido estudadas extensivamente; em geral assume-se que o H_2S é oxidado a SO_2 ; as condições que favorecem a reação e o mecanismo da reação, não estão todos bem estudados, e a quantidade de H_2S lançada na atmosfera é incerta. O H_2S pode ser oxidado pelo oxigênio atômico (O), oxigênio (O_2), e ozônio (O_3) (6,14).

d) Oxidação do SO_2 em fase gasosa na atmosfera:

O SO_2 normalmente não reage com o O_3 ou O_2 em uma velocidade apreciável em fase gasosa. O SO_2 , contudo, pode ser excitado eletronicamente por radiação solar ou UV próximo, e passar a reagir em uma velocidade mais significativa. Contudo a velocidade é ainda considerada muito

FIGURA 1 - Fontes e sorvedouros ("sinks") de compostos de enxofre na atmosfera (a unidade é calculada como 10^6 ton. de SO_4^{--} /ano).

lenta para ser uma reação importante na atmosfera (2,6,14, 15,16).

e) Oxidação do SO_2 em névoa ("fog") ou gotas de chuva:

O SO_2 em meio aquoso é rapidamente convertido em H_2SO_3 e oxidado a H_2SO_4 pelo oxigênio do ar. Esta é, provavelmente, a mais importante reação em baixa atmosfera (até 18 Km), especialmente quando alguns sais metálicos que agem como catalisadores estão presentes na gota. Esta reação é mais relevante que as reações fotoquímicas do SO_2 na fase gasosa da atmosfera (2,6).

O SO_2 pode reagir com o oxigênio atômico:

onde M é alguma molécula como O_2 ou N_2 que absorve o excesso de energia proveniente da oxidação, impedindo a reversibilidade da reação. O SO_3 assim formado, reage rapidamente com o vapor de água, e, na presença de outros componentes da névoa como NH_3 e NaCl , a reação prossegue (6,17):

Estas reações são provavelmente as grandes responsáveis pela camada de H_2SO_4 ou de sulfatos na estratosfera a uma altitude de cerca de 18 Km.

f) Modelo do ciclo do enxofre simplificado: Reações (6).

I.3 - MÉTODOS ANALÍTICOS EMPREGADOS NA DETERMINAÇÃO DE SO₂ DA ATMOSFERA

a) Métodos titulométricos

Muitos métodos foram desenvolvidos para a análise de dióxido de enxofre no ar. Um método antigo consistia no borbulhamento de ar contendo SO₂ em uma solução de iodo que oxidava o dióxido de enxofre; o excesso de iodo era titulado posteriormente com tiosulfato de sódio, de acordo com as reações:

este método apresenta uma série de interferentes que podem reduzir iodo a iodeto ou oxidar iodeto a iodo, além de poder haver perdas de iodo por evaporação durante a coleta (1, 3).

Soluções alcalinas, como por exemplo de hidróxido de sódio, têm sido utilizadas como absorvedoras, resultando íons sulfito não voláteis; estas são posteriormente acidificadas e tituladas com uma solução de iodo padrão; contudo soluções de sulfito são instáveis à oxidação, havendo grandes perdas através de oxidação pelo oxigênio do ar durante a coleta, além de outros interferentes como NO₂, O₃

e agentes redutores tais como H_2S (1,3).

Um outro método proposto e ainda muito utilizado consiste em recolher o ar em uma solução de peróxido de hidrogênio em pH 5 resultando ácido sulfúrico que é titulado com hidróxido de sódio; apresenta também o problema de interferentes que podem aumentar ou diminuir a acidez pela reação com água oxigenada (1,3,18).

Soluções de perclorato de tálio(III) também têm sido utilizadas como absorvedoras; embora sendo um oxidante brando, Tl(III) reage quase instantaneamente com o sulfito de acordo com a reação:

o sulfito pode ser então determinado indiretamente por titulação do excesso de uma solução padrão de Tl(III) com EDTA em pH 6,0 e alaranjado de xilenol como indicador. O EDTA forma um complexo estável com tálio(III) mas não com tálio (I). No entanto há interferências de íons como cloreto e brometo que formam complexos fortes com o tálio(III), além de íons metálicos como cobre(II), ferro(II) e ferro(III) (3).

b) Método Gravimétrico

O sulfito é recolhido em uma solução oxidante como água de bromo, peróxido de hidrogênio amoniacal ou hipobromito de sódio e convertido a íons sulfato; o excesso

de oxidante é removido por ebulição e os íons sulfato determinados gravimetricamente; o método possui várias desvantagens e é pouco utilizado (1,3,18).

c) Métodos instrumentais recomendados (8)

c.1) Método condutométrico

O dióxido de enxofre é recolhido em uma solução diluída de peróxido de hidrogênio acidificada, onde ocorre a oxidação de acordo com a reação:

com isto há um aumento na condutividade da solução que pode ser medida. Devido à simplicidade da medida da condutividade elétrica, este método é frequentemente utilizado no monitoramento, na faixa acima de $130 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (0,05 ppm). No entanto o método apresenta muitas interferências, pois o método condutométrico mede a condutividade de todas substâncias ionizadas coletadas na amostragem.

c.2) Método amperométrico

A amostra de ar entra na célula eletroquímica onde reage com bromo ou iodo gerado coulometricamente:

a quantidade de eletricidade gasta é diretamente proporcional ao número de equivalentes do dióxido de enxofre na célula. O resultado é calculado na expressão baseada nas leis de Faraday:

$$W = \frac{QM}{96493 n} \times 10^9$$

onde: W = peso da substância titulada em ng

M = peso da fórmula da substância titulada

Q = nº de Coulombs utilizados

n = nº de Faradays correspondente a uma fórmula-grama.

Q é calculado utilizando a expressão:

$$Q = it$$

onde: i = corrente em Amperes

t = tempo em segundos

A faixa de operação ótima é 0,01 a 2 ppm (26 a 5200 $\mu\text{g}/\text{m}^3$). No entanto o método só pode ser aplicado para determinação de dióxido de enxofre, se a concentração de

outros interferentes não exceder a 5% da concentração de dióxido de enxofre. Os poluentes interferentes mais comumente encontrados incluem oxidantes, redutores e compostos olefinicos (3,18). O ponto final é determinado por amperometria (18,21).

c.3) Método Espectrofotométrico (Método de referência)

O principal método recomendado atualmente é o espectrofotométrico baseado no trabalho de West e Gacke (1). O método baseia-se na absorção do SO_2 contido em ar em uma solução de tetracloromercurato de potássio ou sódio, formando um sulfitocomplexo que resiste à oxidação pelo oxigênio do ar, mesmo por oxidantes fortes como o ozônio e óxidos de nitrogênio (1,23). O complexo formado é, a seguir, reagido com a pararosanilina,

e formaldeído, formando o ácido metil-pararosanilina sulfônico, intensamente colorido (vermelho-púrpura) (24,25). O

ácido metil-paranosanilina exibe uma troca espectral hipso-crômica dependendo do pH. Em pH $1,6 \pm 1$ o $\lambda_{\text{máx.}}$ é 548 nm e $\epsilon = 47,7 \times 10^3$, e em pH $1,2 \pm 0,1$ $\lambda_{\text{máx.}}$ 575 nm e $\epsilon = 37,0 \times 10^3$. O acerto de pH é feito com ácido fosfórico 3,0M. Das duas possibilidades descritas, a primeira é mais sensível, sendo mais utilizada (3,22).

Este método é sensível, determina SO_2 na faixa de 25 a 1050 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0,01 a 0,40 ppm), (a lei de Beer é seguida na faixa de absorbância de 0,1 a 1,0) e em amostras padrão, o desvio padrão relativo é 4,6%, para um nível de confiança de 95%; porém exige um reagente caro, a pararosanilina que necessita de purificação, as impurezas afetam a sensibilidade e reprodutibilidade das análises, além de desenvolver lentamente e, muitas vezes, de maneira instável a cor obtida (3,18,22,26,44). Além disso, para baixas concentrações, há necessidade de um espectrofotômetro apropriado para medida de absorbância a 548 m μ com uma largura de banda efetiva menor que 15 m μ , sendo este espectrofotômetro caro.

I.4 - MÉTODOS ANALÍTICOS RECOMENDADOS PARA DETERMINAÇÃO DE SULFETOS EM ÁGUAS (4,5)

a) Método titulométrico

O método iodométrico é o mais importante método titulométrico:

A titulação direta na amostra causa muitos erros, sendo, portanto necessário a separação do H_2S da amostra de água acidificada, por arraste, por um gás inerte como CO_2 ou N_2 , introduzindo-se o H_2S , nessas condições, em dois frascos ligados em série, contendo acetado de zinco; ou a separação do sulfeto por uma precipitação direta com acetato de zinco em pH 8,0 - 9,0, formando um "carregador" de sulfeto de zinco. O precipitado, nestas condições, é decantado por sifonação. A maior desvantagem do método iodométrico é o baixo limite de detecção; embora este seja de 0,4 mg/l é considerado um método bom para concentrações acima de 1 mg/l. Após a separação do sulfeto pela formação do precipitado de ZnS , este é acidulado e a titulação acima é levada a efeito.

b) Método espectrofotométrico

A determinação de sulfeto como azul de metileno é o mais importante método espectrofotométrico utilizado para concentrações a níveis de traços. A reação ocorre entre o sulfeto e uma solução ácida de N-N-dimetil-p-fenilenodiamina (também conhecido como p-aminodimetilanilina) na presença de íons de ferro(III). A solução é inicialmente vermelha, torna-se azul com a reação:

A intensidade da cor é proporcional à concentração de sulfeto. As medidas de absorbância são efetuadas usualmente em 625 nm após a remoção da coloração do ferro(III) pela adição de íon fosfato; a absorvidade molar do composto é 3×10^4 . O controle rígido das condições é necessário para se obter resultados reprodutíveis; por exemplo, a temperatura não deve variar mais que 2°C. Uma investigação realizada por Mecklenburg e Rosenkranzer (19) indica que a completa formação da cor azul requer um tempo tão grande como três horas; enquanto que nos procedimentos analíticos usuais não se passa de cerca de 20 minutos (4,5).

I.5 - RELAÇÃO ENTRE $\mu\text{g}/\text{m}^3$ E ppm PARA MEDIDAS DE CONCENTRAÇÕES DE GASES

Usualmente as concentrações de gases no ar são referidas como $\mu\text{g}/\text{m}^3$. No sentido de facilitar a compreensão dessas unidades, podemos transformá-las em ppm e vice-versa. A relação entre $\mu\text{g}/\text{m}^3$ e ppm para concentrações de gases no ar é dada pela expressão:

$$\mu\text{g}/\text{m}^3 = \frac{\text{PM} \times \text{ppm} \times P \times 1000}{62,36 \times T}$$

onde, PM = peso molecular do gás

P = pressão em mmHg

T = temperatura em graus Kelvin

$\frac{1000}{62,36}$ = constante dos gases

Podemos, facilmente, deduzir esta expressão do seguinte modo; sejam as seguintes equações que são comumente aplicadas para concentrações de gases no ar:

$$\text{ppm} = \frac{V_{(a)}}{V_{\text{ar}}} \times 10^6 \quad (1)$$

$$\text{ppm} = n_{(a)} \frac{RT}{PV_{\text{ar}}} \times 10^6 \quad (2)$$

$$\mu\text{g}/\text{m}^3 = \frac{m_{(a)}}{V_{\text{ar}}} \times 10^6 = \frac{n_{(a)} \text{PM}_{(a)}}{V_{\text{ar}}} \quad (3)$$

onde, $V_{(a)}$ = volume do gás a

$n_{(a)}$ = nº de moles do gás a

T = temperatura em graus Kelvin

P = pressão em mmHg

$\text{PM}_{(a)}$ = peso molecular do gás a

$m_{(a)}$ = massa do gás em gramas

R = constante dos gases

Substituindo (2) em (3) temos:

$$\mu\text{g}/\text{m}^3 = \frac{\text{ppm} \times \text{PM} \times \text{P}}{\text{RT}}$$

considerando

$$\text{R} = \frac{760 \text{ mmHg} \times 22,4 \times 10^{-3} \text{ m}^3}{273 \text{ K}}$$

$$\text{R} = 62,3 \times 10^{-3} \text{ mmHg m}^3/\text{K}$$

onde, m = metro

temos:

$$\mu\text{g}/\text{m}^3 = \frac{\text{ppm} \times \text{PM} \times \text{P} \times 1000}{62,36 \times \text{T}}$$

CAPÍTULO II

AMOSTRAGEM

II.1 - AMOSTRAGEM DO SO₂ DO AR - Método recomendado (18) e utilizado no nosso trabalho.

a) Método de amostragem do SO₂ do ar

A amostra é recolhida pelo borbulhamento de um volume conhecido de ar em uma solução absorvedora de tetracloromercurato de sódio ou potássio 0,04 M (TCM) contendo EDTA dissódico, em baixa temperatura. Este procedimento resulta na formação de diclorosulfitomercurato que resiste à oxidação pelo oxigênio do ar e mesmo a oxidantes fortes como ozônio e óxidos de nitrogênio depois de formado o complexo. O EDTA complexa metais que podem interferir na oxidação do SO₂ antes da formação do diclorosulfitomercurato. Assim que a absorção é completada, espera-se um certo tempo para decomposição do ozônio. A solução é tratada depois com ácido sulfâmico para destruir nitritos formados pela absorção de óxidos de nitrogênio presentes na atmosfera (18,27,28).

As reações que ocorrem são (27):

A amostra de ar contendo SO_2 é recolhida em um borbulhador contendo 50 ml da solução absorvedora, protegido da luz solar direta durante e após a coleta (papel alumínio), a uma vazão de 0,2 l/min durante 24 horas. A amostragem também pode ser realizada em intervalos de tempo mais curtos (30 min. e 1 hora) efetuando-se diferentes combinações de vazões e tempos de amostragem, dependendo da faixa de concentração suspeita existir no ar. As amostras de 30 min são feitas normalmente com 10 ml de solução absorvedora em uma vazão de 1 litro/min e as de 1 hora no mesmo volume a uma vazão de 0,5 l/min. Se, após a coleta da amostra, for observado um precipitado na mesma, aconselha-se removê-lo por centrifugação. As análises não realizadas logo após a coleta devem ser armazenadas a 5°C em um refrigerador.

O volume de ar amostrado é convertido para as condições de referência (25°C a 760 mmHg) de acordo com a equação:

$$V_c = V \times \frac{P}{760} \times \frac{298}{t + 273}$$

onde; V_c = volume de ar corrigido para 25°C e 760 mmHg
 V = volume de ar amostrado em litros
 P = pressão barométrica em mmHg
 t = temperatura do ar em $^\circ\text{C}$

Em amostragem de 24 horas isto talvez não seja possível.

b) Aparelhagem utilizada na amostragem (43)

São vários os sistemas absorvedores satisfatórios, e encontrados comercialmente. Um borbulhador comumente usado em amostragem de 30 min e 1 hora é mostrado na figura 2. Para amostragem de 24 horas um borbulhador semelhante pode ser usado, desde que tenha capacidade para 50 ml de solução absorvedora e a boca do borbulhador tenha o mesmo diâmetro interno (1 mm). O sistema deve conter um rotâmetro calibrado ou um orifício crítico capaz de medir a vazão com um erro menor de 2%. Como orifício crítico pode ser usada uma agulha hipodérmica, que dê a vazão desejada. Deve-se usar um filtro membrana para proteger a agulha como na figura 3. Ao sistema é acoplado uma bomba capaz de manter uma diferença de pressão maior que 0,7 atmosferas à vazão desejada (ou seja abaixo e acima do orifício crítico) conforme a figura 4. Junto ao borbulhador é acoplado um "dedo frio" a fim de se coletar a amostra em baixa temperatura. O uso do TCM como absorvedor de SO_2 é recomendado por vários órgãos internacionais de controle ambiental, a fim de se utilizar em seguida, o método espectrofotométrico de referência (18). No nosso caso, como descreveremos em seguida, o método desenvolvido baseou-se neste absorvedor, e utilizou-se o método biamperométrico para determinação da concentração do SO_2 .

Atualmente, estão em estudo outros absorvedores para SO_2 ; têm sido publicados o uso da monoetanolamina (41) e do formaldeído (42) como absorvedores.

FIGURA 2 - Borbulhador (Midget-impinger).

FIGURA 3 - Controle de vazão com orifício crítico.

FIGURA 4 - Aparelhagem de Amostragem

As restrições alegadas, quanto ao uso do TCM como absorvedor, é sua toxidez e decaimento da concentração do SO_2 quando a amostra é armazenada em refrigerador, em 1% ao dia (41,42).

No caso da monoetanolamina, embora o decaimento durante o armazenamento da amostra seja inferior ao do TCM, há problemas quanto à eliminação de interferentes, como por exemplo, do dióxido de nitrogênio que reduz a intensidade da cor desenvolvida na reação analítica, mesmo com a adição de ácido sulfâmico (41), o que faz crer na fixação do NO_2 pela monoetanolamina, de forma idêntica à que ocorre com o SO_2 . No caso do formaldeído, mesmo não fazendo um estudo mais profundo sobre o método, verifica-se que os resultados analíticos comparados em precisão e exatidão, são idênticos aos do método de West-Gacke (42).

Parece-nos que os novos absorvedores não apresentam flagrantes vantagens sobre o TCM, e acreditamos que ainda o TCM é o melhor absorvedor para o SO_2 .

II.2 - AMOSTRAGEM DE SULFETOS INORGÂNICOS EM ÁGUAS

As amostras de águas são coletadas do mesmo modo que para a análise de oxigênio dissolvido, e normalmente com o frasco já contendo acetato de zinco como agente de preservação (5,29), isto é, Zn^{++} precipita S^{--} resultando ZnS .

II.3 - SEPARAÇÃO DO SULFETO INORGÂNICO DA AMOSTRA DE ÁGUA
PARA A ANÁLISE - Técnica recomendada (4).

Conectar o frasco contendo 100 ml da amostra de água natural e 10 ml de H_2SO_4 concentrado, com dois outros frascos de recolhimento contendo 50 ml da solução absorvedora (5 ml de acetato de zinco 1,0 M e 95 ml de água) em cada um, conforme a figura 5, passar CO_2 ou N_2 como gás de arraste por uma hora, e com uma vazão moderada, a fim de que não haja arraste de outras substâncias. Os tubos que levam o gás e que ficam imersos na solução, devem conter um difusor (placa sinterizada). Após a separação do sulfeto como H_2S e fixação como ZnS , misturar as soluções dos dois frascos de recolhimento, agitar e tirar uma alíquota da suspensão para a análise (3,4,32).

A separação do sulfeto, também pode ser realizada por precipitação direta com uma solução de acetato de zinco e filtração, da seguinte forma: colocar 3 gotas de acetato de zinco 1,0 M em um frasco de 100 ml e completar com a amostra de água; adicionar 2 gotas de hidróxido de sódio 6 M, com auxílio de uma pipeta; tampar e agitar. Tomar o cuidado de não deixar bolhas de ar sob a tampa. Filtrar a solução em fibra de vidro, lavando o precipitado com água destilada; retornar o precipitado ao frasco com lavagem do filtro, adicionando um volume conhecido de água. Após agitar, tomar uma alíquota da suspensão para análise (3,5,30).

O método por arraste dos sulfetos inorgânicos, como H_2S , por um gás inerte, é o método mais amplamen-

FIGURA 5 - Sistema de borbulhadores para separação de sulfetos inorgânicos como H_2S , e arraste com gás inerte.

Onde, A = frasco com amostra natural acidificada.

B e C = frascos coletores de H_2S , com acetato de zinco como fixador.

te utilizado nos laboratórios e é considerado adequado para pequenas quantidades; já o método por precipitação direta em acetato de zinco é mais adequado para grandes quantidades (3,32). O método por precipitação direta tem a vantagem de ser rápido.

O acetato de zinco é utilizado como precipitante de sulfeto, devido o acetato diminuir a concentração hidrogeniônica, devido à formação de ácido acético não ionizado. O equilíbrio é deslocado no sentido de mais formação de íon sulfeto e a precipitação pode ser considerada como completa.

No método por precipitação direta o volume de reagentes pode ser variado dependendo da natureza da amostra, visto que o objetivo é obter-se um precipitado que não seja excessivamente volumoso (senão pode haver coprecipitação de tiosulfato, caso haja), mas que sedimente facilmente. A amostra assim tratada pode ser estável por várias horas, contudo se uma quantidade grande de íons ferro(III) está presente, a oxidação pode ser rápida. O pH da amostra deve ser maior que 9; o hidróxido de sódio produz um precipitado que arrasta o ZnS (3,5).

O método não determina sulfetos insolúveis em ácido, tais como sulfeto de cobre e sulfeto de prata.

CAPÍTULO III

BIAMPEROMETRIA

III.1 - ASPECTOS GERAIS DA BIAMPEROMETRIA

Referências sobre titulações amperométricas com dois eletrodos indicadores são encontradas desde 1897 em um artigo de Salomon (33,34) que descreveu a técnica aplicada à argentometria. Em 1905 surgiu um outro artigo de Nernst e Merriam (46) aplicado à acidimetria; mas só após 1926, devido a um artigo de Foulk e Bawdem (35) sobre a titulação de um sistema iodo-tiossulfato, esta técnica pôde ser considerada como redescoberta. Estes autores utilizaram a expressão "Dead-Stop End Point", para designar esta técnica. No entanto o maior fator no desenvolvimento desta técnica surgiu em 1943 com a publicação por Wernimont e Hopkinson (36) de um artigo sobre a utilização da técnica na determinação de água pelo método de Karl Fischer (45); mesmo assim o método "dead-stop" teve poucas aplicações, embora desse bons resultados e utilizasse somente equipamento simples. Isto se deve, talvez, ao fato de que o fenômeno eletroquímico envolvido não ter sido explicado de uma maneira satisfatória, sendo a técnica aplicada mais empiricamente. Somente em 1950 com a publicação de um artigo de Delahay (37), o fenômeno eletroquímico que ocorre durante a titulação "dead-stop" teve uma interpretação mais adequada, através da análise de curvas de potencial versus corrente. Esta interpretação de Delahay, melhorada, pode ser encontrada em seu livro (38). Outras contribuições e aplicações da técnica foram publicadas (47,48,49). O termo "titulação amperométrica com dois eletrodos indicadores" é melhor descri-

to que o termo "titulação amperométrica". O termo "biamperometria" foi sugerido por Kolthoff (50), e é a expressão mais adequada.

III.2 - FUNDAMENTO DO MÉTODO BIAMPEROMÉTRICO

Seja uma solução contendo apenas íons Fe^{++} em meio ácido, e um par de eletrodos de platina sob aplicação de uma pequena diferença de potencial, suficiente para oxidar íons Fe^{++} no anodo e ao mesmo tempo reduzir íons Fe^{+++} no catodo. Este potencial é aplicado em função da análise de uma curva corrente versus potencial semelhante a da figura 6. Considerando que a solução na célula está sob agitação a fim de diminuir a espessura da camada de difusão, e consequentemente aumentar a corrente surgida; no início não há corrente devido não existir íons Fe^{+++} , e o potencial aplicado ser insuficiente para reduzir íons H^+ (cerca de 0,2 V). São adicionados à solução, íons MnO_4^- , estes oxidam íons Fe^{++} à Fe^{+++} de acordo com a reação:

com formação de íons Fe^{+++} surge o par reversível $\text{Fe}^{++}/\text{Fe}^{+++}$, cujos íons são eletrolisados e regenerados no anodo e catodo, de acordo com as seguintes reações:

FIGURA 6 - Curva corrente-voltagem da titulação de íons Fe^{++} com íons MnO_4^- em estágio contendo o par $\text{Fe}^{++}/\text{Fe}^{+++}$ reversível.

à medida que são adicionados íons MnO_4^- , aumenta-se a concentração de íons Fe^{+++} o que implica em aumentar a corrente do processo, visto que a corrente resultante dos processos anódicos e catódicos é controlada pela espécie em menor concentração, no caso, os íons Fe^{+++} . Quando a adição de íons MnO_4^- resultar na oxidação de cerca de metade dos íons Fe^{++} a Fe^{+++} teremos uma corrente máxima; a partir deste ponto, a adição sucessiva de íons MnO_4^- , oxidando Fe^{++} a Fe^{+++} resultará em tornar a concentração de íons Fe^{++} menor que a de íons Fe^{+++} , daí em diante a corrente irá cair pois, será comandada pela espécie em menor concentração. Esta queda ocorrerá até corrente cair a praticamente zero. Temos apenas Fe^{+++} e Mn^{++} que não sofrem processo eletroativo algum nas condições de trabalho. Após o ponto final, indicado pela intersecção (figura 7), o excesso de íons MnO_4^- forma um par com o íon Mn^{++} , porém não reversível, que é responsável por uma pequena corrente registrada, de acordo com as seguintes reações:

FIGURA 7 - Curva de titulação biamperométrica de uma solução de íons Fe^{++} com íons MnO_4^- .

III.3 - TRATAMENTO MATEMÁTICO DA BIAMPEROMETRIA (58)

Quando dois eletrodos de platina iguais, entre os quais se aplica uma pequena diferença de potencial E , são imersos em uma célula que contém uma solução, sob agitação, de I_2/I^- , (na realidade I_3^-/I^-), a curva de titulação obtida (i vs. volume) pela adição de volumes conhecidos de íons tiosulfato pode ser subdividida em três regiões, de acordo com a figura 8.

Região 1:

Considerando o sistema I_2/I^- em que as concentrações de I^- e I_2 são relativamente grandes, a corrente que flui inicialmente através da solução é descrita pela equação:

$$E = i R \quad (1)$$

onde, E = potencial aplicado

i = corrente resultante

R = resistência oferecida pela solução

FIGURA 8 - Curva de titulação de uma solução de I_3^-/I^- com íons $S_2O_3^{2-}$ por biamperometria.

As reações que se processam nos eletrodos são:

Pela adição de íons $\text{S}_2\text{O}_3^{--}$, o I_2 vai sendo consumido, de acordo com a reação:

os íons tetrationato originados, não são eletroativos no baixo potencial aplicado.

À medida que a concentração de I_2 diminui, a corrente registrada também diminui, pois a espécie em menor concentração é que comanda o processo, cuja corrente é resultado das oxidações no anodo e redução no catodo (49). Com a diminuição da concentração de I_2 , em relação à concentração de I^- , a curva obtida tem a aparência da região 2, do gráfico da figura 8.

Região 2:

Quando a concentração de I_2 torna-se pequena, os valores dos potenciais E_a e E_c (respectivamente potencial no anodo e no catodo), torna-se cada vez mais significante, e assim temos:

$$E - iR = E_a - E_c \quad (2)$$

$$E_a = B + \frac{RT}{2F} \ln \{ [I_2]_a / [I^-]^2 \} \quad (3)$$

$$E_c = B + \frac{RT}{2F} \ln \{ [I_2]_c / [I^-]^2 \} \quad (4)$$

onde,

$B = \text{constante}$

$[I_2]_a = \text{conc. de iodo no anodo}$

$[I_2]_c = \text{conc. de iodo no catodo}$

$[I^-] = \text{conc. de } I^- \text{ nos eletrodos; a menos que } E \text{ seja elevado, a conc. de } I^- \text{ é aproximadamente igual à conc. de } I^- \text{ na solução.}$

A corrente i pode ser escrita:

$$i = K_{ox} \{ [I_2]_a - [I_2] \} = K'_{ox} \{ [I_2] - [I_2]_c \} \quad (5)$$

onde, $[I_2] = \text{conc. de iodo na solução}$

K_{ox} e K'_{ox} são constantes de difusão

Se os eletrodos são do mesmo tamanho e o sistema completamente reversível, K_{ox} e K'_{ox} são iguais a K , de modo que:

$$[I_2]_a + [I_2]_c = 2[I_2] \quad (6)$$

Região 3:

Na região 3, perto do ponto de equivalência, o termo iR da equação (2) torna-se negligenciável comparado com $E_a - E_c$. Substituindo as equações (3), (4) e (6) na equação (2), temos:

$$E = \frac{RT}{2F} \ln \frac{2[I_2] - [I_2]_c}{[I_2]_c} \quad (7)$$

quando $[I_2]_c = K[I_2]$ (8)

onde, $K = 2/\{\exp(2FE/RT) + 1\}$ é constante durante a titulação.

Substituindo na equação (5) temos:

$$i = K[I_2] (1 - k') \quad (9)$$

que é a corrente da região 3.

Na presença de um grande excesso de I^- , $K[I_2]$ da equação é igual à corrente de difusão do I_2 , ou seja:

$$i = K[I_2] (1 - K') = i_d (1 - K')$$

Como se observa, a corrente obtida é diretamente proporcional à concentração de I_2 , obtendo-se uma reta. Contudo, a reta é obtida quando um dos componentes do par considerado estiver cerca de 50 vezes maior que o outro (relação mol/mol), no mínimo; isto foi provado e se descreverá em seguida.

CAPÍTULO IV

A TITULAÇÃO BIAMPEROMÉTRICA

PROPOSTA NESTE TRABALHO

Como foi visto anteriormente, para obtenção de uma reta na curva i (corrigida) vs. volume de IO_3^- , é necessário um excesso de iodeto, superior a, pelo menos, cinquenta vezes (relação mol/mol) à quantidade de iodo inicial formado, quando se aplica 100 mV entre dois eletrodos de platina com 1 cm^2 de área cada. Isto foi verificado através de um estudo sistemático da relação I^-/I_2 , do seguinte modo: em 20,0 ml de uma solução de H_2SO_4 0,5 M foi adicionado determinado número de moles de KI, e sob aplicação de várias diferenças de potencial entre dois eletrodos de platina com 1 cm^2 de área cada, imersos na solução, sob agitação, foi adicionado em intervalos, volumes conhecidos de solução de íons IO_3^- a fim de se obter I_2 . Em cada experimento, variou-se a relação de concentração, I^-/I_2 . O par I_2/I^- reversível ocasiona uma corrente que se lê.

NOTA: O critério para a relação mol/mol, I^-/I_2 , foi estabelecida sempre como sendo a relação entre a concentração de iodeto na solução e a de iodo obtida no primeiro ponto do gráfico.

IV.1 - INFLUÊNCIA DA DIFERENÇA DE POTENCIAL ENTRE OS ELETRO-
DOS E DA RELAÇÃO NÚMERO DE MOLES I^-/I_2 NA OBTENÇÃO DA
RETA i (CORRIGIDA) VS. VOLUME DE IO_3^-

Escolheram-se as diferenças de potencial entre os eletrodos, iguais a 10, 30, 40, 50, 60 e 100 mV para se efetuar um estudo sistemático.

Assim, escolheram-se as relações de concentração I^-/I_2 , em moles, iguais a 100, 1000 e 2000. À solução foram adicionados volumes iguais de IO_3^- $1,0 \times 10^{-3}$ M de 1,0 em 1,0 ml. As figuras 9, 10 e 11 mostram que em 10 mV tem-se apenas os quatro pontos iniciais em reta; em 30 mV com relação 100 em moles, I^-/I_2 , (Figura 9) tem-se apenas seis pontos iniciais em reta, enquanto que com relações 1000 e 2000 (Figuras 10 e 11) tem-se sete pontos. Percebe-se que nas figuras 10 e 11 as inclinações das retas são melhores que a reta obtida na figura 9. Em 40 mV, obtém-se 7-8 pontos (Figura 9). Com relações 1000 e 2000 (Figuras 10 e 11), o número de pontos em reta é cerca de oito, com pequeno encurvamento após o oitavo ponto. Finalmente, a partir de 60 mV, mesmo com relação 100 (Figura 9), temos uma reta sem problemas (também nas Figuras 10 e 11).

Como se percebe na figura 9, usando-se 100 mV com relação 100, o processo é bem mais sensível que em 60 mV. Como a diferença de potencial de 100 mV, nas condições de análise, não apresenta inconveniências, optou-se pelo uso de 100 mV entre os eletrodos.

Isto não significa que não possamos usar diferenças de potenciais abaixo de 100 mV. Mesmo 30 mV pode ser usado, contudo com o aproveitamento de apenas seis pontos iniciais; isto pode ser o suficiente para a execução de uma titulação. Porém, como o uso de 100 mV não apresenta inconveniências, com o aumento de sensibilidade das medidas e a certeza de que todos os pontos estão em reta, esta diferença de potencial foi escolhida, obviamente.

Portanto, na figura 12, com a fixação da diferença de potencial igual a 100 mV, variando-se as relações I^-/I_2 , conclui-se que a partir da relação 50, as retas são obtidas com um número grande de pontos.

No nosso método adotamos as condições de trabalho, 100 mV, entre os eletrodos e quanto à relação I^-/I_2 , devido as condições da amostra, a mesma teve que ser extremamente elevada.

FIGURA 9 - Curvas i (corrigida) vs. volume de IO_3^- passando pelo zero, em solução de H_2SO_4 0,5 M fixando a relação moles $\text{I}^-/\text{I}_2 = 100$ e, variando-se a diferença de potencial entre os eletrodos (sem I_2 no início).

FIGURA 10 - Curvas i (corrigida) vs. volume de IO_3^- passando pela origem, em solução de H_2SO_4 0,5M fixando a relação moles $\text{I}^-/\text{I}_2 = 1000$, variando-se a diferença de potencial entre os eletrodos (sem I_2 no início).

FIGURA 11 - Curvas i (corrigida) vs. volume de IO_3^- passando pela origem, em solução de H_2SO_4 0,5M, fixando a relação moles $\text{I}^-/\text{I}_2 = 2000$ variando-se a diferença de potencial entre os eletrodos (sem I_2 no início).

FIGURA 12 - Curvas i (corrigida) vs. volume de IO_3^- passando pelo zero, em soluções de H_2SO_4 0,5 M e concentrações de I^- variáveis. (sem I_2 no início).

- A. $I_2 = 3,0 \times 10^{-6}$ moles
 $I^- = 4,3 \times 10^{-5}$ moles
moles I^- /moles $I_2 = 14,3$
Sensibilidade do aparelho = 100
(fundo de escala ~ 190 μ A)
- B. $I_2 = 3,0 \times 10^{-6}$ moles
 $I^- = 7,0 \times 10^{-6}$ moles
moles I^- /moles $I_2 = 23,3$
Sensibilidade do aparelho = 200
(fundo de escala ~ 360 μ A)
- C. $I_2 = 3,0 \times 10^{-6}$ moles
 $I^- = 1,45 \times 10^{-4}$ moles
moles I^- /moles $I_2 = 48,3$
Sensibilidade do aparelho = 500
(fundo de escala ~ 500 μ A)
- D. $I_2 = 3,0 \times 10^{-6}$ moles
 $I^- = 2,95 \times 10^{-6}$ moles
moles I^- /moles $I_2 = 983$
Sensibilidade do aparelho = 500
(fundo de escala ~ 500 μ A)

CAPÍTULO V

MÉTODO

V.1 - ESTUDOS PRELIMINARES

a) Princípios do método

O presente trabalho procurou utilizar a solução absorvedora TCM (tetracloromercurato II, $[\text{HgCl}_4]^{--}$) utilizada no método aperfeiçoado de West e Gaeke (18), devido à sua grande eficiência na coleta de SO_2 e estabilidade do complexo formado (diclorosulfitomercurato II, $[\text{Hg}(\text{SO}_3)\text{Cl}_2]^{--}$) mesmo na presença de oxidantes fortes. Este complexo é facilmente destruído na presença de excesso de íons iodeto, devido à formação de HgI_4^{--} . No caso dos sulfetos inorgânicos, o sulfeto é fixado como ZnS na sua separação da amostra de água natural e, a seguir, convertido a H_2S em meio ácido.

O método utilizado na determinação do SO_2 e H_2S foi o da titulação biamperométrica a qual, sendo simples é executado em poucos minutos, não apresenta influência de possível variação de temperatura durante a mesma. Daí não haver necessidade de termostatização da célula para a titulação.

O reagente utilizado foi o NaIO_3 , padrão primário, que oxida facilmente o SO_2 e H_2S .

No caso do SO_2 , após a sua coleta em TCM contendo EDTA, obtendo-se o $[\text{Hg}(\text{SO}_3)\text{Cl}_2]^{--}$, a solução é deixada em geladeira a fim de se diminuir ao máximo perdas de SO_2 . No instante da análise, adiciona-se ácido sulfâmico

(para destruir NO_2 e NO_2^-), deaera-se a solução e adiciona-se excesso de I^- ; com isto, o complexo $[\text{HgI}_4]^{--}$ se forma (mais estável que o $[\text{Hg}(\text{SO}_3)\text{Cl}_2]^{--}$) e libera SO_2 . Em pH 3,7 - 5,0, recomendado para coleta de SO_2 (sendo ideal o pH ~ 4) (28), temos os seguintes equilíbrios:

A seguir, adiciona-se H_2SO_4 , zera-se o galvanômetro e se adiciona solução de IO_3^- em intervalos, volumes conhecidos. Quando todo SO_2 é oxidado, o excesso de IO_3^- reage com I^- resultando I_2 que, com I^- , ocasionam a corrente que se lê, de acordo com as seguintes reações:

a corrente é proporcional à concentração de I_2 .

Como se percebe, não há necessidade da presença do coulômetro.

As constantes de instabilidade dos complexos, sulfitomercurato II, tetracloromercurato II e tetraiodomercurato II são: (51)

$$[\text{HgCl}_4]^{--} \quad K_i = 1,2 \times 10^{-15}$$

$$[\text{Hg}(\text{SO}_3)_2]^{--} \quad K_i = 2,19 \times 10^{-23}$$

$$[\text{Hg}(\text{SO}_3)_4]^{6-} \quad K_i = 1,45 \times 10^{-23}$$

$$[\text{HgI}_4]^{--} \quad K_i = 1,48 \times 10^{-30}$$

a constante de instabilidade ou estabilidade do complexo $[\text{Hg}(\text{SO}_3)\text{Cl}_2]^{--}$ não foi encontrada, mas é muito provável que seja da ordem de 10^{-23} (instabilidade).

No caso dos sulfetos inorgânicos, estes são separados como H_2S , por arraste com gás inerte, da amostra de água natural acidificada, e fixado como uma suspensão de ZnS em uma solução de acetato de zinco, de acordo com a seguinte reação:

uma alíquota da suspensão é deaerada e em seguida adicionado I^- e acidificada com H_2SO_4 ; zera-se o galvanômetro e se adiciona solução de IO_3^- em intervalos, com volumes conhecidos.

Quando todo H_2S é oxidado, o excesso de IO_3^- reage com I^- resultando I_2 que, com I^- , ocasionam a corrente que se lê, de acordo com as seguintes reações:

b) Influência da luz

A luz acelera a oxidação do iodeto a iodo pela ação do oxigênio do ar. Se na solução borbulha-se N_2 para se eliminar o oxigênio, verifica-se que não há necessidade de se evitar a presença de luz, desde que a célula fique hermeticamente fechada.

c) Influência da área dos eletrodos

Não se trabalhou com eletrodos de diferentes áreas, mas sabe-se que aumentando a área do eletrodo aumenta-se a sensibilidade; considerando um dado sistema, a sensibilidade depende primeiramente das características eletroquímicas do sistema. Eletrodos muito grandes (vários cm^2) têm a desvantagem de provocar significativas trocas na composição da solução e grandes correntes requerem uma fonte

de polarização mais crítica, para manter a voltagem constante que passa através dos eletrodos, apesar de i_R diminuir no circuito (49). A área dos eletrodos de platina utilizados foi de 1 cm^2 .

d) Influência da agitação

Aumentando-se a agitação aumenta-se a sensibilidade devido à diminuição da espessura da camada de difusão. No entanto, ela deve ser mantida constante de modo a não haver turbulência e não produzir instabilidade no indicador de corrente do galvanômetro.

e) Influência da diluição

A fim de que a curva-padrão se disponha em uma linha reta, os valores da corrente de difusão devem ser corrigidos em função de cada volume adicionado, para compensar os erros provocados pela diluição, da seguinte forma:

$$i_d \text{ corrigido} = i_d \text{ observado} \left(\frac{V + V_0}{V} \right)$$

onde V_0 é o volume inicial e V é o volume do reagente adicionado.

f) Influência da qualidade da água na preparação da solução de NaIO_3

A presença de impurezas, tais como matéria orgânica na água, reduzem a concentração de IO_3^- . Este efeito é mais significativo quanto menor a concentração de IO_3^- utilizado na análise. Assim a água para preparação da solução de IO_3^- deve ser bidestilada.

Os balões utilizados na preparação das soluções de NaIO_3 foram condicionados, isto é, preparou-se uma solução de NaIO_3 em água bidestilada em uma concentração e após algumas horas, a solução foi jogada fora; o balão foi lavado com água bidestilada e, novamente preenchido com idêntica solução. Após algumas horas o processo foi repetido. Após três vezes, o balão contendo a solução foi deixado em repouso por vinte quatro horas. Isto se repetiu várias vezes, após, o balão foi deixado por dois dias. Após alguns dias, o balão estava condicionado isto é, podia-se confiar na concentração colocada. Isto deve ser efetuado com soluções abaixo de 10^{-4} M. Cada balão foi condicionado em uma dada concentração.

As soluções de ácido sulfâmico foram preparadas com água bidestilada.

Se a solução de TCM contiver traços de matéria orgânica, estas não interferirão, pois as reações de IO_3^- com SO_2 e com I^- ocorrem primeiramente; mas a água para preparação do TCM deve se livre de oxidantes, e de preferência bidestilada.

g) Limpeza dos eletrodos

Os eletrodos não estando em boas condições de limpeza, não apresentam resultados reprodutíveis e pecam na exatidão. Testaram-se vários modos de limpeza. O mais eficiente consistiu em: mergulhar os eletrodos em uma solução de ácido sulfúrico sob uma d.d.p. de 1,0 Volt por cerca de um minuto, inverter os polos e deixar por mais um minuto. A seguir deixar os eletrodos imersos em uma solução, como se fosse um ensaio em branco, isto é, nas mesmas condições de análise da amostra sem a substância a ser determinada, por cerca de dez minutos. A limpeza dos eletrodos assim como a checagem dos reagentes, soluções e desempenho do aparelho é verificado fazendo-se um ensaio em branco nas mesmas condições da análise a ser realizada posteriormente. A curva-padrão deve passar na origem se estiver tudo em boas condições.

CAPÍTULO VI

ANÁLISE DO DIÓXIDO
DE ENXOFRE

VI.1 - PADRONIZAÇÃO DO REAGENTE E TESTES PRELIMINARES

O iodato de sódio é padrão primário. Uma pequena quantidade deste sólido foi tornada constante a 110°C em estufa. Em seguida pesou-se analiticamente uma quantidade conveniente do mesmo e preparou-se um litro de solução com água bidestilada, obtendo-se 0,01000 M. A partir desta solução, as demais foram preparadas por diluição instantes antes das titulações. Para cada nível de concentração a ser usada, o balão correspondente foi condicionado, como descrito no capítulo V.

Para se testar o método proposto na determinação do SO_2 absorvido em TCM (HgCl_4^{--}), foi seguido o roteiro proposto pela APHA Intersociety Committee (18). Assim, inicialmente testamos, em laboratório, a eficiência da absorção de SO_2 em HgCl_4^{--} (formação do complexo $[\text{Hg}(\text{SO}_3)\text{Cl}_2]^{--}$); para isso, preparou-se uma solução de sulfito de sódio em água bidestilada, previamente fervida e resfriada, contendo cerca de 350 ppm em SO_2 . Antes de cada série de experimentos, a solução de sulfito foi padronizada. Para esta padronização, utilizou-se a solução de iodato de sódio previamente preparada. Assim, a um erlenmeyer imerso em gelo, contendo um certo volume de iodato de sódio em excesso e ácido sulfúrico, foi adicionado um volume da solução de sulfito. O iodato oxida quantitativamente íons sulfito a íons sulfato, reduzindo-se a íons iodeto. O excesso de íons iodeto reage a seguir com íons iodato, formando iodo. A seguir, adicionou-se mais íons iodeto, a fim de completar a reação.

O iodo formado foi titulado com tiossulfato de sódio previamente padronizado e amido. A padronização de íons tiossulfato foi efetuada usando-se a solução padrão de iodato de sódio, excesso de íons iodeto e amido.

Preparou-se uma solução de TCM (HgCl_4^{--}) como recomendado (18): dissolve-se 10,86 g de HgCl_2 em mistura com 6,96 g de KCl e 0,066 g de EDTA em água bidestilada, diluída a um litro de solução. A solução contém HgCl_4^{--} 0,04 M. A um volume de 10,00 ml de TCM, em uma célula e com $\text{pH} \approx 4,7$, adicionou-se, sob agitação, rapidamente, um volume conhecido da solução de sulfito de sódio recém padronizada. Após alguns minutos de agitação, a solução, de TCM contendo SO_2 absorvido foi analisada pelo método elaborado. Adicionou-se à solução de TCM mais SO_2 , 10,00 ml de água bidestilada e deaerou-se a solução por 10 minutos com N_2 . A seguir adicionou-se 1,0 ml de ácido sulfâmico 0,6% recentemente preparado, ligou-se a barrinha magnética, mantendo-se a solução sob agitação, por um minuto, e ainda, com atmosfera de N_2 sobre a superfície da solução, adicionou-se cerca de 0,5 g de KI sólido, sob agitação e 1 ml de H_2SO_4 1 M; em seguida o galvanômetro foi zerado, sob uma diferença de potencial de 100 mV entre os eletrodos. Imediatamente, volumes de solução de íons iodato foram adicionados, medindo-se a corrente. Em 5 minutos a análise termina.

Nas tabelas 1, 2 e 3, tem-se os valores obtidos na análise de TCM contendo SO_2 absorvido, como descrito anteriormente.

Três séries de concentrações de SO_2 foram ana

lisadas, contendo respectivamente, 530 ppb, 130 ppb e 13,0 ppb na solução de TCM. Obtiveram-se como resultados, na média, respectivamente 538 ppb, 133 ppb e 13,4 ppb, sendo os desvios padrões 22,2 (4,0%), 5,53 (4,1%) e 1,03 (7,7%), respectivamente.

Como se percebe, o método, além de ser rápido e simples, apresenta baixos desvios padrões para os níveis testados.

Os desvios padrões acima obtidos podem ser comparados ao desvio padrão do método espectrofotométrico com pararosanilina; este último método tem uma estimativa de desvio padrão igual a 4,6% para um nível de confiança de 95%, segundo Scaringelli (22). Assim, aplicando o teste F, para compararmos as precisões, temos:

$$F = \frac{s_1^2}{s_2^2}$$

$$a) F = \frac{(7,7)^2}{(4,6)^2} = 2,80$$

$$b) F = \frac{(4,6)^2}{(4,1)^2} = 1,26$$

$$c) F = \frac{(4,6)^2}{(4,0)^2} = 1,32$$

Consultando uma tabela de valores para F (52), temos para um nível de 95% de confiança $F = 3,18$. Com isto conclui-se que os métodos biamperométrico e espectrofotométrico apresentam precisões equivalentes.

Nas titulações efetuadas em laboratório, para cada caso, utilizou-se uma concentração adequada de solução de iodato de sódio. Assim, para as titulações de soluções contendo 13,0 ppb de SO_2 , utilizou-se solução de íons IO_3^- $2,0 \times 10^{-6}$ M; para as titulações de 130 ppb de SO_2 , a solução de íons IO_3^- foi $1,0 \times 10^{-5}$ M e para as soluções contendo 530 ppb de SO_2 , a solução de íons IO_3^- foi de $1,0 \times 10^{-4}$ M. Para cada caso, as adições foram de 1,0 em 1,0 ml. Podemos ver na figura 13, o gráfico da determinação de 13,0 ppb de SO_2 titulado com solução de NaIO_3 $2,0 \times 10^{-6}$ M.

Diante de uma amostra natural, quando não se sabe o nível de concentração de SO_2 absorvido pelo TCM, torna-se necessário o uso de um procedimento seguro quanto à concentração de íons iodato a serem utilizados. Assim, estudos sistemáticos mostraram que é possível o uso de uma única concentração de íons iodato, $1,0 \times 10^{-5}$ M como titulante. Com isto, estabeleceu-se um procedimento recomendável para a titulação de SO_2 .

VI.2 - PROCEDIMENTO PARA DETERMINAÇÃO DE SO₂

Em uma célula, contendo dois eletrodos de platina de 1 cm² cada, diluir 10,00 ml da amostra de coleta (TOM) com 10,00 ml de água (a fim de cobrir os eletrodos), adicionar 1,0 ml de ácido sulfâmico 0,6% recentemente preparado, uma barra magnética e borbulhar nitrogênio por cerca de 10 minutos. Após, adicionar 0,5 g de iodeto de potássio sólido sob uma atmosfera de nitrogênio. Proceder à agitação por 1 minuto (barra magnética), adicionar 1,0 ml de H₂SO₄ 1,0 M, aplicar 100 mV entre os eletrodos e zerar o galvanômetro na sensibilidade em que a corrente seja de cerca de 20 µA de fundo de escala, sob agitação. Adicionar 0,5 ml de NaIO₃ 1,0 x 10⁻⁵ M. Se ocorrer formação de corrente, continuar adicionando volumes de 0,2 ml em 0,2 ml (nível de SO₂ até 100 ppb); se, após a adição de 0,5 ml de NaIO₃ não ocorrer formação de corrente, adicionar a seguir, rapidamente mais 0,5 ml de reagente. Ocorrendo ou não formação de corrente, diminuir a escala de sensibilidade do galvanômetro para uma corrente de fundo de cerca de 100 µA, e continuar adicionando NaIO₃ de 0,5 ml em 0,5 ml (nível de 100 a 250 ppb de SO₂). Se, após a adição de 2,0 ml de íons IO₃⁻ ocorrer formação de corrente (faixa de 300 - 400 ppb de SO₂), deve-se continuar adicionando íons IO₃⁻ de 0,5 ml em 0,5 ml. Se, para o aparecimento da corrente houver necessidade de se adicionar volumes maiores de 3,0 ml de NaIO₃ 1,0 x 10⁻⁵ M, o fundo de escala do galvanômetro deve ser alterado rapidamente para 200 µA e as adições posteriores devem ser efetuadas de 1,0 ml

(concentração do SO_2 maior que 400 ppb).

NOTA: Se se desconfiar da concentração do SO_2 ser maior que 400 ppb, pode-se usar NaIO_3 $1,0 \times 10^{-4}$ M, com adição de 0,5 ml e, formando-se corrente, adições posteriores de 0,2 ml, para um fundo de escala de 200 μA .

Recomenda-se adição inicial de íons IO_3^- , até o aparecimento da corrente, ser a mais rápida possível. Em geral, alguns segundos são suficientes para se perceber a deflexão do galvanômetro. Contudo, após o aparecimento da corrente (formação de I_2), deve-se aguardar um intervalo de tempo entre duas adições de íons IO_3^- , afim de se esperar a homogeneização da solução. Em geral este tempo pode ser de 30 segundos a 1 minuto. Uma determinação pode ser efetuada em 5 minutos.

VI.3 - PROCEDIMENTO PARA AMOSTRAS NATURAIS

O SO_2 é recolhido da atmosfera através da sucção por uma bomba que força o ar a passar através do frasco contendo o TCM (Figura 4). O tempo de recolhimento é em geral 24 horas.

Várias amostras naturais foram gentilmente cedidas pela CETESB. Cada amostra foi analisada pelo método espectrofotométrico com pararosanilina e pela titulação biamperométrica. Na tabela 4, encontram-se os valores determi-

nados para SO_2 em ambos os métodos. Cada valor da titulação biaperométrica é média de três determinações.

Aplicando-se o teste t para ambas séries de resultados temos:

$$\text{Média das diferenças } \bar{d} = \frac{20}{10} = 2$$

$$\text{Variança das diferenças } S^2$$

$$S^2 = \frac{\sum d_i^2 - (\sum d_i)^2/n}{n - 1} = \frac{954 - (20)^2/10}{10 - 1} = 101,6$$

$$S = 10,1$$

$$t = \frac{|d| \sqrt{n}}{S} = \frac{2,0 \sqrt{10}}{10,1} = 0,63$$

consultando uma tabela de valores de $t(52)$, para um nível de confiança de 95%, $t = 2,26$. Assim, pelo valor obtido (0,63), aceita-se a igualdade da média dos dois métodos.

VI.4 - CONCENTRAÇÃO DO SO_2 NO AR

A concentração do SO_2 no ar, em $\mu\text{g}/\text{m}^3$ é obtida pela relação:

$$\mu\text{g}/\text{m}^3 = \frac{\text{massa de } \text{SO}_2 \text{ no TCM (em } \mu\text{g})}{\text{volume de ar amostrado (m}^3\text{)}}$$

O volume de ar amostrado é normalmente convertido para as condições de referência (25°C e 760 mmHg) através da seguinte equação:

$$V_c = V \times \frac{P}{760} \times \frac{298}{t + 273}$$

onde, V_c = Volume de ar amostrado, em litros, convertido para as condições de referência.

V = Volume de ar amostrado, em litros, nas condições reais.

P = Pressão barométrica, em mmHg.

t = Temperatura do ar, em °C.

V = Volume do ar = fluxo (l/min) x tempo (minutos)
fluxo para 24 horas = 0,2 l/min.

Para a conversão de volume em m^3 , a partir de litros:

$$V_{(m^3)} = V_{(L)} \times 10^{-3}$$

Podemos transformar $\mu g/m^3$ em ppm, de acordo com a relação descrita no capítulo 1.

Assim quando se determina 13,0 ppb de SO_2 na solução (nos 10,00 ml originais), isto equivale a $2,26 \mu g/m^3$ de $SO_2 = 8,6 \times 10^{-4}$ ppm de SO_2 , no ar.

Quando se determina 130 ppb de SO_2 na solução (nos 10,00 ml originais), isto equivale a $22,6 \mu g/m^3$ de

$$\text{SO}_2 = 8,6 \times 10^{-3} \text{ ppm de SO}_2, \text{ no ar.}$$

Quando se determina 538 ppb de SO_2 , na solução (nos 10,00 ml originais), isto equivale a $69,4 \mu\text{g/m}^3$ de $\text{SO}_2 = 2,65 \times 10^{-2}$ ppm de SO_2 , no ar.

TABELA 1

Resultados obtidos na determinação de 530 ppb de SO_2 absorvidos, em TCM 0,04 M, por titulação biamperométrica.

Resultados em ppb	
	538
	538
	577
	538
	538
	500
	538
Nº de resultados	7
Média	538
Estimativa do desvio padrão	22,2 (4,13%)
erro no valor médio para um nível de confiança de 95%	20,4
diferença entre o valor verdadeiro e a média	1,51%

TABELA 2

Resultados obtidos na determinação de 130 ppb de SO_2 absorvidos em TCM 0,04 M, por titulação biamperométrica.

Resultados em ppb	
135	
139	
135	
125	
130	
139	
139	
130	
139	
125	
130	
Nº de resultados	11
Média	133
Estimativa do desvio padrão	5,53 (4,16%)
erro no valor médio para um nível de confiança de 95%	3,72
diferença entre o valor verdadeiro e a média	2,31%

TABELA 3

Resultados obtidos na determinação de 13,0 ppb de SO_2 absorvidos em TCM 0,04 M, por titulação biamperométrica.

Resultados em ppb	
	14,0
	12,0
	13,0
	12,0
	15,0
	14,0
	14,0
	13,0
	14,0
	12,0
	14,0
Nº de resultados	11
Média	13,4
estimativa do desvio padrão	1,03 (7,69%)
erro no valor médio para um nível de confiança de 95%	0,693
diferença entre o valor verdadeiro e a média	3,08%

TABELA 4

Comparação de resultados entre o método espectrofotométrico da pararosanilina e o método por titulação biamperométrica (cada valor do método de titulação por biamperometria é média de três determinações).

Amostra	Resultados (ppb)		diferenças (d)	
	Met. Biamp.	Met. Espect.	d	d ²
1	250	247	+ 3	9
2	355	349	+ 6	36
3	480	470	+10	100
4	87	88	- 1	1
5	280	286	- 6	36
6	221	224	- 3	9
7	470	481	-11	121
8	960	937	+23	529
9	385	378	+ 7	49
10	315	323	- 8	64
Soma			20	954

$$\text{Média das diferenças} \quad \bar{d} = \frac{20}{10} = 2,0$$

$$\text{Variança das diferenças } s^2$$

$$s^2 = \frac{\sum di^2 - (\sum di)^2/n}{n - 1} = \frac{954 - (20)^2/10}{10 - 1} = 101,6$$

$$\text{Estimativa do desvio padrão: } S = 10,08$$

$$t = \frac{|\bar{d}| \sqrt{n}}{S} = \frac{2,0 \sqrt{10}}{10,1} = 0,63$$

t tabelado para um nível de confiança de 95%; $t = 2,26$

FIGURA 13 - Determinação de 13,0 ppb de SO_2 absorvidos em 20,00 ml de TCM 0,04 M, por titulação biamperométrica com solução de iodato de sódio $2,0 \times 10^{-6} \text{M}$.

VI.5 - CONSIDERAÇÕES GERAIS

Como se nota, o método idealizado é bastante sensível, simples, rápido e de elevadas precisão e exatidão.

Ele é muito mais sensível que o método espectrofotométrico. A titulação biamperométrica chega a ser quatorze vezes mais sensível que o método espectrofotométrico, segundo a APHA Intersociety Committee (18). A lei de Beer para o método espectrofotométrico, usando-se pararosanilina, situa-se no intervalo de 135 - 1350 ppb na solução, equivalendo ao intervalo $23,4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ a $234 \mu\text{g}/\text{m}^3$ de SO_2 no ar, enquanto a titulação biamperométrica chega facilmente a $1,7 \mu\text{g}/\text{m}^3$, avançando para concentrações maiores quase indefinidamente (no nosso método determinamos até 1000 ppb). Assim, a titulação biamperométrica abrange três ordens de grandeza, facilmente.

O tempo de análise de cada amostra é de cerca de cinco minutos. Assim, após certa prática com o método, alguém poderá facilmente executar de dez a doze amostras por hora. O método espectrofotométrico é mais demorado, sendo o tempo de reação de trinta minutos (18). Além disso, para baixas absorbâncias, a precisão é menor, obviamente.

O equipamento para a titulação biamperométrica é barato e torna-se atraente pela elevadíssima sensibilidade que se obtém. Os reagentes são comuns, sendo a solu-

ção de iodato usada apenas alguns mililitros de 10^{-5} M. Por outro lado, a pararosanilina é cara e necessita em geral de purificação demorada.

A titulação de SO_2 com IO_3^-/I^- elimina totalmente o possível uso do coulômetro como gerador de I_2 (ou Br_2). O método da titulação com geração de Br_2 já existe (3,18), porém, a titulação com I_2 apresenta vantagem em relação ao Br_2 pelo fato do I_2 (formado após o ponto final) não ser muito reativo a traços de orgânicos que eventualmente existem no TCM.

Se considerássemos a presença de um coulômetro, para a titulação de 100 ppb de SO_2 em solução, necessitaríamos de uma corrente de 0,3 mA durante 6,5 segundos. Só um coulômetro bom possui esta possibilidade.

Por outro lado, é muito mais fácil a adição de solução de íons IO_3^- por meio de bureta, até aparecimento de corrente, do que idêntico procedimento com coulômetro. É evidente que entre 10 e 15 segundos podemos, com adição de volumes de íons IO_3^- por bureta, obter corrente. Idêntico procedimento com coulômetro leva muito mais tempo, na tentativa inicial com baixa corrente até corrente maior. Se o tempo para a oxidação de SO_2 (SO_3^{--} em solução) for longo, traços de oxigênio do ar oxidam parte do mesmo.

O interessante é que é suficiente uma bureta semi-micro, com prolongamento de plástico na saída, a fim de subdividir as gotas da solução de íons IO_3^- .

Quanto ao método espectrofotométrico em si, o intervalo de trabalho com menor erro relativo situa-se em

geral de 15% a 65% de transmitância. Segundo o método recomendado pela APHA Intersociety Committee (18), o método pode ser usado de 135 a 1350 ppb de SO_2 na solução, o que corresponde a $2,11 \times 10^{-6}$ M a $21,1 \times 10^{-6}$ M de SO_2 . Sabendo-se que a absortividade molar do complexo formado com a pararosanilina é $4,77 \times 10^4$, para um caminho óptico de 1 cm, a absorbância para 135 ppb de SO_2 será:

$$A = \epsilon bc = 4,77 \times 10^4 \cdot 1 \cdot 2,11 \times 10^{-6} = 0,1$$

que corresponde a 79% de transmitância.

Como se vê, o valor já se encontra fora do intervalo recomendado para o menor erro relativo possível (note-se que Scaringelli (18) utilizou 1 ppm de SO_2 para avaliar a precisão do método). No nosso caso, chegamos facilmente a 13 ppb com 7,7% de precisão. É claro que para concentrações de SO_2 abaixo de 135 ppb, pode-se usar o método espectrofotométrico porém com a técnica diferencial, o que requer mais cuidados e a elaboração de amostras com concentrações padrões em função da absorbância obtida, o que requer maior dispêndio de trabalho (elaboração das amostras padrões no ato).

CAPÍTULO VII

ANÁLISE DOS SULFETOS

INORGÂNICOS

VII.1 - PADRONIZAÇÃO DO REAGENTE E TESTES PRELIMINARES

O iodato de sódio foi preparado conforme descrito no capítulo VI (Análise do SO_2).

O esquema da análise levado a efeito foi o de, primeiramente, separar o sulfeto inorgânico da solução na forma de H_2S e fixar este último em solução de Zn^{++} , através de arraste com gás inerte (3,4,32). A seguir, a suspensão homogênea de ZnS foi titulada com íons em meio ácido. Quando terminada a titulação do sulfeto o excesso de íons IO_3^- forma com o I^- em excesso quantidades proporcionais de I_2 . (Poderíamos também supor que o I_2 formado reagisse com S^{--}). O par I_2/I^- apresenta corrente quando submetidos à diferença de potencial de 100 mV entre dois eletrodos de platina.

Para se testar o método proposto na determinação dos sulfetos, fixados em solução de acetato de zinco, foi seguido o roteiro proposto pelo Standart Methods for the Water (4). Assim, inicialmente testamos em laboratório a

eficiência da fixação do sulfeto em Zn^{++} (formação de uma suspensão de ZnS); para isso, preparou-se uma solução de sulfeto de sódio em água bidestilada, previamente fervida e resfriada, contendo cerca de 1300 ppm em S^{--} . Antes de cada série de experimentos, a solução de sulfeto foi padronizada. Para esta padronização, utilizou-se a solução de iodato de sódio previamente preparada. Assim, a um erlenmeyer de 500 ml foi adicionado um certo volume de iodato de sódio em excesso, um volume da solução de sulfeto e hidróxido de sódio 10 M, após ferver-se brandamente por cerca de 10 minutos, íons iodato oxidam quantitativamente íons sulfeto a sulfato, reduzindo-se a íons iodeto. A seguir a solução foi esfriada e a mesma foram adicionados excesso de iodeto de potássio sólido e ácido sulfúrico 4,0 M. O iodo formado foi titulado com tiossulfato de sódio previamente padronizado e amido como indicador. A padronização de íons tiossulfato foi efetuada usando-se a solução padrão de iodato de sódio, excesso de íons iodeto, ácido e amido.

A seguir, em outra série de experimentos, preparou-se uma solução de acetato de zinco 0,050 M a partir de uma solução mais concentrada, 1 M, como recomendado (4). A um volume de 20,00 ml de solução de acetato de zinco 0,050 M, adicionou-se, sob agitação, rapidamente, um volume conhecido da solução de sulfeto de sódio recém padronizado. Após alguns minutos de agitação, a solução de acetato de zinco contendo S^{--} fixado foi analisada pelo método elaborado. Para isto, deaerou-se a suspensão de ZnS obtida por 10 minutos com N_2 . A seguir ligou-se a barrinha magnética, mantendo-se a solução sob agitação e ainda com atmosfera de N_2 sobre a su-

perfície da solução, adicionou-se cerca de 0,10 g de KI sólido e 2,0 ml de H_2SO_4 9,0 M; em seguida o galvanômetro foi zerado, sob uma diferença de potencial de 100 mV entre os 2 eletrodos. Imediatamente, volumes de solução de íons iodato foram adicionados, medindo-se a corrente. Em 5 minutos a análise estará terminada.

Nas tabelas 5 e 6, tem-se os valores obtidos na análise da suspensão de ZnS, como descrito anteriormente.

Duas séries de concentrações de sulfeto foram analisadas, contendo respectivamente, 420 ppb e 32,0 ppb na solução de acetato de zinco. Obtiveram-se como resultados, na média, respectivamente 443 ppb e 32 ppb, sendo os desvios padrões 3,0 (0,69%) e 2,5 (8,1%), respectivamente.

Como se percebe, o método, além de ser rápido e simples, apresenta baixos desvios padrões para os níveis testados.

Nas titulações efetuadas em laboratório, para cada caso, utilizou-se uma concentração adequada de solução de iodato de sódio. Assim, para as titulações de soluções contendo 32 ppb de S^{--} , utilizou-se solução de íons IO_3^- $2,0 \times 10^{-6}$ M; para as titulações de 420 ppb, a solução de íons IO_3^- foi $1,0 \times 10^{-4}$ M. Para cada caso, as adições foram de 1,0 em 1,0 ml. Podemos ver na figura 14 o gráfico da determinação de 32 ppb de S^{--} titulado com solução de NaIO_3 $2,0 \times 10^{-6}$ M.

Diante de uma amostra natural, quando não se

sabe o nível de concentração de sulfeto fixado pelo acetato de zinco, torna-se necessário o uso de um procedimento seguro quanto à concentração de íons iodato a serem utilizados. Assim, estudos sistemáticos mostraram que é possível o uso de uma única concentração de íons iodato $1,0 \times 10^{-5}$ M como titulante. Com isto, estabeleceu-se um procedimento recomendável para a titulação de S^{--} .

VII.2 - PROCEDIMENTO PARA DETERMINAÇÃO DE SULFETO INORGÂNICO

A uma célula, contendo dois eletrodos de platina de $1,0 \text{ cm}^2$ cada adicionar 20,00 ml da suspensão homogênea de ZnS obtida pela separação do sulfeto da amostra natural, uma barra magnética e borbular nitrogênio por cerca de 10 minutos. Após, adicionar 0,10 g de iodeto de potássio sólido sob uma atmosfera de nitrogênio. Adicionar 2,0 ml de ácido sulfúrico 9,0 M aplicar 100 mV entre os eletrodos e zerar o galvanômetro na sensibilidade em que a corrente seja de cerca de 20 μA de fundo de escala, sob agitação. Adicionar 1,0 ml de NaIO_3 $1,0 \times 10^{-5}$ M. Se ocorrer formação de corrente, continuar adicionando volumes de 0,5 ml em 0,5 ml (nível de S^{--} até ~ 45 ppb); se, após a adição de 1,0 ml de NaIO_3 não ocorrer formação de corrente, adicionar a seguir, rapidamente, mais 1,0 ml do reagente; se, após a adição de 2,0 ml de íons IO_3^- ocorrer formação de corrente (faixa de até ~ 90 ppb) deve-se continuar adicionando íons IO_3^- de 0,5 ml em 0,5 ml. Se, para o aparecimento da corrente houver ne

cessidade de se adicionar volumes maiores de 3,0 ml de NaIO_3 $1,0 \times 10^{-5}$ M, o fundo de escala do galvanômetro deve ser alterado rapidamente para 100 μA e as adições posteriores efetuadas de 1,0 ml em 1,0 ml (concentrações de S^{--} maiores que 140 ppb).

NOTA: Se se desconfiar da concentração de S^{--} ser maior que 140 ppb, pode-se usar NaIO_3 $1,0 \times 10^{-4}$, com a adição de 0,5 ml e, formando-se corrente, adições posteriores de 0,2 ml, para um fundo de escala de 200 μA .

Recomenda-se ser a mais rápida possível a adição inicial de íons IO_3^- até o aparecimento da corrente. Em geral, alguns segundos são suficientes para se perceber a deflexão do galvanômetro. Contudo, após o aparecimento da corrente (formação de I_2), deve-se aguardar um intervalo de tempo entre duas adições de íons IO_3^- , a fim de se esperar a homogeneização da solução. Em geral este tempo pode ser de 30 segundos a 1 minuto. Uma determinação pode ser efetuada em 5 minutos.

VII.3 - PROCEDIMENTO PARA AMOSTRAS NATURAIS

O sulfeto inorgânico solúvel em água e em ácido, é separado da amostra natural, como H_2S , e é arrastado por um gás inerte (N_2), fazendo-se o mesmo passar em dois borbulhadores ligados em série, contendo acetato de zinco

(conforme figura 5).

Várias amostras naturais foram gentilmente cedidas pela CETESB.

Essas amostras naturais foram tratadas em laboratório conforme descrito atrás, isto é, em um esquema de aparelhagem conforme a figura 5, a 100 ml de água natural homogeneizada, adicionou-se 10 ml de ácido sulfúrico concentrado, passando-se fluxo de N_2 a fim de arrastar-se o H_2S . Este foi introduzido em dois frascos em série contendo 50,0 ml de acetato de zinco 0,05 M cada um. Após uma hora, os dois frascos lavadores foram misturados (o conteúdo de um foi transferido ao outro), lavando-se o frasco esvaziado com 5 ml de água bidestilada (3 vezes). O único frasco lavador foi homogeneizada e, assim, dessa suspensão, 20,00 ml foram retirados por uma pipeta volumétrica de elevada vazão. A seguir, 5,0 ml de água bidestilada foram introduzidas na pipeta a fim de lavá-la. A suspensão com a água de lavagem foram introduzidas em uma célula. A seguir introduziram-se dois eletrodos de platina de $1,0\text{ cm}^2$ de área cada, deaerou-se a suspensão por 10 minutos com N_2 e, com atmosfera de N_2 sobre a superfície, 0,1 g de KI foram adicionados e 2,0 ml de H_2SO_4 9,0 M. Zerou-se o galvanômetro, aplicando-se 100 mV entre os eletrodos e, rapidamente volumes de 1,0 ml de $NaIO_3$ foram introduzidos à solução. Os resultados das amostras encontram-se na tabela 7, e foram comparados com a determinação iodométrica convencional, após separação de H_2S , também (4). Cada valor da determinação por biamperometria é média de três determinações.

Como se percebe aplicando-se o teste t, obtém-se 0,51. Para 95% de nível de confiança o tabelado é 2,45. Assim, aceita-se os valores das duas colunas; mais oito amostras naturais foram analisadas pelo procedimento descrito. Os resultados encontram-se na tabela 8. Infelizmente, os níveis de S^{--} nas amostras não permitiu o uso do método de referência iodométrico que só se aplica a amostras contendo S^{--} com concentrações acima de 400 ppb. Também não pudemos aplicar o método espectrofotométrico de referência com formação de azul de metileno (5) porque não dispúnhamos dos reagentes na ocasião. Contudo os ensaios de laboratório com amostras artificiais mostram os baixos desvios padrão do método e sua elevada exatidão. Assim, esses ensaios com baixos teores de S^{--} serão efetuados comparativamente com o método espectrofotométrico com formação de azul de metileno tão logo tenhamos os reagentes. Mesmo neste caso, percebe-se a necessidade de se separar o H_2S , a fim de se eliminar os interferentes.

TABELA 5

Resultados obtidos na determinação de 420 ppb de S^{--} fixados em solução de acetato de zinco 0,050 M, por titulação biamperométrica.

Resultados em ppb	
	443
	444
	442
	442
	441
	440
	443
	450
Nº de resultados	8
Média	443
Estimativa do desvio padrão	3,0 (0,69%)
Erro no valor médio para um nível de confiança de 95%	2,55
Diferença entre o valor verdadeiro e a média	5,5%

TABELA 6

Resultados obtidos na determinação de 32 ppb de S^{--} fixados em solução de acetato de zinco 0,05 M, por titulação biamperométrica.

Resultados em ppb	
	29
	29
	32
	35
	29
	29
	31
	34
Nº de resultados	8
Média	31
Estimativa do desvio padrão	2,5 (8,1%)
Erro no valor médio para um nível de confiança de 95%.	2,1
Diferença entre o valor verdadeiro e a média	3,2%

TABELA 7

Comparação de resultados entre o método titulométrico com iodo e o método por titulação biamperométrica (cada valor do método de titulação por biamperometria é média de três determinações) em amostra naturais.

Amostra	Resultados (ppb)		diferença (d)	
	Met. Biamp.	Met. Tit.	d	d ²
1	640,0	680,0	-40	1600
2	1120	1100	+20	400
3	914,0	900,0	+14	196
4	1150	1120	+30	900
5	1020	1030	-10	100
6	740,0	770,0	-30	900
7	830,0	850,0	-20	400
Soma			-36	4496

$$\text{Média das diferenças} \quad \bar{d} = \frac{-36}{7} = 5,14$$

Variança das diferenças s^2

$$s^2 = \frac{\sum di^2 - (\sum di)^2/n}{n - 1} = \frac{4496 - (-36)^2/7}{7 - 1} = 719$$

Estimativa do desvio padrão: $s = 26,8$

$$t = \frac{|\bar{d}| \sqrt{n}}{s} = \frac{5,14 \sqrt{7}}{26,8} = 0,51$$

t tabelado para um nível de confiança de 95%; $t = 2,45$

TABELA 8

Resultados obtidos na determinação de S^{--} em amostras naturais com baixos níveis, por titulação biamperométrica.

Resultados em ppb	
	207
	274
	50,0
	72,0
	59,0
	73,0
	125
	39,0
Nº de resultados	8

FIGURA 14 - Determinação de 32,0 ppb de S^{--} fixa do em acetato de zinco, por titulação biamperométrica com solução de iodato de sódio $2,0 \times 10^{-6}$ M.

VII.4 - CONSIDERAÇÕES GERAIS

Como se percebe, o método biamperométrico para S^{--} apresenta-se como excelente opção para uma análise rápida de rotina do mesmo em níveis de concentração com três ordens de grandeza (10 - 1000 ppb).

CAPÍTULO VIII

PART E EXPERIMENTAL

VIII.1 - REAGENTES E SOLUÇÕES

Todos os reagentes utilizados foram de pureza analítica, e de procedência MERCK.

A água utilizada em todas as análises foi bi-destilada.

A limpeza dos eletrodos e checagem dos reagentes, soluções e desempenho do aparelho foram verificados, como descrito no capítulo V (g).

a) Solução padrão de iodato de sódio

Uma pequena quantidade deste sólido foi tornada constante a 110°C em estufa e a seguir foi pesado 1,97892 g e diluído com água bidestilada para um litro dando uma concentração final 0,01000 M.

A partir desta solução, as demais foram preparadas por diluição instantes antes das titulações. Para cada nível de concentração a ser usada, o balão correspondente foi condicionado, como descrito no capítulo V.

b) Solução absorvedora de tetracloromercurato de potássio 0,04 M
(TCM)

Dissolve-se 10,86 g de HgCl_2 em mistura com

5,96 g de KCl e 0,066 g de EDTA em água bidestilada, diluído a um litro de solução.

Esta solução é, normalmente, estável por seis meses. Se se formar algum precipitado, deve-se desprezar toda a solução e se preparar outra.

c) Ácido sulfâmico 0,6%

Dissolve-se 0,6 g de ácido sulfâmico em 100 ml de água bidestilada.

Esta solução é instável e deve ser feita momentos antes da análise.

d) Tiosulfato de sódio 0,1 N (0,1 M)

Dissolve-se 25 g de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ em água bidestilada previamente fervida e resfriada, diluindo a um litro. Adicionar 0,1 g de Na_2CO_3 à solução. Deixar em repouso por um dia antes da padronização.

Para fazer a padronização foram pipetados 50,00 ml da solução de NaIO_3 0,01000 M para um erlenmeyer de 500 ml imerso em gelo, adicionando-se 2,0 g de KI e 10 ml de HCl 1,0 M. O erlenmeyer foi fechado e deixado em repouso por 5 minutos; após, foi titulado com a solução de tiosulfato de sódio com concentração aproximada de 0,1 M, até amarelo-pálido. Então, foram adicionados 5 ml de solução de

amido e continuada a titulação até o desaparecimento da cor azul.

e) Solução de amido

Misturar 0,4 g de amido solúvel com um pouco de água. Adicionar a pasta, lentamente, a 200 ml de água fervendo. Continuar fervendo até a solução ficar clara, esfriar e transferir a solução para um frasco com tampa esmerilhada.

f) Solução padrão de sulfeto

Colocar alguns gramas de cristais de $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, limpos e lavados, em um pequeno bequer; adicionar água bidestilada previamente fervida e resfriada sobre os cristais, um pouco menos que o necessário para cobri-los. Agitar ocasionalmente por poucos minutos e então, verter a solução para outro frasco. Diluir 1,00 ml desta solução a 1000 ml com água bidestilada.

Para fazer a padronização foi misturado em um erlenmeyer de 500 ml, 10,00 ml da solução de sulfeto com 50,00 ml da solução de iodato de sódio 0,01000 M e 20,0 ml de hidróxido de sódio 10 M; após ferveu-se brandamente por cerca de 10 minutos. A seguir a solução foi resfriada, e, à mesma, foram adicionados 2,0 g de KI e 40,0 ml de H_2SO_4

4 M. O iodo formado, que é equivalente ao iodato não consumido, foi titulado com tiosulfato de sódio padrão 0,01 N, do modo usual.

g) Solução padrão de sulfito de sódio

Dissolve-se 0,40 g de Na_2SO_3 em 500 ml de água bidestilada recentemente fervida e resfriada. Esta solução contém o equivalente a 320 - 400 ppm de SO_2 .

Para fazer a padronização foi adicionado a um erlenmeyer de 500 ml imerso em gelo, 25,00 ml de NaIO_3 0,01000 M, 25,00 ml de água bidestilada, 10,00 ml de H_2SO_4 1,0 M e 25,00 ml da solução de sulfito. Deixou-se em repouso por 10 minutos e a seguir adicionou-se 2,0 g de KI sólido a fim de completar a reação; e a seguir, o iodo formado, que é equivalente ao iodato não consumido, foi titulado com tiosulfato de sódio padrão 0,01 N, do modo usual.

h) Solução de acetato de zinco 1,0 M

Dissolve-se 220 g de $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ p.a. em água bidestilada, diluindo a um litro.

i) Solução de ácido sulfúrico 9,0 M

Adicionar lentamente 500 ml de H_2SO_4 con-

centrado (18 M) a 500 ml de água bidestilada.

j) Solução de ácido sulfúrico 4,0 M

Adicionar lentamente 225 ml de H_2SO_4 concentrado (18 M) em um certo volume de água bidestilada e a seguir diluir a um litro.

k) Solução de ácido sulfúrico 1,0 M

Adicionar lentamente 56 ml de H_2SO_4 concentrado (18 M) a um certo volume de água bidestilada e a seguir diluir a um litro.

l) Solução de ácido clorídrico 1,0 M

Adicionar lentamente 84 ml de HCl concentrado em um certo volume de água e completar a um litro.

m) Solução de hidróxido de sódio 10 M

Dissolver cerca de 400 g de NaOH em um certo volume de água e a seguir diluir a um litro.

VIII.2 - APARELHOS E MATERIAIS

- a) Galvanômetro (polarógrafo SARGENT-WELCH, modelo III).
- b) Eletrodos de platina (duas placas com 1 cm² de área, cada).
- c) Célula polarográfica
- d) Agitador magnético
- e) Cilindro de nitrogênio
- f) Balança analítica Metler
- g) Bureta de pistão
- h) Sistema de borbulhadores (lavadores de gás)
- i) Estufa
- j) Vidraria para preparo de soluções.

CAPÍTULO IX

CONSIDERAÇÕES FINAIS

IX.1 - CONSIDERAÇÕES FINAIS

O método biamperométrico, recém-estudado, mostra incríveis potencialidades na análise de traços. Duas aplicações estão relatadas na presente tese (SO_2 e H_2S), apresentando nítidas vantagens sobre os respectivos métodos espectrofotométricos. Assim, a enorme sensibilidade alcançada pela biamperometria, acompanhada de elevadas precisão e exatidão, tornam possível amostragens em tempo menores (caso do SO_2) e com pequenos volumes de soluções (caso do H_2S). E deve-se adicionar, ainda, a extrema simplicidade da aparelhagem usada.

Como se percebe pelo relato da presente tese, o uso adequado da biamperometria torna a coulometria dispensável, simplificando e barateando o processo de análise, atraindo o seu uso.

Muitas determinações no meio ambiente podem ser efetuadas usando-se IO_3^- e BrO_3^- . Deve-se salientar também outra possibilidade de análise por biamperometria, através de adição de padrão, o que torna mais ampla a aplicação da biamperometria, aumentando as vantagens sobre o uso da coulometria. Assim, determinações de 10 ppb de NO_2^- em águas com precisão de 13% já se encontra terminado (53); a determinação de 4 ppb de Cr(IV) (54); traços de As(III) e As(V) (55); traços de sulfetos, dissulfetos orgânicos (53); traços de I^- e IO_3^- em sal de cozinha e água do mar (56); traços de BrO_3^- em produtos de panificação (56); traços de Sb(III)

e Sb(V) (54) e traços de metais nobres (57).

Outras aplicações estão sendo idealizadas para breve, como a determinação de traços de Cl_2 e ClO^- em efluentes industriais; traços de oxigênio em águas; determinações indiretas de CO_2 e CO no ar; determinações de funções orgânicas (aldeídos, cetonas, etc.), assim como de compostos orgânicos em geral, CN^- , etc.

Além dos usos de IO_3^- e BrO_3^- , em breve futuro estudaremos outros sistemas também, como $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$.

O método biamperométrico pode ser utilizado manualmente com rendimento de 10 - 12 amostras por hora. Para futuro, estudaremos a possibilidade de automatizá-lo.

C A P I T U L O X

R E S U M O E S U M M A R Y

X.1 - RESUMO

A titulação biamperométrica mostra possibilidades mais amplas que as relatadas em livros-texto, podendo-se analisar traços com elevadas precisão e exatidão.

Duas aplicações foram demonstradas no presente trabalho: as determinações de SO_2 e S^{--} inorgânico em efluentes, com enormes vantagens sobre os respectivos métodos espectrofotométricos. Em poucos minutos pode-se determinar 13 ppb de SO_2 (recolhidos em TCM) com precisão de 7,7% e de 10 ppb de H_2S (após separação do efluente) com precisão de 8,1%. Foram efetuadas análises de amostras naturais gentilmente cedidas pela CETESB e confrontadas com os métodos de referência, encontrando-se perfeita concordância nos resultados.

X.2 - SUMMARY

The biamperometric titration as studied, shows wider possibilities than classical interpretation reported in the text-books. This technique studied in this thesis shows tremendous applications in trace analysis, with higher accuracy and precision.

In the present thesis, two applications of the technique were made: the determinations of SO_2 in the

atmosphere and inorganic S^{--} in waters, with advantages over the respective spectrophotometric methods.

In few minutes one can determine 13 ppb the SO_2 (absorbed in TCM) with 7,7% accuracy and 10 ppb the S^{--} (after recovery in $ZnAc_2$) with 8,1% accuracy.

Natural samples offered by CETESB (Environmental Protection Agency of the State of São Paulo) and the results found were in good agreement with those obtained by the reference methods.

CAPÍTULO XI

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. P.W. WEST and G.C. GAEKE; Anal. Chem., 28, 1816 (1956).
2. J. HEICKLEN; Atmospheric Chemistry; Academic Press, 208 (1976).
3. W.J. WILLIAMS, Handbook of Anion Determination, Butterworth e Co. Ltda; 568 (1979).
4. American Public Health Association, American Water Works Association, and Water Pollution Control Federation, Standart Methods for the Water, 13 th edn, American Public Health Association, New York, 336 (1970).
5. American Public Health Association, American Water Works Association, and Water Pollution Control Federation, Standart Methods for the Water, 15 th edn, American Public Health Association, New York, 499 (1980).
6. W.W. KELLOGG e outros; SCIENCE, 175, 587 (1972).
7. S.S. BUTCHER and R.J. CHARLSON; An Introduction to Air Chemistry; Academic Press, Inc., 100 (1972).
8. Air Quality Criteria for Sulfur Oxides; National Air Pollution Control Administration Publication Nº. AP-50, Washington, D.C., 178 (1969).
9. Massachusettes Institute of Technology, Man's Impact on the Global Environment; M.I.T. Press, Cambridge (1970).

10. R.D. CADLE e outros; Geochim. Cosmochim. Acta 35, 503 (1971).
11. E.F. HEALD e outros; Geophys. Res. 68, 545 (1963).
12. E. ERIKSSON, Tellus 11, 375 (1959).
13. E. ERIKSSON, ibid. 12, 63 (1960).
14. R.D. CADLE e E.R. ALLEM, SCIENCE, 167, 243 (1970).
15. D.P.H. RALF, Fotoquímica de Gases, Secret. General de la OEA; Washington, D.C. 27 (1972).
16. R.D. CADLE e outros; in Air Pollution Handbook; Eds. McGraw-Hill (1956).
17. R.D. CADLE e R.C. ROBBINS; Discuss. Faraday Soc., 30, 155 (1960).
18. M. KATZ (Editor); Methods of Air Sampling and Analysis; Interdisciplinary Books, 696 (1977).
19. M. MECKLENBURG e F. ROSENKRANGER; Z. Anorg. Chem., 86, 143 (1914).
20. F.P. SCARINGELLI e outros; Anal. Chem., 42, 1818 (1970).
21. P.L. BAILEY e E. BISHOP; Analyst; 97, 311 (1972).
22. F.P. Scaringelli; B.E. SAITAMAN e S.A. FREY; Anal. Chem., 39, 1709 (1967).

23. F. EPHRAIMS ; Inorganic Chemistry, Edited by P.C.L. Thorne and E.R. Roberts, 5 th Edition, Interscience, 562 (1948).
24. G.R. LYLES; F.B. DOWLING and V.J. BLANCHARD; Quantitative Determination of Formaldehyde in Parts Per Hundred Million Concentration Level; J. Air Poll. Cont. Assoc.; 15, 106 (1969).
25. A. STEIGMANN; Anal. Chem. 22, 492 (1950).
26. J.B. PATE e outros; Anal. Chem. 37, 942 (1965).
27. E.B. MERTIN; Sulfur Dioxide Bulbber Temperature; Environmental Protection Agenay; North Carolina.
28. R.G. FUERST; Improved Temperature Stability fo Sulfur Dioxide Samples Collected by the Federal Reference Method; Environmental Protection Agenay; North Carolina (1977).
29. H.B. SOUZA e J.C. DERISIO; Guia Técnico de Coleta de Amostras de Água; CETESB; São Paulo, 173 (1977).
30. R. POMEROY; Anal. Chem., 26, 571 (1954).
31. I.M. KOLTHOFF e R. BELCHER; Volumetric Analysis, Vol. III, Interscience, New York; 295 (1957).
32. Official, Standardised and Recommended Methods of Analysis; Compiled and Edited by N.W. Hanson; 2 nd edn,

The Society for Analytical Chemistry, London, 462
(1973).

33. E. SALOMON, Z. Physik. Chem., 24, 55 (1897).

34. E. SALOMON, Z. Elektrochem., 4, 71 (1897).

35. C.W. FOULK e A.T. BAWDEN; J. Am. Chem. Soc., 48, 2045
(1926).

36. WERNIMONT e HOPKINSON, J. Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 12,
272 (1943).

37. P. DELAHAY, Anal. Chim. Acta, 635 (1950).

38. P. DELAHAY; Instrumental Analysis, The Macmillan Co.,
106 (1957).

39. H.L. KIES; Anal. Chim. Acta, 10, 161 (1954).

40. H.L. KIES; Anal. Chim. Acta, 11, 382 (1954).

41. M.A. BHATT e V.K. GUPTA; The Analyst, 108, 374 (1983).

42. P.K. DASGUPTA, D. DE CESARE e J.C. ULLREY; Anal. Chem.
52, 1912 (1980).

43. Detalhes obtidos na CETESB.

44. A.F. WELCH e J.P. TERRY; Am. Ind. Hyg. Assoc. J., 21,
316 (1960).

45. K. FISCHER; *Angew. Chemie*, 48, 394, (1935).
46. W. NERNST e E.S. MERRIAM, *Z. Physik Chem.*, 53, 235
(1926).
47. G. CHARLOT e R. GAUGUIN, *Anal. Chim. Acta*, 8, 65 (1953).
48. H.L. KIES, *Anal. Chim. Acta*, 10, 575, (1954).
49. J.J. LINGANE, *Electroanalytical Chemistry*, 2ª Ed., Interscience Publishers, Inc., 280, (1958).
50. P. DELAHAY, G. CHARLOT e H.A. LAINTINEM; "A Nomenclature and classification of Electrochemical Methods", tentative report to Commission on Electrochemical Data, IUPAC Conference, Munich, 1959.
51. K.B. YATSIMIRSKII e V.P. VASIL'EV; *Instability Constants of Complex Compounds*; Consultants Bureau, New York (1960).
52. W. THAIN; *Monitoring Toxic Gases in the Atmosphere for Hygiene and Pollution Control*; Pergamon Press, 140 (1980).
53. M.O. REZENDE |tese de doutoramento| em andamento.
54. W. PINTO |dissertação de mestrado| em andamento.
55. G.M. LEITE |dissertação de mestrado| publicada em 1983.

56. D.A.M. ZAIA |dissertação de mestrado| em andamento.

57. L. WERNER |tese de doutoramento| em andamento.

58. I.M. Kelthoff; Anal. Chem. 26, 1685 (1954)