

USE OF CLOSED VESSELS FOR SULFUR
DETERMINATION IN ORGANIC COMPOUNDS

Alvaro C. Teixeira*; A.C. Spínola Costa*,[†];
Humberto Polli* e Suely E. Lobo*

* - CEPED-Centro de Pesquisas e Desenvolvi-
mento-Km 0 da Ba-536 Camaçari - Bahia
CEP 42.800

† - Instituto de Química da U.F.Ba - Campus
Universitário de Ondina-Salvador - Bahia
CEP 40.000

Abstract - The determination of sulfur in organic compounds is made by wet oxidation in a PTFE closed vessel, with nitric acid, followed by titration with $Ba(NO_3)_2$, using carboxyarsenazo as indicator. The proposed method can be applied to a variety of organic compounds.

O uso de ampolas seladas na mineralização (combustão via úmida) de substâncias orgânicas foi proposto inicialmente por Carius¹. A despeito da confiabilidade e aparente simplicidade, o método de Carius sempre teve a sua aplicação limitada pelas dificuldades operacionais de preparação das ampolas.

O uso de recipientes fechados, construídos geralmente de politetrafluoretileno (PTFE), vem substituindo com vantagem as ampolas de vidro ou de sílica, em muitas aplicações em análise. Bernas² demonstrou que é possível o uso de recipientes de PTFE (bomba ou autoclave) na dosagem do enxofre total presente em solos e material vegetal, operando em temperatura entre 100° e 180°C e com massas de até um grama. Outros autores recomendam o uso deste mesmo tipo de recipiente para dosagem de enxofre em óleos lubrificantes³. Nenhuma avaliação foi feita, entretanto, das possibilidades do uso de recipientes fechados, na dosagem de enxofre em compostos orgânicos, usando HNO_3 como agente oxidante e, é exatamente este o objetivo do presente trabalho.

Parte experimental - Material e Reagentes

- Bombas de PTFE com recipiente externo de aço inoxidável, com capacidade de 23,70 e 125 ml, de fabricação PARR (USA) ou CEPED.

- Solução de $Ba(NO_3)_2$: 0,025 M em etanol 50% e padronizada contra uma solução padrão de H_2SO_4 .

- Os demais reagentes são produtos P.A.

Procedimento proposto:

A - Mineralização da amostra: Pese uma porção de 100 mg da amostra com exatidão de $\pm 0,01$ mg e transfira para o recipiente de PTFE. Acrescente um volume de 3-5 ml de HNO_3 65% e feche o recipiente. Aqueça em estufa a 160°C durante um período de 3 a 16 horas, dependendo da natureza da amostra. Deixe esfriar completamente antes de abrir o recipiente. Transfira para béquer de 80ml e evapore em banho-maria até cerca de 2 ml. Não deixe secar completamente. Retome com água e dilua em balão volumétrico de 100 ou 250 ml, conforme o teor de enxofre.

B - Titulação do sulfato^{4,5}: Pipete uma alíquota correspondendo a uma quantidade de enxofre previsto entre 2 e 30 mg, para um erlenmeyer de 250 ml. Junte um volume de etanol, metanol ou iso-propanol correspondente a uma proporção água/alcool de 1/4 a 1/5. Ajuste o pH para 5,4 a 6,0 usando piridina pura. Acrescente 2-3 gotas do indicador carboxiarsenazo e titule com $Ba(NO_3)_2$ até coloração azul permanente.

As determinações são realizadas na temperatura de 60°C, atendendo as recomendações dos fabricantes dos digestores. No método de Carius original, a faixa de temperatura recomendada é de 250-300°C⁶⁻⁸. Mesmo operando em temperaturas muito mais baixas e com massas muito maiores, obtivemos uma transformação quantitativa de enxofre presente em sulfato, numa grande variedade de compostos orgânicos (Tabela I). O tempo de digestão recomendado, de 16 horas, corresponde ao período de uma noite, não ocupando o analista diretamente. Além disto, a finalização da análise por volumetria permite compensar, no tempo total da análise, o período maior de digestão. O uso destes digestores permite também eliminar o tempo gasto na preparação, selagem e abertura das ampolas, que são operações críticas do método original, requerem uma manipulação cuidadosa e envolvem risco de acidente sério. O

TABELA I
RESULTADOS ENCONTRADOS

COMPOSTOS	SK PREVISTO	SK ENCONTRADO	NÚMERO	DESVIO
	(a)	(b)	DETERMINAÇÕES	PADRÃO
Ácido Sulfanílico	18,32	17,59	5	0,29
Ácido morfolino-propeno-sulfônico	14,14	14,20	4	0,15
5-nitro-2-benzimidazotiol	16,23	16,06	5	0,33
Tioacetamida	42,16	41,48	4	0,63
Di-octilsulfeto	12,15	11,83	4	0,28
Bismutiol I	63,25	62,77	5	0,29
Ácido m-mercaptopucínico	34,77	34,39	4	0,30
Cisteína	26,41	26,15	4	0,23
2-Mercaptobenzotiazol	38,00	37,45	3	0,35
Tiourea	41,83	41,45	2	-
Feriltiourea	20,62	20,70	-	-
Ácido Naftionico	14,36	14,78	2	-
Ácido 8 - Quinolínol-5-Sulfônico	13,03	12,94	2	-
Cistina	26,63	27,08	2	-
2-benzimidazoletiol	21,30	21,32	2	-
2-Amirotiofenol	24,79	24,26	2	-

(a) - Considerando a pureza do material declarada pelo fabricante
(b) - Média aritmética

procedimento proposto, à semelhança do método original, não é recomendado para materiais que possam formar nitro-compostos explosivos tais como celulose ou glicerina. Alguns compostos orgânicos não completamente oxidados nas condições propostas. Assim é que não conseguimos uma oxidação quantitativa para DIMITILSULFOXIDO, TIOFENO, METIONINA e CLORAMINA T. Dificuldades semelhantes já foram reportadas^{3,9}, para a METIONINA, em particular, mesmo uma combinação de HNO₃ e HClO₄ não é capaz de transformar quantitativamente o S em SO₄^{10,11}. As experiências com a CLORAMINA T mostram que, mesmo após 90 horas de digestão a 160°C, não há uma oxidação quantitativa.

CONCLUSÃO

O uso de recipientes fechados de PTFE na dosagem de enxofre em compostos orgânicos pelo método do Carius é uma alternativa simples

para as ampolas de vidro seladas. É possível usar massas de 0,1g de amostra sólida ou líquida, finalizando-se a determinação volumetricamente.

Nem todos os compostos orgânicos são quantitativamente oxidados.

Agradecimentos

Os autores agradecem a FINEP, ao CNPq e a COMCITEC (Bahia) pelo apoio financeiro que permitiu a realização do presente trabalho.

Bibliografia

01. - L. Carius - Ann. Chem. 116,1 (1860)
02. - B. Bernas - Am. Lab. 8,27 (1976)
03. - M. Li & R.H. Filby - Anal. Chem. 55, 2336 (1983)
04. - E.E. Archer; D.C. White & R. Mackinson - Analyst 96,879 (1971)
05. - K.F. Novikova & N.N. Basargin - Capítulo 18 in: J.A. Kuck, ed. - "Methods in Microanalysis", vol. VI. "The Determination of Sulfur in the Presence of the Other Elements", Gordon & Breach, Londres, Inglaterra (1978)
06. - J.B. Niederl & V. Niederl - "Micro-methods of Quantitative Organic Elementary Analysis", 2ª ed. Wiley, New York
07. - J.B. Niederl; H. Baum; J.S. McCoy & J.A. Kuck - Ind. Eng. Chem. ed. 12, 428 (1940)
08. - C. Tiedcke - Microchem. J. 9,334 (1965)
09. - R. Bock - "A Handbook of Decomposition Methods in Analytical Chemistry" International Textbook Co. Glasgow, Escócia, pg. 204 (1979)
10. - T.H. Callan & G. Toennies - Ind. Eng. Chem. Anal. ed. 13,450 (1941)
11. - G.D. Martinie & A.A. Schilt - Anal. Chem. 48,70 (1976)