

## COMUNICAÇÃO

HYDROGEN PEROXIDE AS REAGENT FOR SULFUR  
DETERMINATION IN ORGANIC COMPOUNDS USING  
CLOSED VESSELS.

Recebido em 13/10/86

Alvaro da Costa Teixeira\*, Suely Eudete Lobo\*,  
Joana Angélica de Azevedo Amaro\* e Antonio  
Celso Spinola Costa\*\*

\* - QEPED- Centro de Pesquisa e Desen-  
volvimento do estado da Bahia.

km O Ba-536, Camaçari.BA

+ - Instituto de Química, Universidade  
Federal da Bahia.

Campus de Ondina-Salvador.BA

Abstract - The determination of sulfur in  
organic compounds was made by wet oxidation  
with  $H_2O_2$ , in a PTFE closed vessel, followed  
by titration with barium nitrate, using  
carboxyarsenazo as indicator. This procedure  
can be applied to several sulfur containing  
compounds.

Em trabalho anterior(3) demonstramos que a  
dosagem de enxofre em compostos orgânicos  
pelo método de Carius, pode ser feita usan-  
do-se recipientes fechados de PTFE, em tem-  
peratura de  $160^\circ C$ , evitando-se assim o uso  
de ampolas de vidro ou sílica.

No presente trabalho demonstramos que o  
 $HNO_3$  pode ser substituído por  $H_2O_2$ , mantendo-  
se a digestão em recipiente fechado, porém  
eliminando-se o perigo da formação de nitro-  
compostos explosivos e sem a corrosão inevi-  
tável do recipiente metálico pelos fumos do  
 $HNO_3$ .

O uso do peróxido de hidrogênio em condi-  
ções de pressão e temperaturas elevadas, vi-  
sando a destruição de matéria orgânica foi  
proposto por Denbsky(1) e posteriormente por  
Matusiewicz e Barnes(2), sempre para a dosa-  
gem de metais.

### PARTE EXPERIMENTAL

Reagentes: Peróxido de Hidrogênio - Perhydrol  
de fabricação Merck, com 30% ou 50% de

$H_2O_2$ .

Carboxiarsenazo-solução aquosa 0,1%  
Solução Titrante -  $Ba(NO_3)_2$  0,025 M  
em etanol/água 1/1. Padronizada  
contra uma solução padrão de  $H_2SO_4$ .

Bombas ou Autoclaves: foram usadas bombas com  
recipiente interno de PTFE (Teflon<sup>R</sup>) e envol-  
tório externo de aço inoxidável, com capaci-  
dade de 120 mL, de fabricação PARR Instruments  
(USA) e bombas de 60 mL, com desenho e cons-  
trução do Centro de Pesquisa e Desenvolvimento  
da Bahia-CEPED.

### PROCEDIMENTO RECOMENDADO

Pese uma porção de 0,1000 g da amostra e  
transfira para o recipiente de PTFE da bomba.

Acrescente, gota a gota, 5-6 mL do Per-  
hydrol. É necessário cuidado na adição do  
 $H_2O_2$  pois algumas substâncias reagem violen-  
tamente. O peróxido de hidrogênio é extrema-  
mente corrosivo e somente deve ser manipula-  
do por analista com luvas e óculos de prote-  
ção.

Fechada a bomba e coloque-a na estufa regu-  
lada para  $160 \pm 5^\circ C$  e aguarde um período de  
4 a 16 horas.

Retire a bomba da estufa, deixe esfriar  
completamente. Abra a bomba e transfira o  
conteúdo para um balão volumétrico de 100 ou  
250 mL, dependendo do teor de enxofre da a-  
mostra. Complete o volume com água.

Pipete uma alíquota contendo 2 a 30 mg de  
enxofre para um erlenmeyer de 250 mL. Jun-  
te um volume de etanol ou iso-propanol cor-  
respondendo a 4-5 vezes o volume da alíquota.  
Ajuste o pH aparente para 5,4-6,0 usando pi-  
ridina pura e papel indicador de pH.

Acrescente 2-5 gotas de carboxiarsenazo e  
titule com o  $Ba(NO_3)_2$  até coloração azul per-  
manente.

### DISCUSSÃO

Vários compostos que não são oxidados quan-  
titativamente com o  $HNO_3$ , nas mesmas condições,  
(3):cloramina T, cloridrato de tiamina, dapso-  
na; que podem formar nitrocompostos explosivos:

3-mercapto-1,2-propanodiol; pentaeritroltetra-3-mercaptopropionato e glicolmercaptoacetato foram completamente oxidados (Tabela 1).

Entretanto nem todos os compostos orgânicos são completamente oxidados: metionina; tiofeno; dimetilsulfóxido; dioctil-disulfeto; ácido metanosulfônico; cistina; cisteína; ácido mercaptosucínico não são oxidados quantitativamente. É interessante chamar a atenção que a maior parte destes compostos também não são mineralizados pelo  $\text{HNO}_3$  nas mesmas condições (3).

Uma limitação ao uso da água oxigenada é a sua decomposição rápida a temperatura elevada. Mesmo na ausência de matéria orgânica, mais de 95% do  $\text{H}_2\text{O}_2$  se decompõe após 16 horas a  $160^\circ\text{C}$ . Para aumentar o rendimento da mineralização, adicionamos uma segunda porção de  $\text{H}_2\text{O}_2$  após 3 horas de digestão. Em muitos casos há um grande aumento nos valores de enxofre encontrados.

(Tabela 2), mas mesmo assim os resultados não são satisfatórios e, considerando o aumento de manipulação necessário para a repetição da adição, a mesma não foi considerada prática.

AGRADECIMENTOS: os autores agradecem a G. Fillip e H.B. Frese, respectivamente Diretor e Gerente da Divisão de Reagentes da Merck-Quimitra pela doação do Perhydrol 50%.

O presente trabalho foi financiado pelo CNPQ e pelo Governo do estado da Bahia (CONCITEC).

#### REFERÊNCIAS

- (1) - G. Denbsky - Z. anal. Chem. 267, 350 (1973)
- (2) - H. Matusiewicz e R.M. Barnes - Anal. Chem. 57, 406 (1985)
- (3) - A.C. Teixeira; A.C. Spinola Costa; H. Poli e S.E. Lôbo - Química Nova em publicação

TABELA 1  
RESULTADOS OBTIDOS COM  $\text{H}_2\text{O}_2$

COMPOSTOS	SI* PREVISTO	SI ENCONTRADO	Nº MEDIDAS	DESVIO PADRÃO RELATIVO
Ácido Sulfanílico	18,32	18,03	4	1,33%
Ácido Morfolinopropano-Sulfônico	14,14	13,63	2	-
Ácido Naftionico	14,36	14,16	6	3,17%
Ácido 8-Quinolínol-5-sulfônico	13,03	12,37	4	0,65%
5-Nitro-2-Benzimidazoletiol	16,23	16,22	2	-
Bismutiol I	63,25	63,24	2	-
2-Mercaptobenzotiazol	38,00	37,34	4	0,35%
2-Benzimidazoletiol	21,30	20,96	4	1,29%
2-Aminotiofenol	24,79	24,47	2	-
Tiourea	41,83	40,48	2	-
Feniltiourea	20,62	20,56	4	0,63%
Ácido Cromotrópico	16,02	15,35	2	-
Azul de Bromotiol	5,13	4,98	4	1,32%
Cloramina T	11,25	11,27	3	0,27%
Cloridrato de tiamina	9,35	9,06	2	-
Dapsona	12,89	12,09	2	-
Glicoldimercapto-Acetato	30,38	30,09	2	-
Ácido 7-Iodo-8-quinolínol-5-Sulfônico	9,13	9,27	5	0,92%
3-Mercapto-1,2 propanodiol	28,15	27,72	2	-
Pentaeritrol tetra-3-mercaptopropionato	19,44	19,56	2	-
Tioacetamida	14,75	14,15	2	-

(\*) - Calculado considerando a pureza do produto declarado pelo fabricante.

TABELA 2

EFEITO DA REPETIÇÃO DA ADIÇÃO  
DO  $\text{H}_2\text{O}_2$  - TEMPERATURA =  $160^\circ\text{C}$

COMPOSTOS	SI		TEMPO (HORA)	$\text{H}_2\text{O}_2$	
	(PREVISTO)	ACHADO		(VOLUME)	(%)
METIONINA	21,45	17,91	6	10ml	50
		20,50	3+3	6+6	50
		20,72	3+3	6+6	50
TIOFENO	36,00	26,45	3	6	30
		29,95	3+3	6+6	50
		26,25	3	3	30
DIMETILSULFOXIDO	40,62	14,92	3	3	30
		26,25	3+3	6+6	50
		20,32	6	6	50
CISTEINA	26,41	20,32	6	6	50
		23,23	3+3	6+6	50
		23,50	6	6	50
CISTINA	26,63	23,02	6	6	50
		23,50	3+3	6+6	50
		18,56	16	3	30
ÁCIDO METANO-SULFÔNICO	31,67	19,99	16	6	30
		28,45	3+3	6+6	50
		29,55	3+2	6+6	50
		24,33	6	6	50
		23,86	3+3	6+6	50
DIBENZILDISULFETO	25,76	24,33	6	6	50
		23,86	3+3	6+6	50