

**CONTROLE DA QUALIDADE NA DETERMINAÇÃO POTENCIOMÉTRICA DE SULFETOS VOLATILIZÁVEIS POR ACIDIFICAÇÃO (SVA) UTILIZANDO ADIÇÕES DE PADRÃO****Enelton Fagnani\*** e **José Roberto Guimarães**

Departamento de Saneamento e Ambiente, Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo, Universidade Estadual de Campinas, CP 6021, 13083-852 Campinas - SP, Brasil

**Marco Tadeu Grassi**

Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná, CP 19081, 81531-990 Curitiba - PR, Brasil

**Pedro Sérgio Fadini**

Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, CP 676, 13565-905 São Carlos - SP, Brasil

Recebido em 26/8/11; aceito em 21/10/11; publicado na web em 4/1/12

QUALITY CONTROL IN POTENTIOMETRIC DETERMINATION OF ACID VOLATILE SULFIDES (AVS) USING STANDARD ADDITION. This paper presents a quality assurance and quality control protocol in order to ensure the reliability of analytical results for the determination of acid volatile sulfides in environmental samples by potentiometry. The monitoring of the ion selective sensor readings must be realized continually and particularly in this situation where the analyte is susceptible to transformation and volatilization. Potentiometry with the standard addition was presented as a rapid, accurate, precise, feasible as well as a low cost technique. Concentrations of the analyte in the range of 0.49 to 1.02 mg L<sup>-1</sup> were tested with percentage recoveries varying from 89 to 113%.

Keywords: acid volatile sulfides; quality control; potentiometry.

**INTRODUÇÃO**

Os sedimentos de corpos aquáticos, em detrimento às demais matrizes ambientais, destacam-se pela sua complexidade e capacidade de concentrar e armazenar metais potencialmente tóxicos. Mesmo depois de cessadas as atividades impactantes em um determinado manancial, o sedimento pode continuar exportando contaminantes para a coluna d'água por muito tempo.<sup>1</sup>

Dentre as possíveis fases ligantes de metais normalmente presentes neste ambiente, destacam-se a matéria orgânica dissolvida ou particulada, os óxi-hidróxidos de ferro (Fe) e de manganês (Mn), os carbonatos, a fração particulada mais fina capaz de realizar adsorção e os sulfetos. Em ambientes anaeróbios, os sulfetos metálicos, extremamente insolúveis, são os principais responsáveis pela especiação dos metais.<sup>2</sup>

Mesmo em ambientes bastante impactados por efluentes domésticos e industriais, se a concentração de sulfetos for bastante elevada, espera-se que a toxicidade por parte dos metais seja negligenciável.<sup>3</sup> Normalmente, testes ecotoxicológicos voltados à avaliação de sedimentos podem confirmar esta inferência físico-química.<sup>4,5</sup>

Os sulfetos volatilizáveis por acidificação (SVA) podem ser definidos como a porção sulfídrica mais lábil do sedimento, predominantemente constituída por sulfetos de ferro, como a mackinawita e greigita,<sup>6</sup> capazes de complexar metais de interesse ambiental como mercúrio, prata, cobre, zinco, níquel, chumbo e cádmio, além do semimetal arsênio, tornando-os menos biodisponíveis. Outros metais como o alumínio e o cromo não formam os respectivos sulfetos no referido ambiente, e sim os seus hidróxidos, induzidos pela presença de sulfetos lábeis, o que diminui similarmente os potenciais tóxicos destes metais. Os metais presentes no resíduo final da amostra submetida à extração dos SVA são chamados de metais extraídos simultaneamente (MES).<sup>2,7-10</sup>

No método clássico de extração dos SVA, a amostra de sedimento

é tratada com ácido clorídrico a frio e sob agitação, num sistema fechado. O H<sub>2</sub>S liberado é arrastado com um gás inerte até uma solução receptora com valor elevado de pH, onde o sulfeto deve ficar retido.<sup>11</sup> A natureza desta solução depende do método de quantificação de sulfetos escolhido, dentre os quais se destacam a gravimetria com íons prata,<sup>12</sup> espectrofotometria pelo método do azul de metileno<sup>10,13,14</sup> e a determinação potenciométrica usando eletrodo íon seletivo (EIS).<sup>15</sup>

Ao final do procedimento de extração dos SVA, a suspensão restante no sistema pode ser filtrada em membrana de porosidade 0,45 µm e o filtrado é analisado para a determinação dos metais extraídos simultaneamente (MES).

O sistema extrator deve ser constantemente monitorado para evitar vazamento de gases e, conseqüentemente, minimizar a possibilidade de ocorrência de resultados subestimados. Os testes de recuperação do sulfeto são fundamentais para assegurar boa confiabilidade analítica. Há também o risco de oxidação do sulfeto, que é maior no momento da coleta no campo do que propriamente na extração, após a acidificação, já que a oxidação do H<sub>2</sub>S é mais desfavorável do que a do S<sup>2-</sup>.<sup>13</sup> Na literatura especializada são descritos valores de recuperação na análise de SVA entre 87 e 91%, dependendo da concentração do analito e do método de quantificação do sulfeto empregado.<sup>12,16</sup>

Na determinação potenciométrica dos SVA, o sensor utilizado é um eletrodo íon seletivo (EIS) combinado, para determinação de prata e sulfetos (membrana de Ag<sub>2</sub>S), o qual apresenta um comportamento Nernstiano com um coeficiente angular (inclinação) entre 29,1 e 29,6 mV por década de concentração de sulfeto, em uma faixa de temperaturas de 20 a 25 °C.<sup>17</sup> A potenciometria com adição de padrão apresenta uma série de vantagens comparativamente às demais técnicas analíticas frequentemente empregadas na determinação dos SVA: baixo custo, facilidade operacional, precisão e exatidão, boa repetibilidade e robustez. Além disso, há geração de resíduos químicos de baixo potencial tóxico, de fácil inertização e com disposição efetivamente segura. Utilizando-se esse método, recuperações de sulfeto da ordem de 90% ou superiores são comumente obtidas, mesmo em concentrações mais baixas, da ordem de 0,5 mg L<sup>-1</sup>.<sup>18</sup>

\*e-mail: enelton@fec.unicamp.br

Em relação às curvas analíticas, as adições únicas de padrão geralmente fornecem resultados menos precisos, em comparação às adições múltiplas de padrão. Teoricamente, para assegurar o sucesso da medição, a adição do padrão deve incrementar a concentração do analito de 1,5 a 3 vezes em relação ao valor original da amostra.<sup>19</sup> Como muitas vezes, no caso de amostras ambientais, não se conhece a faixa de concentração do analito, se lança mão do empirismo para estimar a quantidade de padrão a ser utilizado nas adições, ou seja, baseado na magnitude dos sinais analíticos é ajustado o volume do padrão a ser adicionado.

Normalmente, os modelos de calibração utilizados são lineares na faixa de trabalho desejada e relacionam linearmente a concentração do analito com o sinal analítico obtido. Para se empregar a adição múltipla de padrão, basta construir um gráfico onde o eixo das abscissas represente os valores de concentração referentes ao padrão adicionado e o das ordenadas, o sinal analítico correspondente. O coeficiente linear da equação da regressão linear é o ponto onde o sinal analítico se deve apenas à concentração do analito originalmente presente na amostra, ou seja, antes de qualquer adição de padrão. Tal valor do coeficiente linear corresponderá ao sinal analítico da amostra antes das adições de padrão. A intersecção da reta com o eixo das abscissas, em sua porção negativa, corresponde, em módulo, à concentração do analito originalmente presente na amostra.

A grande dificuldade em se trabalhar com a adição de padrão em potencimetria consiste no fato de que a curva analítica é construída relacionando-se o logaritmo das concentrações com o sinal analítico, no caso, potencial elétrico (E) medido em milivolts. Dessa maneira, não é possível fazer um gráfico clássico de adição de padrão, conforme descrito no parágrafo anterior, relacionando diretamente o potencial elétrico (eixo y) com o log C (eixo x), já que o logaritmo de zero matematicamente não existe e, conseqüentemente, não é possível adicionar à reta o ponto correspondente ao sinal analítico antes das adições de padrão. Desta forma, um conjunto diferente de expressões matemáticas, baseadas na Equação de Nernst (1), deve ser empregado para este fim:<sup>19</sup>

$$E = k + \beta \left( \frac{RT \ln 10}{nF} \right) \log[X] \quad (1)$$

sendo: E = diferença de potencial elétrico entre indicador-referência (V); [X] = concentração do analito (mol L<sup>-1</sup>); k, β = constantes típicas de cada eletrodo. Se a resposta é Nernstiana, então β = 1; R = constante universal dos gases (8,314472 J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>); T = temperatura em graus absolutos (298,15 K); n = número de elétrons transferidos na semirreação; F = constante de Faraday (9,648534 x 10<sup>4</sup> C mol<sup>-1</sup>)

O termo β  $\left( \frac{RT \ln 10}{nF} \right)$  da Equação 1 pode ser chamado simplesmente de S (inclinação) e corresponde ao coeficiente angular da curva analítica obtida quando se relaciona E com log[X]. Para os íons monovalentes (n = 1), S = 0,05916 V.

Simplificadamente, considera-se a Equação de Nernst como sendo:

$$E = k + S \cdot \log[X] \quad (2)$$

Por convenção, adota-se que V<sub>0</sub> é o volume inicial da amostra com concentração desconhecida C<sub>x</sub>, cujo valor se deseja determinar. O volume de padrão adicionado é identificado por V<sub>s</sub>, e a concentração do padrão por C<sub>s</sub>. Portanto, pode-se afirmar que a concentração total do analito na amostra após a adição de padrão é:

$$[X] = \frac{(V_0 \cdot C_x + V_s \cdot C_s)}{(V_0 + V_s)} \quad (3)$$

Substituindo-se o termo [X] na equação de Nernst pela Equação 3, tem-se:

$$E = k + S \cdot \log \left( \frac{V_0 \cdot C_x + V_s \cdot C_s}{V_0 + V_s} \right) \quad (4)$$

Procedendo-se aos devidos arranjos matemáticos:

$$\begin{aligned} \frac{E}{S} - \frac{k}{S} &= \log \left( \frac{V_0 \cdot C_x + V_s \cdot C_s}{V_0 + V_s} \right) \\ 10^{\left( \frac{E}{S} - \frac{k}{S} \right)} &= \frac{(V_0 \cdot C_x + V_s \cdot C_s)}{(V_0 + V_s)} \\ \frac{10^{\frac{E}{S}}}{10^{\frac{k}{S}}} &= \frac{(V_0 \cdot C_x + V_s \cdot C_s)}{(V_0 + V_s)} \\ (V_0 + V_s) \cdot 10^{\frac{E}{S}} &= V_0 \cdot C_x \cdot 10^{\frac{k}{S}} + 10^{\frac{k}{S}} \cdot C_s \cdot V_s \end{aligned} \quad (5)$$

A Equação 5 descreve uma reta do tipo y = a + bx.

Sendo: y =  $(V_0 + V_s) \cdot 10^{\frac{E}{S}}$ ; x = V<sub>s</sub>; coeficiente linear, a = V<sub>0</sub> · C<sub>x</sub> · 10 <sup>$\frac{k}{S}$</sup> ; e coeficiente angular, b = 10 <sup>$\frac{k}{S}$</sup>  · C<sub>s</sub>.

O ponto de intersecção no eixo x (Vi) será encontrado atribuindo-se o valor zero para y.

$$Vi = - \frac{V_0 \cdot C_x \cdot 10^{\frac{k}{S}}}{10^{\frac{k}{S}} \cdot C_s} \quad (6)$$

De posse desse valor e de C<sub>s</sub> e V<sub>0</sub>, calcula-se a concentração do analito originalmente presente na amostra (C<sub>x</sub>):

$$C_x = - \frac{(Vi) \cdot (C_s)}{V_0} \quad (7)$$

Em trabalhos envolvendo potencimetria, os cálculos para a adição única de padrão são mais simples. Porém, a utilização da adição múltipla geralmente fornece resultados mais precisos, como já afirmado.

Na adição única de padrão deve-se estabelecer uma Equação de Nernst para a solução original de concentração desconhecida e uma outra para a solução que recebeu a adição de padrão e, em seguida, encontra-se a diferença entre ambas por uma operação de subtração. Para um ânion divalente, como é o caso do S<sup>2-</sup>, as seguintes equações são utilizadas:

$$E_1 = k - S \cdot \log[S^{2-}]_1 \quad (8)$$

$$E_2 = k - S \cdot \log[S^{2-}]_2 \quad (9)$$

Admitindo-se que a concentração do analito antes da adição ([S<sup>2-</sup>]<sub>1</sub>) pode ser descrita como  $\frac{x}{V_0}$  e, depois da adição ([S<sup>2-</sup>]<sub>2</sub>) como

$\frac{x + (V_s \cdot C_s)}{V_0 + V_s}$ , a expressão obtida após a operação de subtração entre as Equações 8 e 9 (E<sub>1</sub> - E<sub>2</sub>) será:

$$|\Delta E| = - S \cdot \log \left( \frac{\frac{x}{V_0}}{\frac{x + (V_s \cdot C_s)}{V_0 + V_s}} \right) \quad (10)$$

sendo:  $|\Delta E|$  = módulo da variação de potencial (mV);  $S$  = inclinação ou resposta do eletrodo (mV);  $x$  = quantidade em mol do analito;  $V_0$  = volume inicial da amostra, antes da adição (L);  $V_s$  = volume da adição de padrão (L);  $C_s$  = concentração da solução de padrão (mol L<sup>-1</sup>).

A partir da resolução da Equação 10, é possível obter a quantidade de matéria (mol) do analito ( $x$ ) presente na amostra original. Então, basta dividi-lo pelo volume inicial da amostra antes da adição de padrão para se obter a concentração, ( $C_x$ ), da espécie de interesse na amostra:

$$C_x = \frac{-V_0 \cdot V_s \cdot C_s \cdot 10^{\left(\frac{\Delta E}{-S}\right)}}{(V_0)^2 \cdot 10^{\left(\frac{\Delta E}{-S}\right)} - (V_0)^2 - (V_0 \cdot V_s)} \quad (11)$$

Ainda em relação à adição única de padrão, há uma sugestão de cálculo um pouco diferente, mas equivalente ao apresentado por Harris,<sup>19</sup> em APHA, AWWA e WEF.<sup>20</sup> Nesta última referência é recomendado que se utilize uma equação matemática adaptada para o cálculo da concentração do analito em uma amostra desconhecida pelo método da adição de padrão, que é a seguinte:

$$C_x = \frac{f \cdot C_s}{(1 + f) \cdot 10^{\frac{|\Delta E|}{S}} - 1} \quad (12)$$

sendo:  $C_x$  = concentração do analito na amostra (mg L<sup>-1</sup>);  $C_s$  = concentração do padrão (mg L<sup>-1</sup>);  $|\Delta E|$  = módulo da diferença de potencial na amostra antes e depois da adição (mV);  $S$  = inclinação ou resposta do eletrodo (mV);  $f$  = razão do volume da adição de padrão para o volume da amostra.

Independente do cálculo aplicado, deve-se antes construir uma curva de resposta do eletrodo, relacionando o logaritmo da concentração em todas as adições de padrão pelo módulo do potencial elétrico correspondente, sempre na faixa de trabalho mais adequada. A sensibilidade do eletrodo é função, entre outras coisas, das condições da membrana íon seletiva, que pode ser afetada pelo desgaste ou acúmulo de material em sua superfície. Tais condições devem ser averiguadas antes do uso.

Considerando-se todos estes aspectos aqui evidenciados, o presente artigo descreve um protocolo que auxilia na avaliação e controle de qualidade relativo a todas as etapas envolvidas na determinação potenciométrica de sulfetos volatilizáveis por acidificação, utilizando-se a adição de padrão.

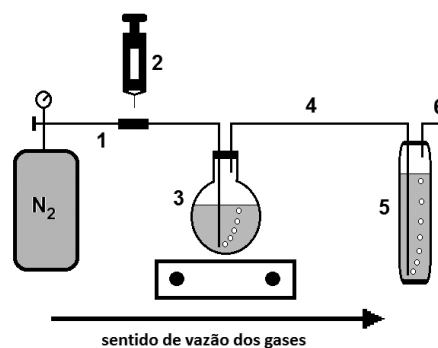
## PARTE EXPERIMENTAL

### Sistema de extração para SVA e MES

O sistema de extração para SVA e MES teve a sua concepção baseada nos trabalhos de Di Toro e colaboradores.<sup>21</sup> Uma descrição detalhada sobre o material empregado, bem como das condições de trabalho, podem ser verificadas na literatura.<sup>18,22</sup> Na Figura 1 é apresentado um esquema do referido extrator.

### Verificação da resposta do eletrodo

O eletrodo íon seletivo (EIS) utilizado apresenta, segundo o fabricante, um coeficiente de variação Nernstiano de  $29,6 \pm 2$  mV dec<sup>-1</sup> a 25 °C, para o S<sup>2-</sup>. O valor deste coeficiente pode variar com a temperatura, o tempo de vida do eletrodo, a rotina de uso, dentre



**Figura 1.** Representação esquemática do sistema extrator para SVA e MES. (1) entrada do gás de purga no sistema; (2) seringa para injeção de HCl no septo posicionado na linha de gás; (3) balão de extração, posicionado sobre um agitador magnético; (4) conexão entre o balão de extração e o frasco lavador, por onde fluirá o H<sub>2</sub>S recém-gerado; (5) frasco lavador contendo tampão básico antioxidante, responsável por reter os sulfetos; (6) saída do sistema para o ambiente

outros fatores. Portanto, o mesmo deve ser sempre avaliado imediatamente antes do uso.

São construídas curvas de resposta potenciométrica antes das análises a fim de se verificar a sensibilidade do eletrodo de acordo com o seguinte procedimento: o eletrodo é imerso em uma solução de condicionamento que apresenta teor de sulfeto da mesma ordem de grandeza da faixa de trabalho, por período de 2 a 5 min. Em seguida, sua membrana deve ser lavada com água do tipo Milli-Q e seca com papel absorvente macio, sendo então o eletrodo imerso em 100 mL de uma solução tampão básica antioxidante sob agitação leve e constante, por 2 min. Essa solução é composta por 300 mL de água desaerada, 40 g de NaOH, 18 g de ácido ascórbico e 38 g de EDTA sal dissódico. Após este tratamento, iniciam-se as adições de alíquotas de uma solução de sulfeto de sódio recém-padronizada (aproximadamente 1000 mg L<sup>-1</sup> em sulfeto, definida em acordo com a faixa de concentração do analito presente na amostra que será analisada), cujos volumes devem estar entre 10 e 50 µL, dependendo da faixa de trabalho desejada. Recomenda-se a realização de 20 adições, com as tomadas dos respectivos valores de potencial elétrico (E). Este conjunto de dados permitirá a construção de um gráfico onde os valores de E (mV), em módulo, são lançados no eixo das ordenadas e o logaritmo da concentração de sulfetos (log S<sup>2-</sup>) na abscissa. Os dados são submetidos a uma regressão linear e o coeficiente angular deve apresentar um valor de  $29,6 \pm 2$  mV dec<sup>-1</sup>, ou seja, refletir o comportamento Nernstiano, denotando que todo o procedimento foi realizado de forma adequada e que o eletrodo se encontra em boas condições.

### Teste de recuperação de sulfetos

Para se verificar a ausência de vazamentos no sistema extrator, diferentes quantidades de padrão são adicionadas diretamente no balão extrator e realiza-se o procedimento de extração conforme descrito na literatura.<sup>18,22</sup> Todo o volume do frasco lavador contendo os sulfetos absorvidos no tampão básico antioxidante é transferido para um bquer de 250 mL. O EIS é introduzido na solução e, sob agitação suave e contínua, aguarda-se a estabilização do sinal potenciométrico, o que exige entre 30 e 60 s. Conhecidos o valor e a curva de resposta previamente construída, adiciona-se um volume de padrão suficiente para elevar a diferença de potencial elétrico em 10 mV. Prossegue-se então com as demais adições, num total de 5, registrando-se o valor do potencial elétrico após cada uma delas. De posse dos valores de concentração da solução de padrão, do volume de cada adição e dos

seus respectivos valores de diferença de potencial elétrico, calcula-se a concentração na amostra original, com o auxílio de um programa computacional como o Excel® da Microsoft. Porcentagens de recuperação superiores a 80% são previstas na literatura,<sup>11</sup> mas na prática, são atingidos valores superiores a 90% na grande maioria dos casos, quando os protocolos são rigorosamente obedecidos.

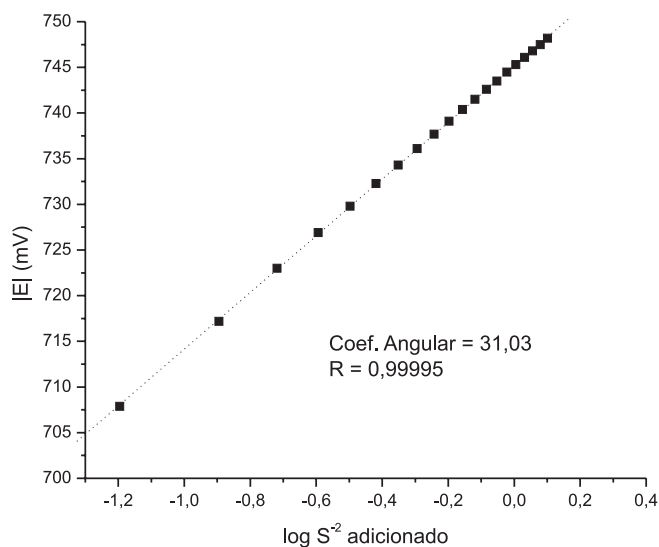
### Determinação de sulfetos nas amostras de sedimento

Porções úmidas e homogêneas de sedimentos, variando entre 1 e 10 g, são transferidas para o balão de extração, que é conectado ao sistema de extração. Realiza-se o procedimento completo de transferência de fase dos sulfetos, desde o sedimento até a solução tampão presente no frasco lavador. Em seguida, esta solução é submetida à determinação potenciométrica de sulfetos, de forma semelhante àquela dos testes de recuperação, tomando-se o cuidado de estipular o volume de adição de padrão baseado em um incremento de 10 mV na primeira adição.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Curva de resposta do eletrodo

Uma curva típica de resposta mostrando a sensibilidade do sensor é apresentada na Figura 2.



**Figura 2.** Curva de resposta (sensibilidade) do EIS para sulfetos, para uma faixa de trabalho compreendida entre 0,064 e 1,27 mg L<sup>-1</sup>

A curva de resposta do EIS (Figura 2) foi construída por meio de adições sucessivas de 20 alíquotas de 50 µL de solução padrão de S<sup>2-</sup> com concentração de 127,5 mg L<sup>-1</sup> a 100 mL de tampão básico antioxidante. A diferença de potencial elétrico variou, em módulo, entre 707,9 a 748,2 mV, com resposta Nernstiana. Dependendo da origem das amostras de sedimento, pode-se construir uma curva de resposta em uma faixa mais adequada.

### Recuperação de sulfetos

Várias soluções padrão em diferentes concentrações de sulfeto foram submetidas ao processo de extração e quantificação, com o intuito de se verificar o desempenho do sistema, bem como a eficiência total do procedimento. Na Tabela 1, é possível visualizar um resumo dos ensaios realizados.

**Tabela 1.** Resultados obtidos pelos testes de recuperação de sulfetos no sistema extrator, realizados em duplicata

S <sup>2-</sup> inicial (mg L <sup>-1</sup> )	Sensibilidade (mV dec <sup>-1</sup> )	S <sup>2-</sup> final (mg L <sup>-1</sup> )	Recuperação (%)
1,02	30,8 ± 0,4	1,10 ± 0,08	108 ± 8
0,98	30,3 ± 0,1	0,95 ± 0,09	96,5 ± 9,4
0,50	30,0 ± 0,4	0,47 ± 0,01	94,0 ± 0,1

As concentrações de sulfeto testadas variaram entre 0,49 e 1,02 mg L<sup>-1</sup>, resultando em valores de recuperações entre 89,8 e 113%, faixa aceitável frente ao que se verifica na literatura, que é de 87 a 91%, podendo-se atingir valores ainda superiores a estes, dependendo da faixa de concentração de trabalho.<sup>12,13,16</sup>

Foi verificado que os melhores resultados de recuperação eram obtidos sempre que a primeira adição de padrão causava um incremento de aproximadamente 10 mV no valor de potencial elétrico da amostra. Assim, o incremento de 10 mV foi um parâmetro empírico que serviu de guia para se estipular os volumes das adições múltiplas de padrão. Na prática, pequenos volumes foram utilizados na primeira adição de padrão, até que se atingisse a variação de 10 mV; em seguida, adotou-se o somatório destes pequenos volumes como o volume da primeira adição e, com esse mesmo volume, realizaram-se as adições posteriores, num total de cinco adições de padrão.

Valores muito abaixo ou muito acima destes 10 mV induzem a erros. Na Tabela 2 é possível ver um exemplo de um conjunto de dados obtido em uma curva de adição, onde 5 alíquotas de 1000 µL com concentração de 127,5 mg L<sup>-1</sup> foram adicionadas aos sulfetos referentes à amostra submetida à extração, absorvidos em 100 mL de solução tampão básica antioxidante.

**Tabela 2.** Dados das adições múltiplas de padrão, realizada no teste n° 1

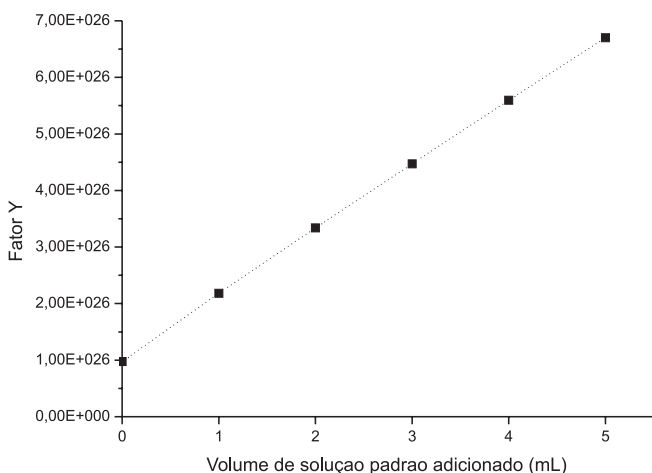
Adições (µL)	E  (mV)
0	744,4
1000	755,1
2000	760,7
3000	764,5
4000	767,4
5000	769,7

Na Figura 3 é representada a curva de adição de padrão com os dados obtidos em um dos testes, cuja concentração de recuperação foi 1,08 mg L<sup>-1</sup> (Tabela 1). O fator  $y$  corresponde ao termo  $[(V_0 + V_s) \cdot 10^5]$  e o eixo  $x$  ao  $V_s$ , que é o volume de cada uma das adições, conforme explicitado na Equação 5.

Após estas etapas é possível inserir na curva de adições de padrão o ponto correspondente ao sinal analítico da amostra antes das adições ( $x = 0$ ). Este procedimento não é viável quando se emprega diretamente a Equação de Nernst, pois o eixo das abscissas possui uma escala logarítmica e  $\log 0$  apresenta valor indeterminado.

O método da adição padrão é comumente empregado para determinações em amostras de composição complexa, onde é de se esperar o chamado efeito matriz, ou seja, interferências da própria composição da amostra sobre o sinal analítico gerado e medido. Nesta determinação, o sulfeto é extraído de sua matriz original por acidificação, formando ácido sulfídrico que é removido por um fluxo de nitrogênio e absorvido por borbulhamento em uma solução básica, contendo um antioxidante e um complexante, o que aparentemente dispensaria a necessidade da utilização da adição de padrão.

Contudo, esta opção é recomendada neste caso, por isentar o método de eventuais erros associados principalmente a variações



**Figura 3.** Curva de adição de padrão obtida em um dos testes, com concentração de recuperação de sulfetos igual a 1,08 mg L<sup>-1</sup>

temporais das características de resposta do eletrodo que pudessem ocorrer caso fosse observado um espaço mais longo entre a construção da curva analítica e as leituras. Além deste incremento na qualidade analítica, também a geração de resíduos é menor, uma vez que pequenas adições da solução de sulfeto são utilizadas sobre a própria amostra, dispensando a elaboração de várias soluções de referência, com concentrações exatamente conhecidas de sulfeto na mesma matriz onde o ácido sulfídrico é absorvido.

Como auxílio do programa computacional Microsoft Excel<sup>®</sup> foi construída uma planilha de cálculo que facilita a rotina do controle da qualidade, necessitando-se apenas alimentar o programa com o valor de concentração da solução padrão utilizada, a inclinação típica de uma curva construída a partir de adições sucessivas, para o eletrodo em uso, o volume de cada adição e os respectivos valores de diferença de potencial, em milivolts. No Material Suplementar encontra-se um exemplo de planilha feita para esse fim.

## PROTOCOLO DE AVALIAÇÃO DA QUALIDADE

Finalmente, baseado no exposto, sugere-se o seguinte protocolo para o controle da qualidade das análises de SVA por potenciometria com adição de padrão: a) repadronização diária da solução padrão de sulfetos; b) construção da curva de resposta do eletrodo; c) adição de um volume adequado da solução de padrão no sistema extrator, com uma concentração já determinada (item b), de acordo com a faixa de concentração que se espera encontrar nas amostras; d) realização do procedimento de extração e aprisionamento dos sulfetos em solução tampão básica antioxidante; e) lavagem e condicionamento do EIS; f) transferência de todo o conteúdo do frasco lavador para um béquer de 250 mL e, sob agitação, realização da medida do sinal analítico (mV); g) comparação do valor de potencial da amostra com a curva de resposta do eletrodo, de modo a estimar o volume da primeira adição de padrão, para que seja obtida uma variação do sinal analítico em aproximadamente 10 mV; h) realização das demais adições e, de posse dos respectivos valores de potencial elétrico, construção da curva de adição de padrão e, com o auxílio do programa computacional Microsoft Excel<sup>®</sup>, determinação da porcentagem de recuperação dos sulfetos.

## CONCLUSÃO

O protocolo aqui apresentado direciona o analista de forma sistemática na realização rotineira do controle da qualidade de seu sistema extrator de sulfetos, bem como do eletrodo íon seletivo (EIS) mediante

curva de resposta. Tal procedimento garante uma determinação dos sulfetos volatilizáveis por acidificação (SVA) confiável, com baixa geração de resíduos, em amostras de sedimentos de água doce, com potencialidade para outras matrizes ambientais.

## MATERIAL SUPLEMENTAR

Disponível em <http://quimicanova.sbq.org.br>, na forma de arquivo pdf, com acesso livre.

## REFERÊNCIAS

1. Araújo, R. P. A.; Botta-Paschoal, C. M. R.; Silvério, P. F.; Almeida, F. V.; Rodrigues, P. F.; Umbuzeiro, G. A.; Jardim, W. F.; Mozeto, A. A.; *Environ. Toxicol. Chem.* **2006**, *25*, 581.
2. USEPA – United States Environmental Protection Agency; *Procedures for the derivation of equilibrium partitioning sediment benchmarks (ESBs) for the protection of benthic organisms: Metal mixtures (cadmium copper, lead nickel, silver, and zinc)*, EPA-600-R-02-011, Office of Research and Development: Washington DC, 2005.
3. Scheffer, E. W.; Sodré, F. F.; Grassi, M. T.; *Quim. Nova* **2007**, *30*, 332; Marcussen, H.; Dalsgaard, A.; Holm, P. E.; *Environ. Pollut.* **2008**, *155*, 41.
4. Mozeto, A. A.; Umbuzeiro, G. A.; Jardim, W. F.; *Métodos de coleta, análises físico-químicas e ensaios biológicos e ecotoxicológicos de sedimentos de água doce*, 1ª ed., Cubo Multimídia: São Carlos, 2006.
5. Jardim, G. M.; Armas, E. D.; Monteiro, R. T. R.; *Braz. J. Biol.* **2008**, *68*, 51.
6. Cooper, D. C.; Morse, J. W.; *Aquat. Geochem.* **1999**, *5*, 87.
7. Morse, J. W.; Luther III, G. W.; *Geochim. Cosmochim. Acta* **1999**, *63*, 3373.
8. Bell, R. A.; Kramer, J. R.; *Environ. Toxicol. Chem.* **1999**, *18*, 9; Chen, S.-Y.; Lin, J.-G.; *J. Hazard. Mater.* **2009**, *161*, 893; He, P.-J.; Xiao, Z.; Shao, L.-M.; Yu, J.-Y.; Lee, D.-J.; *J. Hazard. Mater.* **2006**, *B137*, 1385.
9. Oikawa, K.; Mitsui, H.; Ohtani, H.; Ishida, K.; *ISIJ Int.* **2000**, *40*, 182; Ryan, M. P.; Williams, D. E.; Chater, R. J.; Hutton, B. M.; Mcphail, D. S.; *Nature* **2002**, *415*, 770; Pan, T. J.; Gesmundo, F.; Niu, Y.; *Corros. Sci.* **2007**, *49*, 1362; Besser, J. M.; Brumbaugh, W. G.; Kemble, N. E.; May, T. W.; Ingersoll, C. G.; *Environ. Sci. Technol.* **2004**, *38*, 6210.
10. Graham, A. M.; Wadhawan, A. R.; Bouwer, E. J.; *Environ. Toxicol. Chem.* **2009**, *28*, 471.
11. Allen, H. E.; Fu, G.; Deng, B.; *Environ. Toxicol. Chem.* **1993**, *12*, 1441.
12. Peterson, G. S.; Ankley, G. T.; Leonard, E. N.; *Environ. Toxicol. Chem.* **1996**, *15*, 2147.
13. Gonzalez, A. M.; *Environ. Toxicol. Chem.* **2002**, *21*, 980.
14. Nizoli, E. C.; Luiz-Silva, W.; *Quim. Nova* **2009**, *32*, 365.
15. Rearick, M. S.; Gilmour, C. C.; Heyes, A.; Mason, R. P.; *Environ. Toxicol. Chem.* **2005**, *24*, 3043; Echols, K. R.; Brumbaugh, W. G.; Orazio, C. E.; May, T. W.; Poulton, B. C.; Peterman, P. H.; *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* **2008**, *55*, 161.
16. Silvério, P. F.; Fonseca, A. L.; Botta-Paschoal, C. M. R.; Mozeto, A. A.; *Aquat. Ecosyst. Health Manage.* **2005**, *8*, 313.
17. [http://www.coleparmer.com/catalog/manual\\_pdfs/AGSManual0208.pdf](http://www.coleparmer.com/catalog/manual_pdfs/AGSManual0208.pdf), acessada em Agosto 2011.
18. Fagnani, E.; Guimaraes, J. R.; Mozeto, A. A.; Fadini, P. S.; *Quim. Nova* **2011**, *34*, 1618.
19. Harris, D. C.; *Quantitative Chemical Analysis*, 7ª ed., W. H. Freeman Co: New York, 2007.
20. APHA, AWWA, WEF; *Standard methods for the examination of water and wastewater*, 20ª ed., United Book: Baltimore, 1998.
21. Di Toro, D. M.; Mahony, J. D.; Hansen, D. J.; Scott, K. J.; Hicks, M. B.; Mayr, S. M.; Redmond, M. S.; *Environ. Toxicol. Chem.* **1990**, *9*, 1487.
22. Schnitzler, D. C.; Grassi, M. T.; Quinaia, S. P.; *Quim. Nova* **2009**, *32*, 1315.