

Artigo

Eletrodos Compósitos a Base de Grafite-Epóxi como Substrato para Eletrodeposição de Filme de Níquel para Determinação de Sulfeto em Amostras da Indústria do Petróleo**Furtado, L. A.; Pohlmann, B. C. ; Azevedo, A. L. M.; Rocha, A. A.; Semaan, F. S.****Rev. Virtual Quim.*, 2015, 7 (5), 1728-1742. Data de publicação na Web: 14 de julho de 2015<http://www.uff.br/rvq>**Graphite-Epoxy Based Composite Electrodes as Substrate for the Electrodeposition of Nickel Films for Determination of Sulfide in Oil Industry Samples**

Abstract: Sulfide derivatives are sulfur compounds mostly found in oil and its presence may cause serious consequences to the pipe in the withdrawal of oil, as well as its refining. For these reasons, its determination and removal are highly relevant to the oil industry. In this work, a graphite-epoxy composite electrode modified by nickel film was developed for the quantification of sulfide in oil industry samples. The composition of 65 % graphite was the one that originates better performance after characterization of electrodes by cyclic voltammetry and thermogravimetric analysis. A methodology was developed for electrodeposition films, and application studies of modified electrodes for monitoring the efficiency of H₂S scavengers as a means of sulfide removal.

Keywords: Composites electrodes; sulfide; modified electrodes.

Resumo

Os derivados de sulfeto são os compostos de enxofre mais encontrados no petróleo e sua presença pode gerar graves consequências para a tubulação na retirada do petróleo, bem como em seu refino. Por esses motivos, sua determinação e remoção são de grande relevância para a indústria do petróleo. Neste trabalho, foi desenvolvido um eletrodo compósito de grafite-epóxi modificado por eletrodeposição de filme de níquel, para a quantificação de sulfeto em amostras de indústria do petróleo. A composição de 65 % de grafite em massa foi avaliada como a de melhor desempenho, após caracterização dos eletrodos por voltametria cíclica. A análise termogravimétrica foi utilizada para caracterizar a composição do eletrodo por sua perda de massa. Uma metodologia foi desenvolvida para eletrodeposição de filmes, além de estudos da aplicação dos eletrodos modificados para monitoramento da eficiência de sequestrantes de H₂S como meio de remoção de sulfeto.

Palavras-chave: Eletrodos compósitos; sulfeto; eletrodos modificados.

* Universidade Federal Fluminense, Instituto de Química, Departamento de Química Analítica, Campus do Valonguinho, CEP 24020-150, Niterói-RJ, Brasil.

✉ semaan@vm.uff.br

DOI: [10.5935/1984-6835.20150098](https://doi.org/10.5935/1984-6835.20150098)

Eletrodos Compósitos a Base de Grafite-Epóxi como Substrato para Eletrodeposição de Filme de Níquel para Determinação de Sulfeto em Amostras da Indústria do Petróleo

**Leonardo A. Furtado, Bruno C. Pohlmann, André Luiz M. Azevedo,
Anderson A. Rocha, Felipe S. Semaan***

Universidade Federal Fluminense, Instituto de Química, Departamento de Química Analítica,
Campus do Valonguinho, CEP 24020-150, Niterói-RJ, Brasil.

* semaan@vm.uff.br

Recebido em 12 de maio de 2015. Aceito para publicação em 14 de julho de 2015

1. Introdução

2. Experimental

- 2.1.** Reagentes e soluções
- 2.2.** Preparo dos eletrodos
- 2.3.** Eletroquímica
- 2.4.** Caracterização por voltametria cíclica
- 2.5.** Análise termogravimétrica
- 2.6.** Deposição de filme de níquel para determinação de sulfeto
- 2.7.** Simulação de amostras com sequestrantes de H₂S

3. Resultados e Discussão

- 3.1.** Caracterização por voltametria cíclica
- 3.2.** Análise termogravimétrica
- 3.3.** Deposição de filme de níquel para determinação de sulfeto
- 3.4.** Figuras de mérito
- 3.5.** Simulação de amostras com sequestrantes de H₂S

4. Conclusões

1. Introdução

Eletrodos de trabalho de carbono são amplamente utilizados na construção de sensores amperométricos, pois possuem características favoráveis, como amplo intervalo de potenciais, aplicação em

diferentes faixas de pH, baixo custo de fabricação e relativa inércia química.¹

Explorando as características do carbono, em 1958, Adams introduziu a utilização de materiais compósitos, que são híbridos constituídos de uma fase condutora de carbono misturada em proporções ideais com um material isolante, como resinas,

polímeros e óleos.²⁻⁶ Os materiais compósitos são homogêneos macroscopicamente, porém heterogêneos microscopicamente e apresentam propriedades distintas dos materiais precursores.⁷ Os eletrodos compósitos apresentam ampla faixa de aplicação, tanto de pH como de potencial, boa condutividade, baixo custo, estabilidade mecânica e versatilidade nas formas que podem assumir em sua fabricação. Tais propriedades possibilitam sua utilização em diversos campos de aplicação através da introdução de modificadores de superfície que melhoram a sensibilidade, seletividade e/ou aplicabilidade de acordo com o analito, além é claro, da facilidade de renovação da superfície do eletrodo com a utilização de ferramentas simples.^{2,6}

Eletrodos sólidos revestidos por filmes metálicos possuem um grande potencial a ser explorado, principalmente para a determinação de analitos inorgânicos em amostras da indústria do petróleo. O desenvolvimento desses materiais, nesse contexto, pode representar a criação de uma ferramenta de baixo custo efetivo e alta precisão; neste sentido, tais eletrodos modificados representam uma interessante alternativa para a determinação de analitos orgânicos ou inorgânicos em matrizes com alto teor salino como em águas de produção da indústria petrolífera.⁸

O petróleo é uma mistura de compostos orgânicos, principalmente

hidrocarbonetos, que contém impurezas como compostos de nitrogênio e enxofre. A presença dessas impurezas pode levar a diversos problemas na exploração do reservatório e até mesmo no refino. Os derivados de sulfeto são compostos de enxofre encontrado em maior quantidade no petróleo e sua presença pode gerar consequências à tubulação durante a retirada do petróleo, como corrosão e incrustação, além de envenenamento de catalisadores na indústria. Sua determinação e eliminação, nas mais diversas amostras relacionadas à atividade, é de grande importância para diversos setores da indústria do petróleo e diversas técnicas e abordagens vêm sendo estudadas para este fim.⁹⁻¹¹

Uma das técnicas aplicadas para a eliminação do sulfeto em solução é a utilização de sequestrantes. Por definição, sequestrante de H₂S é qualquer produto químico que reage com uma ou mais espécies de sulfeto, convertendo-o em uma forma inerte.¹²

A exploração *offshore*, como no Brasil, utiliza a injeção de água do mar no reservatório para manutenção da pressão do mesmo. Visto que esta possui alta concentração de sais, este meio é ideal para a determinação eletroquímica de diversos analitos devido à elevada força iônica. A Tabela 1 apresenta a concentração salina de um exemplo de água de formação e da água do mar.¹³

Tabela 1. Principais constituintes da água do mar e um exemplo de água de formação. (concentrações em mg L⁻¹)¹³

| Constituintes | Água do mar (A.I.) | Água de formação (A.F.) |
|-------------------------------|--------------------|-------------------------|
| Na ⁺ | 11500 | 33500 |
| K ⁺ | 226 | 554 |
| Ca ²⁺ | 504 | 2760 |
| Mg ²⁺ | 1390 | 374 |
| Sr ²⁺ | 9 | 415 |
| Ba ²⁺ | 1 | 229 |
| HCO ₃ ⁻ | 150 | 968 |
| Cl ⁻ | 21300 | 59100 |
| SO ₄ ⁻² | 2834 | 14 |
| pH (20 °C) | 8,02 | 7,95 |

2. Experimental

2.1. Reagentes e soluções

As soluções utilizadas no presente trabalho foram preparadas com água purificada em sistema Milli-Q (Millipore), e todos os reagentes utilizados possuíam grau analítico (P.A.), sem a necessidade de purificação prévia.

2.2. Preparo dos eletrodos

O material compósito foi preparado misturando-se fracionadamente seguindo a proporção em massa de 35 % de resina epóxi (SILAEX SQ 3024, Brasil) e 65 % de grafite (diâmetro das partículas < 20 μm , Sigma-Aldrich, EUA), até sua completa homogeneização. Uma seringa de insulina de polietileno foi utilizada como molde do eletrodo. O compósito foi colocado dentro do corpo da seringa em quantidade suficiente para completo encobrimento da haste de cobre. Posteriormente o pré-eleto-rodo é deixado sobre pressão até a cura do polímero. Foi adicionado epóxi cura rápida para preencher o espaço entre o êmbolo e o corpo da seringa para aumentar a resistência mecânica. Passado o tempo de cura, o eletrodo é levado à poltriz para exposição da superfície do compósito e acabamento final.

A técnica de adição seriada foi utilizada, pois o volume final da massa medida de carbono grafite de cada composição apresentava volume muito maior em relação ao volume da massa medida de monômero + catalisador. A metodologia de mistura proporcionaria um material compósito com maior probabilidade de ser homogêneo, e assim evitaria a formação de grumos de polímero isolante. A escolha da resina empregada, por apresentar tempo de cura de 24 horas, possibilitou o emprego da polimerização *in situ* do monômero proposto por Swofford e Carman.¹⁴

2.3. Eletroquímica

Em todas as medições, foi utilizada uma célula eletroquímica contendo três eletrodos, sendo o eletrodo compósito o de trabalho, contra eletrodo de platina e eletrodo de referência de Ag|AgCl (KCl saturado). A aquisição de dados foi realizada no Potenciostato CompacStat 10 V-30 mA (Ivium Technologies®, Holanda), controlado por microcomputador portátil via software IviumSoft®.

2.4. Caracterização por voltametria cíclica

A voltametria cíclica foi utilizada para a caracterização eletroquímica do eletrodo fabricado.¹⁵ Para isso, foi utilizada uma sonda redox de comportamento bem estabelecido e conhecido, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, preparada a uma concentração de 5 mmol L^{-1} em eletrólito-suporte KCl 5 mol L^{-1} . Varreduras foram realizadas entre -0,2 V e +0,8 V, em diferentes velocidades de varredura (2 mV s^{-1} , 5 mV s^{-1} , 10 mV s^{-1} , 20 mV s^{-1} , 50 mV s^{-1} e 100 mV s^{-1}).

2.5. Análise termogravimétrica

Para a determinação da proporção real do compósito confeccionado, foi utilizada técnica analítica de termogravimetria. Para tal, massas adequadas de amostras foram avaliadas empregando o analisador térmico SHIMADZU TGA 50 (SHIMADZU, JAPÃO), controlado por microcomputador portátil via software TA-60 WS, com aquecimento controlado entre 35 e 900 $^{\circ}\text{C}$, razão de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$, sob atmosfera dinâmica inerte de nitrogênio a 50 mL min^{-1} .

2.6. Deposição de filme de níquel e determinação de sulfeto

Para a eletrodeposição do níquel, utilizou-se um béquer contendo 50,0 mL de uma solução de sulfato de níquel com concentração de 0,4 mol L⁻¹. Foi aplicado potencial de -1,0 V, durante 20 minutos para a formação do filme de níquel. As soluções foram desareadas com purga de N₂. A ativação e estabilização do filme foi feita em um béquer contendo 50,0 mL de eletrólito suporte tampão acetato (pH 4) com a realização de 10 ciclos de varreduras na voltametria cíclica.

A determinação do sulfeto foi realizada por voltametria cíclica, com intervalo de potenciais de -0,5 a +1,0 V, em tampão acetato pH 4 como eletrólito suporte, com velocidade de varredura de 100 mV s⁻¹. Sucessivas alíquotas de 0,5 mL de padrão de sulfeto de sódio 6,25 x 10⁻⁴ mol L⁻¹ foram adicionadas ao eletrólito de suporte, tendo 1 minuto de intervalo entre cada varredura, onde 15 segundos são de agitação.

Em soluções contendo Cl⁻ em concentrações relativamente altas (> 0,1 mol L⁻¹), as aplicações voltamétricas são realizadas com certa limitação no intervalo de potenciais na região anódica, de -0,5 a +0,2 V, visando evitar a degradação do filme metálico. A técnica foi aplicada para o eletrodo com o filme de níquel e com o eletrodo sem o filme. Um experimento foi realizado utilizando os mesmos procedimentos anteriores, porém, com o intervalo de potenciais reduzido, de -0,5 a +0,2 V, com adição de 0,5 mol L⁻¹ de NaCl ao tampão acetato pH 4 usado, para a determinação de sulfeto em amostras de campo.

2.7. Simulação de amostras com sequestrantes de H₂S

A solução definida como branco foi preparada por alíquotas de 50,0 mL contendo

NaCl 0,5 mol L⁻¹ e um sequestrante comercial de H₂S 0,05% v v⁻¹. A amostra simulada foi preparada a partir de 24,0 mL da solução acima citada e 1,0 mL do estoque de sulfeto de sódio 0,0625 mol L⁻¹.

Para o acompanhamento da determinação da concentração de sulfeto, adicionou-se 1,0 mL da amostra simulada a 40,0 mL de tampão acetato pH 4, seguido de sucessivas adições de 0,5 mL de padrão de sulfeto de sódio 0,0025 mol L⁻¹. As medições foram realizadas a cada 10 minutos, após o preparo da amostra simulada, por voltametria cíclica.

3. Resultados e Discussão

3.1. Caracterização por voltametria cíclica

A composição de melhor desempenho do eletrodo verificada foi a de 65 % de grafite (m m⁻¹). Então, este eletrodo compósito foi conduzido à metodologia proposta por Cavalheiro e col., a fim de observar a relação linear entre crescimento de corrente e variação de \sqrt{v} ; Os voltamogramas, já descontados os brancos, se encontram na Figura 1.¹⁶

A partir dos resultados encontrados foi constatado que a sonda redox utilizada apresenta coeficientes de difusão equivalentes, evidenciados pela magnitudes dos coeficientes angulares, o que permite inferir que a reação eletródica é reversível neste eletrodo. O compósito se mostrou capaz de reproduzir um ensaio proposto, visto que, conforme os coeficientes de correlação encontrados a variação é linear, conforme a Farmacopeia Brasileira.¹⁷

Cabe ressaltar que Mendes e cols. citam em suas revisões que, por meio de variadas caracterizações, a composição ideal para tal compósito seria de 62 % grafite (m m⁻¹), sendo assim, desvios nas medidas de massa mínimos produziram um eletrodo homogêneo e reprodutivo.¹⁶

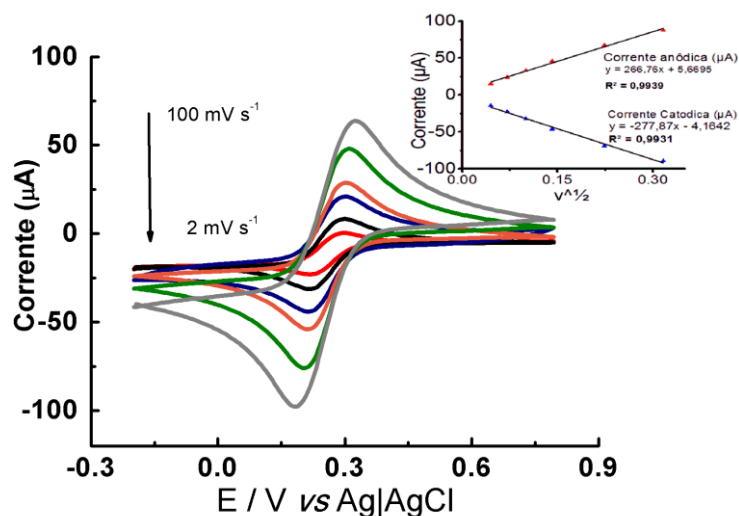


Figura 1. Ensaio de caracterização conforme metodologia de Cavalheiro e col.¹⁶ Voltamogramas sem tratamento, somente descontando o branco e respectivo gráfico corrente versus \sqrt{v}

3.2. Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica foi utilizada para avaliação da perda de massa da composição preparada do eletrodo. A fim de observar os diversos fenômenos

termogravimétricos, foram incluídos os materiais de origem separadamente. A Figura 2 demonstra a curva de perda de massa relativa ao compósito de 65 % em massa de grafite e das respectivas matérias primas precursoras.

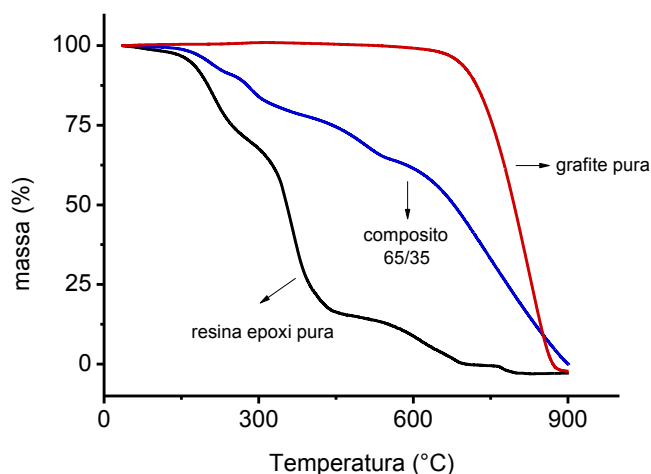


Figura 2. Resultados obtidos para a perda de massa na técnica de termogravimetria

Conforme observado, ocorre perda de massa na composição. A perda massa a partir

de 600 °C mensurada foi o marcador utilizado para separar os componentes, visto que,

conforme a Figura 2, demonstrou ser onde inicia a perda de massa do Grafite 100 %. A Tabela 2 resume os percentuais observados

em cada evento na termogravimetria e um balanço de massa do compósito preparado.

Tabela 2. Resultados para os principais eventos de perda de massa observados para os materiais de confecção dos eletrodos

| | Perda de massa, 600 °C | Perda de massa, 750 °C | Massa prevista (preparada) |
|---------------|------------------------|------------------------|----------------------------|
| Epóxi 100 % | 94,3 % | 4,6 % | |
| Grafite 65 % | 35,8 % | 64,4 % | 65 % |
| Grafite 100 % | 0,0 % | 99,6 % | 100 % |

Os resultados revelaram que a composição de 65 % em massa de grafite se aproximou ao estabelecido, comprovando assim que toda a metodologia de confecção foi executada de forma adequada (não havendo perda de material em etapas como homogeneização, transferência, prensagem e cura), uma vez que o desvio percentual do valor real sobre valor estabelecido ficou abaixo de 2 %.

O polímero utilizado não possui na sua reação de polimerização a liberação de CO₂ ou qualquer outro resíduo volátil, que foi confirmada com a equivalência da massa projetada à massa teórica, o que indica que, caso haja algum resíduo da reação, esta se encontra aderida ao material analisado. Pode ser evidenciado, ainda, que o compósito possui estabilidade térmica até 150 °C.

3.3. Deposição de filme de níquel para determinação de sulfeto

A realização das análises em tampão acetato pH 4 para determinação de sulfeto é necessária pois a sensibilidade do filme metálico se dá através da adsorção do H₂S na

sua superfície. Em meio aquoso, H₂S atua como um ácido fraco e está em equilíbrio com o bissulfeto (HS⁻) e o sulfeto (S²⁻). A Figura 3 mostra os coeficientes de distribuição (α) em relação ao pH do meio para o H₂S em solução. Suas constantes de dissociação ácida (K_a), em condições termodinâmicas ambiente, são : K_{a1} = 1,1 x 10⁻⁷; K_{a2} = 1,3 x 10⁻¹⁴.

Durante a ativação do filme de níquel, observou-se a oxidação do filme de níquel a óxido de níquel seguido de sua estabilização a partir da sétima varredura, como pode ser visto na Figura 4. A formação do óxido de níquel é fundamental, pois ele é o responsável pela sensibilidade ao sulfeto.

A determinação de sulfeto é baseada na técnica de *stripping* anódico. Essa técnica baseia-se na deposição do analito à superfície do eletrodo que, após a variação de um potencial negativo para positivo, é removido da superfície, gerando uma corrente proporcional à quantidade de analito adsorvido na superfície. É comum a utilização dessa abordagem quando há formação de sais insolúveis entre eletrodo e o analito.^{3,18} Pela baixa solubilidade de seu sulfeto, o filme de níquel favorece a aplicação dessa técnica.

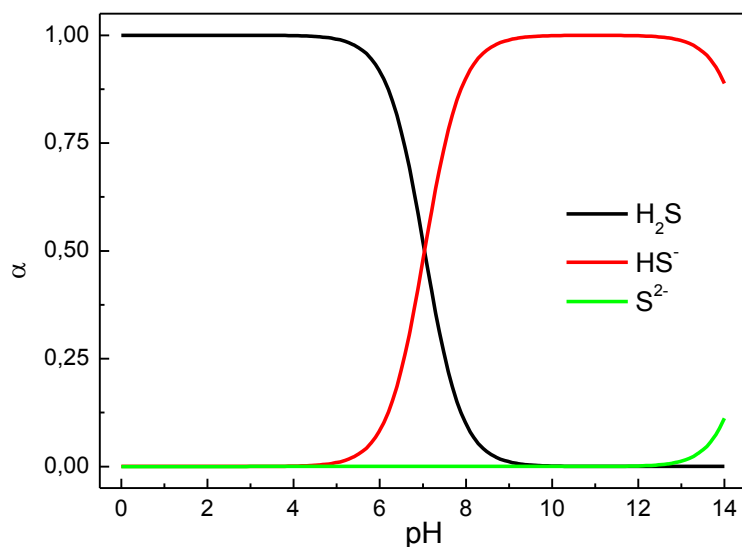


Figura 3. Coeficientes de distribuição (α) do H_2S em relação ao pH

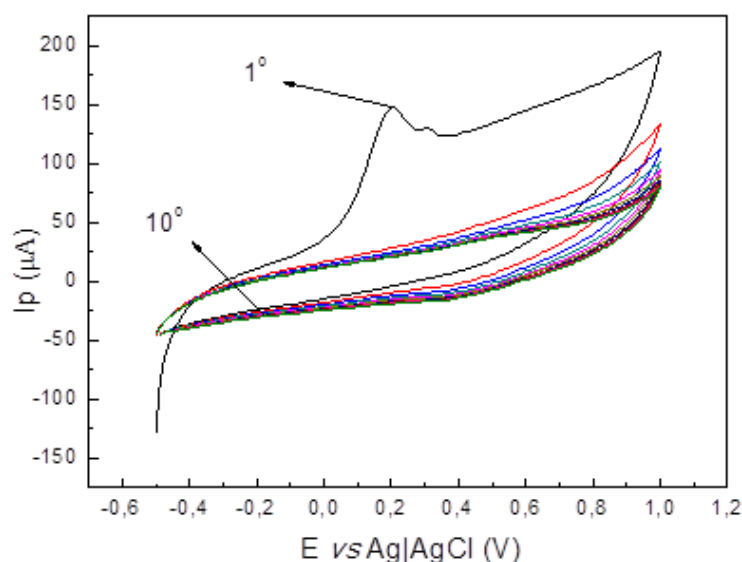


Figura 4. Voltamograma obtido a partir de dez varreduras de voltametria cíclica de -0,5 V a +1,0 V

Primeiramente, o processo químico que ocorre na superfície do eletrodo é: $\text{H}_2\text{S} + \text{NiO} \rightarrow \text{NiS} + \text{H}_2\text{O}$. Em seguida, ocorre um processo eletroquímico onde o sulfeto de níquel formado na superfície é oxidado segundo a semi-reação: $\text{NiS} \rightleftharpoons \text{Ni}^{2+} + \text{S} + 2\text{e}^-$. Como se pode observar na semi-reação de oxidação, parte do óxido de níquel é perdida em cada varredura. Porém, é observado que a linearidade das curvas geradas não são

afetadas, até mesmo para concentrações mais elevadas de sulfeto em solução.^{19,20}

No eletrodo sem modificação, não foi observada nenhuma alteração no voltamograma. Por outro lado, no eletrodo modificado com filme de níquel, um pico por volta de $(-0,08 \pm 0,035)$ V foi identificado, que aumentou linearmente às adições de sulfeto. As Figuras 5 e 6 apresentam, respectivamente, os voltamogramas e a curva analítica obtida.

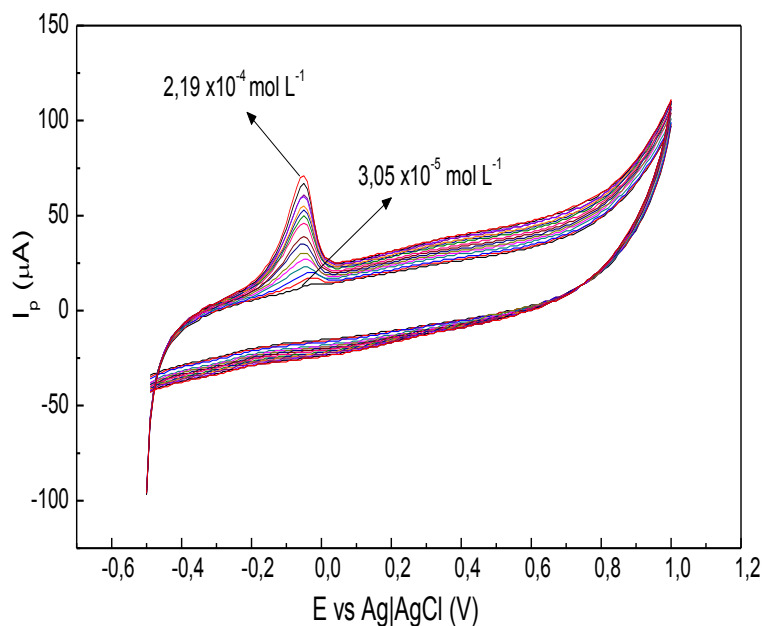


Figura 5. Voltamogramas obtidos a partir de sucessivas adições (500 μL) de estoque padrão de Na_2S $1,25 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ sobre eletrólito-suporte (40,0 mL de tampão acetato, pH 4)

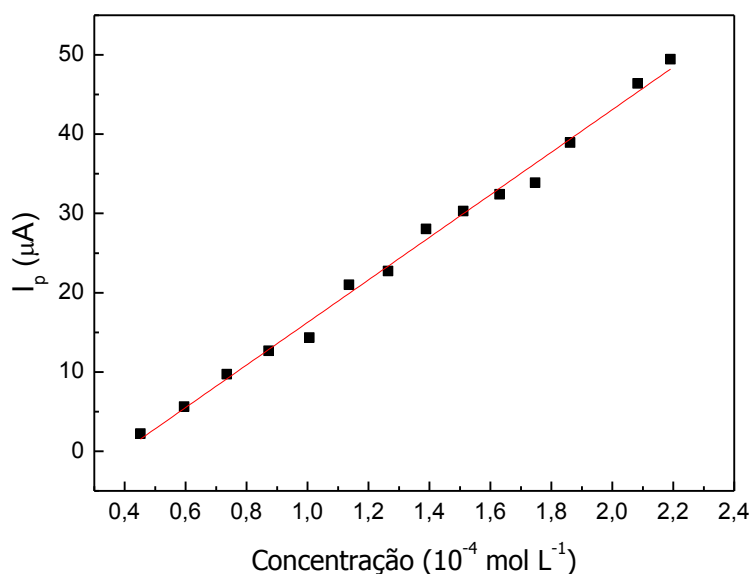


Figura 6. Curva analítica obtida a partir de sucessivas adições (500 μL) de estoque padrão de Na_2S $1,25 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ sobre eletrólito-suporte (40,0 mL de tampão acetato pH 4). Equação da reta: $i = 268377,71 C - 10,584$; $R = 0,9968$

Com os resultados obtidos, verificou-se uma concordância na correlação linear dos pontos obtidos, mesmo após adição de 7,0 mL de padrão. Além disso, pode ser observado o discernimento do sinal da solução com a mais alta concentração de

sulfeto ($2,19 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) testada, indicando que não houve saturação do filme.

Para a determinação do sulfeto numa simulação de amostras de campo ou em avaliação de produtos candidatos a sequestrante de H_2S , é necessária a aplicação do eletrodo em meio com elevada força

iônica (presença de alta concentração de íons como o cloreto). Para isso, foi necessária a avaliação da aplicabilidade do filme de níquel para quantificação do sulfeto em amostras contendo alta concentração de íons cloreto, utilizando um intervalo de potencial mais restrito, entre -0,5 V a 0,2 V, para preservação da integridade do filme de níquel.

Esta concentração de cloreto de sódio foi escolhida com base no exemplo de água de formação usada na Tabela 1. A partir de uma mistura 1:1 entre água de formação e do mar, será formada uma água produzida com concentração de cloreto de aproximadamente 40 g L^{-1} . Se for considerado a possibilidade de diluição da amostra para a determinação de sulfeto, de modo que a concentração do analito esteja

na faixa entre 10^{-4} e $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, a salinidade também passará pelo mesmo processo de diluição. Sendo assim, a concentração $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ (29 g L^{-1}) de cloreto em solução pode ser considerada como alta, permitindo uma avaliação no cenário de excesso de cloreto.¹⁴

As Figuras 7 e 8 mostram, respectivamente, os voltamogramas e a curva analítica resultantes deste experimento.

Em uma comparação dos dois resultados obtidos, observa-se uma maior sensibilidade no experimento feito em condições de elevada força iônica. Este resultado pode ser justificado pelo aumento da condutividade do meio contendo maior força iônica, que irá elevar a sensibilidade do meio a análises eletroanalíticas. A Tabela 3 apresenta uma comparação dos resultados obtidos.

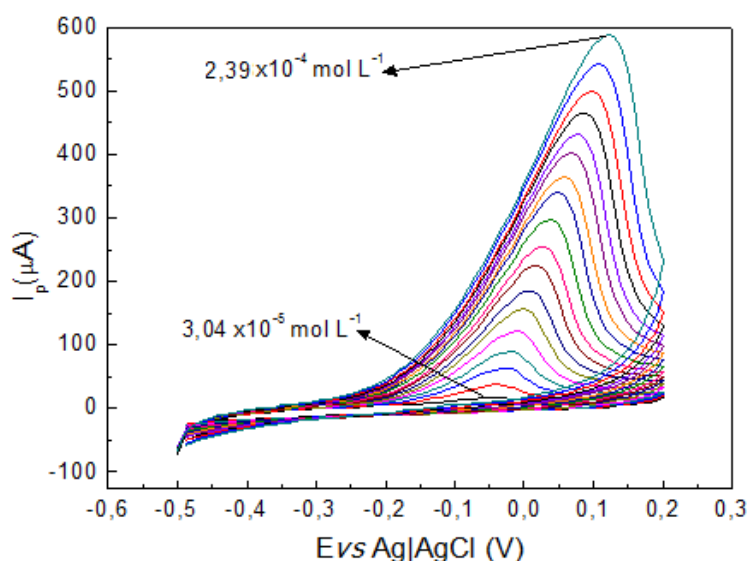


Figura 7. Voltamogramas obtidos a partir de sucessivas adições (500 μL) de estoque padrão de Na_2S $1,25 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ sobre eletrólito-suporte (40,0 mL de tampão acetato, pH 4, com adição de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl)

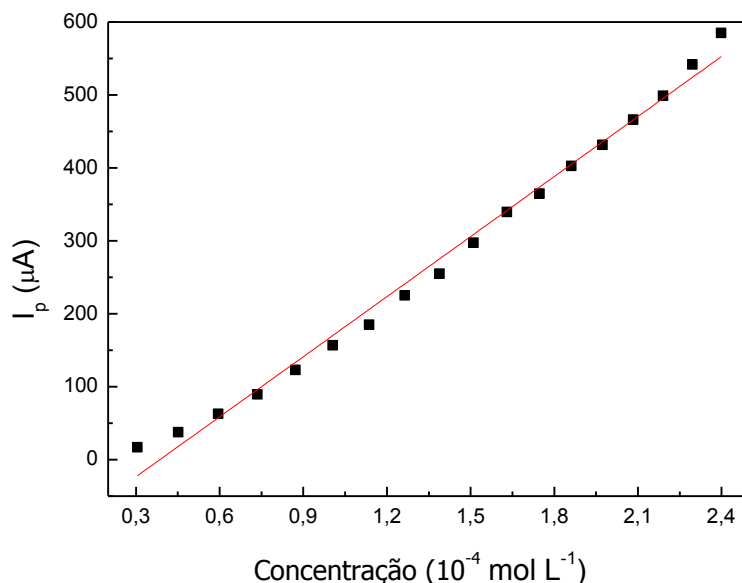


Figura 8. Curva analítica obtida a partir de sucessivas adições (500 µL) de estoque padrão de Na₂S $1,25 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ sobre eletrólito-suporte (40,0 mL de tampão acetato pH 4, com adição de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl) Equação da reta: $i = 2744400 C - 105,83$; $R = 0,9955$

Tabela 3. Algumas figuras de mérito observadas nas determinações realizadas em diferentes condições de salinidade. Considere $C_{\text{smín}}$ = concentração mínima de sulfeto determinada; $C_{\text{smáx}}$ = concentração máxima de sulfeto determinada; r = coeficiente de correlação

| | Ausência de cloreto | Presença de cloreto ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$) |
|-------------------|--|--|
| $C_{\text{smín}}$ | $2,50 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ | $3,05 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ |
| $C_{\text{smáx}}$ | $2,20 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ | $2,40 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ |
| Sensibilidade | $268378 \text{ A mol}^{-1} \text{ L}$ | $2744400 \text{ A mol}^{-1} \text{ L}$ |
| R | 0,9968 | 0,9955 |

3.4. Figuras de mérito

O limite de detecção (LD)²¹ foi determinado a partir da equação $LD = 3,3 \cdot \sigma_B / b$ onde σ_B é o desvio padrão do branco e b é coeficiente angular da curva analítica. Vinte replicatas do branco foram feitas em eletrólito-suporte de tampão acetato (pH = 4) contendo $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl, e o desvio padrão da corrente na região de ocorrência do máximo do pico de sulfeto (-0,05 a 0,1 V) foi calculado. A média das replicatas foi

($0,588 \pm 0,018$) µA. Utilizando como base a curva analítica obtida para este meio (Figura 8), obteve-se um limite de detecção igual a ($7,07 \pm 0,21$) $\times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$.

O limite de quantificação (LQ) é definido como $LQ = 10 \cdot \sigma_B / b$. Com base nos mesmos valores usados para o limite de detecção, calculou-se o limite de quantificação como ($2,11 \pm 0,07$) $\times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$.²²

O limite de linearidade pode ser determinado através de sucessivas adições de padrão até a observação da perda da

linearidade e uma variação no perfil de sinal obtido. A partir deste estudo foi determinado que, para estas condições experimentais, a perda de linearidade ocorre para concentrações acima de $2,40 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.

3.5. Simulação de amostras com sequestrantes de H₂S

Previamente ao estudo de sequestrante propriamente dito, avaliou-se a eletroatividade do composto comercial utilizado na faixa de potencial de estudo (-0,5 V a +0,2 V). A partir dos testes obtidos, verificou-se que o sequestrante não

apresenta eletroatividade nessa faixa de potencial.

A técnica de injeção de sequestrantes de H₂S é amplamente utilizada para eliminação desse composto durante a produção de petróleo. Por isso, foi realizado um estudo da atividade de um sequestrante comercial com monitoramento da concentração de sulfeto em solução ao longo do tempo. Os voltamogramas e a curva analítica do experimento são representados pelas Figuras 9 e 10, respectivamente.

A partir da equação da reta obtida no método da adição padrão, para cada tempo de amostragem, calcularam-se as concentrações de sulfeto ao longo do tempo. A Tabela 4 mostra os resultados obtidos.

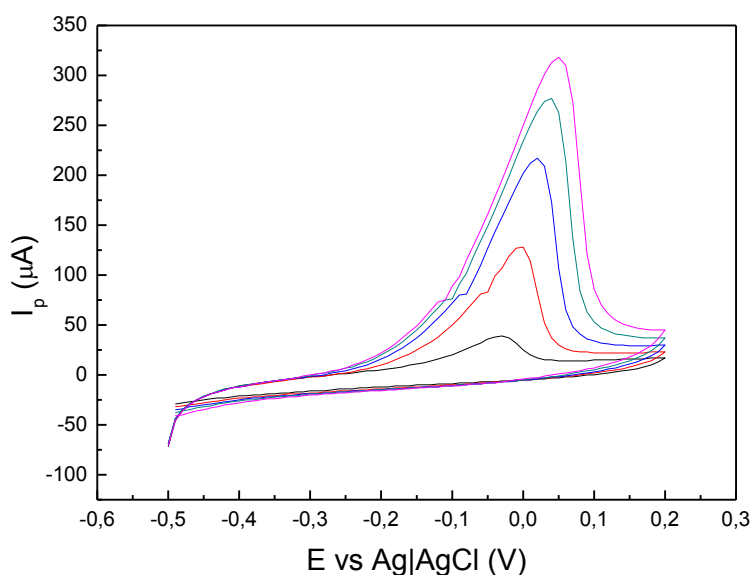


Figura 9. Voltamogramas obtidos a partir da adição de 1 mL da amostra simulada sobre eletrólito-suporte (40,0 mL de tampão acetato pH 4) seguida de sucessivas adições (500 μL) de estoque padrão de Na_2S $2,5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$

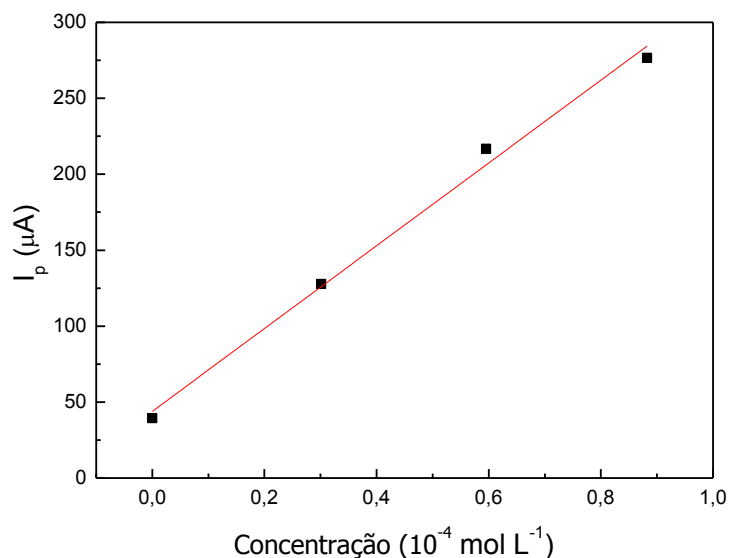


Figura 10. Curva de adição padrão obtida a partir da adição de 1 mL de amostra simulada sobre eletrólito-suporte (40,0 mL de tampão acetato pH 4) seguida de sucessivas adições (500 μL) de estoque padrão de Na_2S $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. Equação da reta: $i = 2724519,259 C + 43,94$; $R = 0,9970$; tempo de 20 minutos

Tabela 4. Concentração média de sulfeto (mol L^{-1}) ao longo do tempo, em presença de sequestrante de H_2S

| Tempo (min) | Concentração de sulfeto |
|-------------|-----------------------------------|
| 0 | $25,0 \times 10^{-4}$ |
| 10 | $(13,5 \pm 0,440) \times 10^{-4}$ |
| 20 | $(10,2 \pm 0,550) \times 10^{-4}$ |
| 30 | $(8,69 \pm 0,603) \times 10^{-4}$ |
| 40 | $(7,32 \pm 1,17) \times 10^{-4}$ |

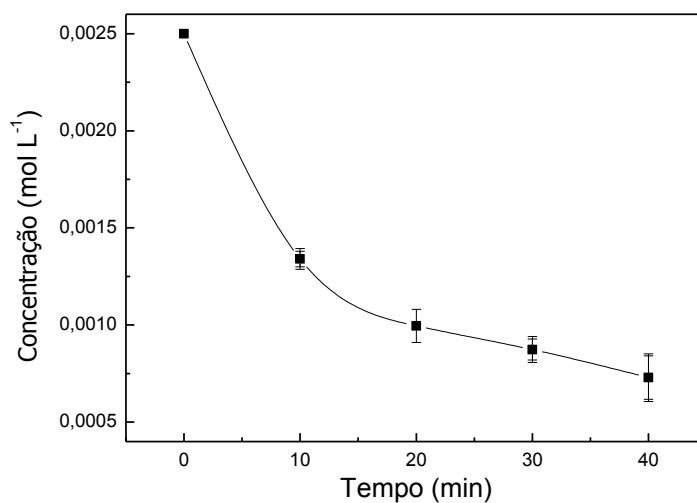


Figura 11. Concentração de sulfeto *versus* tempo para as amostras contendo o sequestrante em solução

Com base nos resultados encontrados, pode-se afirmar que o eletrodo modificado foi capaz de determinar a ocorrência de atividade do sequestrante ao longo do tempo.

4. Conclusões

O preparo de eletrodos compósitos apresentou ser de fácil construção e de baixo custo efetivo. As metodologias utilizadas para a caracterização mostraram que o eletrodo compósito de 65% de grafite apresentou melhor desempenho em relação às outras proporções. O eletrodo de trabalho compósito de 65 % de grafite se mostrou apto para ser o eletrodo de trabalho em diferentes meios de pH, bem como em um amplo intervalo de potencial. Estas características, bem como ser inerte ao ambiente de trabalho, o qualifica como material para utilização em diversos processos eletroanalíticos, inclusive em processos que envolvam a modificação da superfície do eletrodo.

A eletrodeposição do filme metálico de níquel foi alcançada de forma satisfatória. Os filmes apresentaram boa resistência mecânica. O filme de níquel permaneceu estável por pelo menos 50 ciclos em tampão acetato pH 4, porém em presença de Cl^- o filme passou a se degradar. Um intervalo de potenciais adequado, onde o filme de níquel não se degradou foi verificado. O filme permaneceu estável por pelo menos 50 ciclos em soluções contendo até $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de Cl^- , viabilizando a sua utilização em amostras simuladas de campo.

A determinação de sulfeto pelo eletrodo compósito modificado com filme de níquel foi satisfatória, apresentou boa sensibilidade e linearidade. A faixa de aplicação foi de $3,00 \times 10^{-5}$ a $2,4 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. A determinação de sulfeto em meio salino também foi bem sucedida, utilizando um intervalo de potenciais reduzido na região anódica. O intervalo de aplicação é satisfatório para a determinação de sulfeto em amostras de

água de produção da indústria petrolífera, pois, ainda que em muitas amostras as concentrações de sulfeto sejam maiores do que as do intervalo ótimo de determinação, é possível a realização de diluições para obtenção de uma concentração que esteja contida no intervalo adequado.

O eletrodo modificado com filme de níquel se demonstrou eficaz no estudo de sua aplicabilidade no acompanhamento da concentração de sulfeto ao longo do tempo, em amostras simuladas contendo sequestrante de H_2S , na presença de cloreto.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Petrobras e ao Proppi-UFF pelo suporte financeiro concedido.

Referências Bibliográficas

- ¹ Campbell, Q. C.; *Graphite properties, occurrences and uses*, Nova Publishers: New York, 2013
- ² Adams, R. N. Carbon paste electrodes. *Analytical Chemistry* **1958**, *30*, 9. [CrossRef]
- ³ Wang, J.; *Analytical electrochemistry*, 3a. ed.; John Wiley: Hoboken, 2006.
- ⁴ Brett, C. M. A.; Brett, A. M. O., *Electrochemistry : principles, methods and applications*. Oxford University Press: Oxford, 1993.
- ⁵ Tallman, D. E.; Petersen, S. L., Composite electrodes for electroanalysis: Principles and applications. *Electroanalysis* **1990**, *2*, 7. [CrossRef]
- ⁶ Semaan, F. S.; Pinto, E. M.; Cavalheiro, E. T. G.; Brett, C. M. A., A graphite-polyurethane composite electrode for the analysis of furosemide. *Electroanalysis* **2008**, *20*, 2287. [CrossRef]
- ⁷ Milton, G. W.; *The Theory of Composites*, Cambridge University Press: Cambridge, 2002.

- ⁸ Fonseca, C. A.; dos Santos, T. A. D.; Resende, A. C.; Semaan, F. S. Paraffin-graphite based composite electrodes as substrate for the electrodeposition of conductive films with analytical purposes. *Revista Virtual de Química* **2013**, *5*, 538. [[CrossRef](#)]
- ⁹ Thomas, J. E.; *Fundamentos de Engenharia de Petróleo*, Editora Interciência Ltda: Rio de Janeiro, 2001.
- ¹⁰ Duarte, L. R.; *Monografia*, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2010. [[Link](#)]
- ¹¹ Garcia, J. E. L.; *A completação de poços do mar*, Petrobras: Salvador, 1997.
- ¹² Jordan, M. M.; Mackin, K.; Johnston, C. J.; Feasey, N. D.; *Society of Petroleum Engineers International Symposium on Oilfield Scale*, Aberdeen, United Kingdom, 2004. [[CrossRef](#)]
- ¹³ Bezerra, M. C. M., Khalil, C. N. e Rosário, F. F.; *Solving Oilfield Scaling Problems*, Aberdeen, Scotland, United Kingdom, 1995. [[Link](#)]
- ¹⁴ Swofford, H. S.; Carman, R. L. Voltammetric applications of rotating carbon-epoxy electrodes. *Analytical Chemistry* **1966**, *38*, 966. [[CrossRef](#)]
- ¹⁵ Trasatti, S.; Petrij, O. A. Real surface area measurements in electrochemistry. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1992**, *327*, 353. [[CrossRef](#)]
- ¹⁶ Mendes, R. K.; Claro-Neto, S.; Cavalheiro, E. T. G., Evaluation of a new rigid carbon-castor oil polyurethane composite as an electrode material. *Talanta* **2002**, *57*, 909. [[CrossRef](#)]
- ¹⁷ Agência Nacional de Vigilância Sanitária; *Farmacopéia Brasileira*, 5a. ed., Anvisa: Brasília, 2010. [[Link](#)]
- ¹⁸ Scholz, F.; Bond, A. M. *Electroanalytical methods: guide to experiments and applications*, 2a. ed., Springer: New York, 2010. [[CrossRef](#)]
- ¹⁹ Giovanelli, D.; Lawrence, N. S.; Jiang, L.; Jones, T. G. J.; Compton, R. G. Amperometric determinations of sulfide at a pre-oxidised nickel electrode in acidic media. *The Analyst* **2003**, *128*, 173. [[CrossRef](#)]
- ²⁰ Giovanelli, D.; Lawrence, N. S.; Wilkins, S. J.; Jiang, L.; Jones, T. G. J.; Compton, R. G. Anodic stripping voltammetry of sulphide at a nickel film towards the development of a reagentless sensor *Talanta* **2003**, *61*, 211. [[CrossRef](#)]
- ²¹ Pinho, J. S. A.; Luna, A. S. O limite de detecção em química analítica. *Revista Analytica* **2009**, *38*, 66.
- ²² Valderrama, P.; Braga, J. W. D.; Poppi, R. J. Estado da arte de figuras de mérito em calibração multivariada. *Química Nova* **2009**, *32*, 1278. [[CrossRef](#)]