

Artigo

Eletrodo de Diamante Dopado com Boro como um Novo Sensor de Enxofre Elementar

Moura, B. R.; Esteves, N. M.; Teixeira, V.M ; Arantes, T. M; Baldan, M. R.;
Ferreira, N. G.; Souza, F. C.; D'Elia, E.*

Rev. Virtual Quim., 2015, 7 (5), 1795-1809. Data de publicação na Web: 19 de julho de 2015

<http://www.uff.br/rvq>

Boron Doped Diamond Electrode as a Novel Sensor for Elemental Sulfur

Abstract: Problems related to the presence of elemental sulfur (S^0) in natural gas have occurred frequently in several countries. The presence of these contaminants has caused failures in the natural gas distribution system causing mostly sulfur deposition in pipelines, control valves and turbine thermal power, which leads to clogging of nozzles, control valves and problem in the control systems. These events have been reported more frequently by carriers and natural gas distributors with the increase in the consumption of fuel. To perform the S^0 detection in natural gas, either directly in the gaseous matrix or after cleaning a certain amount of natural gas with organic solvents it was developed an electrochemical sensor boron doped diamond. This sensor was chosen for its wide potential window in both aqueous and organic solutions, low background current, chemical and mechanical stability, and low adsorption S^0 on the electrode surface. The method validated to detect S^0 in organic solvent using the sensor diamond doped with boron had a detection limit of 0.8 mg L^{-1} .

Keywords: Boron-doped diamond electrode; elemental sulfur; voltammetry.

Resumo

Problemas referentes à presença de enxofre elementar (S^0) em gás natural vêm ocorrendo com frequência em vários países. A presença deste contaminante vem ocasionando falhas no sistema de distribuição de gás natural que ocorre na maioria das vezes pela deposição de enxofre em gasodutos, válvulas de controle e turbinas de termoeletricas. Por sua vez, isso leva ao entupimento de bicos injetores, válvulas reguladoras e problema nos sistemas de controle. Estes eventos vêm sendo relatados com maior frequência por transportadores e distribuidores de gás natural acompanhando o aumento no consumo desse combustível. Para realizar a detecção de S^0 em gás natural, seja diretamente na matriz gasosa ou após a lavagem de um determinado volume de gás natural com solventes orgânicos, foi desenvolvido um sensor eletroquímico de diamante dopado com boro. Este sensor foi escolhido por apresentar *larga janela de potencial* em meio aquoso e não aquoso, baixa corrente de fundo, estabilidade química e mecânica e baixa adsorção de S^0 na superfície do eletrodo. O método validado para detecção de S^0 em solvente orgânico utilizando o sensor de diamante dopado com boro apresentou um limite de detecção de $0,8 \text{ mg L}^{-1}$.

Palavras-chave: Eletrodo de diamante dopado com boro; enxofre elementar; voltametria.

* Universidade Federal do Rio de Janeiro, Departamento de Química Inorgânica, Instituto de Química, Centro de Tecnologia, Bloco A, laboratório 634A, Avenida Athos da Silveira Ramos, 149, CEP 21941-909, Cidade Universitária, Rio de Janeiro-RJ, Brasil.

✉ eliane@iq.uff.br

DOI: [10.5935/1984-6835.20150103](https://doi.org/10.5935/1984-6835.20150103)

Eletrodo de Diamante Dopado com Boro como um Novo Sensor de Enxofre Elementar

Bruno R. Moura,^a Nádila Maria Esteves,^b Viviane M. Teixeira,^b Tatiana M. Arantes,^c Maurício R. Baldan,^c Neidenei G. Ferreira,^c Flávia C. de Souza,^d Eliane D'Elia^{b,*}

^a Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo Américo Miguez de Mello, Petrobras, Av. Horácio Macedo, 950, Cidade Universitária, Ilha do Fundão, CEP 21941-915, Rio de Janeiro-RJ, Brasil.

^b Universidade Federal do Rio de Janeiro, Departamento de Química Inorgânica, Instituto de Química, Centro de Tecnologia, Bloco A, laboratório 634A, Avenida Athos da Silveira Ramos, 149, CEP 21941-909, Cidade Universitária, Rio de Janeiro-RJ, Brasil.

^c Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, Laboratório Associado de Sensores e Materiais, Av. dos Astronautas 1758, Jd. da Granja, CEP 12227-010, São José dos Campos-SP, Brasil.

^d Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio de Janeiro, Campus São Gonçalo, Rua Dr. José Augusto Pereira dos Santos, s/n^o., Neves, CEP 24425-005, São Gonçalo-RJ, Brasil.

* eliane@iq.ufrj.br

Recebido em 22 de maio de 2015. Aceito para publicação em 14 de julho de 2015

1. Introdução

2. Experimental

- 2.1.** Confecção do eletrodo de diamante dopado com boro
- 2.2.** Pré-tratamento e caracterização do eletrodo de diamante dopado com boro
- 2.3.** Análise de enxofre elementar

3. Validação

- 3.1.** Seletividade do método
- 3.2.** Linearidade e homocedasticidade da curva analítica
- 3.3.** Limite de detecção e quantificação do método
- 3.4.** Precisão do método
- 3.5.** Recuperação de amostras fortificadas

4. Resultados e Discussão

- 4.1.** Pré-tratamento e caracterização do eletrodo de diamante dopado com boro
- 4.2.** Eletroatividade do eletrodo de diamante dopado com boro

5. Resultados de Validação

- 5.1.** Seletividade do método

5.2. Linearidade e homocedasticidade da curva analítica

5.3. Limite de detecção e quantificação do método

5.4. Precisão do método

5.5. Recuperação de amostras fortificadas

6. Conclusões

1. Introdução

O enxofre elementar (S^0) é um dos compostos de enxofre presentes na composição do petróleo e do gás natural associado ou não associado. Ele não está entre as espécies de enxofre de maior abundância, mas uma pequena quantidade deste composto pode e tem provocado grandes problemas para a indústria petrolífera.¹

O problema da deposição de enxofre elementar é conhecido há mais de 5 décadas em tubulações na cabeça de poços e sistemas associados, causando entupimentos parciais e totais. Em linhas de produção de gás e sistemas de distribuição, o problema só começou a aparecer na década de 80, principalmente, nos seguintes países: Estados Unidos, Reino Unido, Hong Kong, Nova Zelândia, Noruega e Austrália.²

O enxofre elementar vem causando problemas cada vez mais críticos na cadeia de produção, distribuição e comercialização de gás natural. A presença de S^0 no gás natural atrapalha o funcionamento correto das válvulas de controle dos sistemas de entrega de gás podendo ocasionar variação na pressão de entrega do produto e, em alguns casos mais críticos, paralisar o fornecimento de gás natural. Além disso, ocasiona deposição em gasodutos, válvulas de controle, entupimento em bicos injetores de termoelétricas e turbinas. Esses depósitos podem originar problemas relativos à corrosão do material metálico, mas principalmente tem afetado a integridade do funcionamento dos sistemas de distribuição de gás natural. Para Pack,¹ apesar da deposição de S^0 ocorrer há muito tempo nas áreas de exploração de petróleo, só a partir

da década de 90, esse fenômeno vem sendo tratado como um problema real em gasodutos e plantas de processamento de gás natural. Nos últimos anos esse elemento vem sendo mais amplamente observado, provavelmente fruto das maiores pressões de trabalho que estão sendo usadas em sistemas de transmissão de gás natural.

O fenômeno do transporte e deposição do S^0 em sistemas de gás natural não é ainda totalmente compreendido. Além disso, não existe ainda metodologia normatizada para quantificação de S^0 em matrizes gasosas e nem mesmo um método reconhecido como referência para combustíveis ou solventes orgânicos.³

Com o avanço tecnológico dos métodos de fabricação de dispositivos e acessórios (miniaturização de circuitos eletrônicos, tecnologia em semicondutores, litografia ótica e eletrônica, etc.) e dos constantes avanços na área da ciência de materiais e nanotecnologia, novas possibilidades vêm surgindo para desenvolvimento de sensores eletroquímicos com intuito de resolver problemas analíticos que aparecem a cada dia, como a busca de baixos limites de detecção.⁴⁻⁶

Fernandes *et al.*⁷ apresentaram a validação de uma metodologia usando a voltametria de onda quadrada (VOQ) para determinação S^0 em nafta com limites de detecção e quantificação de $0,003 \text{ mg L}^{-1}$ e $0,009 \text{ mg L}^{-1}$, respectivamente, usando como eletrodo de trabalho o eletrodo de gota pendente de mercúrio (HMDE, do inglês: *Hanging Mercury Drop Electrode*) e como eletrólito suporte, uma solução tampão de ácido acético glacial 2 % (v/v) e acetato de sódio $1,4 \text{ mol L}^{-1}$ em metanol.⁸ Um trabalho anterior, utilizando o mesmo eletrólito de suporte e VOQ com eletrodo gotejante de

mercúrio (DME, do inglês: *Dropping Mercury Electrode*) apresentou um limite de detecção de $0,5 \text{ mg L}^{-1}$.⁹ Embora exista uma intolerância por parte da comunidade científica quanto ao uso do eletrodo de mercúrio, uma alternativa é o uso de eletrodos de filme de mercúrio (MFE, do inglês: *Mercury Film Electrode*). Os trabalhos que utilizaram eletrodos de filme de mercúrio reportados na literatura por Serafim *et al.*¹⁰ e Andrade *et al.*¹¹ apresentaram limites de detecção de $0,0001 \text{ mg L}^{-1}$ e $0,010 \text{ mg L}^{-1}$, respectivamente. No entanto, problemas relacionados à falta de reprodutibilidade são comuns, uma vez que é necessário produzir um filme novo de mercúrio a cada análise de S^0 .

Atualmente alguns grupos vêm trabalhando no desenvolvimento de metodologias para a quantificação de S^0 diretamente no gás natural ou com métodos de absorção e posterior quantificação.¹²⁻¹⁴ Assim, a proposta deste trabalho é o desenvolvimento de uma metodologia para determinação de enxofre elementar em meio não aquoso, utilizando diamante dopado com boro aliado a técnicas eletroanalíticas (*i.e.*, voltametria de onda quadrada), no intuito de quantificar S^0 na indústria de petróleo. Adicionalmente a validação desse método será realizada utilizando ferramentas estatísticas.

2. Experimental

Todas as medidas eletroquímicas foram realizadas a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ em uma célula eletroquímica convencional com capacidade para 30 mL e contendo uma tampa de Teflon® para o encaixe de três eletrodos. Os experimentos foram realizados dentro de uma gaiola de Faraday para diminuir os ruídos elétricos. Os eletrodos utilizados foram: o eletrodo de diamante dopado com boro (EDDB), como eletrodo de trabalho; Ag/AgCl KCl (3 mol L^{-1}), como eletrodo de

referência e um fio de platina com alta área superficial, como eletrodo auxiliar. Todas as medidas foram realizadas utilizando um potenciostato/galvanostato (Autolab 128N da Eco-Chemie), controlado pelo software GPES 4.8.

Devido à interferência que oxigênio dissolvido no eletrólito pode causar na determinação de S^0 , foi necessário o uso de uma célula hermeticamente fechada, de tal forma que, mesmo após a purga do sistema com nitrogênio (99,999 %), não ocorresse a contaminação da solução com o ar atmosférico.

2.1. Confeção do eletrodo de diamante dopado com boro

O eletrodo de DDB utilizado na análise de S^0 foi produzido e caracterizado no Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais pelo Laboratório de Eletroquímica e Materiais Carbonos (LABEMAC). O filme foi crescido sobre substrato de silício pela técnica de deposição química em fase vapor (CVD - *Chemical Vapour Deposition*), assistida por filamento quente. Neste caso, foi utilizada uma mistura reacional contendo 99 % de H_2 com 1 % de CH_4 para uma vazão de 200 sccm. A dopagem com boro foi realizada a partir de uma solução de trimetilborato (TMB) com concentração de 30.000 mg L^{-1} , com vazão de 100 sccm, a partir de um borbulhador com arraste de gás hidrogênio, temperatura média de $830 \text{ }^\circ\text{C}$, pressão de 40 torr e tempo de 16 h. Este procedimento garantiu a obtenção de um filme altamente dopado, com densidade de dopagem em torno de $10^{21} \text{ B cm}^{-3}$ estimada por medidas de Mott-Schottky Plot. O EDDB foi firmemente fixado a um cachimbo por meio de um *O-ring* de borracha, onde a área exposta à solução era de $0,166 \text{ cm}^2$.

2.2. Pré-tratamento e caracterização dos eletrodos de diamante dopados com boro

O pré-tratamento da superfície do EDDB foi efetuado por meio de processos de oxidação e redução, realizando uma varredura cíclica de potencial entre -1,5 V e 2,5 V em solução de H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} , com uma velocidade de varredura de 0,5 V s^{-1} . Seguido a este procedimento, foi realizado um pré-tratamento catódico da superfície do EDDB; em que um potencial de -3,0 V foi aplicado durante 30 s, na mesma solução de H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} . O objetivo deste último pré-tratamento é tornar a superfície do eletrodo mais hidrofóbica, devido às terminações apolares com hidrogênio na superfície.¹⁵

A caracterização eletroquímica da superfície do EDDB foi realizada por meio da voltametria cíclica em uma solução de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 10^{-3} mol L^{-1} em KCl 0,1 mol L^{-1} , com velocidade de varredura (v) de 0,1 V s^{-1} e janela de potencial de -0,6 a 1,2 V.

2.3. Análise de enxofre elementar

O eletrólito de suporte utilizado foi uma solução tampão de 2 % (v/v) de ácido acético glacial em metanol contendo 1,4 mol L^{-1} de acetato de sódio.

As análises voltamétricas foram realizadas usando a técnica de voltametria de onda quadrada, no intervalo de potencial de 1,2 a -2,5 V, com uma velocidade de varredura de 0,15 V s^{-1} , amplitude (a) de 0,050 V, incremento de potencial (ΔE_p) de 0,015 V e frequência (f) de 10 Hz.

A curva analítica foi obtida correlacionando as correntes de pico dos voltamogramas das soluções com diferentes concentrações de enxofre elementar.

3. Validação

Para validação do método, alguns parâmetros foram avaliados: seletividade, linearidade e homocedasticidade da curva analítica; limite de detecção e quantificação; precisão do método e recuperação de amostras fortificadas.

3.1. Seletividade do método

Para verificar possíveis interferentes na determinação do enxofre elementar com EDDB, alguns compostos foram analisados na mesma faixa de potencial do enxofre elementar. Estes compostos foram: tolueno, heptano, 1-propanotiol, 1-butanotiol, 2-metil-2-propanotiol e dipropildissulfeto. Os compostos interferentes foram analisados utilizando o mesmo procedimento descrito em 2.3.

3.2. Linearidade e homocedasticidade da curva analítica

As curvas analíticas foram obtidas utilizando um modelo de regressão linear de ajuste dos dados de corrente de pico versus concentrações conhecidas do padrão de enxofre elementar, em triplicata. Os dados das curvas analíticas foram submetidos ao teste de Grubbs para verificar se há possíveis valores discrepantes (dentro de um nível de confiança de 95 %) e ao teste de Cochran para determinar se o desvio bilateral das variâncias foi significativo (95 % de confiança). Um gráfico de resíduos também foi obtido com as diferenças de correntes calculadas a partir da linha de regressão linear e obtidas experimentalmente.^{16,17}

3.3. Limite de detecção e quantificação do método

O limite de detecção para o método voltamétrico foi determinado de forma experimental e também de acordo com três critérios estatísticos: $3,3 \sigma_b/b$, $X + t \sigma_b$, $3,3 \sigma_{y/x} /b$; onde σ_b é o desvio padrão das leituras do branco, b é a inclinação da curva analítica, X é a média das leituras do branco, t é o valor de t -Student para um nível de confiança de 95 % e $\sigma_{y/x}$ é o desvio padrão da curva analítica.^{16,17} O limite de quantificação foi calculado como sendo o triplo do valor do limite de detecção.

Dez amostras do branco foram analisadas para determinar os limites de detecção e quantificação. Foi utilizado o teste de Grubbs para verificar se há possíveis valores discrepantes, dentro de um nível de confiança de 95 %.

3.4. Precisão do método

Foi realizado um estudo de precisão do método em dois níveis: repetitividade e precisão intermediária. A repetitividade foi determinada em duas soluções com diferentes concentrações de enxofre elementar e foi expressa em termos de

desvio padrão relativo (ou coeficiente de variação). A precisão intermediária foi determinada neste trabalho pela comparação das curvas analíticas obtidas com diferentes analistas em dias diferentes.

3.5. Recuperação de amostras fortificadas

A recuperação do método foi estudada por meio da análise em triplicata de uma amostra sintética fortificada com duas concentrações de enxofre elementar: 7,4 mg L⁻¹ e com 12,2 mg L⁻¹. Também foi avaliado o desvio padrão das análises dessas amostras fortificadas.

4. Resultados e Discussão

4.1. Pré-tratamento e caracterização do eletrodo de diamante dopado com boro

O EDDB foi pré-tratado e caracterizado eletroquimicamente para garantir as mesmas características da superfície. Os voltamogramas do pré-tratamento e caracterização do EDDB estão apresentados na Figura 1.

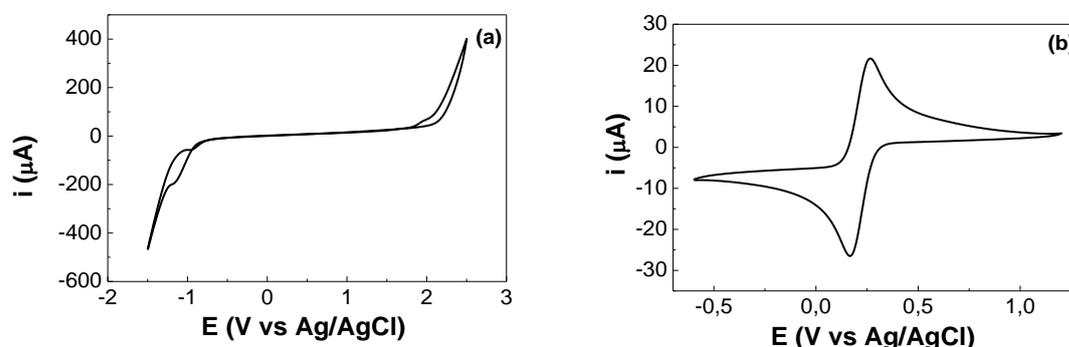


Figura 1. (a) Perfil voltamétrico para o EDDB obtido em uma solução de H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ após o pré-tratamento catódico da superfície. E_i = E_f = -1,5 V; E_{inversão} = 2,5 V e velocidade de varredura de 0,5 V s⁻¹. (b) Perfil voltamétrico do EDDB obtido em uma solução de H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ contendo 1 mM de K₄[Fe(CN)₆]. E_i = E_f = -0,55 V; E_{inversão} = 1,2 V e v = 0,5 V s⁻¹

A Figura 1 apresenta os voltamogramas cíclicos para o EDDB após o pré-tratamento catódico e caracterização do EDDB na presença de $K_4[Fe(CN)_6]$. É possível observar no voltamograma da Figura 1(a) que a reação de geração de oxigênio iniciou-se em aproximadamente 1,5 V, e a reação de desprendimento de hidrogênio em aproximadamente -1,0 V. Essa ampla janela de potencial mostra que o EDDB pode ser aplicado na detecção de compostos que possam sofrer oxidação e redução sem a interferência de outros processos. Por exemplo, a adsorção/dessorção de hidrogênio, como observado sobre platina policristalina ou ainda a oxidação da superfície do eletrodo, como observado sobre ouro policristalino.¹⁸

O valor da janela de potencial de trabalho do eletrodo obtido no voltamograma da Figura 1(a) foi de aproximadamente 2,5 V. Este valor é comparável com aqueles descritos na literatura para estes mesmos eletrodos.^{19,20} O eletrodo de diamante permite a detecção de substâncias que possuem potenciais mais positivos ou negativos sem que ocorra a interferência da eletrólise da água.

No voltamograma apresentado na Figura 1(b) pode ser observado dois picos correspondentes a oxidação do par redox $Fe^{II}(CN)_6^{4-} / Fe^{III}(CN)_6^{3-}$. Na varredura no sentido positivo, um pico em aproximadamente +0,27 V e outro pico na varredura no sentido negativo em aproximadamente +0,17 V. A separação entre os picos de oxidação e redução indicam que o voltamograma cíclico mostra também uma tendência similar à primeira lei de Ohm fora das regiões dos picos, indicando uma significativa contribuição resistiva, que deve estar associada à condutividade do próprio eletrodo.²¹

4.2. Resposta eletroquímica do EDDB na presença de enxofre

A eletroatividade de enxofre elementar foi investigada na superfície do EDDB ao longo de uma faixa de potencial entre 0,0 e -2,0 V. A Figura 2 mostra os voltamogramas de onda quadrada obtidos na ausência e na presença de 15 mg L⁻¹ de enxofre elementar.

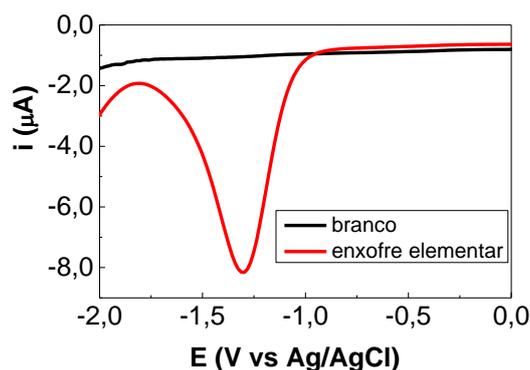
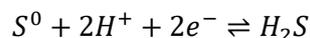


Figura 2. Curvas voltamétricas obtidas na ausência (linha preta) e presença (linha vermelha) de 15 mg L⁻¹ de enxofre elementar em uma solução tampão de 2 % (v/v) de ácido acético glacial em metanol contendo 1,4 mol L⁻¹ de acetato de sódio. Voltametria de onda quadrada ($v = 0,15 \text{ V s}^{-1}$, $a = 0,050 \text{ V}$, $\Delta E_p = 0,015 \text{ V}$ e $f = 10 \text{ Hz}$)

No voltamograma apresentado na Figura 2, na presença de 15 mg L⁻¹ de enxofre

elementar, pode ser observado um pico em -1,3 V. Esse pico não foi verificado na ausência

de enxofre elementar; portanto, isso indica que o pico observado correlaciona-se com o processo de redução do enxofre elementar a



ácido sulfídrico com o envolvimento de dois elétrons, conforme a reação 1.⁸

Reação 1

A corrente de pico catódica observada na Figura 2 é correlacionada à concentração de enxofre elementar da célula eletroquímica, permitindo que o sinal analítico seja uma função da concentração do analito. O desempenho analítico do método voltamétrico para a determinação quantitativa de enxofre elementar foi investigado por meio de validação.

5. Resultados de Validação

A validação de um método analítico é uma forma de garantir que o processo de medição seja representativo, com grau de certeza e confiança pré-estabelecidos e que o procedimento adotado na realização da análise possa ser verificado por meio de comparações com padrões certificados ou outros métodos oficiais.

A validação do método para a determinação de enxofre elementar, utilizando EDDB e a voltametria de onda quadrada, foi realizada em algumas etapas

que foram importantes para garantir a confiabilidade dos resultados obtidos.

5.1. Seletividade do método

Seletividade é a capacidade do método de determinar o analito de interesse na presença de outros compostos possíveis de estarem na amostra, tais como impurezas e produtos de degradação, efeitos de matriz, etc.²²

A seletividade do método foi avaliada com possíveis interferentes como tolueno, heptano, 1-propanotiol, 1-butanotiol, 2-metil-2-propanotiol, dipropildissulfeto, nas concentrações apresentadas na Tabela 1. Tolueno e heptano foram escolhidos, pois podem ser usados como solvente na etapa de lavagem do gás natural. Os demais compostos são sulfurados e podem ser encontrados na matriz em estudo.

A Figura 3 apresenta os voltamogramas das substâncias consideradas interferentes na análise de enxofre elementar.

Tabela 1. Substâncias analisadas como interferentes da análise de enxofre elementar

Interferentes	Concentração na Célula Eletroquímica (mg L ⁻¹)
tolueno	4350
heptano	3400
1-propanotiol	4200
1-butanotiol	4185
2-metil-2-propanotiol, dipropildissulfeto	4205 30

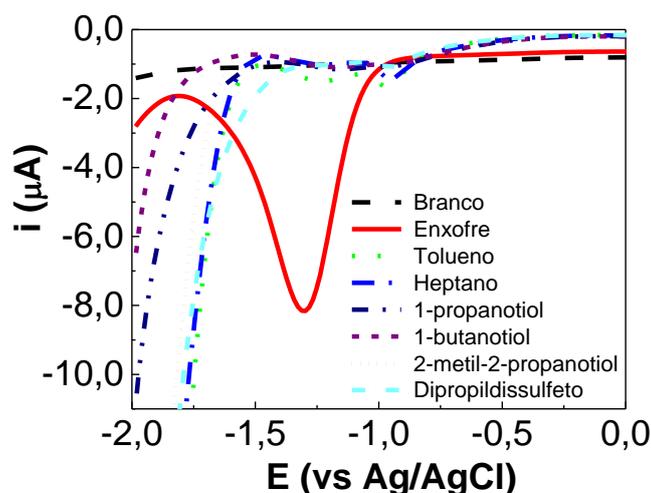


Figura 3. Curvas voltamétricas obtidas na ausência (linha preta) e presença de 15 mg L^{-1} de enxofre elementar (linha vermelha) em solução tampão de 2 % (v/v) de ácido acético glacial em metanol contendo $1,4 \text{ mol L}^{-1}$ de acetato de sódio, além daquelas obtidas na presença de cada interferente sem a presença de enxofre elementar. Voltametria de onda quadrada ($\nu = 0,15 \text{ V s}^{-1}$, $\alpha = 0,050 \text{ V}$, $\Delta E_p = 0,015 \text{ V}$ e $f = 10 \text{ Hz}$)

Como pode ser observado na Figura 3, dentre as substâncias investigadas, apenas o tolueno apresentou sinal analítico significativo no intervalo de potencial em que o enxofre elementar é eletroativo, mesmo estando em concentrações pelo menos 200 vezes maiores que o enxofre elementar (exceto o dipropildissulfeto que está duas vezes mais concentrado). O tolueno apresentou pico de corrente catódica com valores de aproximadamente 15 % do valor de corrente observado na presença de enxofre elementar. Por esta razão, o tolueno não é indicado como solvente de lavagem do gás natural.

Em outros estudos utilizando ultramicroeletrodo de platina depositado com mercúrio foi verificado que dissulfetos poderiam ser interferentes na determinação de enxofre elementar em amostras de nafta, em uma janela de potencial de $-0,1$ a $-0,8 \text{ V}$ (versus Ag/AgCl), o que não foi visto na determinação de enxofre elementar utilizando EDDB.¹¹

5.2. Linearidade e homocedasticidade da curva analítica

A linearidade é a capacidade de uma metodologia analítica de demonstrar que os resultados obtidos são diretamente proporcionais à concentração do analito na amostra dentro de um intervalo especificado.

A verificação da linearidade do método proposto foi realizada por meio de uma regressão linear. Para isso, foi utilizada a diluição de uma solução padrão de enxofre elementar em diferentes concentrações, sendo então obtida uma curva de analítica da corrente de pico (em μA) versus a concentração de enxofre elementar (em mg L^{-1}).

A Figura 4 apresenta as curvas voltamétricas para a análise do enxofre elementar, na faixa de concentração de $2,5 \text{ mg L}^{-1}$ a $12,5 \text{ mg L}^{-1}$ e sua respectiva curva analítica. As curvas voltamétricas apresentadas na Figura 4(a) são representativas dos experimentos realizados em triplicata.

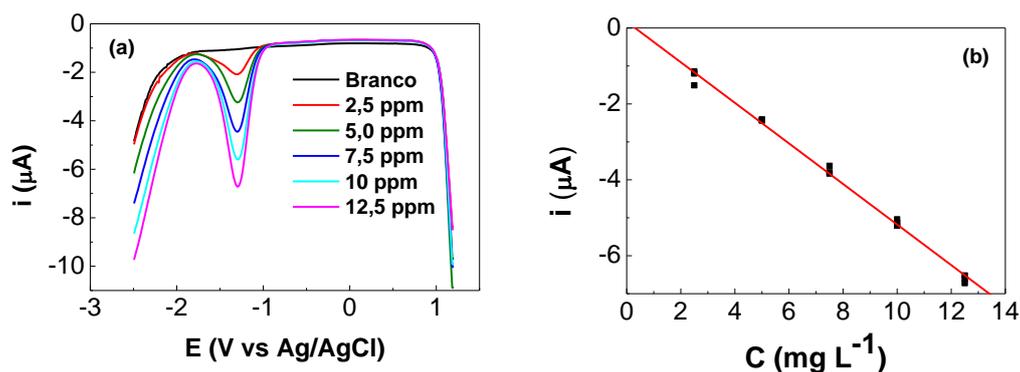


Figura 4. Curvas voltamétricas obtidas para diferentes concentrações de enxofre elementar, em uma solução tampão de 2 % (v/v) de ácido acético glacial contendo $1,4 \text{ mol L}^{-1}$ de acetato de sódio em metanol (a) e sua respectiva curva analítica (b). Voltametria de onda quadrada ($\nu = 0,15 \text{ V s}^{-1}$, $\alpha = 0,050 \text{ V}$, $\Delta E_p = 0,015 \text{ V}$ e $f = 10 \text{ Hz}$)

A Figura 4(b) mostra a relação entre a corrente de pico (μA) e a concentração de enxofre elementar (em mg L^{-1}). Foi aplicado o teste de Grubbs para avaliar valores discrepantes em cada nível de concentração da curva analítica e nenhum valor discrepante foi encontrado. A curva analítica apresentou-se linear no intervalo de concentração analisado com valor de $r = 0,9976$, sendo o EDDB considerado adequado

para este tipo de quantificação.

A Tabela 2 mostra as correntes de pico catódico obtidas para soluções sintéticas de S^0 em tampão de 2 % (v/v) de ácido acético glacial em metanol contendo $1,4 \text{ mol L}^{-1}$ de acetato de sódio para diferentes concentrações de enxofre elementar. Estes dados foram extraídos das curvas analíticas apresentadas na Figura 4.

Tabela 2. Valores de corrente de pico catódico obtidos para diferentes concentrações de enxofre elementar em solução tampão de 2 % (v/v) de ácido acético glacial em metanol contendo $1,4 \text{ mol L}^{-1}$ de acetato de sódio, pelo método voltamétrico usando EDDB

$[\text{S}^0]$ (mg L^{-1})	1º sinal (μA)	2º sinal (μA)	3º sinal (μA)	Média (μA)	S (μA)	S^2 (μA^2)	DPR	Recuperação
2,5	-1,510	-1,147	-1,199	-1,286	0,1961	0,0385	15 %	110 %
5	-2,437	-2,434	-2,409	-2,426	0,0155	0,0002	1 %	97 %
7,5	-3,632	-3,836	-3,803	-3,757	0,1094	0,0120	3 %	98 %
10	-5,040	-5,209	-5,128	-5,126	0,0843	0,0071	2 %	99 %
12,5	-6,607	-6,520	-6,721	-6,616	0,1005	0,0101	2 %	102 %

*S é o desvio padrão dos dados, S^2 é a variância e DPR é o desvio padrão relativo.

Para análise da homocedasticidade da curva analítica, foi obtido um gráfico de resíduos a partir dos dados da curva analítica

da Tabela 2. O gráfico de resíduos está apresentado na Figura 5.

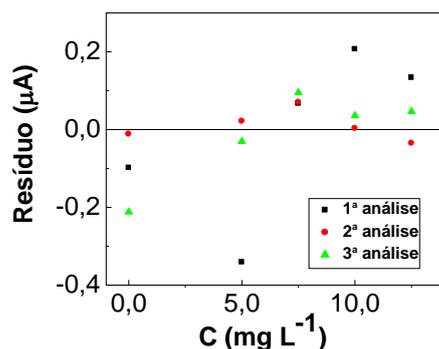


Figura 5. Gráfico de resíduos da curva analítica obtida para diferentes concentrações de enxofre elementar, com dados obtidos da Tabela 2

De acordo o gráfico de resíduos da Figura 5, os resíduos estão distribuídos aleatoriamente em torno da reta e nenhuma tendência foi observada. Isto é mais um indicativo que o modelo linear proposto é adequado para descrever os dados. Este gráfico também mostrou que o modelo de regressão linear é adequado, uma vez que os resíduos não excederam $0,4 \mu\text{A}$, valor de corrente próximo ao ruído da linha de base.²²

Também foi realizado o teste de Cochran nos dados da curva analítica da Figura 4(b) e o valor de C calculado ($0,566$) foi menor do que o valor tabelado ($0,684$ - para 95 % de confiança) para a curva analítica numa faixa de concentração de $2,5$ a $12,5 \text{ mg L}^{-1}$. Este resultado indica uma variação homogênea da corrente com a concentração do analito, o que caracteriza um comportamento homocedástico. Portanto, o método de regressão linear é considerado adequado, tendo em vista a metodologia proposta nesse

trabalho.

5.3. Limite de detecção e quantificação do método

Limite de detecção é a menor quantidade de analito que pode ser detectada pelo método analítico, independente do ruído, e limite de quantificação é a menor quantidade de analito que pode ser quantificada pelo método analítico.²²

Estudos estatísticos foram realizados para determinar os limites de detecção e de quantificação do método proposto utilizando EDDB. Os valores calculados para as concentrações de enxofre elementar foram comparados com os valores obtidos experimentalmente, tal como mostrado na Tabela 3.

Tabela 3. Valores de limites de detecção e quantificação para determinação de enxofre elementar pelo método voltamétrico, usando EDDB

Critério	LD (mg L^{-1})	LQ (mg L^{-1})
$3,3\sigma_b/b$	1,2	3,6
$X + t \sigma_b$	4,7	14
$3,3\sigma_{y/x}/b$	2,4	7,2
Experimental	0,8	2,5

O limite de detecção experimental foi igual a $0,8 \text{ mg L}^{-1}$ para o método proposto, que é maior do que o obtido usando HMDE ($0,003 \text{ mg L}^{-1}$), DME ($0,5 \text{ mg L}^{-1}$), microeletrodo de platina eletrodepositado com mercúrio ($0,01 \text{ mg L}^{-1}$) e carbono vítreo eletrodepositado com mercúrio ($0,0001 \text{ mg L}^{-1}$).^{8,10,11,22} No entanto, os dois últimos métodos requerem uma etapa de deposição para cada análise, inviabilizando a portabilidade e praticidade do método.

5.4. Precisão do método

A repetitividade do método voltamétrico foi avaliada pelo desvio padrão relativo dos dados da curva analítica, apresentados na Tabela 2. O valor máximo obtido para o DPR foi de 15 %, que é considerado aceitável,

indicando uma boa repetitividade, tendo em vista a metodologia proposta nesse trabalho.

A precisão intermediária foi avaliada pela comparação das curvas analíticas obtidas para o método voltamétrico em dias diferentes (Figura 6(a)) e no mesmo dia com analistas diferentes (Figura 6(b)).

Comparando-se as curvas analíticas obtidas em dias diferentes (Figura 6(a)) observou-se que o valor de F calculado (1,18) foi menor do que o valor de F -crítico (5,05 bilateral) para um nível de confiança de 95 %, indicando que a hipótese foi aceita e as variações são iguais. As inclinações das curvas analíticas também foram comparadas, e observou-se que o valor t calculado (0,33) foi menor do que o t -crítico (2,45 bilateral) para um nível de confiança de 95 %, indicando que as inclinações para estas duas curvas são iguais.

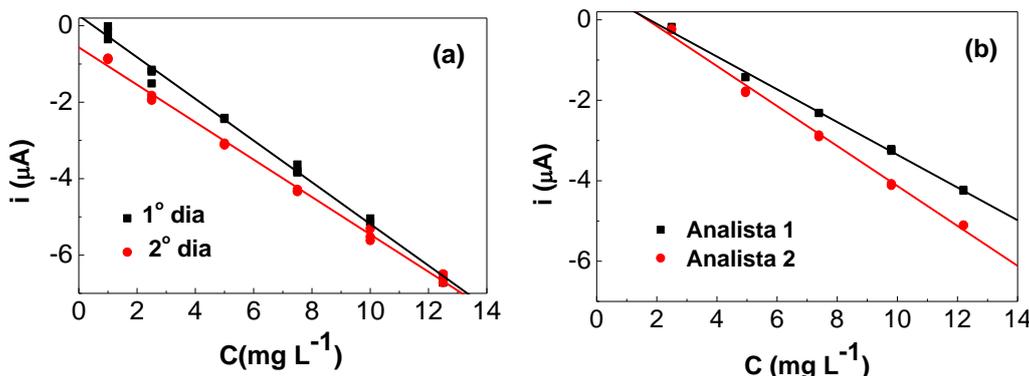


Figura 6. Curvas analíticas obtidas em dias diferentes (a) e analistas diferentes (b), para diferentes concentrações de enxofre elementar, em uma solução tampão de 2 % (v/v) de ácido acético glacial contendo $1,4 \text{ mol L}^{-1}$ de acetato de sódio em metanol, nas mesmas condições experimentais da Figura 4 (a)

Comparando as inclinações de curvas analíticas obtidas por diferentes analistas (Figura 6(b)), observou-se que o valor de F calculado (2,81) foi menor do que o valor de F -crítico (5,05 bilateral) para um intervalo de confiança de 95 %, indicando que a hipótese foi aceita e que as variâncias são iguais. As inclinações das curvas analíticas obtidas por diferentes analistas também foram comparadas e o valor t calculado (2,12) foi menor do que o t -crítico (2,45 bilateral) para

um nível de confiança de 95 %, o que significa que as inclinações para estas duas curvas são iguais.

Como as curvas analíticas obtidas em dias diferentes e por diferentes operadores são estatisticamente iguais, concluímos que o método proposto pode ser considerado preciso.

5.5. Recuperação de amostras fortificadas

realizado em triplicata com amostras sintéticas fortificadas com duas concentrações diferentes de enxofre elementar, como mostra a Tabela 4.

O estudo da recuperação de amostras foi

Tabela 4. Resultados do estudo de recuperação do método voltamétrico usando EDDB para análise de enxofre elementar

Concentração Teórica (mg L ⁻¹)	Concentração Medida (mg L ⁻¹)	DPR	Concentração Medida (mg L ⁻¹)	Recuperação
	8,7			
7,4	8,0	5 %	8,2	111 %
	7,9			
	13,0			
12,2	12,5	3 %	12,6	103 %
	12,3			

O valor de recuperação obtido para o método voltamétrico utilizando EDDB foi de 107 % ± 5 %, sendo aceitáveis, intervalos de recuperação entre 70 e 120 %, com precisão de até ± 20 %.²³ O valor máximo de DPR obtido também foi considerado adequado para o método proposto, tendo em vista que o valor máximo aceito para esse tipo de análise é de 20 %.

6. Conclusões

Nesse trabalho, foi avaliado um método proposto para determinação de enxofre elementar utilizando técnicas eletroanalíticas. Para isso, o eletrodo de diamante dopado com boro foi utilizado e se mostrou eficaz na determinação e quantificação de enxofre elementar. O método proposto com EDDB apresentou boa seletividade na presença de interferentes para a análise de enxofre elementar (tolueno, heptano, 1-propanotiol, 1-butanotiol, 2-metil-2-propanotiol, dipropildissulfeto). Desta maneira, a metodologia proposta se mostrou simples, rápida e viável na

determinação de enxofre elementar neste tipo de amostra.

Do ponto de vista estatístico, o método proposto mostrou ser linear, apresentando comportamento homocedástico e valores de limite de detecção e quantificação de 0,8 mg L⁻¹ e 2,5 mg L⁻¹, respectivamente, determinados pelo método experimental. Além disso, o método apresentou uma boa precisão quanto à análise inter-dias e entre diferentes operadores e recuperações de 107 % ± 5 %, quando as amostras sintéticas foram fortificadas com diferentes concentrações de enxofre elementar.

O método proposto pode ser considerado adequado para determinação de enxofre elementar.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CENPES/PETROBRAS e CNPq pelo apoio financeiro. Os autores agradecem ao Dr. Murilo Cabral (Inmetro/Dimci/Dimat) pelas discussões sobre o tratamento dos dados eletroquímicos.

Referências Bibliográficas

- ¹ Pack, D. J.; "Elemental sulphur" formation in natural gas transmission pipelines, University of Western Australia, 2005. [\[Link\]](#)
- ² Zhu, X.; Saber, D.; *Literature Review for "Elemental Sulfur" Deposits in Natural Gas Transmission Pipelines*, Gas Technology Institute: Des Plaines, Illinois, 2007. [\[Link\]](#)
- ³ Cézac, P.; Serin, J.-P.; Reneaume, J.-M.; Mercadier, J.; Mouton, G. Elemental sulphur deposition in natural gas transmission and distribution networks. *The Journal of Supercritical Fluids* **2008**, *44*, 115. [\[CrossRef\]](#)
- ⁴ Hong, Y. R.; Jin, C. J.; Li, L. S.; Sun, J. L. An application of the electrochemical sulfur sensor in steelmaking. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2002**, *87*, 13. [\[CrossRef\]](#)
- ⁵ Liu, Y.; Ma, Y.; Jin, Y.; Chen, G.; Zhang, X. Microwave-assisted solvothermal synthesis of sulfur-doped graphene for electrochemical sensing. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2015**, *739*, 172. [\[CrossRef\]](#)
- ⁶ Mao, F.; Yu, J.; Liu, T.; Jiang, Y. Synthesis of an auxiliary electrode by laser cladding coating for in-situ electrochemical sulfur sensing. *Materials Letters* **2015**, *138*, 276. [\[CrossRef\]](#)
- ⁷ Fernandes, D.; de Aguiar, P.; Miranda, J.; D'Elia, E. Electrochemical determination of elemental sulfur in Brazilian naphtha: method and validation. *Journal of Applied Electrochemistry* **2009**, *39*, 1655. [\[CrossRef\]](#)
- ⁸ Kashiki, M.; Ishida, K. The S. W. Polarographic determination of disulfide, mercaptan and free sulfur in petroleum naphtha. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **1967**, *40*, 97. [\[CrossRef\]](#)
- ⁹ Kashiki, M.; Oshima, S. The square-wave polarographic determination of free sulfur in liquefied petroleum gases. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **1967**, *40*, 1630. [\[CrossRef\]](#)
- ¹⁰ Serafim, D. M.; Stradiotto, N. R. Determination of sulfur compounds in gasoline using mercury film electrode by square wave voltammetry. *Fuel* **2008**, *87*, 1007. [\[CrossRef\]](#)
- ¹¹ de Andrade, C. E.; de Souza, F. C.; Fernandes, D. R.; Machado, S. A. S.; D'Elia, E. Use of Hg-electroplated-Pt ultramicroelectrode for determining elemental sulphur in naphtha samples. *Journal of Analytical Methods in Chemistry* **2012**, *7*. [\[CrossRef\]](#)
- ¹² Yin, C.; Li, H.; Liu, H.; Zhao, L.; Bai, Z.; Wang, Y.; Zhang, S.; Liu, C. Study on the formation, determination, and removal of elemental sulfur in ultra-low sulfur gas oil. *Fuel Processing Technology* **2014**, *120*, 16. [\[CrossRef\]](#)
- ¹³ Li, H.; Wu, X.; Wang, M.; Wang, J.; Wu, S.; Yao, X.; Li, L. Separation of elemental sulfur from zinc concentrate direct leaching residue by vacuum distillation. *Separation and Purification Technology* **2014**, *138*, 41. [\[CrossRef\]](#)
- ¹⁴ Brahmacharimayum, B.; Ghosh, P. K. Sulfate bioreduction and elemental sulfur formation in a packed bed reactor. *Journal of Environmental Chemical Engineering* **2014**, *2*, 1287. [\[CrossRef\]](#)
- ¹⁵ Garbellini, G. S.; Uliana, C. V.; Yamanaka, H. Detection of DNA nucleotides on pretreated boron doped diamond electrodes. *Journal of the Brazilian Chemical Society* **2011**, *22*, 1241. [\[CrossRef\]](#)
- ¹⁶ Massart, D. L.; Vandeginste, B. G. M.; Buydens, L. M. C.; De Jong, S.; Lewi, P. J.; Smeyers-Verbeke, J.; *Handbook of Chemometrics and Qualimetrics: Part A*. In *Data Handling in Science and Technology*, Elsevier: Amsterdam, 1997; Vol. 20A. [\[Link\]](#)
- ¹⁷ Miller, J. C.; Miller, J. N.; *Statistics for analytical chemistry*. 3a. ed., Ellis Horwood PTR Prentice Hall: New York 1993, p 233. [\[Link\]](#)
- ¹⁸ Burke, L. D.; Nugent, P. F. The electrochemistry of gold: II the electrocatalytic behaviour of the metal in aqueous media. *Gold Bull.* **1998**, *31*, 39. [\[CrossRef\]](#)
- ¹⁹ Martin, H. B.; Argoitia, A.; Landau, U.; Anderson, A. B.; Angus, J. C. Hydrogen and oxygen evolution on boron-doped diamond electrodes. *Journal of The Electrochemical Society* **1996**, *143*, L133. [\[CrossRef\]](#)

²⁰ Suffredini, H. B.; Pedrosa, V. A.; Codognoto, L.; Machado, S. A. S.; Rocha-Filho, R. C.; Avaca, L. A. Enhanced electrochemical response of boron-doped diamond electrodes brought on by a cathodic surface pre-treatment. *Electrochimica Acta* **2004**, *49*, 4021. [[CrossRef](#)]

²¹ Kissinger, P. T.; Heineman, W. R. Cyclic voltammetry. *Journal of Chemical Education* **1983**, *60*, 702. [[CrossRef](#)]

²² Instituto Nacional de Metrologia Qualidade e Tecnologia, DOQ-CGCRE-008: Orientação sobre validação de métodos de ensaios químicos, rev. 2, INMETRO: Rio de Janeiro, 2007, 25 p. [[Link](#)]

²³ Ribani, M.; Bottoli, C. B. G.; Collins, C. H.; Jardim, I. C. S. F.; Melo, L. F. C. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. *Química Nova* **2004**, *27*, 771. [[CrossRef](#)]