

ESTUDO DA LUMINOSIDADE EM SOLUÇÃO DE NITRATO DE PRATA PARA DETERMINAÇÃO DE SULFETO EM ÁGUA POR POTENCIOMETRIA

Larissa Sobral Hilário¹, Letícia Gracyelle Alexandre Costa², Ana Gabriela Soares da Silva³,
Henrique Borges de Moraes Juviano⁴, Djalma Ribeiro da Silva⁵

¹ Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Pós Graduação em Ciências e Engenharia de Petróleo –
hilario.nupprar@gmail.com

² Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Instituto de Química - leticia-gracy26@hotmail.com

³ Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Instituto de Química - a.gabi_soares@hotmail.com

⁴ Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Ciências e tecnologias - henriquebm.eng@gmail.com

⁵ Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Instituto de Química - djalmarib@gmail.com

RESUMO

A potenciometria é um dos métodos utilizados para determinação do teor de sulfeto em águas naturais e águas provenientes de efluentes industriais, como a água produzida por exemplo. Nessa técnica geralmente solução de nitrato de prata é utilizada como titulante, entretanto este composto trata-se de padrão secundário e fotossensível sendo preciso à determinação do Fator de Correção (Fc) para a sua concentração. O presente trabalho visa verificar a influência da luz sobre soluções de nitrato de prata através da determinação do fator de correção durante a padronização no equipamento de titulação potenciométrica para posterior análise do teor de sulfeto em água, visto a importância desse parâmetro que deve manter-se em conformidade com o que o exigido na legislação vigente. Os resultados mostraram que a condição de armazenamento sem presença de luz para a solução de nitrato de prata, ou seja, a solução de nitrato de prata estocada em frasco âmbar envolvido em papel alumínio fazendo uma barreira para a entrada de luz apresentou valores do Fc médio mais próximo de 1,0 e desvio padrão relativo- DPR de 2,262% estando em conformidade com o critério de aceitação estabelecido pelo Documento de Orientação sobre Validação da Coordenação Geral de Acreditação que determina DPR até 3%, ao passo que a solução de nitrato de prata que ficou armazenada em frasco âmbar no qual era possível a passagem de luz para o seu interior, apresentou maiores variações do Fc e conseqüentemente maior valor de DPR 10,918% extrapolando o critério de aceitação.

Palavras-chave: Potenciometria; Sulfeto; Nitrato de Prata; Fator de Correção.

1. INTRODUÇÃO

Sulfeto é uma espécie que pode ser encontrada em baixas concentrações em águas naturais estagnadas. Em condições anaeróbicas, sua concentração pode chegar a

faixa de 100 mg/L. Já em efluente da indústria petrolífera denominado de água produzida, o crescimento microbiano pode gerar sulfeto de hidrogênio pela redução dos sulfatos. O

sulfeto de hidrogênio (H₂S) dissolvido torna-se um gás altamente corrosivo, o mesmo se dissolve em água e óleo, e pode ser liberado quando esses líquidos são aquecidos, despressurizados ou agitados. Em águas de despejos domésticos pode ser encontrado devido à decomposição da matéria orgânica [CASSELLA; SANTELLI, 1995].

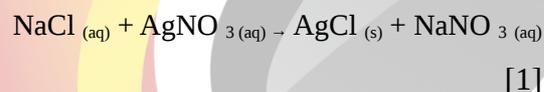
A poluição atmosférica causada pelo sulfeto de hidrogênio pode ter origem na natureza e nos segmentos industriais. Na natureza o H₂S é proveniente dos campos de petróleo e gás natural, das águas subterrâneas, das zonas pantanosas, das jazidas de sal, de carvão, de minérios sulfetados e da erupção de vulcões [MAINIER et. al, 2005].

A principal fonte de sulfeto em águas naturais é o lançamento de esgotos sanitários e de efluentes industriais que contenham sulfato, em condições anaeróbias [GLÓRIA, 2009].

A determinação do teor de sulfeto em águas é exigida para cumprimento da legislação ambiental vigente, problemas com toxicidade, ataque direto a metais e corrosão de tubulações de concreto, pois é oxidado biologicamente a ácido sulfúrico nas paredes das tubulações [NBR 2458]. De acordo com APHA vários métodos de determinação da concentração de sulfeto têm sido utilizados como: o método iodométrico (titulométrico) e o método espectrofotométrico que utiliza azul

de metileno. Mas, deve-se ressaltar que, para o monitoramento industrial e ambiental torna-se vantajoso um método que proporcione simplicidade e alta velocidade analítica. Embora os métodos titulométricos e espectrofotométricos sejam bastante difundidos para determinação de sulfeto, o desenvolvimento de eletrodos seletivos com diferentes configurações tem ampliado as possibilidades das técnicas potenciométricas, devido ao baixo custo, alta seletividade, possibilidade de determinações sequenciais ou simultâneas além da facilidade de automação [SOOKOG, 1992].

No método de potenciometria para determinação da concentração de sulfeto em água é utilizado comumente uma solução de nitrato de prata como titulante, por se tratar de uma solução padrão secundário, e, pelo método de Mohr a padronização baseia-se em titular o nitrato de prata com solução-padrão primário de cloreto de sódio, usando solução de cromato de potássio como indicador, conforme a Equação 1.



Na titulação potenciométrica são apresentadas algumas vantagens frente às titulações comuns (que utilizam indicadores), como: o ponto final da titulação pode ser determinado com exatidão mesmo em

condições que impeçam o emprego de indicadores coloridos; elimina o erro do indicador com relação ao ponto de viragem; pode-se utilizar numerosas reações que não poderiam ser utilizadas na titulação convencional, por falta de um indicador adequado; pode-se determinar três ou mais espécies em mistura em uma única titulação.

Para o método potenciométrico é necessário a utilização de um titulante, a solução de nitrato de prata, por exemplo, é muito utilizada, para a determinação da concentração de sulfeto, porém após o seu uso essa deve ser acondicionada em lugar apropriado, pois o nitrato de prata é um sal inorgânico sólido que à temperatura ambiente apresenta coloração esbranquiçada e bastante sensível à luz.

Uma vez que torna-se necessária a determinação do teor de sulfeto em água devido aos motivos já citados, esse trabalho tem como finalidade verificar a influência da luz sob solução de nitrato de prata utilizada como titulante para análise do teor de sulfeto de amostras de água (naturais e produzidas), através da obtenção do fator de correção alcançado durante a padronização da solução AgNO_3 em equipamento de titulação potenciométrica.

2. METODOLOGIA

A metodologia empregada consiste em três etapas: inicialmente, foi realizada a preparação das soluções padrões que serão utilizadas na etapa de padronização do equipamento. Em seguida, será realizada a padronização da solução titulante e o fator de correção será determinado, com a presença de luz e sem luz, a fim de verificar o efeito da luz como agente de degradação da prata.

Preparação das Soluções Padrões: Nesse trabalho serão utilizadas as soluções de cloreto de sódio (NaCl) e de nitrato de prata (AgNO_3). Para a preparação da solução de cloreto de sódio 0,01 N deve-se dissolver, em um pouco de água, 0,5845 g de cloreto de sódio previamente seco a 140°C durante 2 horas, transferir quantitativamente para um balão volumétrico de 1 L e avolumar com água.

Para a preparação da solução de Nitrato de Prata 0,01 N deve-se dissolver 1,699 g de AgNO_3 , previamente seca a 105°C durante 2 horas e esfriada em dessecador, e dissolver em um pouco de água. Transferir quantitativamente para um balão volumétrico de 1 L e avolumar com água.

Determinação do Fator de Correção (Fc):

Para determinar o Fator de Correção, transfere-se 5 mL da solução-padrão de cloreto de sódio 0,01 N para um béquer de 150 mL, contendo 90 mL de água. Adiciona-se a este 1,0 mL de ácido nítrico (HNO₃). Titula-se com a solução de nitrato de prata 0,01 N, utilizando o equipamento citado anteriormente. Essa medida é realizada em triplicata. Foram determinados fatores de correção em condições de luminosidade diferentes (com e sem luz).

Para a realização desse trabalho será utilizado o titulador potenciométrico do tipo Titrand 905 da Metrohm® conectado ao software TiamoTM, também da Metrohm®. A este equipamento é conectado um eletrodo indicador Ag/Ag₂S (do tipo iTrode da Metrohm®) com o auxílio de um amplificador de medição para eletrodos inteligentes (iTrode), que converte os sinais de medidas analógicas em um fluxo de dados digitais. Um eletrodo de referência de Ag/AgCl já vem embutido no conjunto do eletrodo.

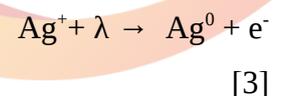
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O cálculo para a determinação de sulfeto leva em consideração diversos fatores como o volume da amostra, o volume da solução de nitrato de prata gasto, a

normalidade da solução titulante, o fator de diluição, se necessário, e o fator de correção da solução titulante. Portanto, a padronização é uma etapa importante para a obtenção de resultados confiáveis na análise. O fator de correção (Fc) é determinado calculando a razão entre a concentração real e a concentração teórica. Ou seja, esse fator nos mostra o quão difere a solução preparada da concentrada solução desejada, logo o Fc deve ser em torno de 1,0, pois se deseja que a concentração real seja igual à concentração teórica.

$$Fc = \text{Concentração real} / \text{Concentração teórica} \quad [2]$$

A Prata é um composto fotossensível, isto é, quando exposta a ação da luz sofre uma reação de fotólise. A fim de se evitar a ocorrência dessa reação, as soluções desse tipo de compostos são armazenadas em vidro âmbar (vidro escurecido) a fim de na maioria das vezes diminuir o efeito da luz durante o armazenamento. Entretanto, o vidro âmbar ainda permite a passagem de uma pequena porção da luz, fazendo com que ocorra a reação representada pela Equação 3.



Na tentativa de avaliar a influência da luz sob a solução de nitrato de prata foram realizados experimentos em diferentes condições de luminosidade. Primeiramente foi realizado um estudo em que a solução era armazenada exclusivamente no vidro âmbar, onde há a presença de luz. Foram realizadas 30 medições (em um intervalo de 1 mês e meio) e cada leitura foi feita em triplicata. Ressaltando que tanto a solução do titulante quanto a do padrão primário foram as mesmas utilizadas durante todos os experimentos de padronização com luz.

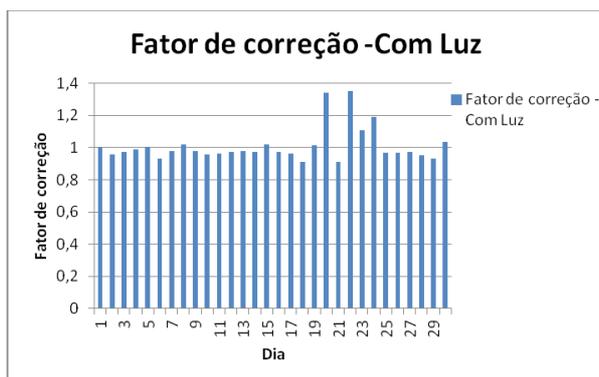


Figura 1- Gráfico da Padronização da solução de nitrato de prata com luz.

Observa-se no Figura 1 que os fatores de correção apresentam valores muito próximos a 1 e havendo maiores variação de valores após o 18º dia.

Em seguida, foi realizado um estudo em que a solução de nitrato de prata foi armazenada no vidro âmbar e este frasco recoberto com papel alumínio impedindo o alcance da luz na solução. Portanto, nesta

etapa não houve a presença de luz. Também foram realizadas trinta medições em dias diferentes, em que cada leitura foi realizada em triplicata.

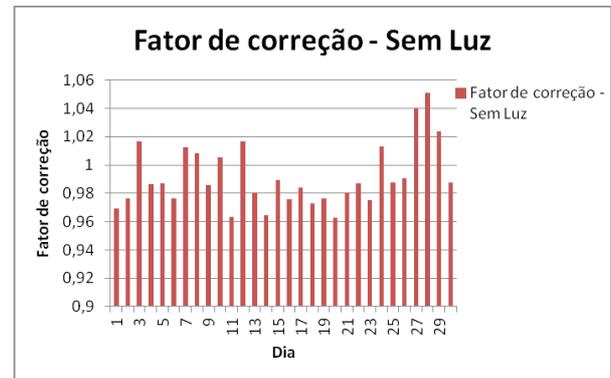


Figura 2-Gráfico da Padronização da solução de nitrato de prata sem luz.

Observa-se na Figura 2 que os fatores de correção apresentam em sua maioria valores muito próximos a 1 e uma variação pouco significativa nas medições, mostrando que não ocorre um desvio relevante entre a concentração desejada e a real.

Para uma melhor comparação entre as condições de estudo, foram determinados os desvios padrões das leituras. O desvio padrão é uma medida de dispersão que serve para indicar o quanto os dados se apresentam dispersos em torno da região central (média).

Tabela 1-Valores das medidas em diferentes condições de luminosidade

Medida	Condição de Luminosidade	
	Com luz	Sem luz
Média da	0,975	0,986
Replicatas		
DP	0,106	0,022
DPR (%)	10,918	2,262

Conforme os dados contidos na Tabela 1, vimos que para a condição com luz foi obtido um desvio padrão relativo de 10,918% e para a ausência de luz foi obtido um desvio padrão relativo de 2,262%. De acordo com o Documento de Orientação sobre Validação da Coordenação Geral de Acreditação o DOQ-CGCRE-8_2011 do Inmetro o critério de aceitação é de até 3,0%, entretanto a primeira condição (com luz) estudada possui um desvio padrão relativo (DPR) muito acima do limite aceitável enquanto a segunda condição (sem luz) de estudo encontra-se em conformidade com o critério de aceitação, apresentando DPR menor do que o estabelecido pelo Inmetro.

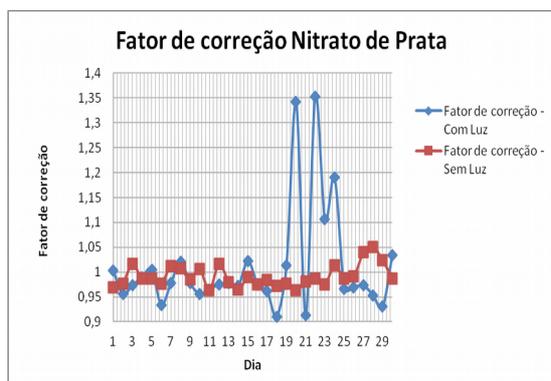


Figura 3-Avaliação da influência da luz

Ao comparar as duas condições apresentadas na Figura 3, verifica-se que os valores obtidos na primeira condição (com luz) apresentam valores mais instáveis, ou seja, uma maior variação, do que aqueles valores encontrados na condição sem luz que apresentam uma maior estabilidade entre os valores encontrados, logo, um menor desvio entre as leituras, possuindo uma concentração mais próxima da concentração que se deseja utilizar nos ensaios.

Diante dos dados encontrados nesse estudo verifica-se que a solução de Nitrato de Prata deve ser conservada na condição sem luz, sendo mantida em frasco âmbar envolvido com papel alumínio.

4. CONCLUSÕES

A realização deste trabalho permitiu determinar que a melhor condição de trabalho e de armazenamento da solução de Nitrato de Prata que é quando a solução é armazenada em frasco âmbar envolvido com papel alumínio, condição sem a presença de luz, por apresentar valores para o Fator de Correção (F_c) com menores desvio padrão relativo (2,262%) permanecendo em conformidade com o especificado no DOQ-CGCRE-8_2011.

5. AGRADECIMENTOS

À UFRN;
À FUNPEC;
À Central Analítica;
Ao NUPPRAR.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

APHA; Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20^a Ed., American Public Health Association, Washington, 1998.

CASSELLA, R. J.; SANTELLI, R. E. Determinação de Sulfeto em águas doces e salinas usando sistema de injeção de fluxo contínuo (FIA) e espectrofotometria com nitroprussiato. Química Nova, São Paulo, v. 6, n. 18, p.536-540, nov. 1995. Disponível em:http://quimicanova.sbq.org.br/imagebank/pdf/Vol18No6_536_v18_n6_05.pdf>. Acesso em: 02 out. 2015.

DOQ-CGCRE, INMETRO. 008. Orientações sobre validação de métodos de ensaios químicos, p. 1-19, 2011. Disponível em: <<file:///D:/Downloads/DOQ-Cgcre-04.pdf>>. Acesso em: 08 Set. 2014.

GLÓRIA, R. M.; Estudo dos processos de formação, acumulação, emissão e oxidação de

sulfeto de hidrogênio em reatores UASB tratando esgotos domésticos. 2009. 65 f. Tese (Doutorado) - Curso de Programa de Pós-graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2009. Disponível em: <<http://www.smarh.eng.ufmg.br/defesas/479M.PDF>>. Acesso em: 02 out. 2015.

INMETRO. Acreditação de Laboratórios (ABNT NBR ISO/IEC 17025:2005). Disponível em: http://www.inmetro.gov.br/credenciamento/ac_re_lab.asp). Acesso em: 31 Out. 2014.

MAINIER, F.B.; VIOLA, E.D.M. O sulfeto de hidrogênio (H₂S) e o meio ambiente. Anais do II Simpósio de Excelência em Gestão e Tecnologia. Resende-RJ, Brasil, 2005, p. 612-618.

MATOS, M. A. C.; Introdução a volumetria. Juiz de Fora: Maria Auxiliadora Costa Matos, 2011. 14 slides, color. Disponível em: <<http://www.ufjf.br/nupis/files/2011/04/aula-3-Introdução-a-volumetria-alunos2011.1.pdf>>. Acesso em: 25 set. 2015.

NORONHA, B. V.; Desenvolvimento de metodologias simples para a determinação de



II CONEPETRO

II CONGRESSO NACIONAL DE ENGENHARIA DE
PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS
IV WORKSHOP DE ENGENHARIA DE PETRÓLEO

espécies de interesse farmacêutico utilizando técnicas eletroanalíticas. 2012. 93 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós-graduação em Química, Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2012. Disponível em: <<http://dspace.c3sl.ufpr.br/dspace/bitstream/handle/1884/32192/R - D - BARBARA VIERO DE NORONHA.pdf?sequence=1>>. Acesso em: 07 out. 2015.

PIVELI, R. P.; Qualidade das águas e poluição: aspectos físico-químicos. 2006. Disponível em: <<file:///C:/Users/PC-Impressão/Pictures/Fascículo 7 - Ânions em Águas.pdf>>. Acesso em: 02 out. 2015.

SOOKOG D.A.; LEARY, J.J.; Principles of Instrumental Analysis, 4 ed, Philadelphia, Saunder, 1992.



www.conepetro.com.br

(83) 3322.3222

contato@conepetro.com.br