

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUÍMICA

"Este exemplar corresponde a redação final da tese defendida por Marina Menezes Santos Filha e aprovada pela Comissão Julgadora."

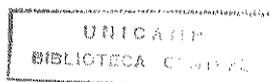
19 de dezembro de 1991

~~Boaventura Freire dos Reis~~

SISTEMAS AUTOMATIZADOS EMPREGANDO RESINA
DE TROCA IÔNICA PARA DETERMINAÇÃO DOS ÍONS
AMÔNIO, CLORETO E SULFATO EM ÁGUAS NATURAIS.
MARINA MENEZES SANTOS FILHA
TESE DE DOUTORADO

Orientador: Prof. Dr. Boaventura Freire dos Reis
Co-Orientador: Prof. Dr. Nivaldo Baccan

CAMPINAS - 1991



A meu pai in memoriam

Dedico

A minha mãe e meus irmãos

Ofereço

AGRADECIMENTOS

- . Ao Prof. Dr. Boaventura Freire dos Reis agradeço pela amizade e orientação;
- . Ao Prof. Dr. Nivaldo Bacchan, pela valiosa colaboração;
- . À Universidade Federal de Sergipe, em especial ao Departamento de Química;
- . À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela bolsa concedida;
- . À Fundação de Apoio à Pesquisa do Estado de São Paulo, pelo financiamento do projeto;
- . À Universidade Estadual de Campinas e ao Centro de Energia Nuclear na Agricultura, pelas facilidades concedidas durante a realização deste trabalho;
- . Aos professores Dr. Wilson F. Jardim e Dr. Antonio A. Mozeto, pelas colunas Sep-Pak;
- . À Prof.^a Dra. Carol H. Collins, pelas proveitosas sugestões;
- . Aos colegas e funcionários da UNICAMP e do CENA que de alguma maneira colaboraram no decorrer deste trabalho;
- . Aos meus amigos agradeço pela amizade e incentivo;
- . Ao Laurindo pela impressão deste trabalho.

ÍNDICE

RESUMO	i
ABSTRACT.....	iii
CAPÍTULO I	
INTRODUÇÃO E OBJETIVOS.....	1
CAPÍTULO II	
CONSIDERAÇÕES SOBRE A ASSOCIAÇÃO FIA COM TROCA IÔNICA.....	4
II.1 - Resinas.....	4
II.2 - Dimensionamento das Colunas.....	6
II.3 - Empacotamento.....	6
II.4 - Condicionamento.....	7
II.5 - Natureza e Concentração do Eluente.....	7
II.6 - Sistemas FIA.....	8
II.6.1 - Vazão e Tempo de Pré-concentração.....	8
II.6.2 - Vazão e Tempo de Eluição.....	8
II.6.3 - Reagentes.....	9
II.6.4 - Percurso Analítico.....	9
II.6.5 - Interferências.....	10
II.7 - Contaminação e Tratamento das Amostras.....	10
CAPÍTULO III	
PRÉ-CONCENTRAÇÃO E DETERMINAÇÃO DOS ÍONS AMÔNIO ATRAVÉS DA ASSOCIAÇÃO FIA COM TROCA IÔNICA.....	13
III.1 - Parte Experimental.....	15
III.1.1 - Aparelhagem.....	15
III.1.2 - Material de Vidro.....	15
III.1.3 - Solução Estoque de Amônio.....	15
III.1.4 - Reagente.....	16
III.1.5 - Metodologia.....	16
III.1.5.1 - Metodologia Utilizada na Pré-concentração e Determinação do Íon Amônio.....	17
III.1.5.2 - Metodologia Utilizada no Processo de Reamostragem.....	19
III.1.6 - Condicionamento da Resina.....	20
III.1.7 - Limpeza do Material.....	21
III.2 - Resultados e Discussão.....	21
III.2.1 - Otimização dos Parâmetros na Associação FIA com Troca Iônica.....	22
III.2.1.1 - Condicionamento da Resina.....	22
III.2.1.2 - Vazão e Tempo de Pré-concentração	22
III.2.1.3 - Natureza e Concentração do Eluente..	24

III.2.1.4 - Vazão e Tempo de Eluição.....	25
III.2.1.5 - Concentração do Reagente.....	29
III.2.1.6 - Interferentes.....	30

CAPÍTULO IV

PRÉ-CONCENTRAÇÃO E DETERMINAÇÃO DO ÍON CLORETO ATRAVÉS DA ASSOCIAÇÃO FIA COM TROCA IÔNICA.....	39
IV.1 - Parte Experimental.....	41
IV.1.1 - Aparelhagem.....	41
IV.1.2 - Material de Vidro.....	41
IV.1.3 - Solução Estoque de Cloreto.....	41
IV.1.4 - Reagente.....	42
IV.1.5 - Metodologia.....	42
IV.1.5.1 - Metodologia Utilizada na Pré-concentração e Determinação do Íon Cloreto.....	43
IV.1.5.2 - Metodologia Utilizada no Processo de Reamostragem.....	45
IV.1.6 - Condicionamento da Resina.....	47
IV.1.7 - Limpeza do Material.....	47
IV.2 - Resultados e Discussão.....	48
IV.2.1 - Otimização dos Parâmetros na Associação FIA com Troca Iônica.....	48
IV.2.1.1 - Condicionamento da Resina.....	48
IV.2.1.2 - Vazão e Tempo de Pré-concentração..	49
IV.2.1.3 - Natureza e Concentração do Eluente..	51
IV.2.1.4 - Vazão e Tempo de Eluição.....	53
IV.2.1.5 - Concentração do Reagente.....	57
IV.2.1.6 - Interferentes.....	58

CAPÍTULO V

PRÉ-CONCENTRAÇÃO E DETERMINAÇÃO DO ÍON SULFATO ATRAVÉS DA ASSOCIAÇÃO FIA COM TROCA IÔNICA.....	67
V.1 - Parte Experimental.....	69
V.1.1 - Aparelhagem.....	69
V.1.2 - Material de Vidro.....	69
V.1.3 - Solução Estoque de Sulfato.....	69
V.1.4 - Reagente.....	69
V.1.5 - Metodologia.....	69
V.1.5.1 - Metodologia Utilizada na Pré-concentração e Determinação do Íon Sulfato.....	70
V.1.5.2 - Metodologia Utilizada no Processo de Reamostragem.....	72
V.1.6 - Condicionamento da Resina.....	72
V.1.7 - Limpeza do Material.....	73

V.2 - Resultados e Discussão	74
V.2.1 - Otimização dos Parâmetros na Associação FIA com Troca Iônica.....	74
V.2.1.1 - Condicionamento da Resina.....	74
V.2.1.2 - Vazão e Tempo de Pré-concentração.....	75
V.2.1.3 - Natureza e Concentração do Eluente....	77
V.2.1.4 - Vazão e Tempo de Eluição.....	80
V.2.1.5 - Otimização do Reagente.....	86
V.2.1.5.1 - Adaptação do Método Turbidimétrico para Baixas Concentrações.....	86
V.2.1.5.2 - Otimização da Solução Padrão de Nucleação e do pH do Meio.....	88
V.2.1.6 - Interferentes.....	89
CAPÍTULO VI	
CONCLUSÕES.....	103
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	105

TABELAS

III.1	- Efeito do tempo de eluição.....	27
III.2	- Efeito do tempo de eluição.....	28
III.3	- Síntese do efeito das vazões e dos tempos de eluição sobre o volume da banda eluída.....	29
III.4	- Efeito da concentração do reagente.....	30
III.5	- Efeito dos interferentes.....	31
III.6	- Comparação dos métodos na determinação do íon amônio em águas naturais.....	36
IV.1	- Seletividade relativa de vários contra-íons.....	49
IV.2	- Efeito do tempo de eluição.....	55
IV.3	- Efeito do tempo de eluição.....	56
IV.4	- Síntese do efeito das vazões e dos tempos de eluição sobre o volume da banda eluída.....	57
IV.5	- Efeito dos interferentes.....	59
IV.6	- Teste de recuperação.....	64
V.1	- Efeito do tempo de eluição.....	83
V.2	- Efeito do tempo de eluição.....	84
V.3	- Síntese do efeito das vazões e dos tempos de eluição sobre o volume da banda eluída.....	85
V.4	- Efeito dos interferentes.....	91
V.5	- Teste de recuperação.....	97
V.6	- Limites de detecção para o íon sulfato, utilizando diferentes métodos.....	99
VI.1	- Avaliação da potencialidade da associação FIA com troca iônica na determinação dos íons amônio, cloreto e sulfato.....	103

FIGURAS

II.1 - Resina de troca iônica fortemente ácida.....	4
II.2 - Resina de troca iônica fortemente básica.....	5
III.1 - Sistema FIA para pré-concentração e determinação do íon amônio.....	17
III.2 - Sistema FIA com reamostragem.....	20
III.3 - Efeito da vazão sobre a pré-concentração do íon amônio	23
III.4 - Efeito da concentração da solução NaOH na eluição.....	24
III.5 - Efeito do tempo de eluição.....	26
III.6 - Efeito do tempo sobre a pré-concentração do íon amônio	32
III.7 - Análise de rotina para determinação do íon amônio.....	34
III.8 - Curva analítica correspondente à análise de rotina para determinação do íon amônio.....	35
III.9 - Estabilidade do sistema e precisão das medidas.....	37
III.10 - Efeito do tempo de pré-concentração sobre o branco....	38
IV.1 - Sistema FIA para pré-concentração e determinação do íon cloreto.....	43
IV.2 - Sistema FIA com reamostragem.....	46
IV.3 - Efeito da vazão sobre a pré-concentração do íon cloreto.....	50
IV.4 - Efeito da concentração da solução de HNO ₃ na eluição..	52
IV.5 - Efeito do tempo de eluição.....	54
IV.6 - Efeito do tempo sobre a pré-concentração do íon cloreto.....	60
IV.7 - Análise de rotina para determinação do íon cloreto....	62
IV.8 - Curva analítica correspondente à análise de rotina para determinação do íon cloreto.....	63
IV.9 - Estabilidade do sistema e precisão das medidas.....	65
V.1 - Sistema FIA para pré-concentração e determinação do íon sulfato.....	70
V.2 - Sistema FIA com reamostragem.....	72
V.3 - Efeito da vazão sobre a pré-concentração do íon sulfato.....	76
V.4 - Efeito da concentração das soluções de NaCl e HCl na eluição.....	78
V.5 - Efeito da concentração das soluções de NaNO ₃ e HNO ₃ na eluição.....	79
V.6 - Efeito da vazão sobre a eluição do íon sulfato.....	81
V.7 - Efeito do tempo de eluição.....	82
V.8 - Efeito da concentração do BaCl ₂ mantendo PVA 0,05%....	86

V.9	- Efeito da $[H^+]$ na adição da solução padrão do íon sulfato.....	89
V.10	- Efeito do tempo sobre a pré-concentração do íon sulfato.....	93
V.11	- Análise de rotina para determinação do íon sulfato....	95
V.12	- Curva analítica correspondente à análise de rotina para determinação do íon sulfato.....	96
V.13	- Estabilidade do sistema e precisão das medidas.....	98

RESUMO

Os íons amônio, cloreto e sulfato foram determinados através de métodos espectrofotométricos em amostras de águas naturais, mediante o uso de sistemas de análises químicas por injeção em fluxo (FIA) acoplado com uma minicoluna de troca iônica.

O uso de um injetor automático controlado por um microcomputador permite, mediante a programação do tempo, que diferentes volumes da amostra e do eluente possam ser utilizados nas etapas de pré-concentração e eluição, respectivamente.

Uma escolha adequada dos parâmetros operacionais, tais como: vazão e tempo de pré-concentração; vazão e tempo de eluição; natureza e concentração do eluente e condicionamento da resina é necessária para se obter maior eficiência do processo de troca iônica, menor dispersão e maior sensibilidade.

Para avaliar a potencialidade da associação FIA com troca iônica, foram realizados experimentos visando determinar o fator de enriquecimento, a eficiência do processo de troca iônica junto com estudos de recuperação com amostras reais ou comparações com métodos estabelecidos como padrão.

Matéria orgânica presente nas amostras é eliminada antes da etapa de pré-concentração, usando uma resina polimérica como o Sep-Pak (C₁₈). Em alguns casos utilizou-se também o carvão ativo.

Amostras reais foram analisadas obtendo-se uma velocidade analítica de 45 determinações por hora e um limite de detecção de 3 $\mu\text{g.L}^{-1}$ na determinação do íon amônio, enquanto que 22 determinações por hora e limites de detecção de 4 e 14 $\mu\text{g.L}^{-1}$ foram obtidos nas determinações dos íons cloreto e sulfato, respectivamente.

Recuperação de quantidades conhecidas do íon cloreto foram de 97,0 a 109% e para o íon sulfato obteve-se um percentual de 97,4 a 106%.

A comparação dos resultados da determinação do íon amônio, com o método manual padrão do azul de indofenol, mostrou não existir diferenças entre os dois métodos, ao nível de confiança de 95%.

Estes resultados confirmam a exatidão desta associação, sugerindo que a pré-concentração de íons inorgânicos com resina de troca iônica é satisfatória.

Através dos sistemas automatizados propostos foi possível obter flexibilidade, simplicidade e rapidez na seleção dos parâmetros envolvidos nas etapas de pré-concentração e eluição, havendo possibilidade de serem programados para os diferentes tipos de amostra de águas continentais.

ABSTRACT

Automated Systems Using Ion Exchange Resin for Determination of Ammonium, Chloride and Sulphate Ions in Natural Waters.

Author: Marina Menezes Santos Filha

Thesis Supervisor: Prof. Dr. Boaventura Freire dos Reis

Program Supervisor: Prof. Dr. Nivaldo Baccan

Address: Instituto de Química - UNICAMP

Caixa Postal 6154, 13081 - Campinas, SP

Ammonium, chloride and sulphate ions were determined in natural water samples using spectrophotometric methods with an automated flow injection procedure combined with ion exchange mini-columns.

Programmed timing using an electronically-operated injector-commutator coupled to a microcomputer permitted that different sample volumes and eluents were used in the loading and elution step, respectively.

Proper choice of operational parameters such as: sampling flow rate and loading duration; flow rate and elution duration; nature and concentration of the eluent and conditioning of the resin is necessary to achieve good efficiency, low dispersion and good sensitivity in the ion exchange process.

Retention efficiency and enrichment factors, together with recovery studies on real samples or comparisons with reference methods, are recommended for evaluation of the performance of the association FIA with ion exchange.

Organic matter was eliminated before the preconcentration step by passing water samples through a polymeric resin Sep-Pak, C₁₈. In some cases active carbon was also used.

Real sample were analysed at a rate of 45 per hour, with a detection limit of 3 $\mu\text{g.L}^{-1}$ in the determination of ammonium ions, whereas 22 samples per hour and detection limits of 4 and 14 $\mu\text{g.L}^{-1}$, respectively, were achieved in the determination of chloride and sulphate ions.

Recovery of known amounts of chloride and sulphate ions were 97,0 to 109% and 97,4 to 106%, respectively.

No statistical difference at the 95% level for determination of ammonium ion was found between the proposed method and manual reference method.

These results confirm the accuracy of this association, suggesting that preconcentration of inorganic ions with ion exchange resins is satisfactory.

The proposed automated systems permit obtaining flexibility, simplicity and speed in selection of parameters involved in the preconcentration and elution steps, having the possibility of being programmed for different samples of continental waters.

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

Nos últimos anos houve necessidade de desenvolver métodos para determinação de íons inorgânicos tais como: amônio, cloreto e sulfato a níveis de $\mu\text{g.g}^{-1}$; ng.g^{-1} e pg.g^{-1} em material de interesse ambiental, já que a determinação destes íons é de suma importância nos estudos hidrológicos para averiguar a composição química da água de chuva, rios, etc.

Considerando que o íon amônio é a principal base contribuindo para neutralização da acidez atmosférica e que estudos hidrológicos fornecem também informações do aporte dos íons cloreto e sulfato no meio ambiente através da chuva, assim o uso de métodos rápidos, exatos e precisos são requeridos, devido à grande demanda de determinação destes íons.

Entretanto, os métodos instrumentais analíticos frequentemente não apresentam sensibilidade e seletividade para detectar diretamente íons a níveis tão baixos de concentração, havendo necessidade de combinar procedimentos analíticos com uma instrumentação eficiente, mediante o uso de métodos adequados caracterizados por boa precisão, exatidão e simplicidade operacional, reduzindo assim habilidade e atenção por parte do analista, facilitando a sua aplicação à análise de rotina.

Um problema de importância relevante nos métodos analíticos é a seletividade, particularmente a baixo limite de detecção, onde interferentes em potencial podem estar presentes em concentrações mais elevadas do que o íon de interesse.

Assim, visando melhorar a seletividade e a sensibilidade dos sistemas analíticos de detecção, são utilizadas técnicas convencionais de pré-concentração e separação tais como: troca iônica, extração com solventes, destilação, etc. No entanto, manualmente executados, estes procedimentos são trabalhosos e demorados, envolvem largo consumo de amostra e reagentes, sendo susceptíveis à contaminação.

RÜZICKA e HANSEN¹, em 1975, propuseram o sistema de análise química por injeção em fluxo contínuo, FIA (do inglês Flow

Injection Analysis), estabelecido como um método analítico automatizado e bastante versátil.

Em sistemas FIA, a amostra é introduzida em um fluido carregador contínuo, quimicamente inerte, o que ocasiona uma zona de amostra bem definida e reprodutível. Esta zona de amostra, ao ser conduzida em direção ao detector, sofre um processo contínuo de dispersão, que é causado pela transferência de massa e mistura durante o transporte da amostra ao detector². Assim, a dispersão em sistema FIA deve ser muito bem controlada, pois a sensibilidade do método analítico é inversamente proporcional à dispersão da amostra no sistema.

Estas características, aliadas ao fato de ser um sistema fechado, possibilitaram eliminar as desvantagens dos métodos manuais e incorporar etapas de pré-concentração e eluição aos sistemas propostos.

No desenvolvimento destas etapas, são utilizados vários materiais sintéticos e naturais, capazes de trocar íons na sua estrutura por íons presentes em uma determinada matriz.

As resinas mais amplamente usadas em aplicações analíticas são polímeros sintéticos que incorporam grupos funcionais individuais do tipo $-\text{SO}_3\text{H}$; $-\text{COOH}$; $-\text{OH}$ para a troca catiônica e $-\text{NH}_2$; $-\text{NHR}$; $-\text{NR}_2$; $-\text{NR}_3$ para a troca aniônica. A natureza do grupo funcional que é fixado ao esqueleto, determina o comportamento químico da resina³.

BERGAMIN et alii⁴ efetuaram a primeira associação FIA com troca iônica para determinação do íon amônio em águas naturais. Apesar da potencialidade desta associação, pois sendo um sistema que opera à pressão variável e fluxo constante, possibilitando acoplar a coluna em pontos distintos da configuração, esta área não é muito explorada, principalmente em se tratando da análise de ânions.

O objetivo principal deste trabalho consiste em utilizar sistemas automatizados de análises químicas por injeção em fluxo (FIA), empregando resina de troca iônica, visando melhorar o limite de detecção dos métodos selecionados para determinação dos íons amônio, cloreto e sulfato em águas naturais.

Convém ressaltar que o fator limitante para atingir um baixo limite de detecção, considerado como uma performance dos métodos analíticos, é o problema de contaminação, assim minimização de contaminação é essencial na obtenção de resultados analíticos exatos e precisos.

Na seleção dos métodos espectrofotométricos e dos sistemas FIA mais adequados, levou-se em consideração sensibilidade, seletividade, tempo de reação e simplicidade operacional.

Devido a problemas provenientes da alta pressão gerada no sistema, quando uma coluna de troca iônica é acoplada ao injetor proporcional, procurou-se também aprimorar a associação, já que automatização da técnica de pré-concentração é bastante útil em análise de rotina de um grande número de amostras essencialmente similares, requerendo assim sistemas FIA bastante estáveis.

O aprimoramento, assim como uma avaliação da potencialidade desta associação são descritos neste trabalho, o qual será apresentado da seguinte forma:

Capítulo I - Introdução e Objetivos

Capítulo II - Considerações sobre a Associação FIA com Troca Iônica

Capítulo III- Pré-concentração e Determinação do íon Amônio

Capítulo IV - Pré-concentração e Determinação do íon Cloreto

Capítulo V - Pré-concentração e Determinação do íon Sulfato

Capítulo VI - Conclusões.

CAPÍTULO II

CONSIDERAÇÕES SOBRE A ASSOCIAÇÃO FIA COM TROCA IÔNICA

II.1 - Resinas

O início de uma moderna tecnologia de troca iônica, ocorreu, em 1935, através do uso de polímeros orgânicos sintéticos.

Posteriormente, em 1942, D'ALELIO sintetizou resinas com base no estireno cruzado com divinilbenzeno, produzindo a primeira resina monofuncional, fortemente ácida⁵. A partir de então, novas resinas de diferentes tipos foram sintetizadas. Isto se constituiu em um grande avanço nos processos de troca iônica.

Basicamente, as resinas sintéticas são sólidos formados por uma matriz e de grupos ionizáveis quimicamente ligados a sua estrutura.

A copolimerização do estireno e divinilbenzeno, seguida da sulfonação, resulta na formação de resinas de troca iônica fortemente ácidas, enquanto que a clorometilação, seguida da reação com uma amina terciária, produz resinas de troca iônica fortemente básicas, cujas estruturas são mostradas nas Figuras II.1 e II.2, respectivamente.

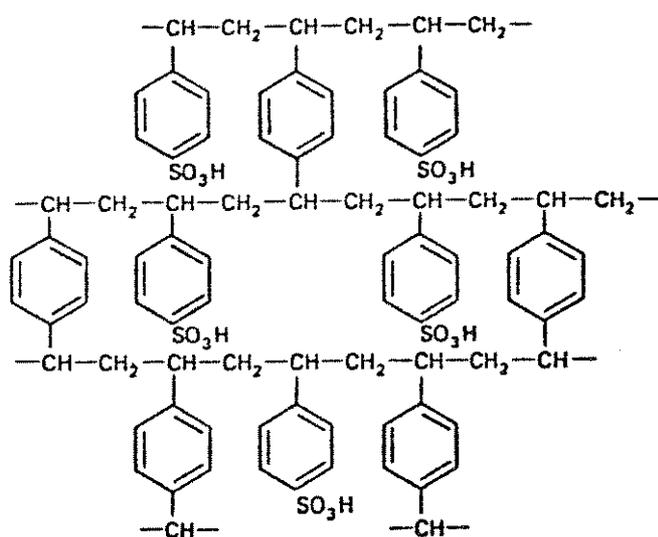


Figura II.1 - Resina de troca iônica fortemente ácida.

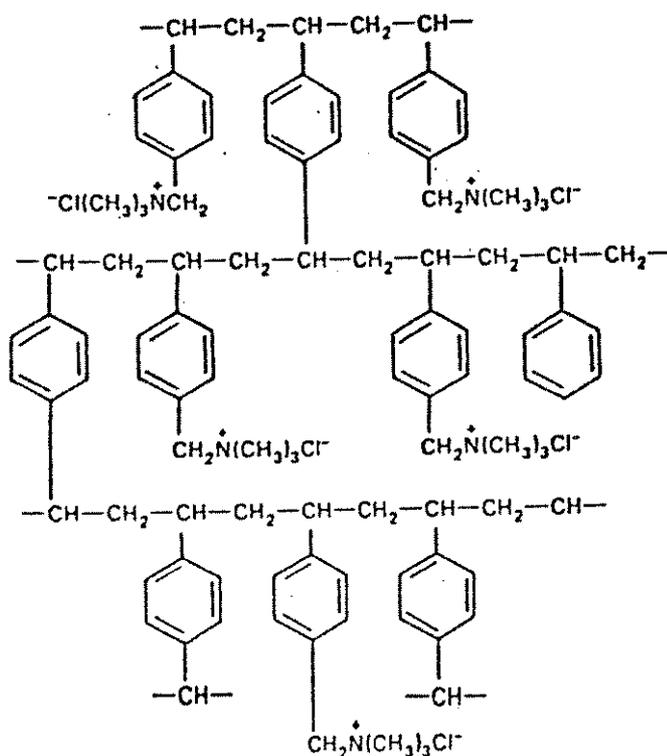


Figura II.2 - Resina de troca iônica fortemente básica

Como pode ser observado, em ambos os casos, a primeira parte do grupo é fixada ao esqueleto da resina por uma ligação covalente, formando junto com o esqueleto um certo tipo de macro íon. Íons de cargas opostas são ligados ao macro íon por forças eletrostáticas, sendo denominados de contra íons. Estes contra íons fazem parte do grupo funcional e podem ser trocados por uma quantidade equivalente de vários íons, satisfazendo assim o princípio da eletroneutralidade³.

A capacidade de troca e a seletividade são as principais características de uma resina, sendo a capacidade de troca expressa como uma medida da quantidade máxima de contra íons a serem trocados, enquanto que a seletividade está relacionada com a natureza do grupo funcional, com o grau de ligações cruzadas, com a capacidade de troca, etc.

Uma reação de troca iônica consiste na troca reversível de íons entre duas fases imiscíveis, sendo a velocidade de troca iônica controlada pela difusão.

Embora a velocidade de difusão, assim como a velocidade de troca sejam influenciadas, em alguns casos, pela estrutura física da resina, a natureza do grupo funcional e do íon trocado não são de menor importância.

Vários fatores são envolvidos nos processos de troca iônica, dentre eles destacam-se o tamanho das partículas, o tipo de troca, o fluxo e a temperatura. Admite-se que a velocidade de troca depende da estrutura química da resina, enquanto que a cinética de troca é dependente da sua estrutura física⁸.

Em se tratando da adsorção de íons inorgânicos, fundamentalmente a escolha é limitada a resinas de troca iônica fortemente ácida, como a Dowex 50W-X8 e a resina fortemente básica como a AG1-X8.

Elas estão disponíveis comercialmente em várias formas e granulometria, mas neste trabalho nem sempre foi possível utilizar as formas mais ativadas (seletividade relativa menor) destas resinas, devido a problemas de incompatibilidade com a reação desenvolvida nos diferentes métodos selecionados.

Apesar de apresentarem uma capacidade de troca elevada, uma massa da resina em excesso foi sempre utilizada, em virtude da competição de outros íons pelos sítios ativos da resina.

II.2 - Dimensionamento das Colunas

As colunas foram dimensionadas de maneira a evitar mudanças bruscas de pressão no sistema, durante a comutação do injetor, o que acarretaria alterações físicas no empacotamento da coluna, introduzindo limitações ao processo de troca iônica. Assim, o uso de colunas curtas é mais recomendado, desde que variações no diâmetro interno possibilitem introduzir uma massa adequada da resina nas colunas.

É importante ressaltar que o dimensionamento das colunas, bem como a capacidade de troca das resinas, têm uma forte influência sobre a tolerância de íons competidores em sistemas FIA com pré-concentração.

II.3 - Empacotamento

Durante o empacotamento das partículas da resina, um volume morto em torno de 10% do volume total da coluna é necessário para facilitar a expansão da resina durante o processo de troca iônica, visto que a expansão é influenciada pela intensidade iônica (μ) e

pelo pH das soluções que são introduzidas na coluna. Nenhum com prometimento em termos do sinal analítico foi observado, pois durante a comutação do injetor toda a massa contida na coluna é deslocada de uma só vez para a extremidade oposta.

Para manter as partículas da resina na coluna, construída em acrílico, as extremidades foram vedadas com discos feitos em polietileno poroso, garantindo assim uma vedação reproduzível.

II.4 - Condicionamento

Devido a diferenças na afinidade de vários íons para a resina, é importante considerar a seletividade dos íons com relação ao grupo funcional da resina. Isto possibilitou efetuar o seu condicionamento em uma forma mais adequada.

Geralmente, a resina é condicionada em uma forma iônica que apresenta uma menor seletividade com o grupo funcional da resina do que para os íons da amostra. Desta forma, os íons da amostra, quando introduzidos na coluna, são adsorvidos e podem ser eluídos, utilizando uma solução de um íon de afinidade maior ou usando uma concentração elevada de um íon de afinidade equivalente ou menor⁵.

II.5 - Natureza e Concentração do Eluente

Mediante uma escolha adequada do eluente, assim como de sua concentração, assegura-se a eluição quantitativa dos íons adsorvidos.

É desejável que os eluentes selecionados sejam suficientemente fracos para permitir ligação quantitativa dos íons da resina e suficientemente fortes para eluir os íons adsorvidos em uma banda estreita.

Na seleção do eluente mais adequado e de sua concentração foram considerados os seguintes fatores:

- . eluição quantitativa dos íons adsorvidos;
- . maximização do sinal analítico;
- . compatibilidade com reação utilizada;
- . estabilidade da linha de base.

Obteve-se uma maior flexibilidade do sistema, quando o eluente foi a mesma solução usada para condicionar a resina, desta maneira o ciclo pode ser reiniciado após o período de eluição.

II.6 - Sistema FIA

Os sistemas FIA espectrofotométricos selecionados já se encontram bem estabelecidos. Entretanto, considerando que o desempenho de um sistema FIA, no qual uma coluna de troca iônica é acoplada na parte móvel do injetor, não ocasiona a mesma situação da obtida com alça de amostragem, foi necessário efetuar uma avaliação dos parâmetros envolvidos nestes sistemas, visando aperfeiçoar a associação FIA com troca iônica.

II.6.1 - Vazão e Tempo de Pré-concentração

Durante a etapa de pré-concentração devem ser avaliadas a eficiência do processo de troca iônica, bem como a cinética de troca e sobretudo os efeitos físicos causados quando a vazão é variada, visto que, ao ser introduzido na coluna, o fluxo é submetido a uma resistência hidrodinâmica mais alta.

Contudo, a vazão utilizada na etapa de pré-concentração é limitada pelos seguintes fatores: capacidade de troca da resina, dimensionamento da coluna, sinal analítico obtido e estabilidade do sistema.

O tempo necessário para a pré-concentração do íon desejado deve ser estabelecido de maneira que o sinal analítico do branco não comprometa o limite de detecção e valores de absorbância para o íon quantificado se encontrem na faixa de menor erro do instrumento.

II.6.2 - Vazão e Tempo de Eluição

Em sistemas FIA, a magnitude do sinal analítico está relacionada com a dispersão da amostra, que é dependente da configuração e das condições utilizadas. Assim, fixando-se o percurso analítico, a dispersão fica sendo governada pelas vazões do reagente e do eluente. Então, para se obter uma coerência entre a técnica de pré-concentração e a dispersão, considerada como uma das características dos sistemas FIA, a vazão de eluição é estabelecida de maneira a provocar a menor dispersão dos íons eluídos.

Um efeito considerável sobre o sinal analítico é observado, de acordo com o sentido de realização das etapas de pré-concentração e eluição, principalmente para colunas de dimensões maiores.

Durante a etapa de pré-concentração, há uma tendência natural dos íons ficarem adsorvidos na extremidade da coluna, através da qual a amostra está sendo aspirada ou bombeada. Efetuando a eluição em contra fluxo, um maior sinal analítico é obtido, já que os íons percorrem um caminho mais curto para serem eluídos. Entretanto, se estas etapas são conduzidas no mesmo sentido, ocorre um atraso na eluição, pois os íons terão que percorrer um caminho mais longo, ocasionando uma redução no sinal analítico.

Assim, a eluição foi sempre conduzida no sentido inverso ao utilizado na etapa de pré-concentração pois, além do ganho em termos do sinal analítico, um menor volume do eluente é requerido para eluição quantitativa dos íons adsorvidos. Isto é vantajoso, pois a eluição em contra fluxo não limita a capacidade da resina mesmo porque a capacidade de troca é elevada. Desta forma fica difícil saturar todos os sítios ativos da resina.

Considerando que a uniformidade das partículas melhora a capacidade de troca da resina e reduz o tempo necessário para recondiçioná-la, o tempo de eluição é estabelecido de maneira que seja assegurada a eluição de todos os íons adsorvidos e o recondicionamento da resina.

II.6.3 - Reagentes

Para as determinações consideradas, os reagentes foram adicionados ao sistema via zonas coalescentes⁷ ou através de fluxo intermitente. Procedendo desta maneira, são minimizados os gradientes de concentração formados quando da introdução da amostra no fluxo do eluente, garantindo assim uma melhor estabilização da linha de base.

II.6.4 - Percurso Analítico

Na verificação da estabilidade das leituras para diferentes percursos analíticos, mediante o registro da configuração do volume de saturação, estabeleceu-se que a linha de base seria estável quando houvesse variação até 0,01 Unidades de Absorbância.

Estudos neste sentido foram realizados, observando-se que um aumento no percurso analítico proporciona uma melhor homogeneização, assegurando estabilização da linha de base. Diante disso, foi utilizado um percurso analítico de 100 cm nas determinações dos íons amônio, cloreto e sulfato.

II.6.5 - Interferências

Como nenhum método é completamente livre de interferentes, mesmo utilizando reações seletivas, em se tratando da associação FIA com troca iônica, as interferências são mais a nível de resina do que da própria reação.

Seria desejável que, mesmo existindo diferenças consideráveis nos potenciais de troca dos íons, a resina fosse capaz de adsorver apenas uma das espécies iônicas. No entanto, separações de tais misturas ocorrem na etapa de adsorção e durante a eluição da mistura adsorvida.

Os interferentes competem juntamente com o íon de interesse por disponibilidade de sítios ativos, podendo ligar-se permanentemente à resina, comprometendo a eficiência do processo de troca iônica. Isto pode ser facilmente evitado efetuando-se uma eluição seletiva, mediante o uso de diferentes soluções como eluentes, de maneira que, durante a etapa de eluição, a primeira solução que passa através da coluna elui os íons de interesse e posteriormente os interferentes são eluídos, utilizando como eluente uma solução adequada.

Considerando as diferenças de pressão que a coluna é submetida durante o condicionamento em linha e quando a mesma é acoplada à parte móvel do injetor na configuração usada, um certo período de tempo foi necessário, antes de efetuar as medidas, para que as partículas da resina fossem acomodadas a esta nova situação. Assim, estando todos os tubos colocados em suas respectivas soluções, água deionizada ou a própria solução do eluente, é utilizada no percurso da amostra; o sistema entra em funcionamento até que o mesmo adquira estabilidade suficiente para que as medidas sejam efetuadas com segurança.

II.7 - Contaminação e Tratamento das Amostras

Em se tratando de técnicas de pré-concentração, como é o caso do uso de resinas de troca iônica, contaminação e adsorção irre-

versível de certas substâncias orgânicas sobre a resina, além da instrumentação, são consideradas como os fatores limitantes em sistemas FIA com pré-concentração. Como a adsorção é um processo cumulativo, isto compromete a precisão e a exatidão dos resultados analíticos.

Mesmo tomando as devidas precauções no que se refere à purificação da água e o uso de frascos adequados, geralmente quantidades detectáveis dos íons amônio, cloreto e sulfato estão presentes no branco preparado da mesma maneira como as soluções padrão. Desta forma, admite-se que o limite de detecção, quando se trabalha com técnicas de pré-concentração, seja estabelecido pela pureza da água disponível e pelo grau de confiança em preparar soluções padrão em níveis tão baixos de concentração.

Um tratamento prévio das amostras se faz necessário para remover cor, material em suspensão e substâncias orgânicas que se constituíam em interferências, quando uma coluna de troca iônica é acoplada a um sistema FIA.

O uso de resinas de adsorção é bastante efetivo para isolar matéria orgânica, mais especificamente ácidos húmico e fúlvico, de substâncias inorgânicas em águas naturais. A desvantagem é a possível alteração nas características das amostras e da própria curva analítica. Assim, a purificação do adsorvente é recomendada antes do tratamento das amostras, bem como das soluções padrão, utilizadas no preparo da curva analítica, que devem ser submetidas ao mesmo tratamento⁸.

O tempo de vida de uma coluna pode ser tão curto quanto poucos dias ou semanas, no caso em que condições severas são usadas, ou tão longo quanto vários meses de uso em condições adequadas. As resinas poliméricas XAD-1; XAD-2, etc., são indispensáveis no tratamento das amostras, garantindo um maior tempo de vida à coluna.

O tratamento das amostras requer inicialmente uma filtração em papel de filtro Millipore 0,4 μ m para remover material em suspensão. Posteriormente, foram utilizadas colunas Sep-Pak (C₁₈) que retêm grande parte dos compostos orgânicos apolares. Estas colunas foram previamente ativadas com metanol.

A introdução de uma coluna para tratamento das amostras, em sistemas FIA com pré-concentração foi limitada pelos problemas de alta pressão gerada nestes sistemas, inviabilizando o tratamento das

amostras em linha.

Um outro aspecto a ser considerado é que um tempo adicional de eluição é necessário para efetuar a lavagem da coluna, quando da troca das amostras, comprometendo desta forma a velocidade analítica.

CAPÍTULO III

PRÉ-CONCENTRAÇÃO E DETERMINAÇÃO DO ÍON AMÔNIO ATRAVÉS DA ASSOCIAÇÃO FIA COM TROCA IÔNICA

A determinação do íon amônio é frequentemente conduzida através de métodos espectrofotométricos, utilizando técnicas colorimétricas e turbidimétricas.

Eletrodo íon seletivo⁹ foi considerado como um dos sensores mais práticos para esta determinação. Apesar da alta seletividade e resposta relativamente rápida, o limite de detecção conseguido não foi suficiente para determinar o íon amônio em águas naturais.

A reação de Berthelot¹⁰, estabelecida como o método padrão para esta determinação, embora apresente boa sensibilidade, é lenta e um controle rigoroso de temperatura é sempre exigido, o que dificulta a sua aplicação à análise de rotina.

Métodos espectrofotométricos automatizados foram propostos, utilizando a reação de Berthelot. O limite de detecção foi melhorado através do aprisionamento da zona da amostra dispersa em um banho à temperatura de 38°C¹¹.

Uma reação semelhante à do método de Berthelot, na qual o ácido salicílico substituiu o fenol, devido a sua toxicidade, foi usada na análise de extratos de solos, podendo ser aplicada a águas naturais¹².

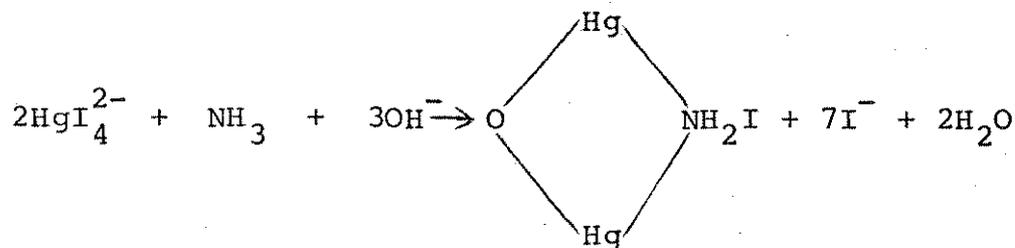
A pré-concentração com a resina de troca iônica Amberlite IR-120 se constituiu em uma outra possibilidade, usando o reagente de Nessler, para determinação a nível de traços do íon amônio em águas naturais⁴.

O uso de uma câmara de difusão gasosa em um sistema FIA de pré-concentração é relatado como um dos métodos mais satisfatórios na determinação do íon amônio¹³. Contudo, o fator limitante na obtenção de baixo limite de detecção foi o problema de contaminação.

Embora a técnica colorimétrica, que faz uso do reagente de Nessler¹⁴, apresente sensibilidade inferior à obtida pelo

método de Berthelot¹⁰ e do ácido salicílico¹², caracteriza ainda uma reação relativamente rápida, não exigindo controle rigoroso de temperatura quando comparada a outras técnicas analíticas. Por isso optou-se pelo seu uso na determinação do íon amônio.

Para baixas concentrações do íon amônio ocorre a reação¹⁴:



A absorção do complexo formado é medida a 410 nm.

III.1 - Parte Experimental

III.1.1 - Aparelhagem

- . Bomba peristáltica Technicon, modelo II, equipada com tubos de bombeamento tygon.
- . Espectrofotômetro UV-VIS Micronal, modelo B-342II e equipado com cela de fluxo de 200 μL e caminho ótico de 13 mm.
- . Registrador potenciométrico Radiometer, modelo REC61.
- . Microcomputador desenvolvido na Seção de Química Analítica do CENA¹⁵.
- . Injetor proporcional automático, equipado com tubos de polietileno de 0,8 mm de diâmetro interno para as linhas de transmissão e a bobina de reação.
- . Balança analítica Mettler, modelo AE-100.

III.1.2 - Material de Vidro

Os materiais de vidro, tais como pipetas e buretas, utilizadas para transferência de volume, foram aferidos em temperatura entre 20^o e 25^oC.

III.1.3 - Solução Estoque de Amônio

Preparada através da dissolução de 1,8354 g de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ Merck com água deionizada, completando o volume a 500 mL. A concentração final foi de 1000 microgramas do íon amônio por mililitro.

As soluções padrão foram preparadas por diluição da respectiva solução estoque.

Para o estudo de interferentes, as soluções foram preparadas a partir da diluição da solução estoque dos respectivos íons.

III.1.4 - Reagente

O reagente de Nessler foi preparado a partir da dissolução de 14 g de KI em 150 mL de HgCl_2 a 4%, sendo posteriormente adicionado 100 mL de uma solução de NaOH 10 M. A solução foi diluída 1:1 com uma solução de NaOH mantendo a alcalinidade original do reagente.

Os reagentes utilizados neste trabalho foram todos de grau analítico, empregados sem purificação prévia.

III.1.5 - Metodologia

O esquema da Figura III.1 representa a configuração do sistema FIA para pré-concentração e determinação do íon amônio.

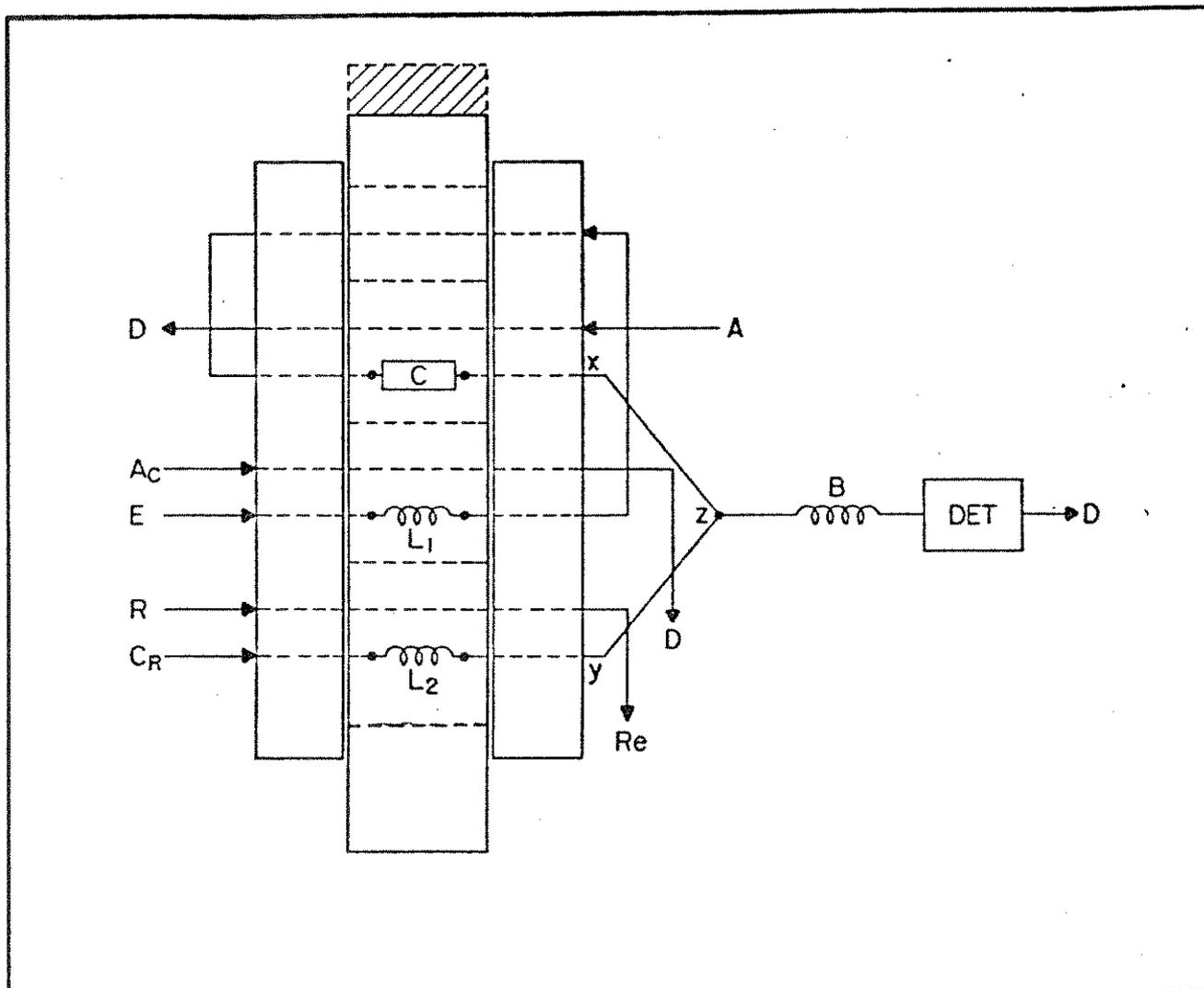


Figura III.1 - Sistema FIA para pré-concentração e determinação do íon amônio. A: amostra ($3,50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$); C: coluna ($9 \times 4 \text{ mm}$ - resina Dowex 50W-X8); A_c : solução de HCl $2,0 \text{ M}$ ($0,80 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$); E: eluente solução de NaOH $0,50 \text{ M}$ ($3,50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$); R: reagente de Nessler ($0,80 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$); C_R : carregador do reagente solução de NaOH $1,0 \text{ M}$ ($1,05 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$); L_1 e L_2 : alças de amostragem (9 cm , respectivamente); XZ e YZ (5 cm , respectivamente); B: bobina de reação (100 cm); DET: espectrofotômetro; D: descarte; R_e : recuperação.

III.15.1 - Metodologia Utilizada na Pré-concentração e Determinação do Íon Amônio

O procedimento utilizado para pré-concentração e determinação do íon amônio pode ser descrito da seguinte maneira, de acordo com a Figura III.1

- 1.^a Etapa: Início do ciclo.
 Injetor na posição de eluição.
 Inicialmente, o injetor proporcional com controle eletrônico (o que permitiu efetuar a programação do tempo para as diferentes etapas do processo) é comutado para a posição de eluição, possibilitando que a coluna seja

equilibrada com o eluente.

2.^a Etapa: Injetor na posição de pré-concentração.

A seguir o injetor é comutado para a posição de pré-concentração. A amostra é introduzida na coluna, utilizando uma vazão adequada. Os íons da amostra são adsorvidos na resina, sendo o efluente descartado, ocorrendo também o preenchimento das alças de amostragem com as suas respectivas soluções. A solução de NaOH utilizada como eluente se dirige ao percurso analítico, ocorrendo o seu descarte. A quantidade de íons adsorvidos na resina foi controlada pela duração do tempo nesta etapa.

3.^a Etapa: Injetor na posição de eluição.

Posteriormente, o injetor é comutado novamente para a posição de eluição. Durante esta etapa foi necessário efetuar uma eluição seletiva para assegurar a eluição dos íons amônio adsorvidos e após os íons competidores pelos sítios ativos da resina. Desta forma, a coluna retorna à etapa de pré-concentração sempre na mesma condição, evitando assim comprometimento da eficiência do processo de troca iônica.

Como pode ser observado, inicialmente a solução utilizada como eluente passa através da coluna eluindo quantitativamente os íons amônio adsorvidos. A seguir, uma solução ácida passa através da coluna eluindo os íons competidores. Posteriormente, o eluente passa novamente através da coluna, recondicionando a resina a sua condição inicial.

À medida que os íons eluídos são transportados em direção ao detector, o reagente necessário para promover a reação química é adicionado ao sistema via zonas coalescentes⁷, sendo a absorção do complexo formado medida a 410 nm.

O ciclo é reiniciado com o retorno da coluna à etapa de pré-concentração.

Na realização dos experimentos para determinar o fator de enriquecimento e a eficiência do processo de troca iônica, houve necessidade de modificar o sistema proposto na Figura III.1.

Para determinar a eficiência do processo de troca iônica, uma solução padrão contendo $0,50 \mu\text{g}.\text{mL}^{-1}$ do íon amônio, foi introduzida no sistema via fluxo intermitente. Desta forma, durante a etapa de eluição, o fluxo da solução padrão é interrompido, podendo o efluente ser coletado com segurança. Decorrido um certo período de ciclos de pré-concentração, a solução padrão é substituída pelo efluente. Os sinais analíticos obtidos desta maneira, possibilitam determinar a eficiência do processo de troca iônica.

O fator de enriquecimento foi determinado mediante o registro da configuração do volume de saturação para uma solução de $1,0 \mu\text{g}.\text{mL}^{-1}$ do íon amônio, e através do registro desta mesma solução padrão com a resina em linha. Através da comparação dos resultados encontrados em ambos os casos, determina-se o fator de enriquecimento.

III.1.5.2 - Metodologia Utilizada no Processo de Reamostragem

A configuração da Figura III.2, proveniente de modificações do sistema da Figura III.1, possibilitou investigar o grau de distribuição do íon amônio no eluente. Com exceção do percurso A_c , que foi eliminado do sistema original, as outras condições foram mantidas.

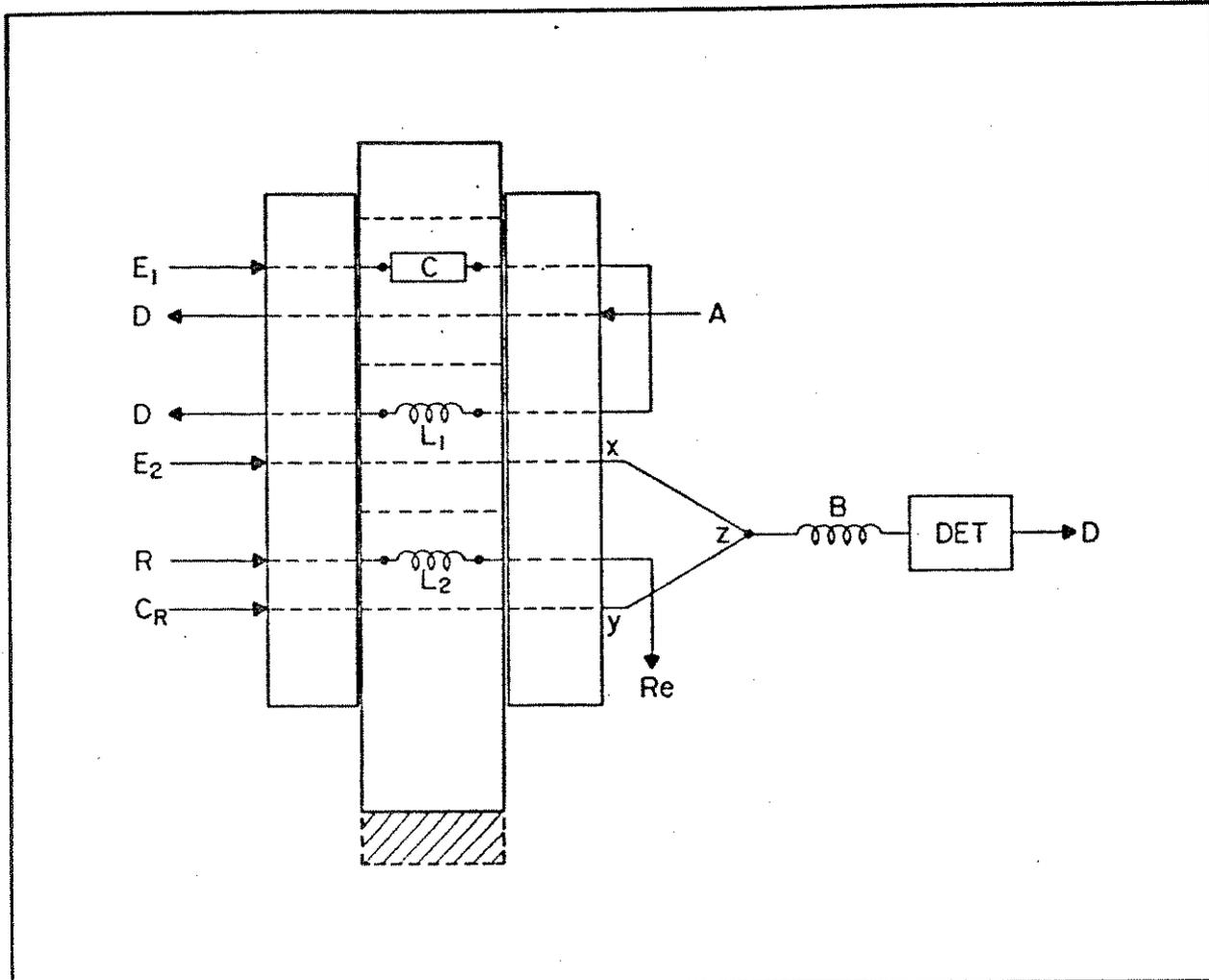


Figura III.2 - Sistema FIA com reamostragem do íon amônio. L_1 : alça de reamostragem (100 cm); E_1 : eluente solução de NaOH 0,50 M (vazão sendo variada)

Para investigar o processo de reamostragem, o ciclo é iniciado com o injetor na posição de eluição. Comutado o injetor para a posição de pré-concentração, os íons são adsorvidos na resina, a alça L_1 é inserida no percurso analítico e a solução nela contida é carregada pelo eluente E_2 . Enquanto isso, E_1 é descartada. Posteriormente, o injetor é comutado para a posição de eluição.

A depender do tempo de eluição, uma fração ou toda banda eluída ficará ou não contida na alça L_1 . Novamente o injetor é comutado para a posição de pré-concentração, ocorrendo a quantificação dos íons contidos na alça L_1 , tendo-se assim a medida do sinal correspondente. Assim, é possível, variando o tempo de eluição, conseguir uma amostragem quase ponto a ponto da distribuição do íon amônio no eluente.

III.1.6 - Condicionamento da Resina

O condicionamento da resina Dowex 50W-X8 forma H^+ é conduzido mediante o bombeamento, através da coluna, de uma solu

ção de NaOH 1,0 M, até que testes qualitativos do efluente assegurem uma conversão quantitativa à forma Na^+ . A seguir, a coluna é lavada com água deionizada.

III.1.7 - Limpeza do Material

A descontaminação dos materiais usados no preparo das soluções padrão, bem como dos frascos utilizados com as amostras e as soluções padrão da curva analítica, é realizada utilizando uma solução de NaOH 5,0 M. Posteriormente, os materiais são lavados com água deionizada.

Em virtude de não se dispor de frascos adequados para estocar as amostras e para o preparo da curva analítica, mesmo não sendo recomendado pela literatura, utilizou-se frascos de vidro. Entretanto, os resultados obtidos, através do monitoramento durante quatro dias consecutivos, não dão indícios de variações expressivas no teor do íon amônio. Assim, levando em consideração que as amostras são preservadas em meio ácido, e as soluções padrão da curva analítica são preparadas diariamente, isto assegura o uso deste tipo de material.

III.2 - Resultados e Discussão

Inicialmente, os estudos foram conduzidos no sentido de verificar o comportamento da resina Dowex 50W-X8 (Dowex Chemical Co.) nas etapas de pré-concentração e eluição. Para esta finalidade, foi utilizada uma solução padrão contendo $0,50 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ do íon amônio.

Uma massa de 198 mg da resina na forma H^+ (malha 100-200), apresentando o grupo funcional $-\text{SO}_3\text{H}^+$ e uma capacidade de troca de $5,1 \text{ meq} \cdot \text{g}^{-1}$ -massa seca, foi mantida em uma coluna de 9 mm de comprimento e 4 mm de diâmetro interno.

Considerando a elevada capacidade de troca desta resina, foi possível usar uma coluna de pequenas dimensões, o que possibilitou conduzir a etapa de pré-concentração através da aspiração da amostra, sem comprometimento da eficiência do processo de troca iônica.

O uso de um sistema FIA em confluência para pré-concentração e determinação do íon amônio, assegura que sempre o mesmo volume do reagente é adicionado a cada zona da amostra eluída, garantindo assim uma relação estequiométrica bem definida.

III.2.1 - Otimização dos Parâmetros na Associação FIA com Troca Iônica

III.2.1.1 - Condicionamento da Resina

De acordo com a seletividade relativa da resina Dowex 50W-X8¹⁶ para os íons H^+ 1,0; Na^+ 1,5 e NH_4^+ 1,95, observa-se que tanto a forma H^+ como a forma Na^+ podem ser utilizadas para o condicionamento da resina.

Entretanto, condicionando a resina da forma H^+ , os íons NH_4^+ são fortemente adsorvidos pela resina, requerendo uma concentração elevada do eluente (solução de HCl 5,0 M), o que acarreta formação exagerada de bolhas de ar, que se dirigem ao detector, comprometendo o sinal analítico. Este fato é atribuído a diferenças em solubilidade, visto que a reação se processa em meio alcalino.

Diante disto, a resina é condicionada na forma Na^+ , pois os íons NH_4^+ são fracamente adsorvidos nesta forma, o que é vantajoso com relação ao uso de uma baixa concentração do eluente, havendo também compatibilidade desta forma com a reação utilizada.

III.2.1.2 - Vazão e Tempo de Pré-concentração

Um aumento na vazão de pré-concentração ocasiona maior volume da amostra passando através da coluna, conseqüentemente uma maior quantidade de íons são adsorvidos na resina, obtendo-se assim um maior sinal analítico, como mostra a Figura III.3.

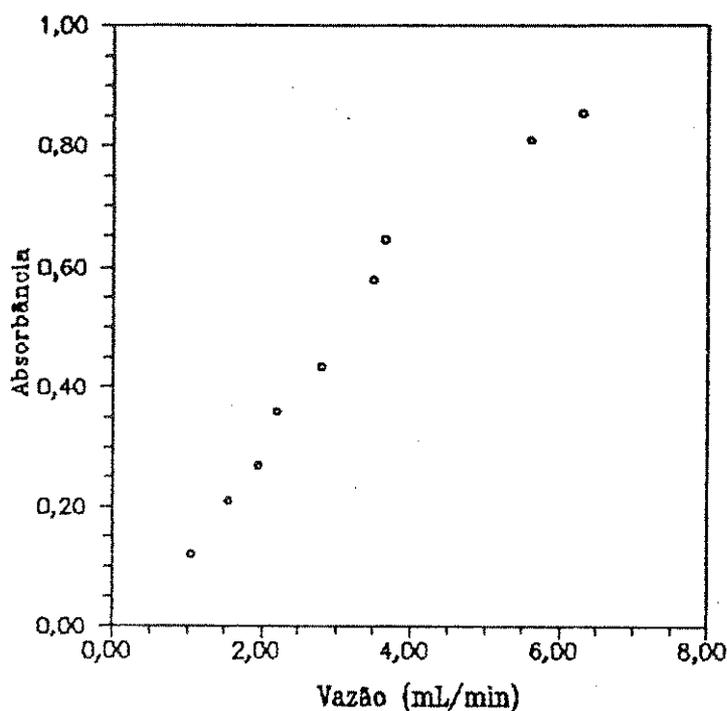


Figura III.3 - Efeito da vazão sobre a pré-concentração do íon amônio. Solução padrão: $0,50 \mu\text{g.mL}^{-1}$. Tempo de pré-concentração: 60 s. Tempo de eluição: 20 s. Vazão de pré-concentração: 1,05; 1,55; 1,95; 2,20; 2,80; 3,50; 3,65; 5,80 e 6,30 mL.min^{-1} . Vazão de eluição: 3,50 mL.min^{-1} . Eluente: solução de NaOH 0,50 M.

Contudo, quando vazões acima de $6,30 \text{ mL.min}^{-1}$, mais precisamente $7,40 \text{ mL.min}^{-1}$, são usadas, isto compromete a estabilidade do sistema, visto que elas produzem um aumento excessivo na pressão do sistema, causando inclusive modificações no empacotamento da coluna.

Em decorrência disto, o uso de fluxos baixos é mais recomendado, desde que interações de troca iônica ocorrem a uma velocidade mais lenta do que interações polares ou apolares¹⁷.

Para verificar até que ponto a cinética de troca influencia a adsorção do íon amônio, fixou-se um volume da amostra através da programação do tempo e variou-se a vazão de pré-concentração. Os resultados evidenciam que a cinética de troca não é um fator limitante na adsorção deste íon, já que uma redução de apenas 2% do sinal analítico é verificada com uma vazão de $6,30 \text{ mL.min}^{-1}$.

Assim, uma vazão de $3,50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ e um tempo de pré-concentração de 60 s foram estabelecidos para a etapa de pré-concentração, garantindo valores de absorbância dentro da faixa de menor erro do instrumento e uma melhor estabilidade do sistema.

III.2.1.3 - Natureza e Concentração do Eluente

Considerando que a reação para detecção do íon amônio ocorre em meio alcalino, e que a etapa de eluição pode ser conduzida através do efeito de massa, assim uma solução de NaOH foi utilizada como eluente, se bem que outros eluentes foram testados (solução de KOH, NaCl e NaNO_3). Porém uma maior eficiência na eluição foi obtida mediante o uso da solução de NaOH. Desta maneira, ao mesmo tempo que a eluição ocorre, a resina é recondicionada à condição original.

O efeito da concentração do eluente foi investigado para concentrações da solução de NaOH na faixa de 0,25 a 6,0 M, como mostra a Figura III.4.

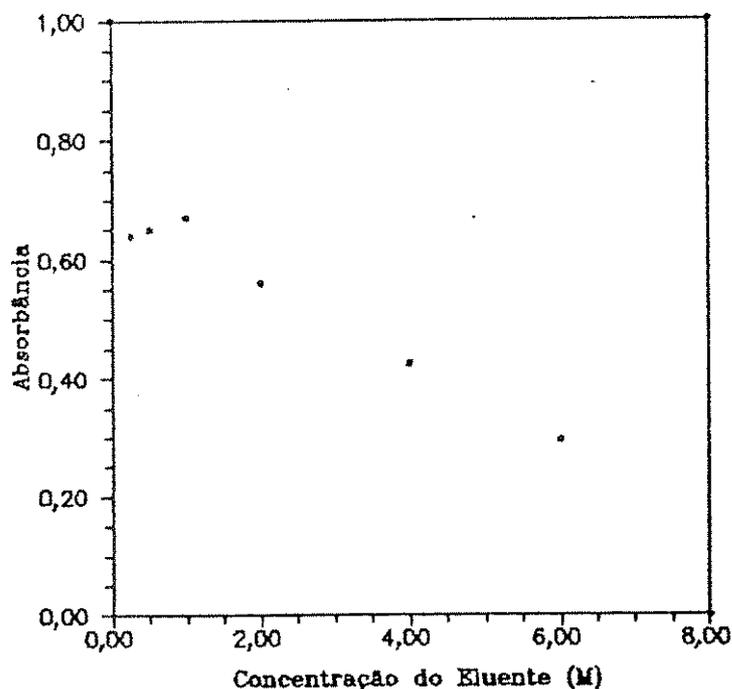


Figura III.4 - Efeito da concentração da solução de NaOH na eluição. Solução padrão: $0,50 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$. Tempo de pré-concentração: 60 s. Tempo de eluição: 20 s. Vazão de pré-concentração: $3,50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Vazão de eluição: $3,50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Concentrações da solução NaOH: 0,25; 0,50; 1,0; 2,0; 4,0 e 6,0 M.

As diferenças obtidas no sinal analítico são decorrentes da variação da alcalinidade, que modifica as condições de formação do complexo, evidenciando assim que a reação de Nessler é fortemente influenciada pela alcalinidade do meio.

A proporção que a concentração iônica aumenta, a reação tende à turbidimetria e, como os parâmetros não foram otimizados para a técnica turbidimétrica, conseqüentemente o sinal analítico diminui, comprometendo também a precisão e a estabilidade da linha de base.

Os resultados mostram que concentrações do eluente na faixa de 0,25 a 1,0 M podem ser usadas sem que isto ocasione modificações significativas na reação. Deste modo, optou-se por uma solução de NaOH 0,50 M para a eluição do íon amônio, evitando assim uma maior concentração de íons no meio.

III.2.1.4 - Vazão e Tempo de Eluição

A eficiência da eluição pode ser avaliada em função tanto da natureza e concentração do eluente como da vazão de eluição.

Nos sistemas FIA que apresentam pontos de confluência, como é o caso do utilizado na pré-concentração e determinação do íon amônio, a reação química é influenciada quando se varia a vazão de eluição. Assim, na otimização deste parâmetro, o processo de "zone sampling"¹⁸ ou reamostragem foi conduzido usando o sistema da Figura III.2. Neste caso, uma alça de 100 cm é utilizada para reamostragem da banda eluída, assegurando que variações na vazão de eluição E_1 não acarreta modificações na reação.

Este processo de reamostragem permite verificar a extensão do grau de distribuição do íon amônio no eluente. Uma amostragem quase ponto a ponto da banda eluída foi obtida variando o tempo e a vazão de eluição, cujos resultados estão apresentados na Figura III.5 e nas Tabelas III.1 e III.2.

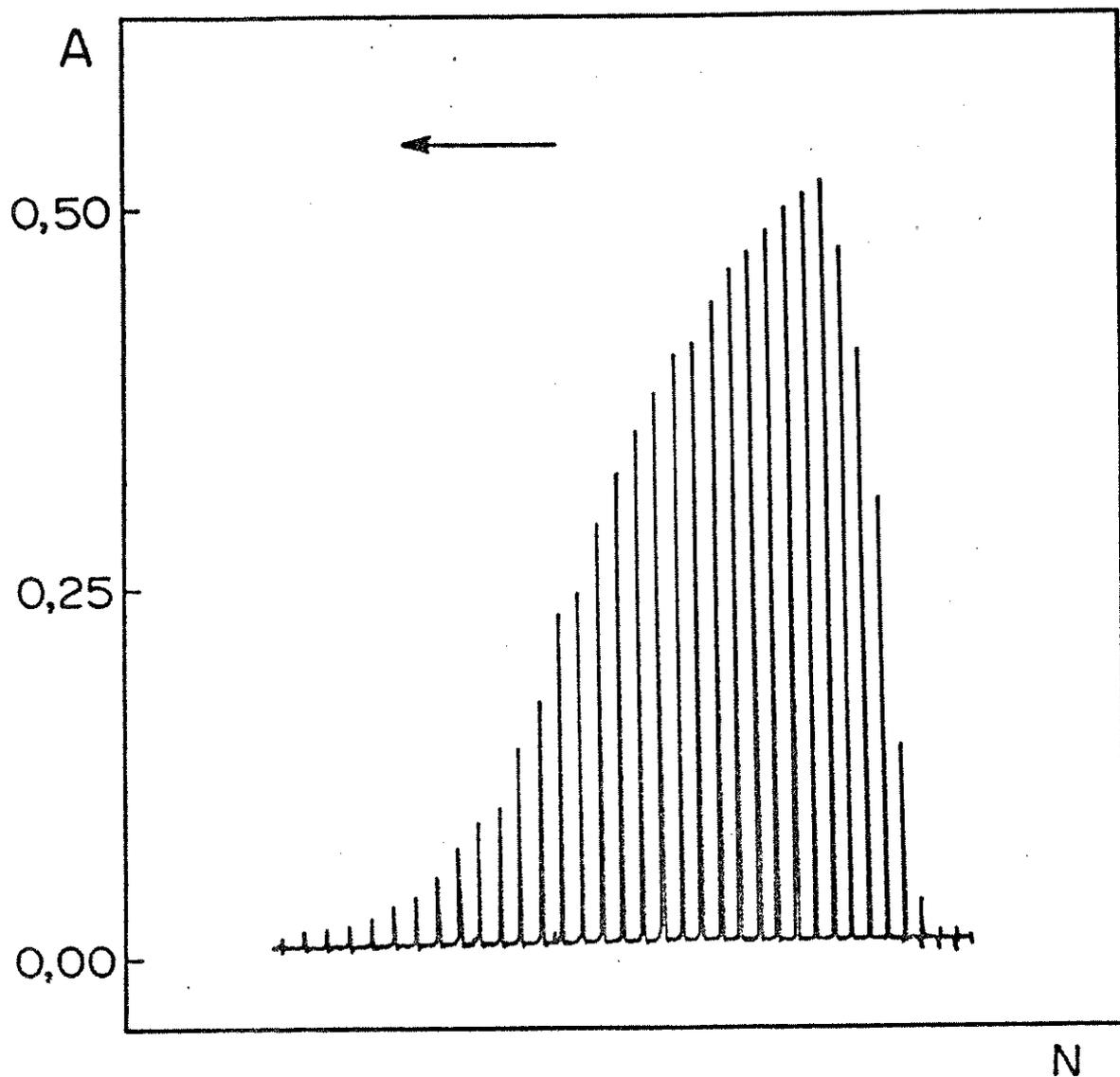


Figura III.5 - Efeito do tempo de eluição. Solução padrão: $0,50 \mu\text{g. mL}^{-1}$. Tempo de pre-concentração: 60 s. Tempo inicial para eluição: 6 s; acréscimos por ciclo: 0,7 s. Vazão de pré-concentração: $3,50 \text{ mL.min}^{-1}$. Vazão de eluição: $3,50 \text{ mL.min}^{-1}$. Eluente: solução de NaOH $0,50 \text{ M}$. N: número de eluição.

Tabela III.1 - Efeito do tempo de eluição. Solução padrão: $0,50 \mu\text{g.mL}^{-1}$. Tempo de pré-concentração: 60 s. Tempo inicial para eluição: 9 s; acréscimo por ciclo: 1 s. Vazão de pré-concentração: $3,50 \text{ mL.min}^{-1}$. Vazão de eluição: $1,95 \text{ mL.min}^{-1}$. Eluente: solução de NaOH 0,50 M.

Tempo de eluição (s)	Absorbância	Tempo de eluição (s)	Absorbância
9	0,005	28	0,338
10	0,007	29	0,320
11	0,012	30	0,302
12	0,070	31	0,276
13	0,186	32	0,252
14	0,319	33	0,229
15	0,400	34	0,214
16	0,448	35	0,157
17	0,490	36	0,133
18	0,490	37	0,110
19	0,495	38	0,086
20	0,486	39	0,067
21	0,474	40	0,055
22	0,452	41	0,038
23	0,433	42	0,028
24	0,407	43	0,024
25	0,398	44	0,017
26	0,369	45	0,014
27	0,362		

Tabela III.2 - Efeito do tempo de eluição. Solução padrão: 0,50 $\mu\text{g.mL}^{-1}$. Tempo de pré-concentração: 60 s. Tempo inicial para eluição: 4,2 s; acréscimo por ciclo: 0,7 s. Vazão de pré-concentração: 3,50 mL.min^{-1} . Vazão de eluição: 5,40 mL.min^{-1} . Eluente: solução de NaOH 0,50 M.

Tempo de eluição (s)	Absorbância	Tempo de eluição (s)	Absorbância
4,2	0,010	13,3	0,181
4,9	0,010	14,0	0,152
5,6	0,045	14,7	0,117
6,3	0,121	15,4	0,009
7,0	0,264	16,1	0,062
7,7	0,357	16,8	0,047
8,4	0,371	17,5	0,038
9,1	0,359	18,2	0,024
9,8	0,336	18,9	0,019
10,5	0,312	19,6	0,014
11,2	0,281	20,3	0,012
11,9	0,252	21,0	0,010
12,6	0,214	21,7	0,007

Os resultados evidenciam que nos primeiros segundos, independente da vazão de eluição (1,95; 3,50 e 5,40 mL.min^{-1}), apenas uma fração do íon eluído alcança a alça de reamostragem. Quando toda a banda eluída estiver contida na alça de reamostragem, tem-se a condição de pico máximo.

Um fator importante na eluição do íon amônio é o tempo de contato do eluente com a resina. Para este íon a eluição é facilitada pois, sendo o meio alcalino, o íon amônio eluído passa a amônia e não compete de volta com a resina.

Observando a Figura III.5, verifica-se que o processo de eluição do íon amônio produz uma dispersão e um formato de pico semelhante ao obtido com a zona da amostra em sistemas FIA usuais.

Como a eluição dos íons amônio ocorre de maneira rápida, apenas um volume de 30 μL do eluente, determinado a partir de um

percurso contendo uma alça de amostragem de 6 cm, foi suficiente para garantir a eluição quantitativa dos íons amônio adsorvidos.

De acordo com os dados expressos na Tabela III.3, verifica-se que o volume correspondente à situação em que toda banda eluída ficou contida na alça de reamostragem, bem como o tempo de corrido para atingir esta condição, podem ser estimados. Como já era esperado, um aumento na vazão de eluição produz uma maior dispersão da banda eluída.

Tabela III.3 - Síntese do efeito das vazões e dos tempos de eluição sobre o volume da banda eluída

Vazão (mL.min ⁻¹)	N	t _{eluição} (s)	V _{banda eluída} (mL)	Absorbância
1,95	11	19,0	0,650	0,495
3,50	9	11,6	0,718	0,481
5,40	7	8,4	0,819	0,371

Entretanto, visando obter uma eluição mais rápida e uma menor dispersão da banda eluída, foi estabelecida uma vazão de 3,50 mL.min⁻¹ para a etapa de eluição, que é a mesma utilizada na etapa de pré-concentração. Por sua vez, um tempo de eluição superior a 11,6 s, mais precisamente 20 s, é o suficiente para garantir a eluição e separação do íon amônio e recondicionar a resina.

III.2.1.5 - Concentração do Reagente

Uma das alternativas a ser aplicada em sistemas FIA para conseguir sensibilidade elevada em um método analítico, é melhorar as condições de mistura entre a amostra e o reagente.

Com este propósito, o reagente de Nessler foi adicionado ao sistema via zonas coalescentes⁷, sendo carregado por uma solução de NaOH 1,0 M. A alça do reagente foi dimensionada de maneira que a banda eluída fosse envolvida pelo reagente, ocorrendo a sua dispersão dentro do próprio reagente. Em virtude deste fato, uma alça de 5 cm não foi efetiva, chegando a comprometer a precisão dos resultados.

O efeito da concentração do reagente foi investigado mantendo a alcalinidade original em 4,0 M, como é visto na Tabela III.4.

Os resultados mostram que é possível reduzir a concentração do reagente. Entretanto, uma melhor estabilidade da linha de base e da precisão das medidas foram obtidas quando o reagente foi diluído na proporção de 1:1. Apenas 45 μL do reagente nesta proporção, a uma vazão de $1,05 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, é consumido para cada de terminação e um percurso de 100 cm possibilitou melhores condições de mistura.

Tabela III.4 - Efeito da concentração do reagente. Solução padrão: $0,50 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. Tempo de pré-concentração: 60 s. Tempo de eluição: 20 s. Vazão de pré-concentração: $3,50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Vazão de eluição: $3,50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Vazão do reagente: $1,05 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Eluente: solução de NaOH 0,50 M. Concentração original do reagente: C_{HgCl_2} : 0,088 M; C_{KI} : 0,340 M; C_{NaOH} : 4,0 M.

Solução padrão ($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	Concentração do reagente		
	Concentrado	Absorbância 1:1	1:4
0,10	0,190	0,210	0,220
0,25	0,680	0,740	0,690
0,50	1,30	1,30	1,30

III.2.1.6 - Interferentes

A concentração total das espécies iônicas presentes na amostra influencia a adsorção do íon amônio, visto que uma concentração elevada de íons competirá com o íon amônio por disponibilidade de sítios ativos. Já que os íons ocorrem conjuntamente, foi realizado um estudo para os íons magnésio, cálcio e potássio, considerados como os principais interferentes na pré-concentração e determinação colorimétrica do íon amônio em águas naturais.

Tabela III.5 - Efeito dos interferentes. Concentração dos íons em $\mu\text{g}.\text{mL}^{-1}$.

Amônio	Magnésio	Cálcio	Potássio	Absorbância
0,50	-	-	-	0,695
0,50	0,50	0,50	0,50	0,695
0,50	2,0	2,0	2,0	0,697
0,50	4,0	4,0	4,0	0,695
0,50	8,0	8,0	8,0	0,695
0,50	12	12	12	0,660
0,50	20	-	-	0,478
0,50	-	20	-	0,695
0,50	-	-	20	0,685

Analisando os dados obtidos na Tabela III.5, verifica-se que, para concentrações dos íons competidores acima de $8,0 \mu\text{g}.\text{mL}^{-1}$, ocorre interferência, sendo o efeito mais pronunciado para o íon Mg^{+2} , quando a concentração foi aumentada para $20 \mu\text{g}.\text{mL}^{-1}$.

Convém ressaltar que os íons Ca^{+2} e Mg^{+2} , por apresentarem dupla carga, são mais fortemente adsorvidos pela resina e nem sempre são eluídos nas condições utilizadas para a eluição do íon amônio. Desta forma, a capacidade da resina é rapidamente atingida, diminuindo o seu coeficiente de distribuição com consequente perda de precisão e redução do sinal analítico.

Este problema foi solucionado introduzindo no sistema um percurso com uma solução adequada para eluir os íons interferentes.

Com esta finalidade utilizou-se soluções de EDTA (ácido etilenodiaminotetraacético) e EGTA (etilenoglicoldiaminotetraacético), mas os resultados obtidos não foram satisfatórios.

O uso de uma solução de HCl 2,0 M foi bastante efetivo na eluição dos íons interferentes. Assim, durante a etapa de eluição a solução de NaOH passa inicialmente através da coluna, eluindo os íons amônio adsorvidos, seguida de uma solução de HCl para eluir os íons interferentes, posteriormente a resina é recondicionada pois a solução de HCl é carregada pelo eluente.

É importante frisar que em águas continentais é muito raro os interferentes estarem presentes a níveis de concentração acima de $8,0 \mu\text{g.mL}^{-1}$.

Estabelecidas as condições ótimas para pré-concentração e determinação do íon amônio, foi construída uma curva analítica, através da programação do tempo, usando apenas uma solução padrão e está mostrada na Figura III.6. Neste caso é indispensável o uso de uma bomba peristáltica de alta precisão.

A curva analítica exibe um comportamento quase linear, havendo uma perda da linearidade quando o volume excedeu $3,50 \text{ mL}$. Isto corresponde a $1,10^{-4} \text{ meq}$ do íon amônio adsorvido em 198 mg da resina que apresenta uma capacidade de troca de $1,01 \text{ meq}$, comprovando assim que a resina não atingiu a saturação.

Portanto, a perda de linearidade é atribuída ao fato de que, em concentrações elevadas o complexo não absorve linearmente, tendo-se assim um desvio da Lei de Beer, havendo também uma contribuição proveniente da medida, que está sendo efetuada fora da faixa de menor erro do instrumento.

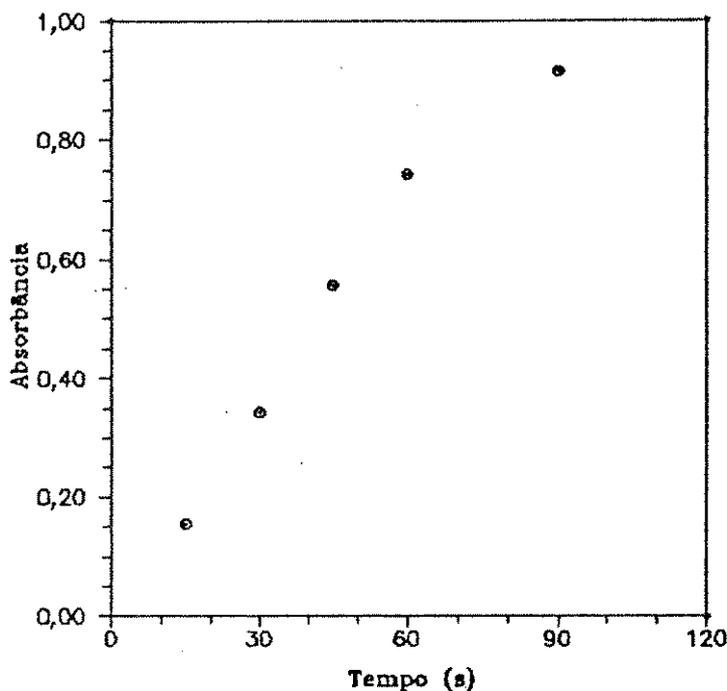


Figura III.6 - Efeito do tempo sobre a pré-concentração do íon amônio. Solução padrão: $0,50 \mu\text{g.mL}^{-1}$. Tempo de pré-concentração: 15, 30, 45, 60 e 90 s. Tempo de eluição: 20 s. Vazão de pré-concentração: $3,50 \text{ mL.min}^{-1}$. Vazão de eluição: $3,50 \text{ mL.min}^{-1}$. Eluente: solução de NaOH $0,50 \text{ M}$.

A equação que relaciona a absorbância com o volume da solução padrão expresso em mL é:

$$A = 0,2259V - 0,0455$$

com coeficiente de correlação igual a 0,9997 para $n = 4$.

Utilizando o sistema proposto, a eficiência do processo de troca iônica foi de 99,7%, enquanto que os valores encontrados por SCHULZE et alii¹³ mediante o uso de uma câmara de difusão gasosa em um sistema FIA com pré-concentração foram de 90-98%.

No entanto, para um tempo de pré-concentração de 60 s obtêm-se um fator de enriquecimento de 10 com relação à configuração de volume de saturação. Este valor é semelhante ao encontrado por SCHULZE et alii¹³ usando um tempo de pré-concentração de 600 s.

A necessidade de preservar as amostras em meio ácido, devido à instabilidade do íon amônio em soluções neutras, acarretou diminuição do sinal analítico. Isto já era esperado, pois a capacidade de troca da resina varia com o pH e o íon trocado, havendo também a contribuição da competição do íon H^+ .

Para concentrações da solução de H_2SO_4 de 0,018; 0,036 e 0,072 M, as leituras observadas são respectivamente 99%; 98% e 93% com relação à leitura para o mesmo padrão em água. Considerando que é recomendado a preservação das amostras em meio sulfúrico 0,036 M, isto assegurou a preservação das amostras e o preparo da curva analítica em meio ácido.

A eficiência do sistema proposto foi avaliada analisando amostras de água da Represa de Balbina, cujos resultados são mostrados na Figura III.7 e curva analítica correspondente na Figura III.8.

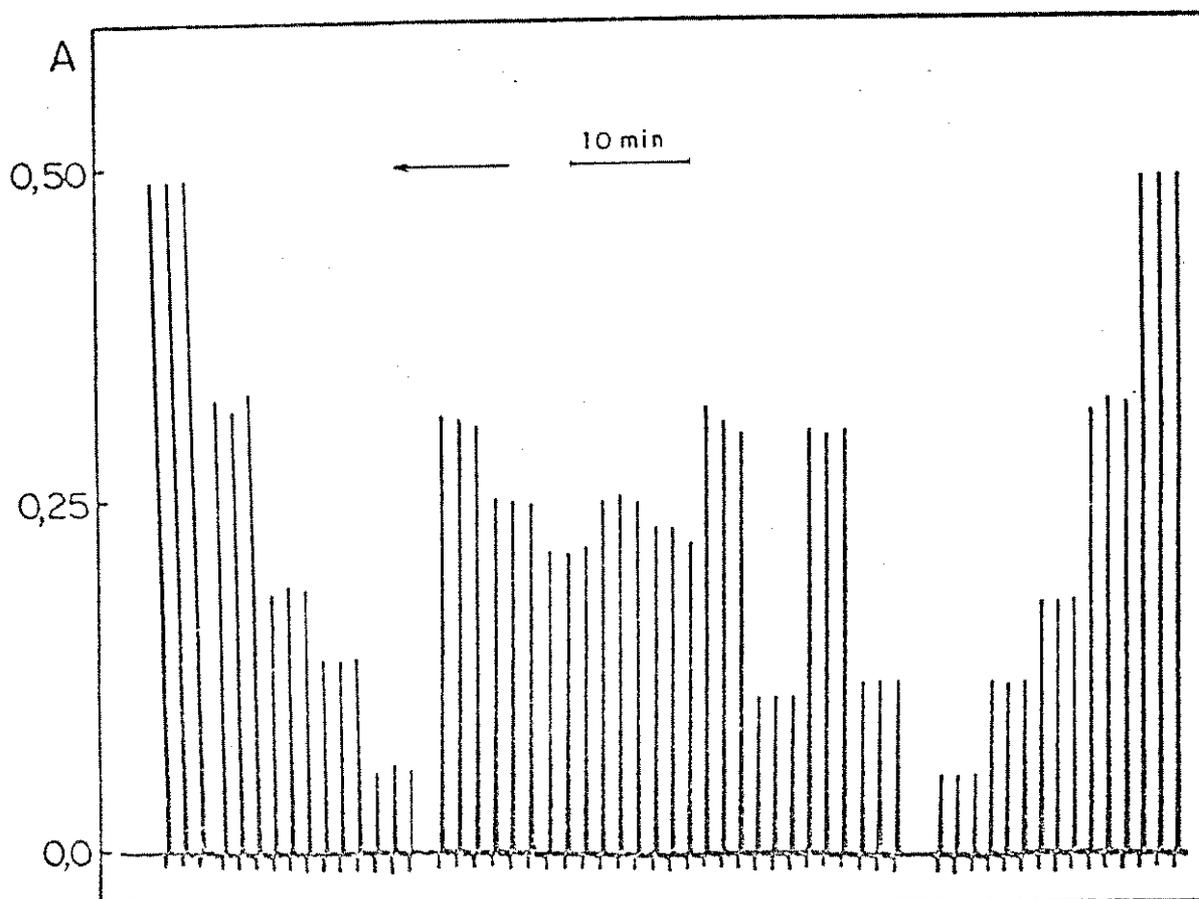


Figura III.7 - Análise de rotina para determinação do íon amônio. Da esquerda para a direita, curva analítica ($0,30; 0,20; 0,10; 0,05$ e $0,0 \mu\text{g.mL}^{-1}$), seguida de 9 amostras e um segundo conjunto de padrões. Tempo de pré-concentração: 60 s. Tempo de eluição: 20 s. Vazão de pré-concentração: $3,50 \text{ mL.min}^{-1}$. Vazão de eluição: $3,50 \text{ mL.min}^{-1}$. Eluente: solução de NaOH $0,50 \text{ M}$. Reagente: Nessler diluído na proporção 1:1 a uma vazão de $1,05 \text{ mL.min}^{-1}$.

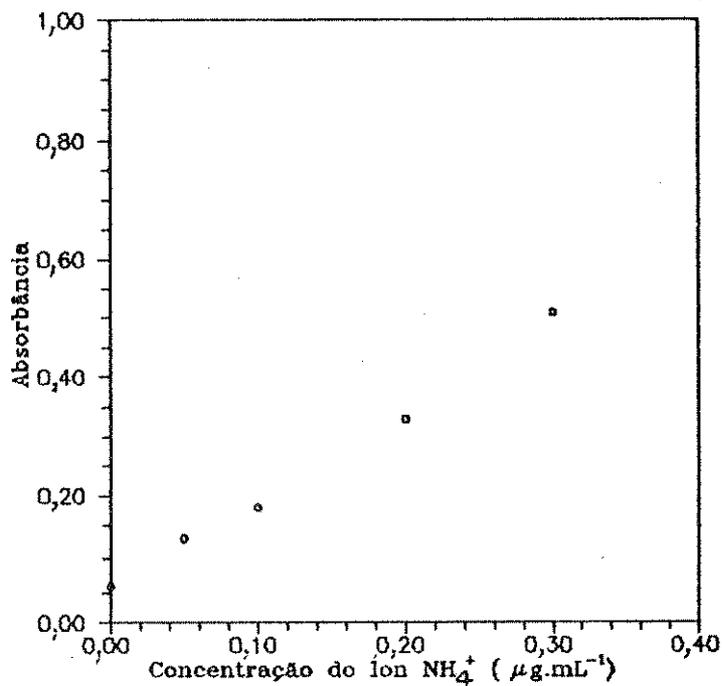


Figura III.8 - Curva analítica correspondente a análise de rotina para determinação do íon amônio.

Os resultados obtidos foram comparados com o procedimento manual do azul de indofenol¹⁹, considerado como o método padrão para determinação do íon amônio em águas naturais.

Apesar de existir na literatura muitas variações da reação de Berthelot¹⁰, na qual o fenol alcalino e hipoclorito reagem com o íon amônio para formar o azul de indofenol, este é um dos métodos mais sensível e seletivo para esta determinação.

Embora a reação ocorra na presença de nitroprussiato de sódio, um catalisador que também intensifica e estabiliza a cor do complexo formado, tornando a reação menos sensível a mudanças de pH, recomenda-se eliminar variações de acidez entre amostras e soluções padrão¹⁰.

Tabela III.6 - Comparação dos métodos na determinação do íon amônio em águas naturais

Amostra	Método proposto $\mu\text{g.mL}^{-1}$	Método de referência ¹⁹ $\mu\text{g.mL}^{-1}$
01	0,19	0,20
02	0,15	0,18
03	0,13	0,12
04	0,14	0,14
05	0,13	0,12
06	0,20	0,20
07	0,05	0,05
08	0,20	0,20
09	0,04	*

* Amostra não analisada pelo método de referência

Para testar a validade da análise, os dados obtidos na Tabela III.6 foram comparados, não existindo diferença entre os dois métodos ao nível de confiança de 95%.

Contudo, considerando o tempo gasto para a análise, com o sistema proposto foi obtida uma velocidade analítica de 45 determinações por hora, enquanto que o método de referência requer um tempo de 10 horas para analisar o mesmo número de amostras.

A precisão expressa pela estimativa do desvio padrão relativo de 20 determinações vistas na Figura III.9, é de 0,20% utilizando uma solução padrão de $0,50 \mu\text{g.mL}^{-1}$.

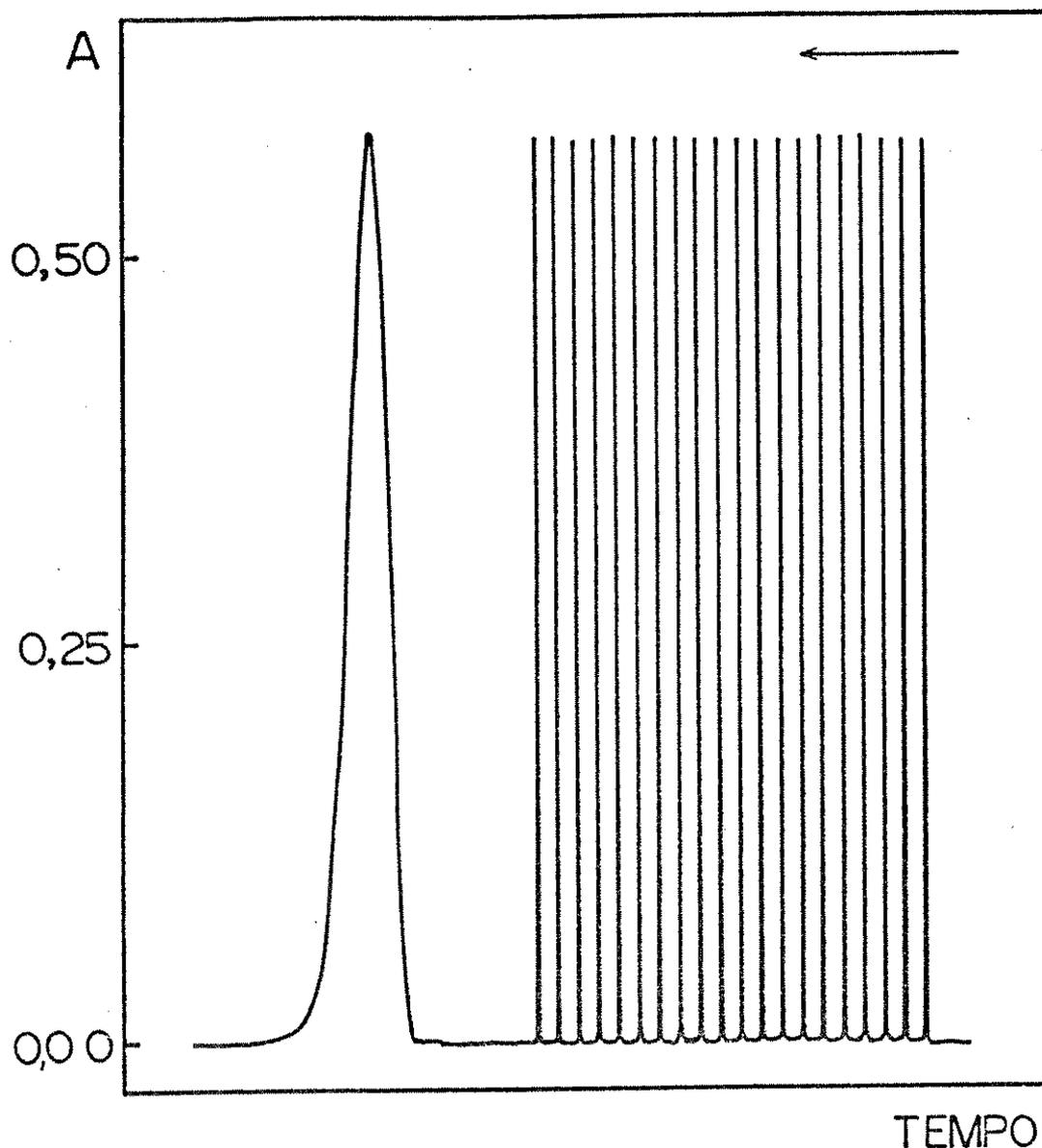


Figura III.9 - Estabilidade do sistema e precisão das medidas

A estimativa do desvio padrão das medidas de 10 leituras consecutivas do branco é $1,4 \cdot 10^{-3}$ Unidades da Absorbância, que corresponde a um limite de detecção²⁰ de $3 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, estando a absorbância relacionada com a concentração para a faixa de 0,30 a $0,05 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ do íon amônio, através da equação:

$$A = 1,493 |\text{NH}_4^+| + 0,0461$$

com coeficiente de correlação de 0,9961.

FANG et alii²¹, mediante a detecção espectrofotométrica com uma mistura de um indicador ácido-base, conseguiram melhorar a sensibilidade do método, usando uma câmara de difusão gasosa associada com a pré-concentração do íon amônio. O sistema automatizado apresenta uma velocidade analítica de 15 determinações por hora e um limite de detecção de $1 \mu\text{g.L}^{-1}$, utilizando uma vazão e tempo de pré-concentração de $1,50 \text{ mL.min}^{-1}$ e 180 s, respectivamente.

Observando a Figura III.10, verifica-se que um aumento no tempo de pré-concentração produz um maior sinal analítico no branco, até um certo limite onde toda contaminação do íon amônio presente no branco é adsorvida na resina, mas mesmo assim é possível distingui-lo perfeitamente da solução padrão de $0,05 \mu\text{g.mL}^{-1}$ do íon amônio.

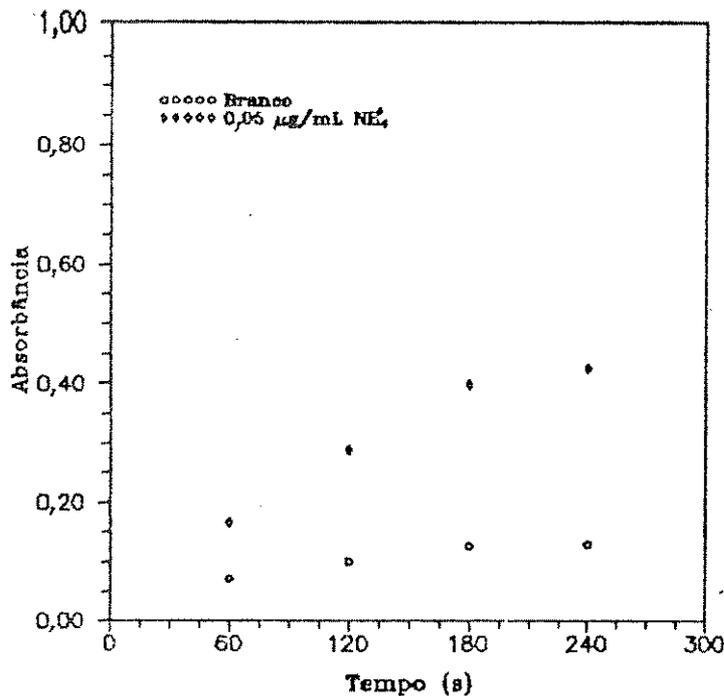


Figura III.10 = Efeito do tempo de pré-concentração sobre o branco. Tempo de pré-concentração: 60, 120, 180 e 240 s. Tempo de eluição: 20 s. Vazão de pré-concentração: $3,50 \text{ mL.min}^{-1}$. Vazão de eluição: $3,50 \text{ mL.min}^{-1}$. Eluente: solução de NaOH 0,50 M.

Seguramente o uso de água deionizada de boa qualidade, assim como um ambiente adequado para se trabalhar com estes níveis de concentração, constituem-se em alternativas mais viáveis na obtenção de baixo limite de detecção.

CAPÍTULO IV

PRÉ-CONCENTRAÇÃO E DETERMINAÇÃO DO ÍON CLORETO ATRAVÉS DA ASSOCIAÇÃO FIA COM TROCA IÔNICA

Apesar do íon cloreto formar poucas espécies coloridas, limitando a aplicação de métodos diretos, mesmo assim vários métodos espectrofotométricos^{22,23}, eletroquímicos^{24,25} e espectrométricos^{26,27} automatizados são propostos para sua determinação. Contudo, o uso de técnicas colorimétricas é o mais usual procedimento para esta determinação.

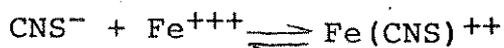
IWASAKI et alii²⁸ propuseram um método espectrofotométrico, utilizando a técnica colorimétrica, para determinação do íon cloreto em águas naturais, baseando-se no deslocamento dos íons tiocianato do tiocianato de mercúrio(II) e sua subsequente reação com ferro(III) em meio ácido. Desde então, consideráveis modificações do método foram adotadas.

Uma das vantagens deste método está associada ao fato de que baixas concentrações das substâncias, utilizadas no preparo do reagente, são suficientes para produzir um sinal analítico adequado.

Restrições são feitas ao tipo e concentração do ácido usado, pois a reação é sensível a estes dois fatores. No entanto, o uso de etanol ou acetona no preparo do reagente é promissor, já que a cor do complexo formado é intensificada.

O método foi automatizado²², mas o limite de detecção obtido não foi suficiente para detectar este íon em algumas amostras de águas naturais.

Assim, para pré-concentração e determinação do íon cloreto, neste trabalho, foi utilizada a seguinte reação proposta por IWASAKI et alii²⁸.



A absorção do complexo formado é medida a 480 nm e varia com a quantidade do íon cloreto presente. Entretanto, a curva analítica não apresenta uma relação linear com a concentração do íon cloreto em toda sua extensão, pois outros íons complexos podem ser formados, deslocando o comprimento de onda.

Segundo FRANK, H.D. and OSWALT, R.L.²⁹. quando Fe(III) está em excesso, ocorre a formação da espécie $(\text{FeSCN})^{++}$, por outro lado, excesso de SCN^- conduz à formação da espécie $\text{Fe}(\text{SCN})_2^+$.

Todavia, uma série de complexos representados por $\text{Fe}(\text{SCN})_n^{+3-n}$, onde $n = 1, \dots, 6$, podem ser obtidos durante a reação do íon tiocianato com o íon ferro(III), não existindo muita diferença de cor entre os complexos formados, embora exista uma variação na absorbância, decorrente de modificações do pH do meio reacional³⁰.

IV.1 - Parte Experimental

IV.1.1 - Aparelhagem

- . Bomba peristáltica Ismatec, modelo mpl3GJ-4, equipada com tu bos de bombeamento tygon.
- . Bomba peristáltica Ismatec Mini, modelo S8-40, equipada com tubos de bombeamento tygon, utilizada no bombeamento da amos tra.
- . Espectrofotômetro UV-VIS Micronal, modelo B-342II equipada com cela de fluxo de 200 μ L e caminho ótico de 13 mm.
- . Registrador potenciométrico Radiometer, modelo REC61.
- . Microcomputador desenvolvido na Seção de Química Analítica do CENA¹⁸.
- . Injetor proporcional automático, equipado com tubos de polie tileno de 0,8 mm de diâmetro interno para as linhas de trans missão e a bobina de reação.
- . Balança analítica Mettler, modelo AE-100.

IV.1.2 - Material de Vidro

Os materiais de vidro, tais como pipetas e buretas, u tilizados para transferência de volume, foram aferidos em tempera tura entre 20^o e 25^oC.

IV.1.3 - Solução Estoque de Cloreto

No preparo desta solução, utilizou-se 1,6485 g de NaCl Merck, que foi dissolvida em água deionizada, completando o volume a 1000 mL. A concentração final foi de 1000 microgramas do íon cloreto por mililitro.

As soluções padrão foram preparadas por diluição da respectiva solução estoque.

Para o estudo de interferentes, as soluções foram pre

paradas a partir da diluição da solução estoque dos respectivos íons.

IV.1.4 - Reagente

Preparado a partir de 0,626 g de $\text{Hg}(\text{SCN})_2$, dissolvido em 150 mL de etanol. A seguir adiciona-se 30 g de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. O volume é elevado a 1000 mL com água deionizada, mantendo a acidez em 0,20 M, através do uso de HNO_3 concentrado.

Os reagentes utilizados neste trabalho foram todos de grau analítico, empregados sem purificação prévia.

IV.1.5 - Metodologia

O esquema da Figura IV.1 representa a configuração do sistema FIA para pré-concentração e determinação do íon cloreto.

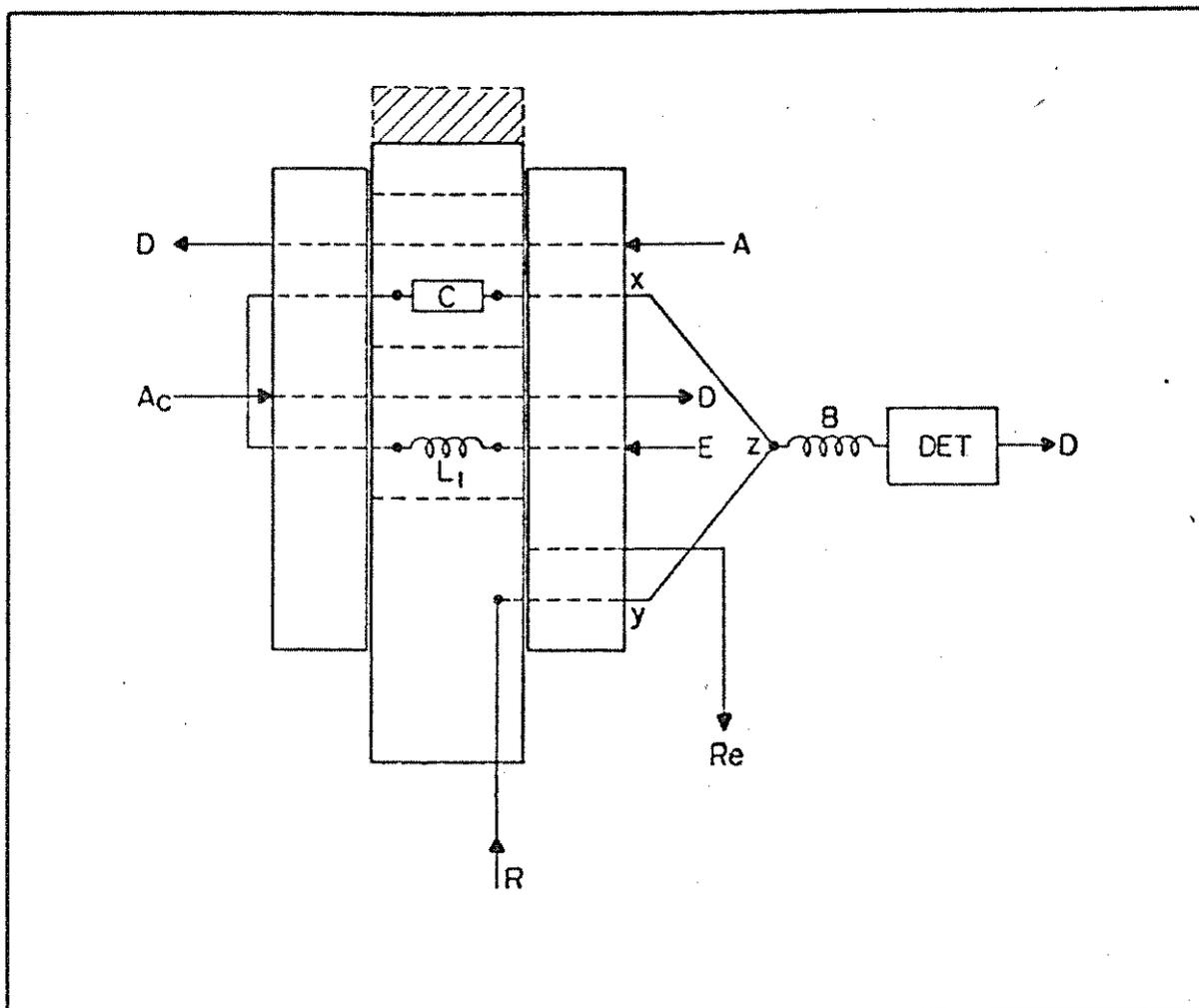


Figura IV.1 - Sistema FIA para pré-concentração e determinação do íon cloreto. A: amostra ($4,20 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$); C: coluna ($14 \times 5 \text{ mm}$ - resina AG1-X8); A_c : solução de HNO_3 $0,50 \text{ M}$ ($0,80 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$); E: eluente solução de HNO_3 $0,20 \text{ M}$ ($2,00 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$); R: reagente ($0,80 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$); L_1 : alça de amostragem (9 cm); XZ e YZ (5 cm , respectivamente); B: bobina de reação (100 cm); DET: espectrofotômetro; D: descarte; R_e : recuperação.

IV.1.5.1 - Metodologia Utilizada na Pré-Concentração e Determinação do Íon Cloreto

O procedimento utilizado para pré-concentração e de terminação do íon cloreto utilizando o sistema visto na Figura IV.1, pode ser descrito da seguinte maneira:

- 1ª Etapa: Início do ciclo.
 Injetor na posição de eluição.
 Coluna sendo equilibrada pelo eluente.

2ª Etapa: Injetor na posição de pré-concentração.
A amostra é bombeada através da coluna, com a quantidade de íons adsorvidos na resina sendo controlada pela programação do tempo para esta etapa, com o efluente sendo descartado. Ao mesmo tempo, a solução de HNO_3 utilizada como eluente se dirige ao percurso analítico, ocorrendo o seu descarte e a alça L_1 é preenchida com a sua respectiva solução.

3ª Etapa: Injetor na posição de eluição.
A coluna é introduzida no percurso do eluente. Uma eluição seletiva se faz necessária para eluir quantitativamente os íons cloreto adsorvidos na resina, bem como os íons interferentes. A configuração foi estabelecida de maneira que, durante esta etapa, a última solução que passa através da coluna é a solução do eluente, isto garante o recondicionamento da resina a sua condição original, completando assim o ciclo que é reiniciado com o retorno da coluna à etapa de pré-concentração.

À medida que os íons eluídos são transportados em direção ao detector, o reagente é adicionado ao sistema via fluxo intermitente. Posteriormente, é feita a medida da absorção do complexo formado a 480 nm.

Para determinar o fator de enriquecimento e a eficiência do processo de troca iônica foi necessário efetuar algumas modificações no sistema proposto na Figura IV.1.

A determinação da eficiência de troca iônica requer que a amostra seja introduzida no sistema via fluxo intermitente, assegurando que durante a etapa de eluição o fluxo da solução padrão contendo $0,50 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ do íon cloreto seja interrompido. Desta forma, o efluente pode ser coletado com segurança. Posteriormente, a solução padrão é substituída pelo efluente. A comparação dos sinais analíticos obtidos para a solução padrão, assim como para o efluente, possibilitaram determinar a eficiência do processo de troca iônica.

O fator de enriquecimento foi determinado através da comparação dos sinais analíticos obtidos mediante o registro da configuração do volume de saturação, para uma solução de $1,0 \mu\text{g}.\text{mL}^{-1}$ do íon cloreto, e através do registro desta mesma solução padrão com a resina em linha.

IV.1.5.2 - Metodologia Utilizada no Processo de Reamostragem

A configuração da Figura IV.2, decorrente de modificações do sistema da Figura IV.1, possibilitou investigar o grau de distribuição do íon cloreto no eluente. O percurso A_c utilizado com uma solução de HNO_3 0,50 M foi eliminado do sistema original, sendo substituído pelo percurso contendo a alça L_1 para a reamostragem, mantendo constante as outras condições.

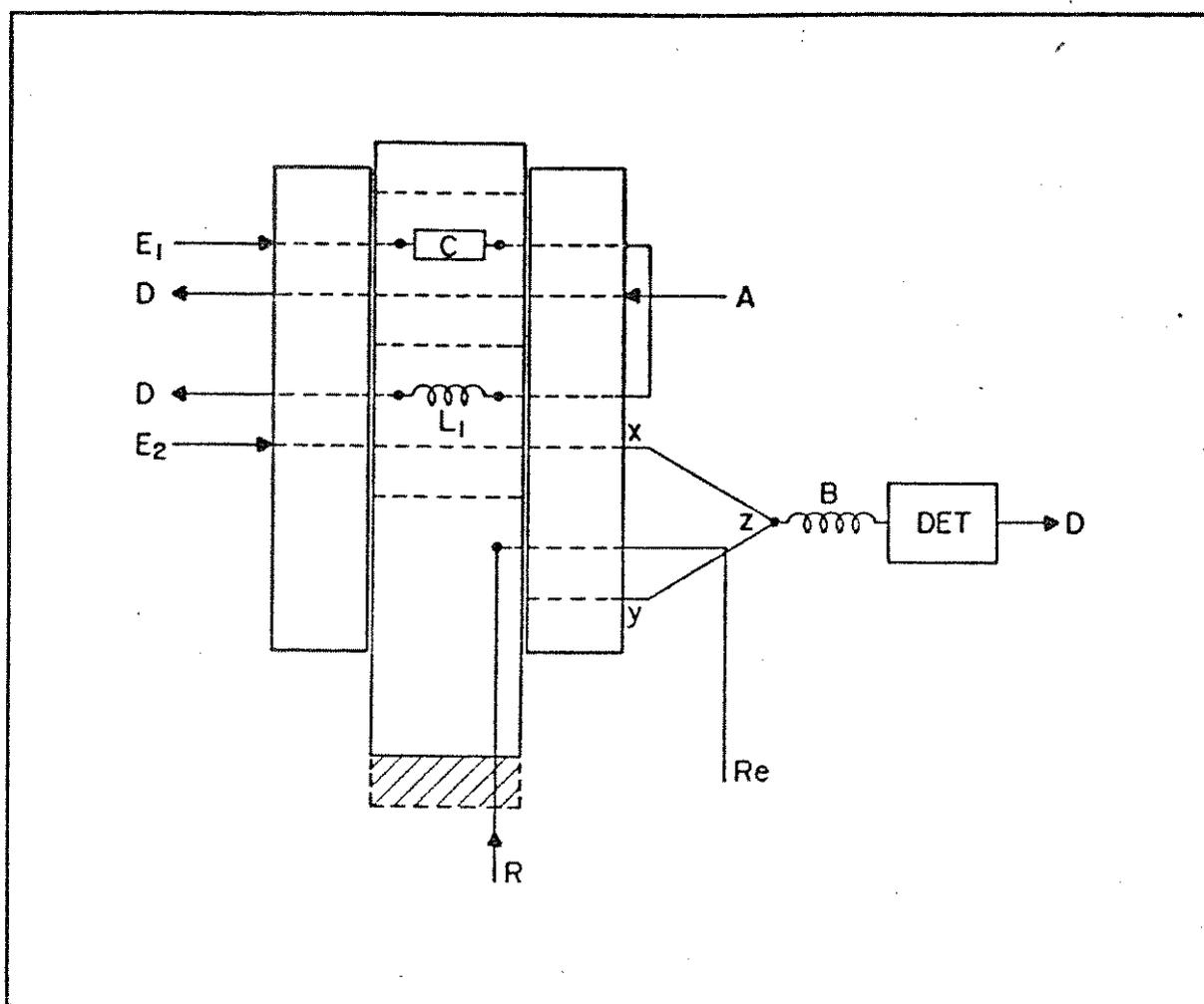


Figura IV.2 - Sistema FIA com reamostragem do íon cloreto. L_1 : alça de reamostragem (100 cm); E_1 : eluente solução de HNO_3 0,20 M (vazão sendo variada).

O processo de reamostragem do íon cloreto foi conduzido de maneira análoga ao do íon amônio, descrito no item III.1.5.2.

Para determinar o fator de enriquecimento e a eficiência do processo de troca iônica, foi necessário efetuar algumas modificações no sistema proposto na Figura IV.1.

A determinação da eficiência do processo de troca iônica requer que a amostra seja introduzida no sistema via fluxo intermitente, assegurando que durante a etapa de eluição o fluxo da solução padrão contendo $0,50 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ do íon cloreto seja in

terrompido. Desta forma, o efluente pode ser coletado com segurança. Posteriormente, a solução padrão é substituída pelo efluente. A comparação dos sinais analíticos obtidos para a solução padrão, assim como para o efluente, possibilitaram determinar a eficiência do processo de troca iônica.

O fator de enriquecimento foi determinado através da comparação dos sinais analíticos obtidos mediante o registro da configuração do volume de saturação, para uma solução de $1,0 \mu\text{g}.\text{mL}^{-1}$ do íon cloreto, e através do registro desta mesma solução padrão com a resina em linha.

IV.1.6 - Condicionamento da Resina

O condicionamento efetivo da resina, AG1-X8, foi obtida convertendo inicialmente a resina para a forma OH^- , mediante a passagem através da coluna, de uma solução de NaOH $1,0 \text{ M}$, até que testes qualitativos do efluente assegurem que todos os íons cloreto foram deslocados da resina.

A seguir, a resina é lavada com água deionizada até pH neutro, evitando assim possíveis reações paralelas.

Posteriormente, ocorre a troca $\text{OH}^-/\text{NO}_3^-$, mediante o bombeamento através da coluna de uma solução de HNO_3 $1,0 \text{ M}$. Para garantir uma completa conversão da resina à forma NO_3^- , o volume da solução de HNO_3 utilizado deve ser o dobro do volume consumido da solução de NaOH para o deslocamento dos íons cloreto.

IV.1.7 - Limpeza do Material

A descontaminação dos materiais usados no preparo das soluções padrão, bem como dos frascos utilizados com as amostras e as soluções padrão da curva analítica, foi realizada utilizando uma solução de HNO_3 $6,0 \text{ M}$. Posteriormente, os materiais são lavados com água deionizada.

Por motivos expostos na parte experimental correspondente à pré-concentração e determinação do íon amônio, frascos de vidro foram utilizados para estocar as amostras e no preparo da curva analítica.

IV.2 - Resultados e Discussão

Apesar da literatura³ recomendar o uso de resinas aniônicas fortemente básicas, apresentando um teor de DVB (divinilbenzeno) de 4 a 6% na mistura polimerizante, já que a porosidade (nº de ligações cruzadas) elevada reduz a capacidade de troca e restringe a difusão iônica, resultando uma lenta cinética de troca, no entanto considerando que a expansão da resina diminui com o aumento da porosidade, o que é vantajoso em sistemas FIA com pré-concentração, optou-se em utilizar a resina fortemente básica AGL-X8 (Bio-Rad) na pré-concentração do íon cloreto.

Para esta finalidade foi utilizada uma coluna de 14mm de comprimento e 5 mm de diâmetro interno, contendo uma massa de 173 mg da resina na forma Cl^- ("malha" < 400), apresentando como grupo funcional um sal neutro do tipo- $\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Cl}^-$ e uma capacidade de troca de $3,2 \text{ meq.g}^{-1}$ -massa seca.

Devido a maiores diferenças de pressão geradas no sistema quando se trabalha com resinas de malha < 400, a pré-concentração do íon cloreto foi conduzida através do bombeamento da amostra. Entretanto, isto poderia comprometer a velocidade analítica, porque um tempo de eluição maior seria necessário para que a troca de amostra ocorresse de maneira segura. Assim, uma bomba peristáltica Mini foi usada exclusivamente para o bombeamento da amostra.

A Figura IV.1 mostra o sistema FIA em confluência utilizado para pré-concentração e determinação do íon cloreto. Quando necessário, a configuração foi modificada, visando obter um completo entendimento do processo de troca iônica através de experimentos realizados com uma solução padrão contendo $0,50 \mu\text{g.mL}^{-1}$ do íon cloreto.

IV.2.1 - Otimização dos Parâmetros na Associação FIA com Troca Iônica

IV.2.1.1 - Condicionamento da Resina

Como a reação para determinação do íon cloreto é influenciada pelo pH do meio, o condicionamento não pode ser feito utilizando as formas mais ativadas* da resina, Tabela IV.1. Em de

corrência deste fato, a resina AG1-X8 na forma Cl^- foi condicionada para a forma NO_3^- .

Tabela IV.1 - Seletividade relativa de vários contra-íons. Resina AG1-X8¹⁶

Contra-íon	Seletividade relativa
* OH^-	1,0
* F^-	1,6
*Acetato	3,2
*Formiato	4,6
HPO_4^{-2}	5,0
HCO_3^-	6,0
Cl^-	22
NO_3^-	65
HSO_4^-	85

Em alguns casos, devido a um equilíbrio desfavorável ou por causa de uma cinética de troca lenta, um simples tratamento não é suficiente para se obter um condicionamento efetivo.

Considerando que as formas Cl^- e NO_3^- apresentam uma seletividade relativa elevada, isto dificulta efetuar o condicionamento diretamente de uma forma a outra, havendo necessidade de um estágio intermediário para uma forma mais ativada, no caso a forma OH^- e posteriormente é feita a conversão à forma NO_3^- .

IV.2.1.2 - Vazão e Tempo de Pré-Concentração

Como não poderia deixar de ser, um aumento na vazão de pré-concentração ocasiona maior sinal analítico, como mostra a Figura IV.3.

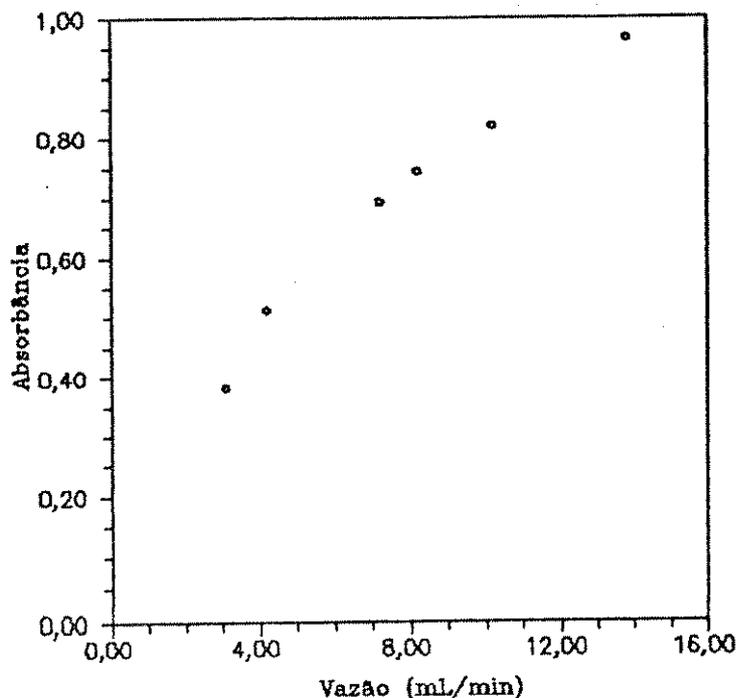


Figura IV.3 - Efeito da vazão sobre a pré-concentração do íon cloreto. Solução padrão: $0,50 \mu\text{g.mL}^{-1}$. Tempo de pré-concentração : 120 s. Tempo de eluição: 40 s. Vazão de pré -concentração: 3,10; 4,20; 7,20; 8,20; 10,2 e 13,6 mL.min^{-1} . Vazão de eluição: 2,00 mL.min^{-1} . Eluente: solução de HNO_3 0,50 M.

Analisando os resultados, verifica-se que uma vazão de $4,20 \text{ mL.min}^{-1}$, correspondendo a um volume de 8,40 mL da solução passando através da coluna, produz apenas um sinal analítico em torno de 0,500 Unidades de Absorbância. Entretanto, estudos realizados sobre a cinética de troca, mostram uma redução de 3,5% do sinal analítico quando a vazão passa de $1,00 \text{ mL.min}^{-1}$ para $4,20 \text{ mL.min}^{-1}$. É possível que esta redução do sinal analítico não seja suficiente para inferir que a cinética de troca é um fator importante na adsorção do íon cloreto.

Esta fraca afinidade, tanto para o íon cloreto como para o íon nitrato, com relação à resina usada, foi atribuída, segundo JACKSON and HADDAD³¹, ao tipo de esqueleto no qual estão ligados o grupamento funcional da resina, tornando-a mais adequada para minimizar adsorção de altos níveis de ânions monovalentes.

Um outro fato a ser considerado, é que, quando um íon é submetido à pré-concentração, alguns sítios são mais difíceis de serem trocados, uma vez que as partículas da resina não são to- talmente homogêneas.

Assim, dada à complexidade da troca $\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-$ e vice-versa, os fatos sugerem que, em se tratando de resinas aniônicas com um esqueleto formado por um copolímero de estireno com divi- nilbenzeno, a seletividade tem uma forte influência sobre o meca- nismo de troca iônica, principalmente quando diferenças considerá- veis em seletividade são encontradas, requerendo um tempo maior de pré-concentração para se obter uma maior eficiência do procês- so de troca iônica.

Seria desejável que a amostra fosse introduzida na coluna a uma vazão elevada, minimizando assim o tempo requerido para análise, mas isto acarretaria uma série de inconvenientes já comentados anteriormente.

Desta forma, para pré-concentração do íon cloreto fo- ram estabelecidos uma vazão e tempo de pré-concentração de $4,20 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ e 120 s, respectivamente.

IV.2.1.3 - Natureza e Concentração do Eluente

A ordem de seletividade pode ser usada para estimar a eficiência de diferentes íons como eluentes, com a seletividade mais elevada sendo a mais eficiente. Contudo, isto pode causar problemas durante o recondicionamento da resina, pois conversão de uma forma altamente seletiva a uma menos seletiva requer um ex- cesso do novo íon, comprometendo o tempo de eluição.

Embora a afinidade de um íon eluente para com a resi- na não deva diferir significativamente da do íon a ser pré-concen- trado, neste caso a escolha do eluente ficou restrita ao uso de uma solução de HNO_3 , pois a reação se processa em meio ácido e o íon Fe^{+3} já começa a precipitar em pH em torno de 2,4.

A Figura IV.4 mostra o efeito da concentração da solu- ção de HNO_3 na eluição do íon cloreto. Com esta finalidade foram utilizadas soluções padrão deste íon em diferentes concentrações.

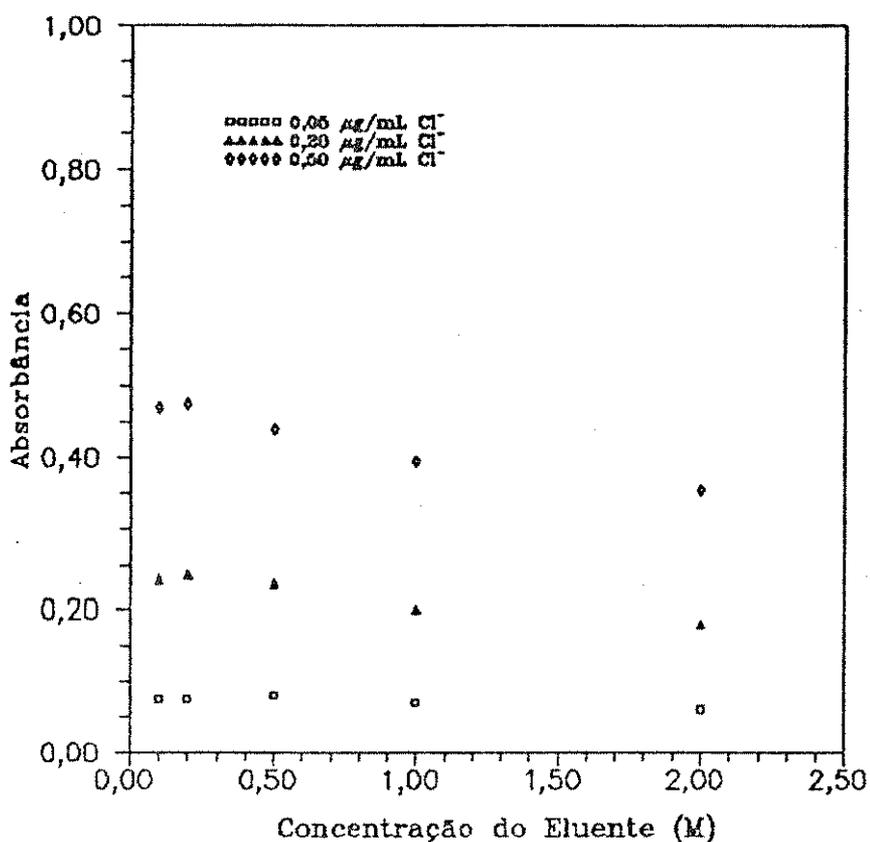


Figura IV.4 - Efeito da concentração da solução de HNO_3 na eluição. Resina AGL-X8 condicionada na forma NO_3^- . Tempo de pré-concentração: 120 s. Tempo de eluição: 40 s. Vazão de pré-concentração: $4,20 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Vazão de eluição: $2,00 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Concentração da solução de HNO_3 : 0,10; 0,20; 0,50; 1,0 e 2,0 M.

Estes resultados comprovam a influência do pH sobre a reação. Por outro lado, as diferenças em sinais analíticos podem ser atribuídas à formação de complexos de tiocianato do tipo $\text{Fe}(\text{SCN})_n^{+3-n}$, já que a absorbância do complexo é sensível à concentração do ácido, possibilitando assim a formação de outros íons complexos com conseqüente deslocamento do comprimento de onda. O efeito torna-se mais pronunciado à medida que a concentração do íon cloreto aumenta.

O uso de soluções de HNO_3 0,10 e 0,20 M acarreta mudanças pouco expressivas no sinal analítico, no entanto, considerando que o reagente é preparado em meio nítrico 0,20 M e para evitar formação de gradientes de concentração, optou-se pelo uso

de uma solução de HNO_3 0,20 M para eluição do íon cloreto.

IV.2.1.4 - Vazão e Tempo de Eluição

A extensão do grau de distribuição do íon cloreto no eluente foi investigada através do processo de reamostragem¹⁸. Os experimentos foram conduzidos utilizando a configuração da Figura IV.2.

Uma amostragem da distribuição do íon cloreto no eluente foi obtida variando a vazão e o tempo de eluição, como mostra a Figura IV.5 e as Tabelas IV.2 e IV.3.

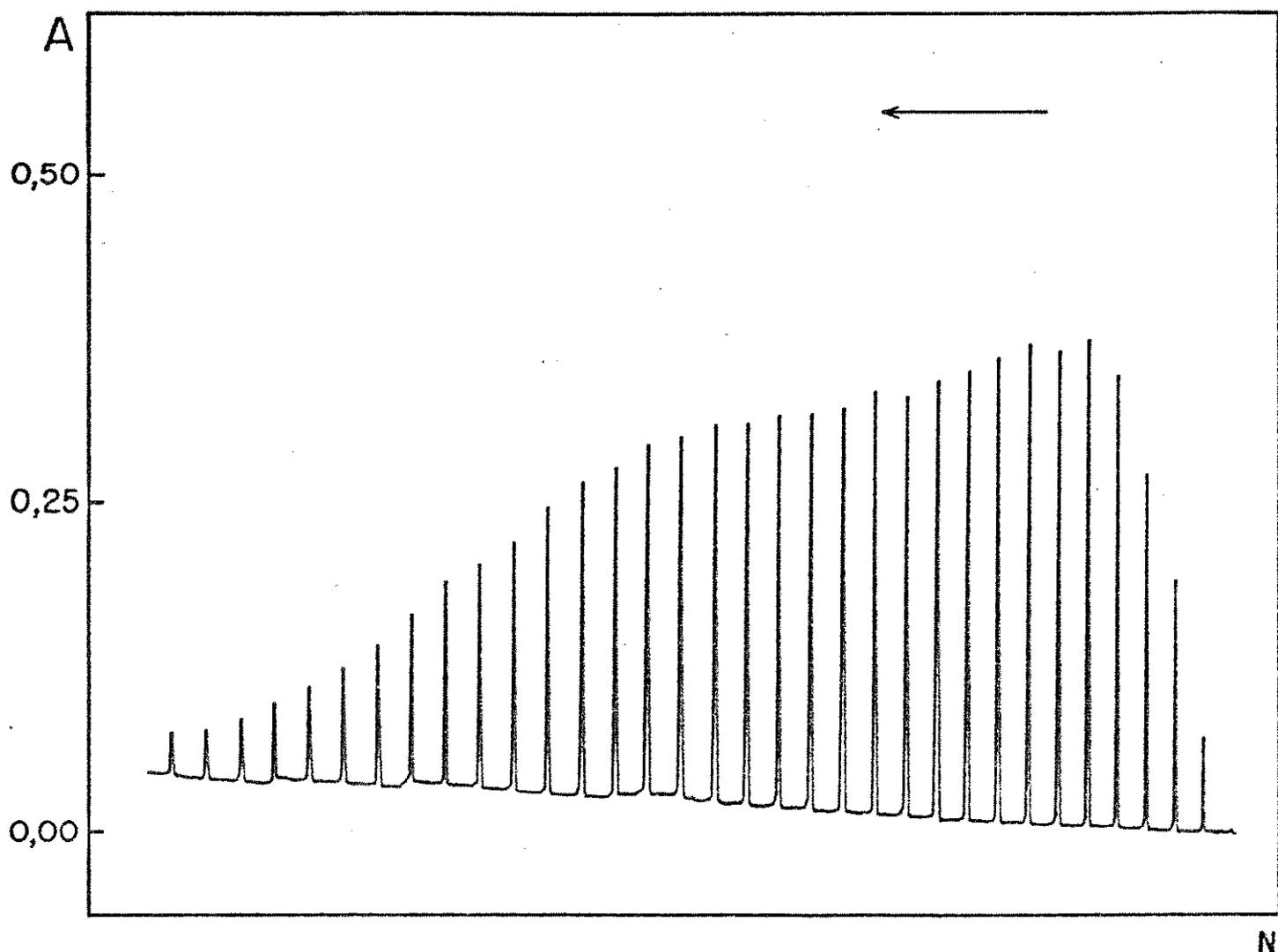


Figura IV.5 - Efeito do tempo de eluição. Solução padrão: $0,50 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$. Tempo de pré-concentração: 120 s. Tempo inicial para eluição: 11,7 s; acréscimo por ciclo: 1 s. Vazão de pré-concentração: $4,20 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Vazão de eluição: $2,00 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Eluente: solução de HNO_3 0,20 M. N: número de eluição.

Tabela IV.2 - Efeito do tempo de eluição. Solução padrão: 0,50 $\mu\text{g.mL}^{-1}$. Tempo de pré-concentração: 120 s. Tempo inicial para eluição: 6,4 s; acréscimo por ciclo: 1 s. Vazão de pré-concentração: 4,20 mL.min^{-1} . Vazão de eluição: 2,50 mL.min^{-1} . Eluente: solução de HNO_3 0,20 M.

Tempo de eluição (s)	Absorbância	Tempo de eluição (s)	Absorbância
6,4	0,015	20,4	0,340
7,4	0,025	21,4	0,325
8,9	0,065	22,4	0,310
9,4	0,210	23,4	0,280
10,4	0,360	24,2	0,250
11,4	0,430	25,4	0,210
12,4	0,485	26,4	0,180
13,4	0,460	27,4	0,140
14,4	0,450	28,4	0,110
15,4	0,415	29,4	0,080
16,4	0,385	30,4	0,075
17,4	0,380	31,4	0,040
18,4	0,370	32,4	0,025
19,4	0,360		

Tabela IV.3 - Efeito do tempo de eluição. Solução padrão:

0,50 $\mu\text{g.mL}^{-1}$. Tempo de pré-concentração: 120 s. Tempo inicial para eluição: 6,5 s; acréscimo por ciclo: 0,7 s. Vazão de pré-concentração: 4,20 mL.min^{-1} . Vazão de eluição: 3,90 mL.min^{-1} . Eluente: solução de HNO_3 0,20 M

Tempo de eluição (s)	Absorbância	Tempo de eluição (s)	Absorbância
6,5	0,010	20,5	0,265
7,2	0,015	21,2	0,250
7,9	0,045	21,9	0,245
8,6	0,145	22,6	0,238
9,3	0,245	23,3	0,220
10,0	0,310	24,0	0,200
10,7	0,345	24,7	0,185
11,4	0,350	25,4	0,163
12,1	0,363	26,1	0,150
12,8	0,360	26,8	0,125
13,5	0,350	27,5	0,100
14,2	0,335	28,2	0,088
14,9	0,315	28,9	0,073
15,6	0,310	29,6	0,055
16,3	0,303	30,3	0,048
17,0	0,295	31,0	0,038
17,7	0,293	31,7	0,028
18,4	0,290	32,4	0,020
19,1	0,275	33,1	0,015
19,8	0,265	33,8	0,013

Através da análise do conjunto de picos obtidos na Figura IV.5, verifica-se que o íon cloreto não foi adsorvido na resina de uma maneira compacta, já que um perfil mais largo da banda eluída é evidenciado, dando indícios de que este íon foi eluído continuamente da coluna.

Tabela IV.4 - Síntese do efeito das vazões e dos tempos de eluição sobre o volume da banda eluída.

Vazão (mL.min ⁻¹)	N	t _{eluição} (s)	V _{banda eluída} (mL)	Absorbância
2,00	5	15,7	0,557	0,370
2,50	7	12,4	0,558	0,485
3,90	9	12,1	0,832	0,363

A Tabela IV.4 é uma síntese do processo de reamostragem do íon cloreto, mostrando a possibilidade de estimar o tempo de eluição para que toda banda eluída fique retida na alça de reamostragem.

Embora o uso de uma vazão de 3,90 mL.min⁻¹ para eluição possibilite aprisionar um maior volume da banda eluída, no entanto esta vantagem é perdida pelo processo de dispersão.

Apesar do princípio da eletroneutralidade requerer que a troca de íons ocorra à mesma velocidade e que a sensibilidade obtida na determinação do íon cloreto, através da pré-concentração, depende além de outros fatores (capacidade da resina, concentração do eluente, sensibilidade do detector, etc.) da vazão de eluição, no entanto para evitar uma maior dispersão da banda eluída, estabeleceu-se uma vazão de 2,00 mL.min⁻¹ e um tempo de 40 s, devido às limitações no processo da troca Cl⁻/NO₃⁻ e vice-versa, para a eluição do íon cloreto.

IV.2.1.5 - Concentração do Reagente

O reagente, uma solução constituída por Hg(SCN)₂, C₂H₅OH e Fe(NO₃)₃ em meio nítrico 0,20 M, foi adicionado continuamente ao sistema, porém devido à instabilidade da linha de base

como mostra a Fig. IV.5, optou-se em utilizar fluxo intermitente de reagente, mas a concentração não pode ser reduzida. Um volume em torno de 0,50 mL a uma vazão de 0,80 mL.min⁻¹ é consumido para cada determinação e melhores condições de mistura são obtidas com um percurso de 100 cm.

IV.2.1.6 - Interferentes

Em virtude do método espectrofotométrico utilizado para determinação do íon cloreto ser considerado bastante seletivo, já que a reação ocorre em meio ácido e os possíveis interferentes, tais como: CN⁻; S⁻²; Br⁻; [Fe(CN)₆]⁻⁴; [Fe(CN)₆]⁻³, etc. usualmente não se encontram presentes em águas naturais em concentrações que possam induzir erros nesta determinação, foi realizado um estudo de interferentes mas a nível de competição dos íons nitrato, carbonato, sulfato e fosfato pelos sítios ativos da resina.

Tabela IV.5 - Efeito dos interferentes. Concentração dos íons em $\mu\text{g.mL}^{-1}$.

Cloreto	Nitrato	Carbonato	Sulfato	Fosfato	A_{SP}^*	A_{SP+I}^{**}	%
0,50	-	-	-	-	0,475	-	-
0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,475	0,476	99,8
0,50	1,0	1,0	1,0	1,0	0,490	0,489	100
0,50	3,0	3,0	3,0	3,0	0,480	0,475	101
0,50	5,0	5,0	5,0	5,0	0,490	0,465	105
0,50	10	10	10	10	0,497	0,437	114
0,50	10	-	-	-	0,490	0,480	102
0,50	-	10	-	-	0,495	0,485	102
0,50	-	-	10	-	0,493	0,475	104
0,50	-	-	-	10	0,495	0,430	115
0,05	-	-	-	-	0,125	-	-
0,05	0,50	0,50	0,50	0,50	0,122	0,123	99,2
0,05	1,0	1,0	1,0	1,0	0,120	0,122	98,4
0,05	3,0	3,0	3,0	3,0	0,120	0,125	96,0
0,05	5,0	5,0	5,0	5,0	0,122	0,133	92,0
0,05	10	10	10	10	0,120	0,130	92,3
0,05	20	20	20	20	0,120	0,122	98,4

* A_{SP} : Absorbância da solução padrão

** A_{SP+I} : Absorbância da solução padrão na presença dos interferentes.

Os interferentes foram investigados ao nível de 0,05 e $0,50 \mu\text{g.mL}^{-1}$ do íon cloreto. Como pode ser visto na Tabela IV.5, a maior interferência foi causada pelo íon fosfato, se bem que a ocorrência deste íon em águas naturais se encontra abaixo de $0,50 \mu\text{g.mL}^{-1}$. Concentrações de nitrato e carbonato ao nível de $10 \mu\text{g.mL}^{-1}$ não interferem, no entanto não se evidencia uma boa tolerância do íon sulfato para esta mesma concentração.

Uma maior tolerância dos íons interferentes é verificada para baixas concentrações do íon cloreto, ou seja, $0,05 \mu\text{g.mL}^{-1}$, mostrando assim que o dimensionamento da coluna é impor

tante para reduzir a competição dos interferentes.

Entretanto, uma alça contendo uma solução de HNO_3 0,50M foi introduzida no sistema, constituindo-se em uma outra alternativa para minimizar este tipo de interferência.

Fixados os parâmetros para pré-concentração e determinação do íon cloreto, investigou-se a eficiência da coluna para tempos crescentes de pré-concentração, mediante um simples procedimento de calibração. Com este objetivo foram utilizados diferentes volumes de uma solução padrão, através da programação do tempo.

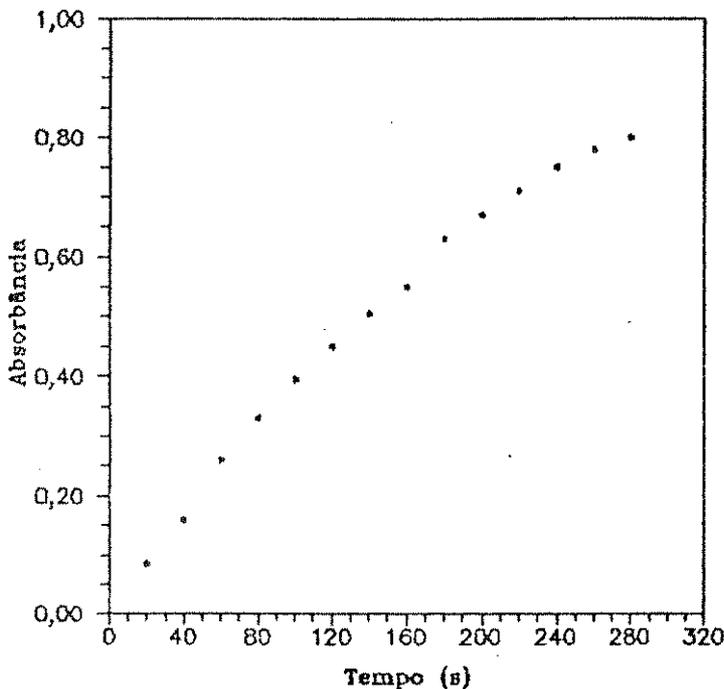


Figura IV.6 - Efeito do tempo sobre a pré-concentração do íon cloreto. Solução padrão: $0,50 \mu\text{g}.\text{mL}^{-1}$. Tempo de pré-concentração: 20, 40, 60, 80, 100, 120, 140, 160, 180, 200, 220, 240, 260 e 280 s. Tempo de eluição: 40 s. Vazão de pré-concentração: $4,20 \text{ mL}.\text{min}^{-1}$. Vazão de eluição: $2,00 \text{ mL}.\text{min}^{-1}$. Eluente: solução de HNO_3 0,20 M.

Analisando a Figura IV.6, verifica-se que para o íon cloreto a curva não exhibe uma relação linear em toda a sua exten

são com a massa concentrada. Dois fatores surgem para explicar este comportamento. Um deles é o de que outros íons complexos podem ser formados deslocando o comprimento de onda, o outro fator está relacionado ao fato de que em concentrações mais elevadas o complexo não absorve linearmente, havendo também a contribuição do próprio instrumento..

A equação que relaciona a absorbância com o volume da solução padrão expresso em mL é:

$$A = 0,0423V + 0,0900$$

com coeficiente de correlação igual a 0,9979 para $n = 7$, considerando o tempo de pré-concentração de 60 a 180 s.

Apesar das controvérsias no que diz respeito ao desfavorecimento da troca $\text{Cl}^-/\text{NO}_3^-$ e de que a resina não é adequada para pré-concentração do íon cloreto, experimentos realizados no sentido de averiguar a eficiência do processo de troca iônica, mediante a pré-concentração do efluente, indicam um percentual de 99,6%.

Os fatos expostos anteriormente permitem admitir que o mecanismo, através do qual a troca iônica ocorre é um tanto difícil de ser elucidado, mas por outro lado a afirmação de que ânions monovalentes como o íon cloreto estão sujeitos à auto eluição durante a etapa de pré-concentração, ou seja perda deste íon ocorre a nível de pré-concentração, é um tanto questionável, já que os resultados obtidos não evidenciam esta tendência.

O fator de enriquecimento para um tempo de pré-concentração de 120 s, utilizando uma solução padrão de $1,0 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ do íon cloreto é de 8,5 com relação a configuração do volume de saturação.

Para avaliar a eficiência do sistema proposto foram analisadas amostras de águas do Rio Negro como mostra a Figura IV.7 e a curva analítica correspondente na Figura IV.8.

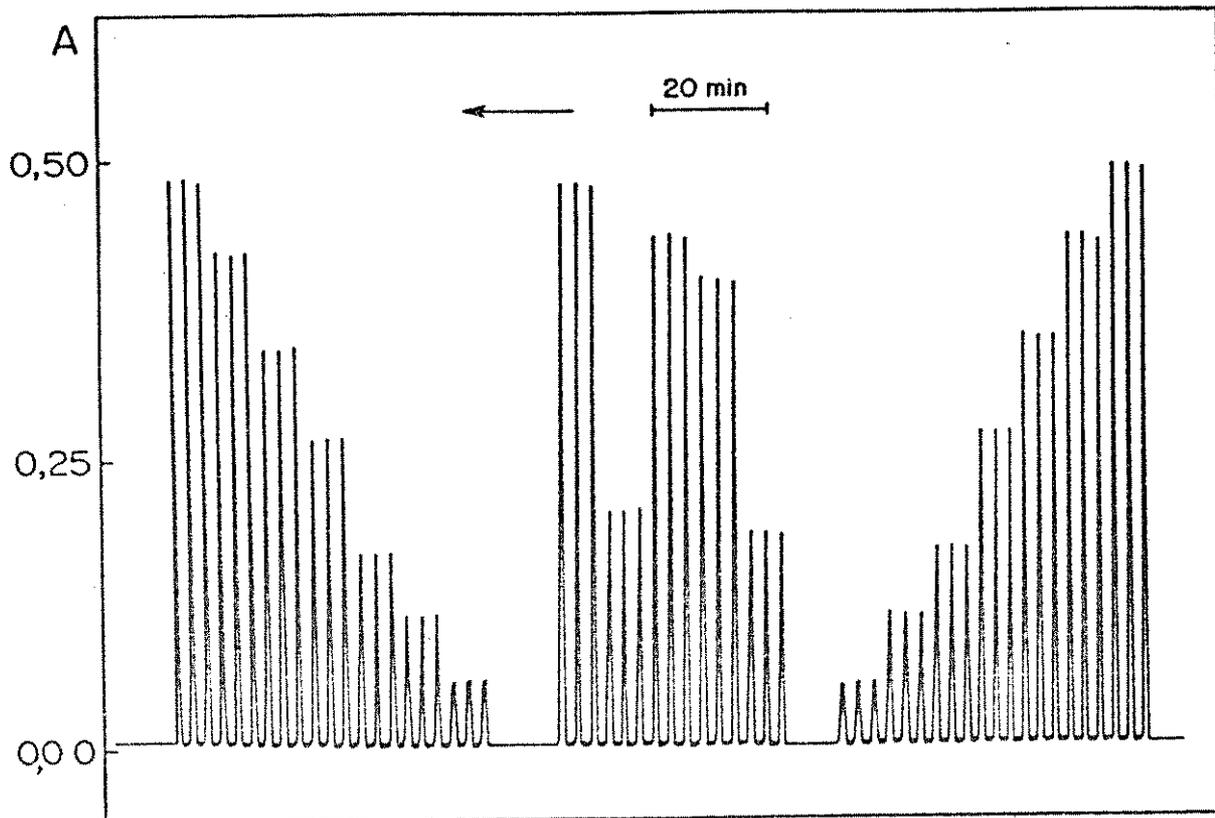


Figura IV.7 - Análise de rotina para determinação do íon cloreto. Da direita para a esquerda, curva analítica (0,50; 0,40; 0,30; 0,20; 0,10; 0,05 e 0,0 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$), seguida de 5 amostras e um segundo conjunto de padrões. Tempo de pré-concentração: 120 s. Tempo de eluição: 40 s. Vazão de pré-concentração: 4,20 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Vazão de eluição: 2,00 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Eluente: solução de HNO_3 0,20M. Regente: $1,98\cdot 10^{-3}$ M em $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ e $7,43\cdot 10^2$ M em $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$; a uma vazão de 0,80 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

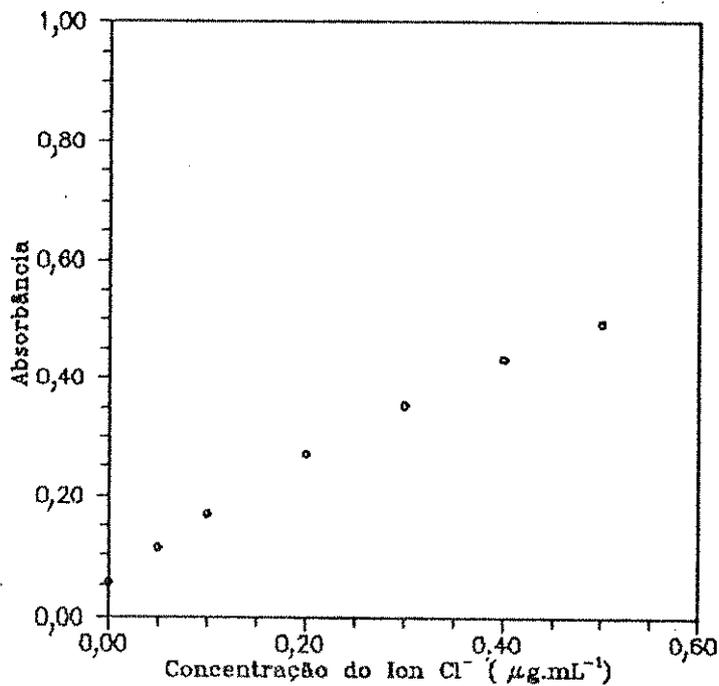


Figura IV.8 - Curva analítica correspondente a análise de rotina para determinação do íon cloreto.

É importante ressaltar que neste caso as amostras não foram preservadas em meio ácido, mas isto não se constituiu em maiores problemas devido a estabilidade do íon cloreto, e por se tratar de um cátion o íon H⁺ passa inalterado através da coluna.

Finalmente um estudo de recuperação foi conduzido para avaliar a exatidão do método.

Tabela IV.6 - Teste de recuperação

Amostra	$[\text{Cl}^-]$ $\mu\text{g.mL}^{-1}$	Quantidade adicionada $\mu\text{g.mL}^{-1}$	% Recuperação
1	0,12	0,20	109
2	0,35	0,30	108
3	0,40	0,40	102
4	0,13	0,20	97,0
5	0,46	0,50	102

A Tabela IV.6 mostra os resultados para as amostras e para recuperação de quantidades conhecidas do íon cloreto acrescentadas as amostras. Como pode ser observado a recuperação é aceitável em todos os casos, contrariando assim a afirmação de que amostras contendo uma mistura de um íon fortemente adsorvido como o íon sulfato e um íon fracamente adsorvido como o íon cloreto deve ser pré-concentrada com cuidado para evitar perda do íon cloreto através do deslocamento do íon sulfato³².

O sistema proposto apresenta uma velocidade analítica de 22 determinações por hora, com uma precisão expressa pela estimativa do desvio padrão relativo de 9 determinações de 0,40%, utilizando uma solução padrão de 0,50 $\mu\text{g.mL}^{-1}$, como mostra a Figura IV.9.

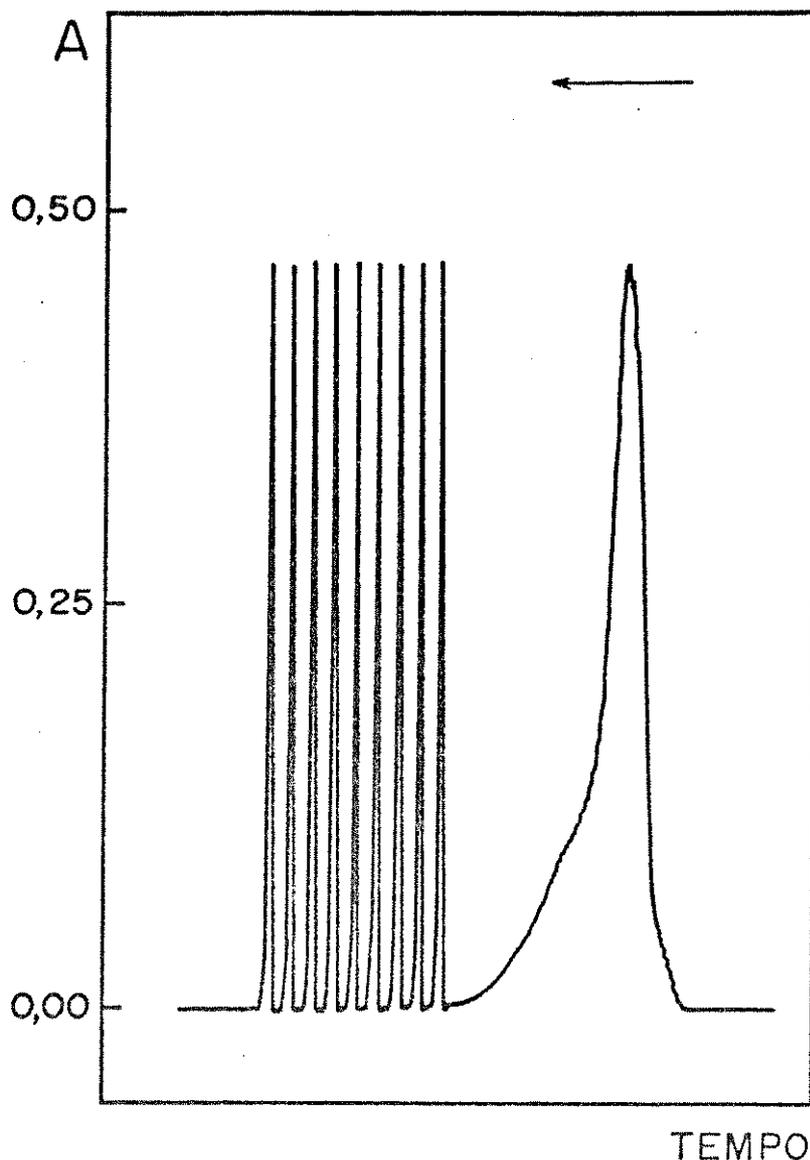


Figura IV.9 - Estabilidade do Sistema e Precisão das Medidas

A estimativa do desvio padrão das medidas de 10 leituras consecutivas do branco é $1,1 \cdot 10^{-3}$ Unidades de Absorbância, que corresponde a um limite de detecção²⁰ de $4 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, estando a absorbância relacionada com a concentração para a faixa de $0,50$ a $0,05 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ do íon cloreto, através da equação:

$$A = 0,8306 [\text{Cl}^-] + 0,877$$

com coeficiente de correlação de 0,9959.

Todavia, FAIZULLHA, A.T. and TOWNSHEND, A.³³ através da associação FIA com troca iônica, determinaram o íon cloreto na presença do íon nitrato por detecção espectrofotométrica do complexo ferro(III)/tiocianato a um nível de $3,5 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$.

Limites de detecção da ordem de $0,1 \mu\text{g.L}^{-1}$ e $2 \mu\text{g.L}^{-1}$ são obtidos, através de métodos eletroquímico via amperometria³⁴ e espectrométrico via A.A.S.²⁷, respectivamente em sistemas automatizados indiretos.

No entanto, comparando o custo dos equipamentos envolvidos nestas determinações e levando em consideração que através da associação FIA com troca iônica, o limite de detecção pode ser melhorado por um simples ajuste das condições a uma matriz particular ou reduzindo problemas de contaminação, esta última opção pode ser considerada como uma alternativa aos modernos sistemas analíticos de detecção.

CAPÍTULO V

PRÉ-CONCENTRAÇÃO E DETERMINAÇÃO DO ÍON SULFATO ATRAVÉS DA ASSOCIAÇÃO FIA COM TROCA IÔNICA

Em águas naturais, levando em consideração o pH e condições típicas de potencial, o enxofre ocorre quase que exclusivamente como ânion SO_4^{2-} . Entretanto, o íon HSO_4^- torna-se significativa a pH abaixo de 4 em águas oxidadas; ocasionalmente em condições redutoras, pequenas quantidades das formas reduzidas do enxofre devem estar presentes como o íon HS^- , ou como H_2S dissolvido, mas sua contribuição ao balanço total do enxofre é mínima³⁵.

Assim, o desenvolvimento de métodos rápidos, exatos e precisos torna-se necessário, já que a determinação do íon sulfato é uma importante medida na caracterização química de sistemas de águas naturais.

No entanto, dada a dificuldade da existência de reagentes para o desenvolvimento de métodos sensíveis e seletivos, um número bastante restrito de métodos analíticos são disponíveis para esta determinação. Desta forma, a maioria dos métodos colorimétricos^{36,37,38} medem o excesso de algum composto ou íon que reage com o ânion sulfato, produzindo assim um composto insolúvel.

Com o intuito de proporcionar uma maior rapidez combinada com boa precisão os métodos foram automatizados, no entanto resinas de troca iônica são frequentemente empregadas na separação dos interferentes.

Mais recentemente, métodos espectrométricos³⁵ e eletroquímicos³⁹ foram utilizados para determinação do íon sulfato. Em alguns casos, o limite de detecção foi melhorado e uma boa concordância entre os métodos propostos e medidas espectrofotométricas, é verificada para águas naturais de diferentes procedências.

Apesar da técnica turbidimétrica, estabelecida como o método padrão¹⁹ para esta determinação, apresentar limitações quando aplicada a baixas concentrações, já que um controle mais rigoroso das condições para formação da suspensão de sulfato de

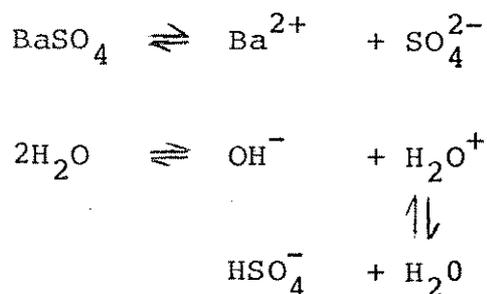
bário se faz necessária, mesmo assim optou-se pelo seu uso na de terminação do íon sulfato.

Na aplicação do método espectrofotométrico, utilizando a técnica turbidimétrica, os íons SO_4^{2-} são convertidos a uma sus pensão de BaSO_4 insolúvel. Uma série de fatores tais como: pH do meio reacional, concentração das espécies iônicas que se combi nam, presença de eletrólitos, ordem e velocidade nas quais as es pécies são misturadas, tempo necessário para produzir a máxima turbidez, etc., influenciam o grau da suspensão formada³⁰ e, devi do a dificuldade de se controlar manualmente estas condições, o método é caracterizado por baixa precisão.

Melhorias na precisão, mediante o controle das condi ções para a formação da suspensão do sulfato de bário foram conse guidas, através da automatização do método⁴⁰, mas o limite de de tecção em torno de $10 \mu\text{g}, \text{mL}^{-1}$ não foi suficiente para que o méto do fosse aplicado a baixas concentrações do íon sulfato em águas naturais

Através da adição de uma solução padrão de nucleação (solução padrão do íon sulfato) ao carregador e a zona da amostra foi possível determinar concentrações do íon sulfato abaixo de $10 \mu\text{g}, \text{mL}^{-1}$ ⁴¹.

Um meio levemente ácido se faz necessário para forma ção do sulfato de bário, haja visto que um meio fortemente ácido propicia o aumento da solubilidade do precipitado, ocorrendo as- sim a formação do íon HSO_4^- de acordo com a reação³⁰:



A intensidade do espalhamento da luz que é inversamen- te proporcional ao comprimento de onda elevada à quarta potência ($\propto \frac{1}{\lambda^4}$) é medida a 410 nm em Unidades de Absorbância.

V.1 - Parte Experimental

V.1.1 - Aparelhagem

Para pré-concentração e determinação do íon sulfato utilizou-se a mesma aparelhagem descrita no item IV.1.1.

V.1.2 - Material de Vidro

Considerações idênticas as descritas no item IV.1.2.

V.1.3 - Solução Estoque de Sulfato

Preparada a partir de 1,3760 g de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ Merck após a dissolução do sal em água deionizada. O volume foi elevado a 1000 mL. A concentração final foi de 1000 microgramas do íon sulfato por mililitro.

As soluções padrão foram preparadas por diluição da respectiva solução estoque.

Para o estudo de interferentes, as soluções foram preparadas a partir da diluição da solução estoque dos respectivos íons.

V.1.4 - Reagente

Preparado mediante agitação de 0,250 g de PVA (álcool polivinílico) em aproximadamente 100 mL de água deionizada. Posteriormente adiciona-se 300 mL de água deionizada em ebulição. Quando uma solução límpida é obtida adiciona-se 100 g de $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e após dissolução deixa-se esfriar à temperatura ambiente. A seguir o volume é elevado a 500 mL. Desta forma, obtém-se uma solução aquosa de $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a 20% em PVA 0,05%.

V.1.5 - Metodologia

O esquema da Figura V.1 representa a configuração do sistema FIA para pré-concentração e determinação do íon sulfato.

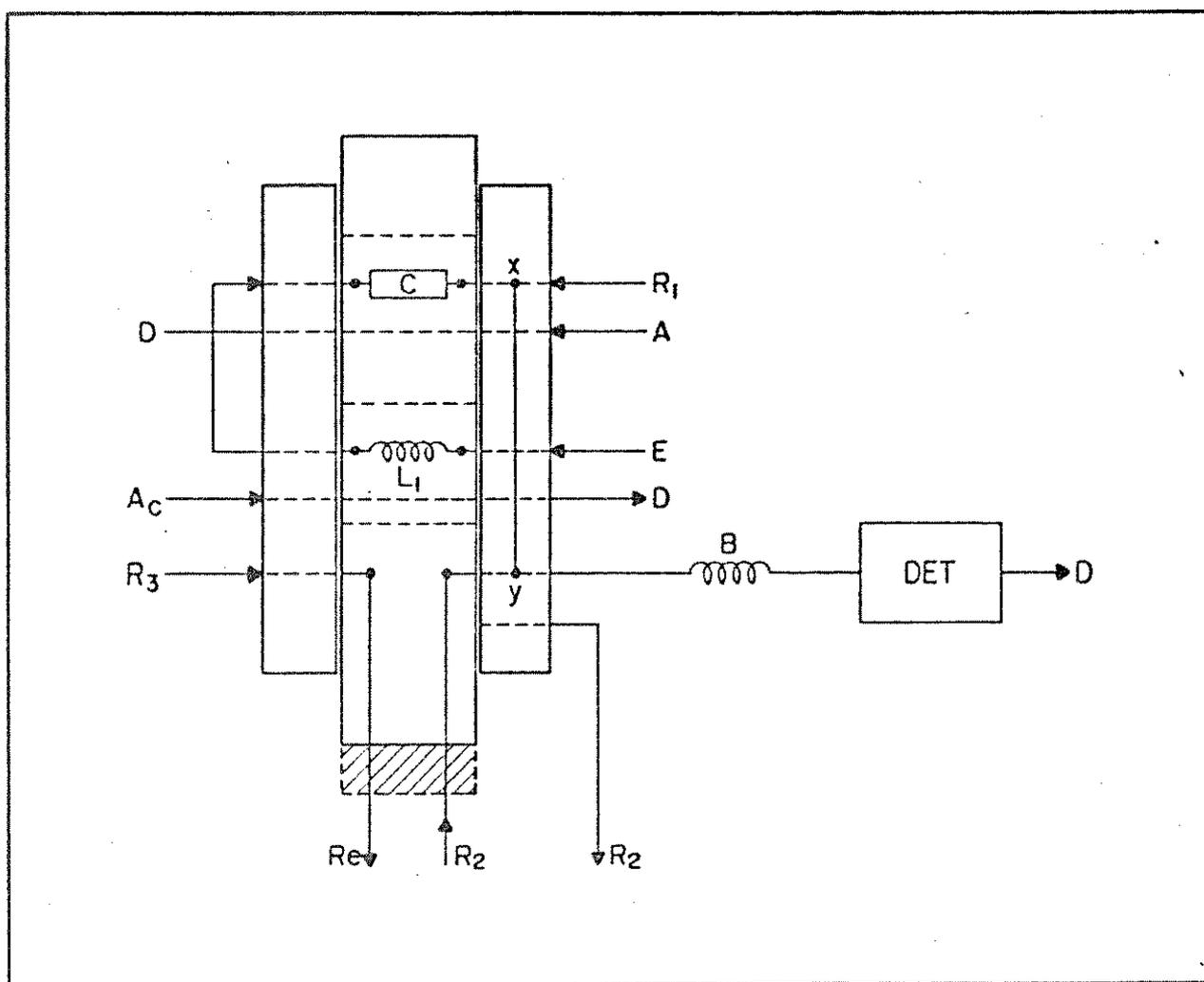


Figura V.1 - Sistema FIA para pré-concentração e determinação do íon sulfato. A: amostra ($6,20 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$); C: coluna ($15 \times 6 \text{ mm}$ - resina AG1-X8); A_c : solução de HNO_3 $0,50 \text{ M}$ ($0,80 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$); E: eluente, solução de NaNO_3 $0,50 \text{ M}$ ($2,30 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$); R_2 : reagente ($0,40 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$); L_1 : alça de amostragem (10 cm); XY (10 cm); R_1 : solução padrão do íon sulfato ($0,80 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$); R_3 : solução de NaNO_3 $0,50 \text{ M}$ ($9,8 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$); B: bobina de reação (100 cm); DET: espectrofotômetro; D: Descarte; R_e : recuperação.

V.1.5.1 - Metodologia Utilizada na Pré-concentração e Determinação do Íon Sulfato

O procedimento utilizado para pré-concentração e determinação do íon sulfato pode ser descrito da seguinte maneira; Figura V.1:

1.^a Etapa: Início do ciclo.

Injetor na posição de eluição.

Coluna sendo equilibrada pelo eluente.

2.^a Etapa: Injetor na posição de pré-concentração.

A amostra é bombeada através da coluna, com a quantidade de íons adsorvidos na resina sendo controlada pela programação do tempo para esta etapa, ocorrendo também o descarte do efluente. Ao mesmo tempo ocorre o preenchimento da alça L_1 com a solução de HNO_3 0,50 M; o reagente R_2 , solução de BaCl_2 , é recuperado enquanto R_3 uma solução de NaNO_3 0,50 M a uma vazão elevada, limpa o percurso analítico e R_1 , a solução padrão de nucleação, é adicionada continuamente ao sistema. A solução de NaNO_3 0,50 M utilizada como eluente E se dirige ao percurso analítico ocorrendo o seu descarte.

3.^a Etapa: Injetor na posição de eluição.

A coluna é introduzida no percurso do eluente. Uma eluição seletiva se faz necessária para eluir quantitativamente os íons sulfato adsorvidos na resina, bem como os íons interferentes. A configuração foi estabelecida de maneira que, durante esta etapa, a última solução que passa através da coluna é a solução do eluente, isto garante o acondicionamento da resina a sua condição original, completando assim o ciclo que é reiniciado com o retorno da coluna à etapa de pré-concentração.

À medida que os íons eluídos são transportados em direção ao detector, o reagente R_2 é dirigido ao percurso analítico interagindo com os íons eluídos e com a solução de nucleação R_1 no ponto de confluência Y. Posteriormente, é feita a medida de turbidez em Unidades de Absorbância a 410 nm.

Para determinar o fator de enriquecimento e a eficiência do processo de troca iônica, foi necessário efetuar algumas modificações no sistema proposto na Figura V.1.

A determinação da eficiência do processo de troca iônica assim como do fator de enriquecimento foi conduzido de maneira análoga a usada na pré-concentração e determinação do íon cloreto, com esta finalidade foram utilizadas soluções padrão contendo $2,5 \mu\text{g.mL}^{-1}$ e $5,0 \mu\text{g.mL}^{-1}$, respectivamente.

V.1.5.2 - Metodologia Utilizada no Processo de Reamostragem

A configuração da Figura V.2, decorrente de modificações do sistema da Figura V.1, possibilitou investigar o grau de distribuição do íon sulfato no eluente. O percurso A_c correspondente a solução de HNO_3 0,50 M foi eliminado do sistema, sendo substituído pelo percurso contendo a alça L_1 para a reamostragem, mantendo constante as outras condições.

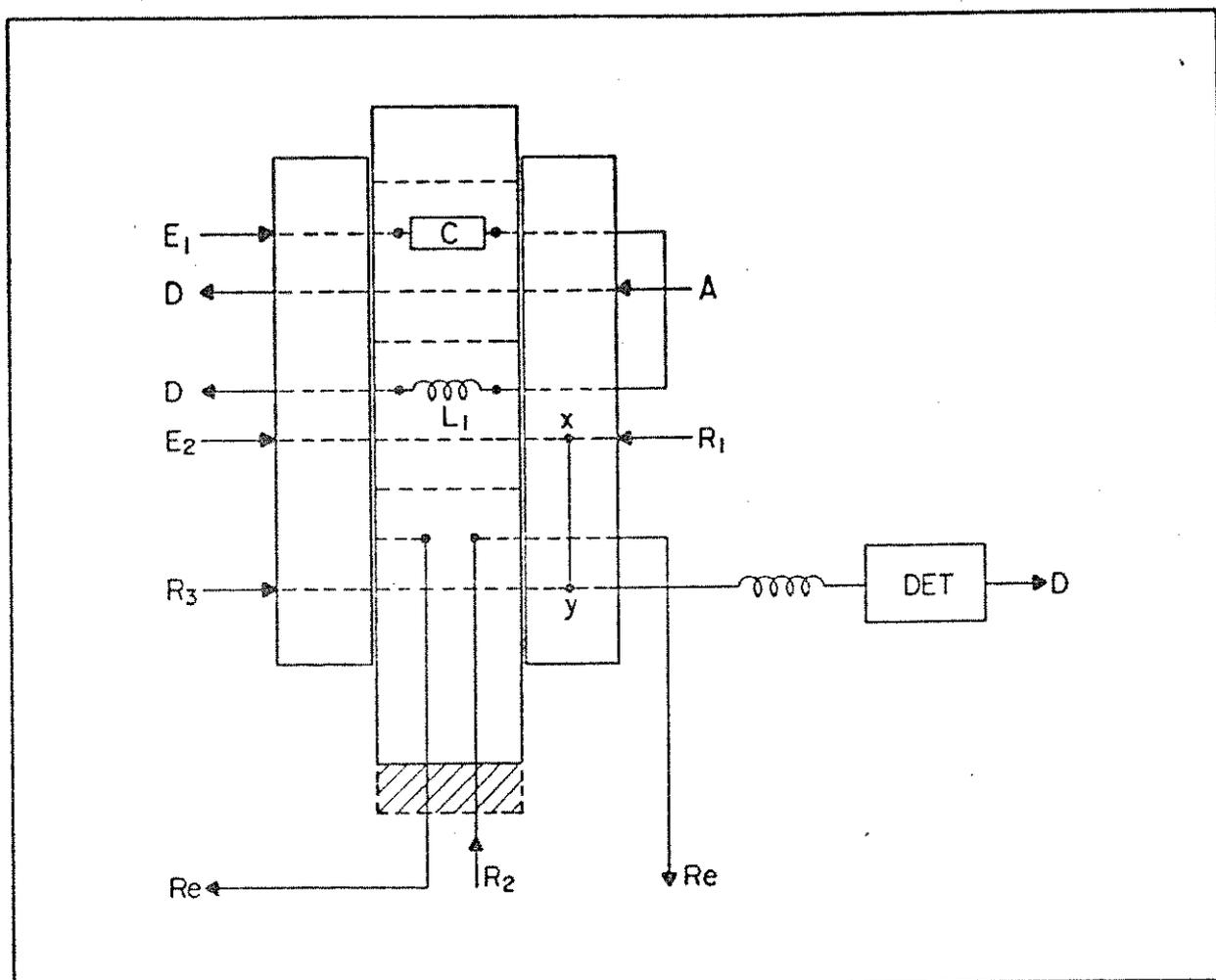


Figura V.2 - Sistema FIA com reamostragem do íon sulfato. L_1 : alça de reamostragem (100 cm); E_1 e E_2 : eluentes, solução de $NaNO_3$ 0,50 M (vazão sendo variada).

O processo de reamostragem do íon sulfato foi conduzido de maneira análoga ao do íon amônio, descrito no item II.1.5.2.

V.1.6 - Condicionamento da Resina

A resina AG1-X8 foi condicionada para a forma NO_3^- de acordo com o procedimento descrito no item IV.1.6. O condicionamento

ã forma Cl^- é conduzido de maneira análoga, substituindo a solução de HNO_3 por solução de HCl 1,0 M.

V.1.7 - Limpeza do material

A descontaminação do material foi conduzida de maneira semelhante a utilizada no ítem IV.1.7.

Por motivos expostos anteriormente frascos de vidro foram utilizados para estocar as amostras e no preparo da curva analítica.

V.2 - Resultados e Discussão

Na realização dos estudos para avaliar o comportamento da resina AG1-X8 (Bio Rad) na forma Cl^- (malha <400) na pré-concentração do íon sulfato empregou-se uma coluna de 15 mm de comprimento e 6 mm de diâmetro interno, contendo uma massa seca de 221 mg da resina que apresenta o grupo funcional $-\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)\text{Cl}^-$ e uma capacidade de troca de 3,2 meq.g⁻¹-massa seca.

Considerando que para determinação do íon sulfato foi utilizada a técnica turbidimétrica, assim um controle mais rigoroso se faz necessário na otimização dos parâmetros, assegurando a formação da suspensão de sulfato de bário nas melhores condições.

Uma escolha adequada da concentração da solução padrão de nucleação, bem como da concentração do reagente inclusive do PVA, um colóide protetor usado para estabilizar a suspensão de sulfato de bário, favorece o ajuste das condições ótimas para se atingir a supersaturação. Com esta finalidade soluções padrão contendo 5,0; 2,5; 1,0 e 0,50 $\mu\text{g}.\text{mL}^{-1}$ do íon sulfato foram utilizadas, visando adaptar o método à determinação de baixas concentrações do íon sulfato.

Devido a problemas de instabilidade da linha de base de corrente do acúmulo do precipitado nas paredes da cela de fluxo geralmente uma solução de EDTA alcalino é usada na lavagem do percurso analítico. Por se tratar de uma lavagem mecânica, já que uma vazão elevada é utilizada e para evitar efeito Schlieren, neste trabalho uma solução de NaNO_3 foi usada, entre cada medida, na lavagem do percurso analítico.

Por razões expostas no ítem IV.2 a pré-concentração do íon sulfato foi conduzida através do bombeamento da amostra.

V.2.1 - Otimização dos Parâmetros na Associação FIA com Troca Iônica

V.2.1.1 - Condicionamento da Resina

Em se tratando de pré-concentração do íon sulfato veri

fica-se através das seletividades expressas na Tabela IV.1, que é possível condicionar a resina na forma NO_3^- como na forma Cl^- , utilizando como eluentes soluções contendo os respectivos ânions, visto que as formas mais ativadas interferem na formação da suspensão de sulfato de bário.

Inicialmente investigou-se o condicionamento da resina na forma Cl^- , um íon comum com a solução padrão de nucleação (solução padrão do íon sulfato em meio HCl 0,50 M) e com o próprio reagente. No entanto, considerando que a afinidade do íon hidrogenossulfato para com a resina difere significativamente da do íon cloreto, a dessorção do íon mediante o uso de uma solução de HCl para a eluição é dificultada mesmo utilizando um eluente de força iônica elevada, assim os resultados obtidos não foram satisfatórios.

É importante ressaltar que durante o processo de troca de um íon monovalente por outro divalente, dois fatores devem ser considerados: a valência e o tamanho do íon hidratado, já que quanto maior o tamanho iônico mais difícil será a difusão dos íons através da resina e quanto maior a valência mais firmemente o íon é adsorvido na resina.

Como a diferença em afinidade do íon hidrogenossulfato com relação ao íon nitrato é relativamente menor do que no caso anterior, o condicionamento da resina na forma NO_3^- possibilitou uma maior eficiência no processo de troca iônica. Desta forma, a resina AGL-X8 utilizada para pré-concentração do íon sulfato foi condicionada na forma NO_3^- .

V.2.1.2 - Vazão e Tempo de Pré-Concentração

A quantidade de íons adsorvidos na resina pode ser controlada através da vazão ou alternativamente variando o volume da amostra mediante a programação do tempo, desde que a capacidade da coluna não seja excedida.

Contudo, para se obter uma melhor eficiência no processo de troca iônica é necessário que durante a etapa de pré-concentração ocorra adsorção quantitativa e reproduzível dos íons, independente da maneira através da qual os íons são adsorvidos na resina.

A Figura V.3 mostra o efeito da vazão sobre o sinal analítico.

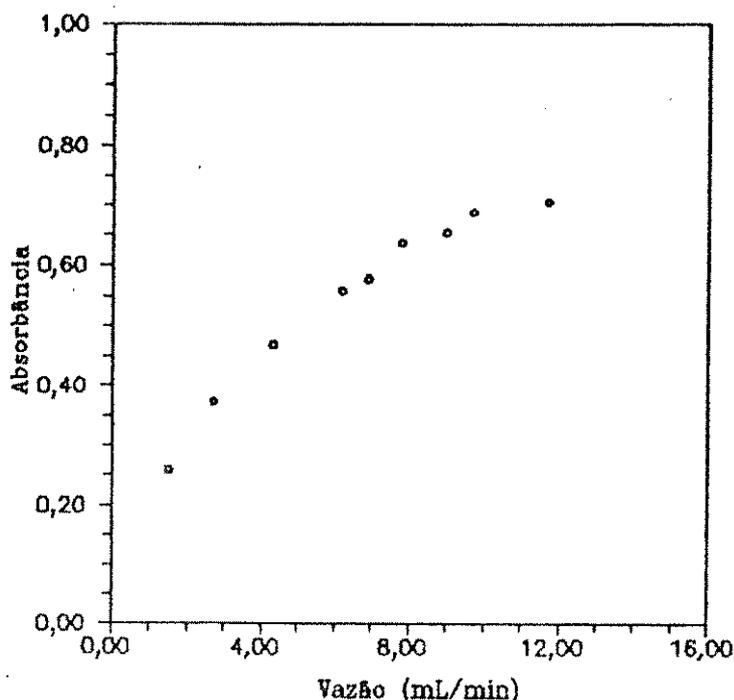


Figura V.3 - Efeito da vazão sobre a pré-concentração do íon sulfato. Solução padrão: $0,50 \mu\text{g}.\text{mL}^{-1}$. Tempo de pré-concentração: 120 s. Tempo de eluição: 40 s. Vazão de pré-concentração: 1,50; 2,70; 4,30; 6,20; 6,90; 7,80; 9,00; 9,70 e 11,70 $\text{mL}.\text{min}^{-1}$. Vazão de eluição: 2,30 $\text{mL}.\text{min}^{-1}$. Eluente: solução de NaNO_3 0,50 M.

Apesar da solução padrão contendo $5,0 \mu\text{g}.\text{mL}^{-1}$ do íon sulfato utilizar apenas 0,20% da capacidade da resina para uma vazão de $11,70 \text{ mL}.\text{min}^{-1}$, melhorias no sinal analítico à medida que a vazão aumenta se tornam pouco expressivas. Considerando os dois últimos pontos no gráfico, verifica-se que um aumento de $2,0 \text{ mL}.\text{min}^{-1}$ na vazão de pré-concentração ocasiona apenas um aumento de 3,4% do sinal analítico sem que a resina tivesse atingido o estado de saturação.

Segundo TAMURA et alii⁴², o isomerismo de posição possibilita que o ataque ocorra nas posições orto, meta e para do anel benzênico, conferindo assim diferentes reatividades aos grupos funcionais da resina. Como a reatividade de cada sítio diminui constantemente com a extensão da troca e sendo o íon sulfato mais firmemente adsorvido na resina, é possível que o efeito da vazão sobre o sinal analítico possa ser atribuído a estes fatores.

Assim, visando obter suficiente sensibilidade e melhores condições de adsorção do íon sulfato na resina, foram estabelecidas para a etapa de pré-concentração uma vazão de $6,20 \text{ mL}.\text{min}^{-1}$ e um tempo de 120 s.

Cabe salientar que o comportamento apresentado pelo íon sulfato permite concluir que adsorção quantitativa e reprodutível dos íons na resina, variando a vazão de pré-concentração não seja uma alternativa segura para se obter resultados satisfatórios. Provavelmente, estes objetivos podem ser alcançados, mediante a programação do tempo o que confere ao sistema uma maior estabilidade.

V.2.1.3 - Natureza e Concentração de Eluente

Apesar do poder de deslocamento dos íons variar amplamente, sendo os íons polivalentes considerados como os mais efetivos para a eluição, entretanto esta ordem nem sempre é obedecida, pois uma série de fatores estão envolvidos no processo de troca, dentre eles destaca-se a forma na qual a resina é condicionada, a concentração do eluente, bem como a composição da amostra.

O efeito da natureza e da concentração do eluente sobre o sinal analítico foi estudado, utilizando soluções padrão contendo 0,50; 1,0 e 5,0 $\mu\text{g.mL}^{-1}$ do íon sulfato, enquanto que a concentração do eluente foi variada de 0,25 a 2,0 M.

Observa-se através da análise das Figuras V.4 e V.5 que a forma na qual a resina é condicionada, assim como o tipo de eluente usado, tem um efeito considerável sobre a adsorção e dessorção do íon sulfato.

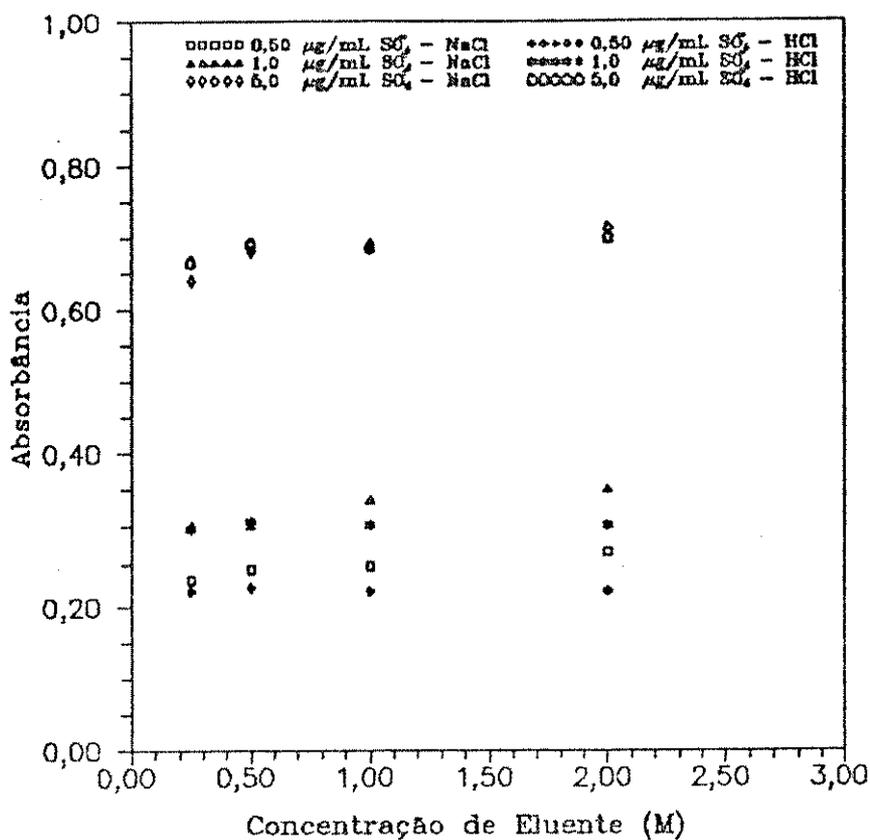


Figura V.4 - Efeito da concentração das soluções de NaCl e HCl na eluição. Resina AGL-X8 condicionada na forma Cl⁻. Tempo de pré-concentração: 120 s. Tempo de eluição: 40 s. Vazão de pré-concentração: 6,20 mL.min⁻¹. Vazão de eluição: 2,30 mL.min⁻¹. Concentrações das soluções de NaCl e HCl: 0,25; 0,50; 1,0 e 2,0 M.

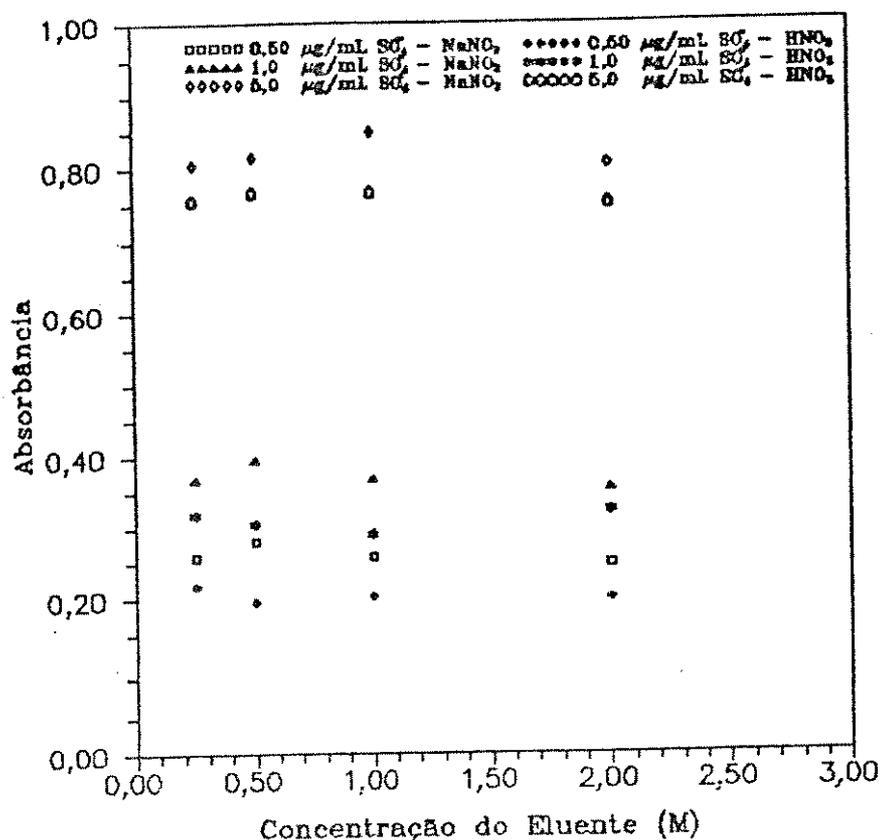


Figura V.5 - Efeito da concentração das soluções de NaNO₃ e HNO₃ na eluição. Resina AGL-X8 condicionada na forma NO₃⁻. Tempo de pré-concentração: 120 s. Tempo de eluição: 40 s. Vazão de pré-concentração: 6,20 mL.min⁻¹. Vazão de eluição: 2,30 mL.min⁻¹. Concentrações das soluções de NaNO₃ e HNO₃; 0,25; 0,50; 1,0 e 2,0 M.

Como a resina foi condicionada em diferentes formas, várias soluções foram utilizadas na eluição do íon sulfato.

Condicionando a resina na forma Cl⁻, soluções de NaCl e HCl foram usadas como eluentes, porém quando a resina foi condicionada na forma NO₃⁻ empregou-se como eluentes soluções de HNO₃ e NaNO₃, já que a eluição está sendo sempre efetuada por efeito de massa.

Um fato a ser considerado quando soluções ácidas são utilizadas como eluentes é a possibilidade de ocorrer a protonação do íon sulfato formando o íon hidrogenossulfato que é mais fracamente adsorvido na resina, conseqüentemente a sua eluição ocorre mais facilmente.

Os resultados mostram que independente do condicionamento da resina e das diferentes soluções ácidas usadas como eluentes, não se verifica diferenças significativas no comportamento das soluções padrão utilizadas, decorrentes de variações na concentração dos eluentes. Entretanto, o condicionamento da resina na forma NO_3^- e o uso de uma solução de HNO_3 mostrou-se mais efetivo, pois desta forma obtém-se um maior sinal analítico.

Apesar da acidez na determinação turbidimétrica do íon sulfato ser um dos fatores limitantes na obtenção da suspensão de sulfato de bário, fica evidenciado que a concentração hidrogeniônica do meio, neste caso, não ocasiona modificações na velocidade de nucleação quando a concentração hidrogeniônica foi variada de 0,25 a 2,0 M.

Utilizando uma solução de NaCl como eluente um aumento contínuo mas não muito significativo do sinal analítico é observado à medida que a concentração do eluente aumenta, contudo o mesmo comportamento não é verificado para toda faixa de concentração usada, mediante o emprego de uma solução de NaNO_3 .

Entretanto, como o uso de uma solução de NaNO_3 0,50 M proporcionou um maior sinal analítico para concentrações menores do íon sulfato e que o sinal obtido para a solução padrão contendo $5,0 \mu\text{g.mL}^{-1}$ do íon sulfato pode ser considerado satisfatório, quando comparado ao obtido com a solução de NaNO_3 1,0 M, assim a concentração da solução de NaNO_3 0,50 M foi escolhida para a eluição do íon sulfato o que é vantajoso pois baixando a concentração do eluente isto se constitui em uma contribuição para melhorar o limite de detecção.

Diante do exposto, é provável que as diferenças no comportamento das soluções padrão em diferentes situações sejam provenientes da forma na qual a resina foi condicionada, independentemente de interferências a nível de formação da suspensão de sulfato de bário.

V.2.1.4 - Vazão e Tempo de Eluição

Para a pré-concentração e determinação do íon sulfato os experimentos foram conduzidos de duas maneiras: eluição sem reamostragem e eluição com reamostragem da banda eluída.

A possibilidade da reação química ou seja da formação de suspensão de sulfato de bário ser influenciada quando se varia a vazão de eluição foi investigada, já que o sistema FIA utilizado apresenta pontos de confluência.

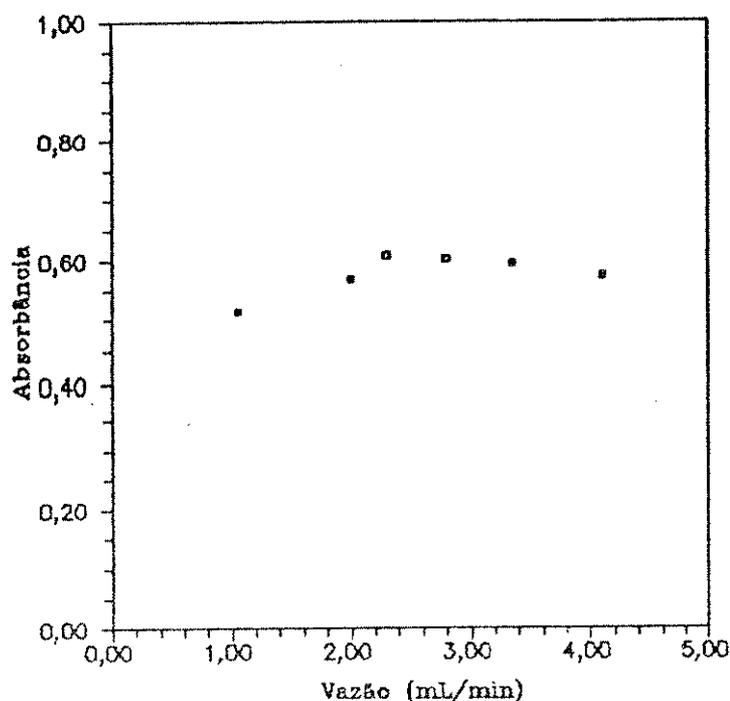


Figura V.6 - Efeito da vazão sobre a eluição do íon sulfato. Solução padrão: $0,50 \mu\text{g}.\text{mL}^{-1}$. Tempo de pré-concentração: 120 s. Tempo de eluição: 40 s. Vazão de pré-concentração: $6,20 \text{ mL}.\text{min}^{-1}$. Vazão de eluição: 1,05; 2,00; 2,30; 3,35 e 4,10 $\text{mL}.\text{min}^{-1}$. Eluente: solução de NaNO_3 0,50 M.

Através da análise da Figura V.6, observa-se que uma vazão de $2,30 \text{ mL}.\text{min}^{-1}$ proporciona um maior sinal analítico e ao contrário do que se esperava, à medida que a vazão de eluição aumenta a dispersão dos íons sulfato eluídos da coluna é pouco expressiva pois apenas uma perda em torno de 5,5% do sinal analítico é verificada quando a vazão foi variada de 2,30 para $4,10 \text{ mL}.\text{min}^{-1}$, no entanto um ganho em torno de 18% do sinal analítico é obtido quando a vazão é variada de 1,05 para $2,30 \text{ mL}.\text{min}^{-1}$.

Posteriormente a extensão da distribuição do íon sulfato no eluente foi investigada através do processo de reamostragem e os resultados estão apresentados na Figura V.7 e Tabelas V.1 e V.2.

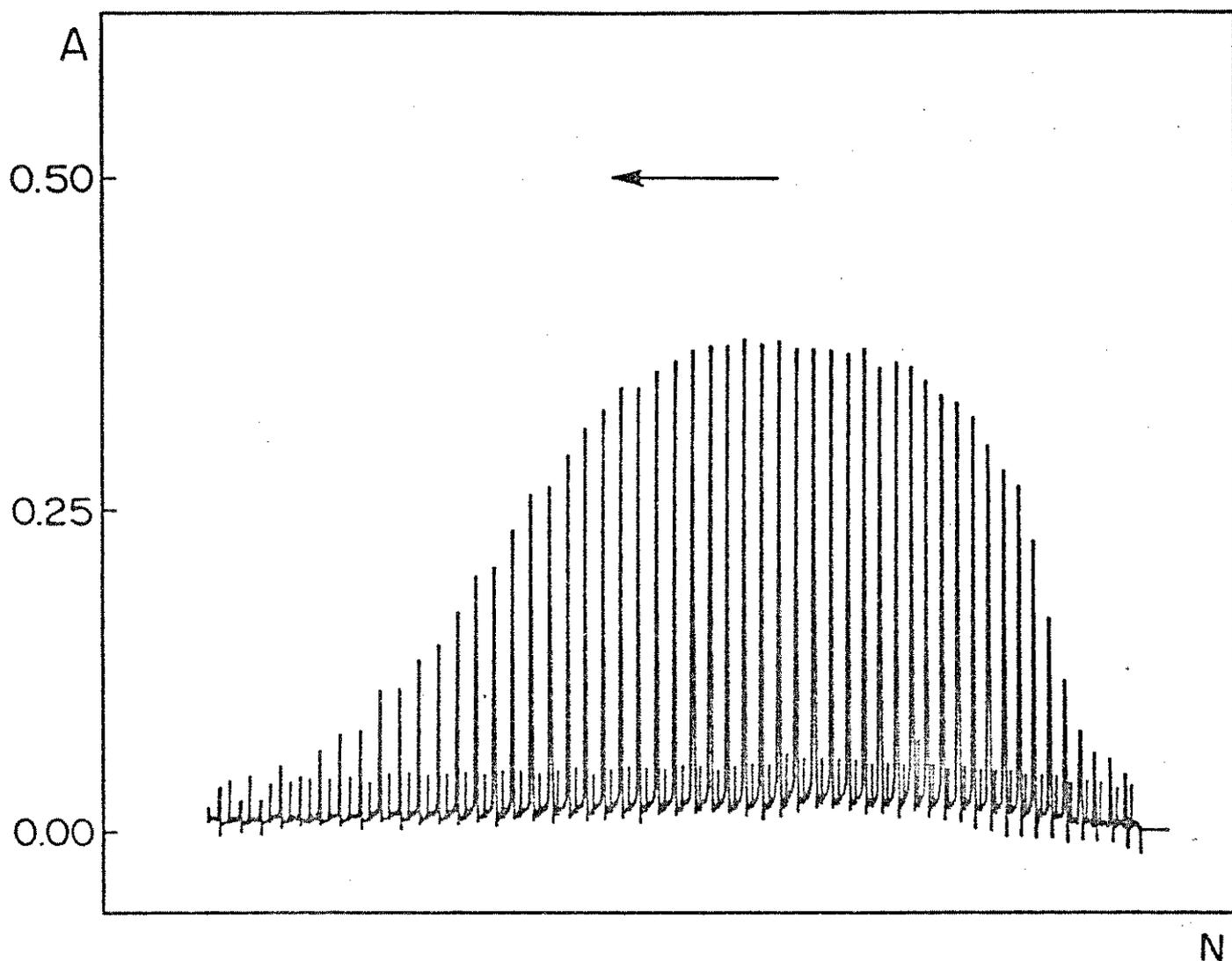


Figura V.7 - Efeito do tempo de eluição. Solução padrão: $5,0 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$.
 Tempo de pré-concentração: 60 s. Tempo inicial para eluição: 7s.
 acréscimo por ciclo: 0,5 s. Vazão de pré-concentração: $6,20 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$.
 Vazão de eluição: $2,80 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$. Eluente: solução de NaNO_3 0,50 M.
 N: número de eluição.

Tabela V.1 - Efeito do tempo de eluição. Solução padrão: $5,0 \mu\text{g.mL}^{-1}$. Tempo de pré-concentração: 60 s. Tempo inicial para eluição: 9,5s; acréscimo por ciclo: 0,7 s. Vazão de pré-concentração: $6,20 \text{ mL.min}^{-1}$. Vazão de eluição: $2,0 \text{ mL.min}^{-1}$. Eluente: solução de NaNO_3 0,50 M.

Tempo de eluição (s)	Absorbância	Tempo de eluição (s)	Absorbância
9,5	0,060	26,3	0,400
10,2	0,075	27,0	0,385
10,9	0,095	27,7	0,385
11,6	0,145	28,4	0,380
12,3	0,225	29,1	0,360
13,0	0,260	29,8	0,355
13,7	0,295	30,5	0,340
14,4	0,310	31,2	0,320
15,1	0,350	31,9	0,300
15,8	0,355	32,6	0,275
16,5	0,365	33,3	0,250
17,2	0,370	34,0	0,240
17,9	0,375	34,7	0,210
18,6	0,375	35,4	0,180
19,3	0,380	36,1	0,170
20,0	0,385	36,8	0,160
20,7	0,390	37,5	0,135
21,4	0,390	38,2	0,105
22,1	0,395	38,9	0,085
22,8	0,400	39,6	0,070
23,5	0,390	40,3	0,060
24,2	0,400	41,0	0,045
24,9	0,400	41,7	0,040
25,6	0,405		

Tabela V.2 - Efeito do tempo de eluição: Solução padrão: $5,0 \mu\text{g.mL}^{-1}$.
 Tempo de pré-concentração: 60 s. Tempo inicial de eluição: 15 s;
 acréscimo por ciclo: 0,7 s. Vazão de pré-concentração: $6,20 \text{ mL.min}^{-1}$.
 Vazão de eluição: $1,05 \text{ mL.min}^{-1}$. Eluente: solução de NaNO_3 0,50 M.

Tempo de eluição (s)	Absorbância	Tempo de eluição (s)	Absorbância	Tempo de eluição (s)	Absorbância
15	0,040	34,6	0,380	54,2	0,380
15,7	0,040	35,3	0,385	54,9	0,375
16,4	0,045	36,0	0,385	55,6	0,375
17,1	0,050	36,7	0,385	56,3	0,355
17,8	0,050	37,4	0,390	57,0	0,360
18,5	0,055	38,1	0,390	57,7	0,355
19,2	0,060	38,8	0,390	58,4	0,345
19,9	0,065	39,5	0,390	59,1	0,335
20,6	0,085	40,2	0,385	59,8	0,320
21,3	0,110	40,9	0,395	60,5	0,315
22,0	0,125	41,6	0,395	61,2	0,290
22,7	0,150	42,3	0,400	61,9	0,280
23,4	0,200	43,0	0,395	62,6	0,265
24,1	0,225	43,7	0,400	63,3	0,245
24,8	0,250	44,4	0,400	64,0	0,235
25,5	0,285	45,1	0,400	64,7	0,215
26,2	0,290	45,8	0,395	65,4	0,190
26,9	0,315	46,5	0,400	66,1	0,185
27,6	0,325	47,2	0,400	66,8	0,165
28,3	0,330	47,9	0,400	67,5	0,140
29,0	0,335	48,6	0,390	68,2	0,130
29,7	0,345	49,3	0,400	68,9	0,100
30,4	0,345	50,0	0,400	69,6	0,100
31,1	0,350	50,7	0,405	70,3	0,085
31,8	0,360	51,4	0,400	71,0	0,070
32,5	0,365	52,1	0,400	71,7	0,055
33,2	0,375	52,8	0,400	72,4	0,050
33,9	0,375	53,5	0,395	73,1	0,035

Uma análise da Figura V.7 e dos dados obtidos nas Tabelas V.1 e V.2 mostra que mesmo através do processo de reamostragem a distribuição do íon sulfato no eluente apresenta um comportamento semelhante ao obtido anteriormente, admitindo-se assim que a valência do íon sulfato é um fator importante na obtenção do perfil da banda eluída e devido a elevada afinidade deste íon pela resina fazendo com que o mesmo seja fortemente adsorvido o que dificulta a sua dispersão durante a eluição, conseqüentemente os possíveis efeitos provenientes da variação da vazão de eluição são compensados.

Tabela V.3 - Síntese do efeito das vazões e dos tempos de eluição sobre o volume da banda eluída

Vazão (mL.min ⁻¹)	N	t _{eluição} (s)	V _{banda eluída} (mL)	Absorbância
1,05	40	42,3	0,753	0,400
2,00	24	25,6	0,877	0,405
2,80	18	15,5	0,747	0,350

Os dados expostos na Tabela V.3 mostram a possibilidade de estimar o tempo de eluição para que toda banda eluída fique retida na alça de reamostragem.

Todavia, como o processo de precipitação é inicialmente controlado pela nucleação e posteriormente pelo crescimento dos cristais e levando em consideração que a velocidade de crescimento no final do processo de indução é elevada⁴³, isto reforça ainda mais o comportamento do íon sulfato quando se varia a vazão de eluição.

Assim uma vazão e um tempo de eluição de 2,30 mL.min⁻¹ e 40 s, respectivamente foram estabelecidos para a etapa de eluição.

Por fim, é importante assinalar que, o pico duplo que se observa na Figura V.7 é devido a troca de soluções, visto que a reação ocorre em meio levemente ácido e a solução utilizada para lavagem do percurso analítico é neutra, conseqüentemente um pico duplo é evidenciado.

V.2.1.5 - Adaptação do Método Turbidimétrico para Baixas Concentrações

V.2.1.5.1 - Otimização do Reagente

A concentração do reagente, uma solução constituída de $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ na presença de PVA foi investigada utilizando soluções padrão do íon sulfato em diferentes concentrações. Os resultados obtidos no sentido de avaliar a influência da concentração do reagente são mostrados na Figura V.8.

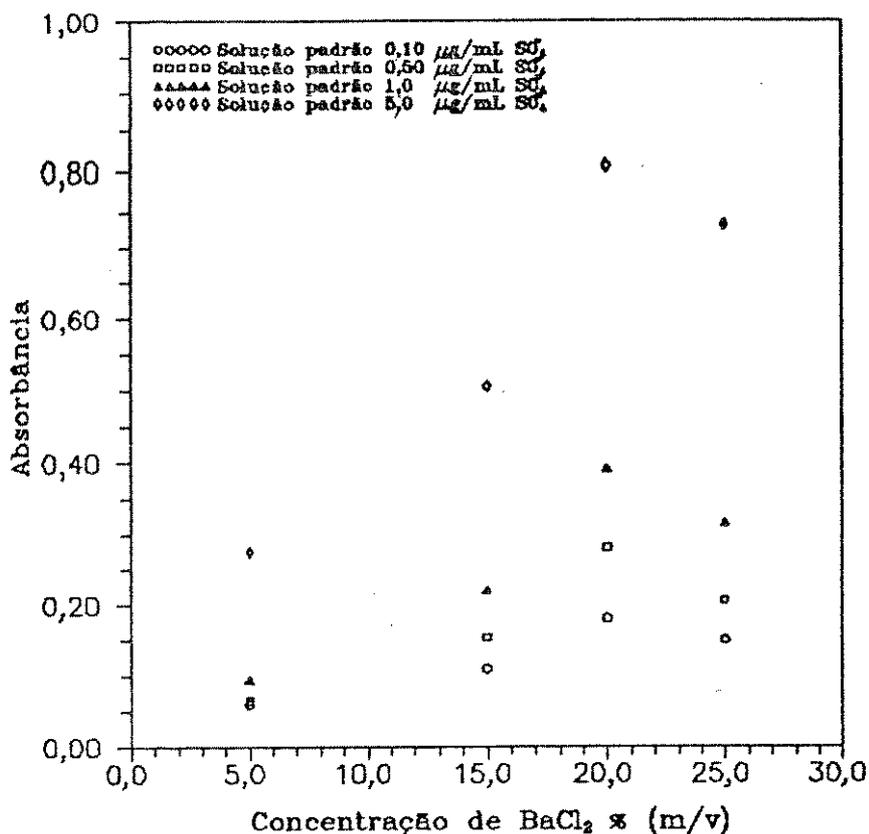


Figura V.8 - Efeito da concentração do BaCl_2 mantendo PVA 0,05%. Tempo de pré-concentração: 120 s. Tempo de eluição: 40 s. Vazão de pré-concentração: $6,20 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$. Vazão de eluição: $2,30 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$. Eluente: solução de NaNO_3 0,50 M.

Mantendo a concentração do PVA em 0,05% e variando a concentração da solução de BaCl_2 na faixa de 5 a 25%, verifica-se um aumento considerável na sensibilidade do método para concentrações do reagente na faixa de 5 a 20%.

Considerando que a forma do precipitado, assim como a magnitude de sua concentração são os fatores determinantes do grau

de supersaturação, inferindo assim que a velocidade de precipitação é uma função direta da supersaturação⁴³, conseqüentemente o tamanho das partículas aumenta com a concentração, sendo o efeito mais pronunciado para as soluções padrão de baixas concentrações.

Já que a turbidez relaciona o número de partículas por unidade de volume, então quanto maior a concentração do reagente um maior número de partículas de sulfato de bário são formadas, acarretando aumento da turbidez.

Entretanto uma redução do sinal analítico é observada, mediante o uso do reagente numa concentração de 25% (m/v). Este fato é atribuído a diminuição na solubilidade do precipitado após se atingir o estado de supersaturação.

Como o uso do reagente numa concentração de 20% (m/v) possibilitou atingir melhores condições de supersaturação, assim esta concentração foi a estabelecida para o reagente que é introduzido no sistema a uma vazão de $0,40 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$.

A concentração do PVA, um colóide protetor, utilizado para estabilizar a suspensão de BaSO_4 , conferindo ao método uma melhor precisão e sensibilidade, foi estabelecida a partir de investigações, mantendo a concentração da solução de $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ em 20% (m/v) e variando a concentração do PVA na faixa de 0,010 a 0,100%.

Uma melhor estabilidade da suspensão de sulfato de bário é verificada mediante o uso do PVA numa concentração de 0,05% (m/v).

Resultados satisfatórios também foram obtidos mediante o uso de Tween 80. As curvas analíticas através do uso de PVA 0,05% (m/v) e Tween 80 (0,10% (m/v) apresentam a mesma sensibilidade. Contudo um menor limite de detecção é conseguido usando Tween 80, sendo assim as medidas para o valor do branco neste caso são mais precisas do que quando se faz uso de PVA. Isto se constituiu em uma outra alternativa para estabilizar a suspensão de sulfato de bário, reduzindo também o custo da análise.

V.2.1.5.2 - Otimização da Solução Padrão de Nucleação e do pH do Meio

Como a formação da suspensão do sulfato de bário é influenciada pelo pH do meio, sendo necessário utilizar uma solução padrão do íon sulfato em meio ácido para favorecer a nucleação, desta forma foi possível efetuar a determinação de baixas concentrações do íon sulfato.

Visando obter uma melhor linearidade e uma maior sensibilidade da curva analítica, investigou-se a concentração do padrão de nucleação, uma solução padrão do íon sulfato em meio ácido do clorídrico, na faixa de 60 a 100 $\mu\text{g.mL}^{-1}$.

O uso da solução padrão de nucleação em meio ácido é devido ao fato de que a formação da suspensão de sulfato de bário ocorre em meio levemente ácido, evitando desta forma a precipitação de carbonatos, cromatos, fosfatos e oxalatos de bário, assim como a coprecipitação de hidróxido de bário³⁰.

Modificações no formato do pico e diferenças no sinal analítico que afetam a sensibilidade foram evidenciadas, variando a concentração da solução padrão para adição. Resultados satisfatórios foram obtidos utilizando a concentração de 80 $\mu\text{g.mL}^{-1}$.

Mantendo a adição nesta concentração, investigou-se o efeito da concentração hidrogeniônica na faixa de 0,05 a 1,0 M, como mostra a Figura V.9.

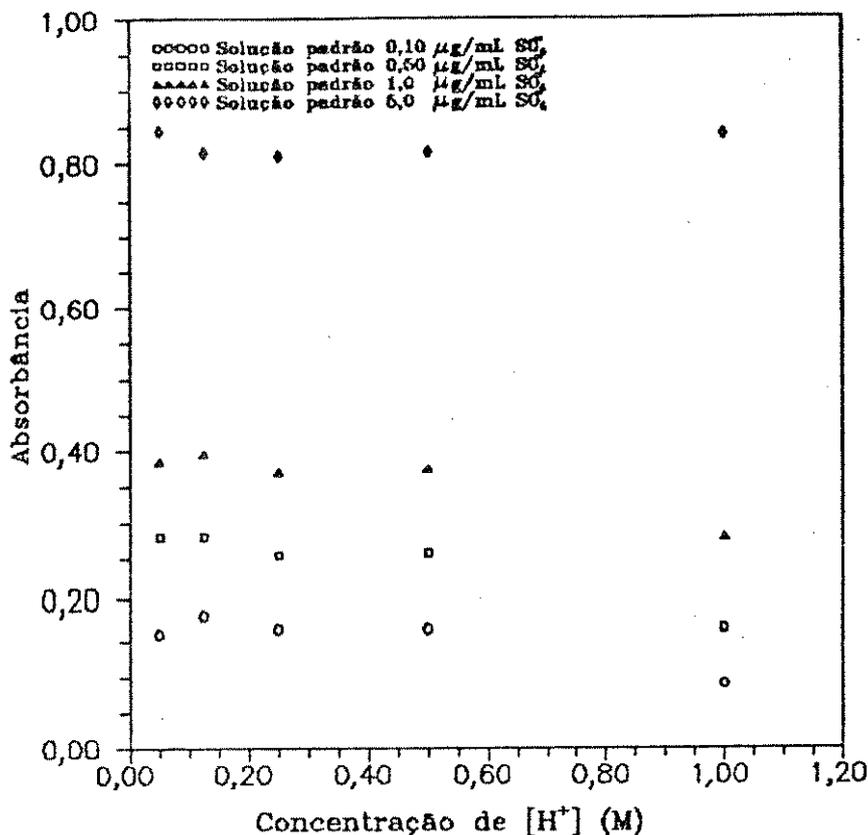


Figura V.9 - Efeito da $[H^+]$ na adição da solução padrão do íon sulfato. Tempo de pré-concentração: 120 s. Tempo de eluição: 40 s. Vazão de pré-concentração: $6,20 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$. Vazão de eluição: $2,30 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$. Concentração da solução de HCl: 0,050; 0,125; 0,250; 0,500 e 1,00 M. Eluente: solução de NaNO_3 0,50 M.

Os resultados mostram a influência do pH na formação da suspensão do sulfato de bário. Verifica-se que variações na acidez ocasionam modificações nas condições de supersaturação do meio, bem como no número de partículas formadas, sendo o efeito mais pronunciado para concentrações mais baixas do íon sulfato. Desta forma, a solubilidade do precipitado aumenta com consequente diminuição da turbidez.

Como o uso das soluções de HCl 0,25 e 0,50 M possibilitou uma maior estabilização da suspensão, optou-se pelo uso da solução de HCl 0,50 M.

V.2.1.6 - Interferentes

Como foi exposto anteriormente em se tratando da associação FIA com troca iônica, as interferências são mais a nível de

resina do que da própria reação.

Na determinação turbidimétrica do íon sulfato a ocorrência dos possíveis interferentes K, Ca, Mg, Mn, P, Fe e Al em águas naturais, geralmente não atinge um nível de concentração que possa comprometer a formação da suspensão de sulfato de bário, mas mesmo que isto ocorra durante a etapa de pré-concentração a resina além de efetuar a pré-concentração do íon sulfato, também separa os cátions interferentes, já que eles passam inalterados através da resina, ficando aprisionado na coluna apenas a quantidade correspondente ao volume da coluna que é mínimo ou seja 0,424 mL.

Isto assegurou o estudo dos interferentes com relação aos ânions que competem juntamente com o íon sulfato por sítios ativos da resina.

O efeito dos interferentes foi investigado ao nível de 0,05; 0,50 e 2,50 $\mu\text{g}.\text{mL}^{-1}$ do íon sulfato.

Tabela V.4 - Efeito dos interferentes. Concentração dos íons em $\mu\text{g.mL}^{-1}$.

Sulfato	Nitrato	Carbonato	Cloreto	Fosfato	A* _{SP}	A** _{SP+I}	%
2,5	-	-	-	-	0,631	-	-
2,5	0,50	0,50	0,50	1,5	0,631	0,634	99,5
2,5	1,0	1,0	1,0	3,0	0,631	0,633	99,7
2,5	5,0	5,0	5,0	15	0,632	0,634	99,7
2,5	10	20	30	30	0,630	0,629	100
2,5	30	20	30	30	0,631	0,650	97,1
2,5	-	-	30	-	0,635	0,645	98,5
2,5	-	20	-	-	0,635	0,640	99,2
2,5	30	-	-	-	0,635	0,635	100
2,5	-	-	-	30	0,635	0,658	96,5
0,50	-	-	-	-	0,270	-	-
0,50	0,50	0,50	0,50	1,5	0,270	0,265	102
0,50	1,0	1,0	1,0	3,0	0,270	0,265	102
0,50	5,0	5,0	5,0	15	0,272	0,267	102
0,50	10	20	30	30	0,275	0,280	98,2
0,50	30	20	30	30	0,270	0,295	91,5
0,50	-	-	30	-	0,270	0,268	101
0,50	-	20	-	-	0,270	0,270	100
0,50	30	-	-	-	0,270	0,270	100
0,50	-	-	-	30	0,270	0,295	91,5
0,05	-	-	-	-	0,145	-	-
0,05	0,50	0,50	0,50	1,5	0,145	0,145	100
0,05	10	20	30	30	0,145	0,145	100
0,05	30	20	30	30	0,145	0,165	87,9
0,05	-	-	30	-	0,143	0,147	97,3
0,05	-	20	-	-	0,145	0,148	98,0
0,05	30	-	-	-	0,145	0,145	100
0,05	-	-	-	30	0,145	0,165	87,9

A*_{SP}: absorvância da solução padrão

A**_{SP+I}: absorvância da solução padrão na presença dos interferentes.

A análise dos dados obtidos na Tabela V.4 mostra que os íons nitrato, carbonato, cloreto e fosfato a nível de 10,20,30 e 30 $\mu\text{g.mL}^{-1}$, respectivamente, não interferem. Aumentando a concen

tração do íon nitrato para $30 \mu\text{g}.\text{mL}^{-1}$ e mantendo constante as de mais verifica-se que o grau de interferência, expresso como erro relativo, diminui em ordem decrescente para as soluções padrão usadas de 100 para 97,1%; 98,2 para 91,5% e de 100 para 87,9%, respectivamente.

O efeito da composição dos íons por disponibilidade de sítios ativos da resina fica evidenciado quando se analisa o comportamento individual dos íons. Era de se esperar que a interferência fosse ocasionada pelo aumento da concentração do íon nitrato, mas observa-se que o íon fosfato é o interferente em potencial, embora os íons carbonato e cloreto ocasionem um certo nível de interferência.

Apesar da concentração destes íons em águas naturais não atingirem estes níveis de concentração a partir do qual ocorre interferência, mesmo assim foi introduzida no sistema uma alça contendo HNO_3 0,50 M, assegurando desta forma que a coluna retorna sempre a etapa de eluição com o mesmo número de sítios ativos.

Através da otimização dos parâmetros envolvidos na pré-concentração e determinação do íon sulfato foi possível construir uma curva analítica através da programação do tempo que está apresentada na Figura V.10.

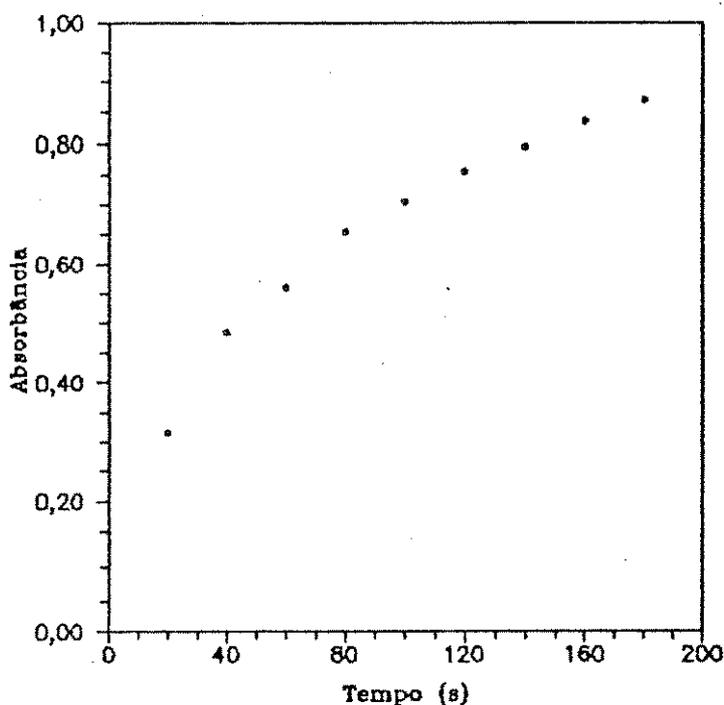


Figura V.10 - Efeito do tempo sobre a pré-concentração do íon sulfato. Solução padrão: $5,0 \mu\text{g.mL}^{-1}$. Tempo de pré-concentração: 20, 40, 60, 80, 100, 120, 140, 160 e 180 s. Tempo de eluição: 40 s. Vazão de pré-concentração: $6,20 \text{ mL.min}^{-1}$. Vazão de eluição: $2,50 \text{ mL.min}^{-1}$. Eluente: solução de NaNO_3 $0,50 \text{ M}$.

A não linearidade da curva reflete o caráter sigmoide do método. Um curioso comportamento é observado ou seja duas porções lineares são obtidas apresentando diferentes sensibilidades, existindo um ponto em comum entre elas para o tempo de 100 s. Os coeficientes de correlação obtidos para as curvas ($r_1 = 0,9901$ e $r_2 = 0,9977$), mostram que concentrações mais elevadas do íon sulfato possibilitam uma melhor linearização da curva analítica.

Considerando que o tempo estabelecido para pré-concentração do íon sulfato foi de 120 s, assim a equação que relaciona a absorbância com o volume da solução expresso em mL é:

$$A = 0,0332V + 0,3584$$

com coeficiente de correlação igual a 0,9901 para $n = 5$, consideran-

do o tempo de pré-concentração de 40 a 120 s.

Utilizando uma solução padrão contendo $2,5 \mu\text{g.mL}^{-1}$ ob-
têm-se uma eficiência de troca e um fator de enriquecimento de
99,5% e 9,0 respectivamente, para um tempo de pré-concentração de
120 s.

Para ilustrar o potencial da associação FIA com troca
iônica na pré-concentração e determinação turbidimétrica do íon
sulfato foram analisadas amostras de água de chuva da Região Amazô-
nica, como mostra a Figura V.11 e a curva analítica correspondente
na Figura V.12.

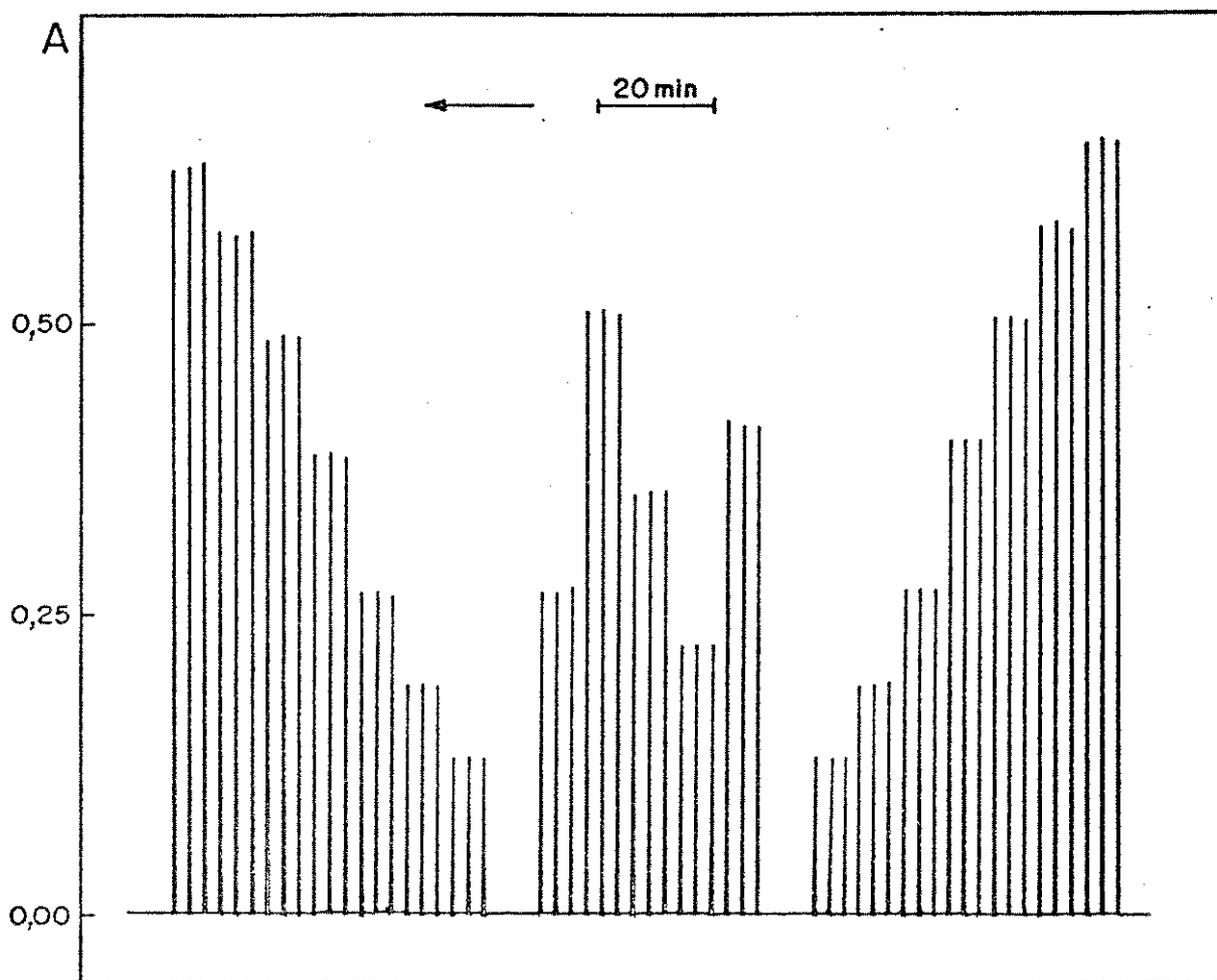


Figura V.11 - Análise de rotina para determinação do íon sulfato. Da direita para a esquerda, curva analítica ($2,5; 2,0; 1,5; 1,0; 0,50; 0,25$ e $0,0 \mu\text{g.mL}^{-1}$), seguida de 5 amostras e um segundo conjunto de padrões. Tempo de pré-concentração: 120 s. Tempo de eluição: 40 s. Vazão de pré-concentração: $6,20 \text{ mL.min}^{-1}$. Vazão de eluição: $2,30 \text{ mL.min}^{-1}$. Eluente: solução de NaNO_3 $0,50 \text{ M}$. Reagente: solução de BaCl_2 20% em PVA 0,05% a uma vazão de $0,80 \text{ mL.min}^{-1}$

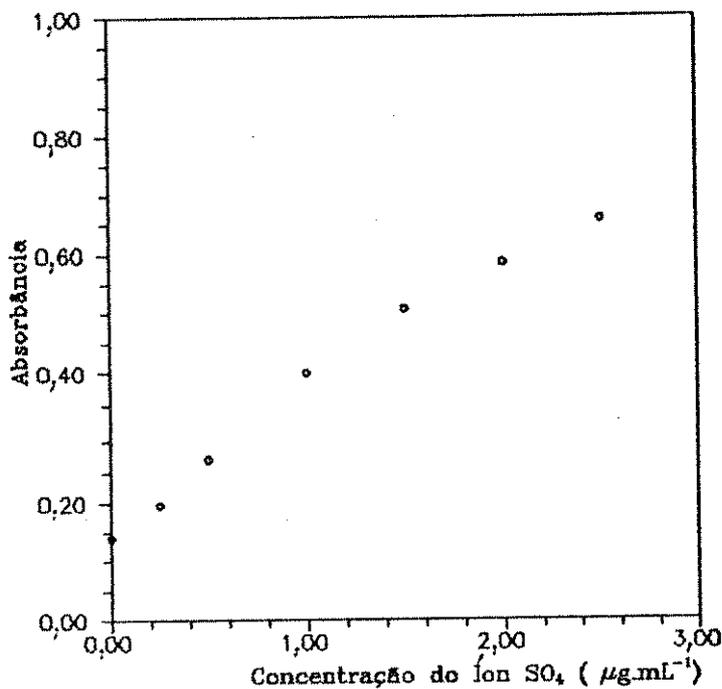


Figura V.12 - Curva analítica correspondente a análise de rotina para determinação do íon sulfato.

Cabe salientar que as amostras não foram preservadas em meio ácido, como geralmente ocorre quando se deseja uma análise completa dos diferentes íons presentes na amostra, mas mesmo que assim o fosse a acidez recomendada na preservação é tão baixa e levando em consideração que a coluna também exerce a função de separação isto não comprometeria a cinética de nucleação.

Em virtude da dificuldade de se encontrar padrões certificados para o íon sulfato em águas naturais, a exatidão do método foi avaliada através de teste de recuperação.

A Tabela V.5 mostra os resultados para amostras originais e para recuperação de quantidades conhecidas do íon sulfato a elas acrescentadas.

Tabela V.5 - Teste de recuperação

Amostra	$[\text{SO}_4^{2-}]$ $\mu\text{g.mL}^{-1}$	Quantidade adicionada $\mu\text{g.mL}^{-1}$	% Recuperação
1	1,15	1,00	97,7
2	0,326	0,25	106
3	0,900	0,800	100
4	1,58	1,50	97,4
5	0,500	0,505	100

Como pode ser observado a recuperação do íon sulfato tende a 100%, comprovando a exatidão da associação.

O sistema proposto apresenta uma velocidade analítica de 22 determinações por hora, com uma precisão expressa pela estimativa do desvio padrão de 10 determinações de 0,70 e 0,02%, utilizando soluções padrão de 0,25 e 2,50 $\mu\text{g.mL}^{-1}$, respectivamente, como é mostrado na Figura V.13.

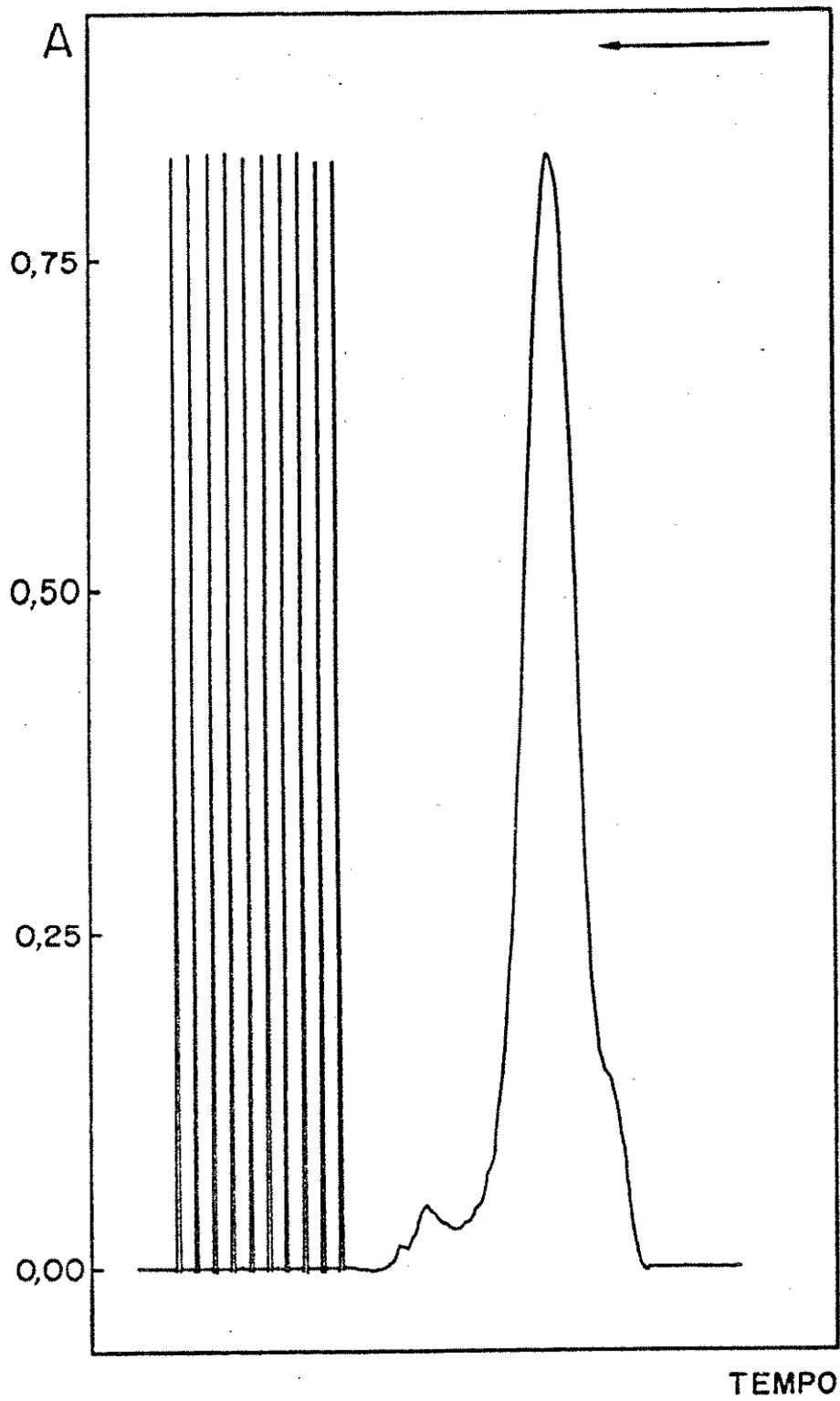


Figura V.13 - Estabilidade do Sistema e Precisão das Medidas

A estimativa do desvio padrão das medidas de 10 leituras consecutivas do branco é $1,1 \cdot 10^{-3}$ Unidades de Absorbância, que corresponde a um limite de detecção²⁰ de $14 \mu\text{g.L}^{-1}$, estando a absorbância relacionada com a concentração para a faixa de 2,5 a $0,25 \mu\text{g.mL}^{-1}$ do íon sulfato, através da equação:

$$A = 0,2030 |\text{SO}_4^{2-}| + 0,1680$$

com coeficiente de correlação de 0,9934.

Apesar do condicionamento da resina na forma Cl^- não ter sido efetivo na pré-concentração e determinação turbidimétrica do íon sulfato, no entanto KARLSSON et alii⁴⁴ utilizaram a técnica colorimétrica do complexo bário-azul de metiltimol para determinação do íon sulfato em águas naturais e efetuaram a pré-concentração deste íon, mediante o uso da resina AG1-X8 na forma Cl^- , sendo os íons eluídos com uma solução de NaCl. Um limite de detecção de $25 \mu\text{g.L}^{-1}$ e uma velocidade analítica de 30 determinações por hora foram obtidos utilizando um tempo de pré-concentração de 90 s, se bem que maiores detalhes no que se refere a aplicação do método a amostras reais não são comentados.

O limite de detecção obtido para o íon sulfato neste trabalho é comparado com resultados descritos na literatura para alguns métodos de rotina⁴⁵ como está expresso na Tabela V.6.

Tabela V.6 - Limites de detecção para o íon sulfato, utilizando diferentes métodos

Métodos	Limites de detecção ^a mg.L^{-1}	Fontes
Turbidimetria	0,001	Este trabalho
Colorimetria ^b	0,3	ref.45
Colorimetria ^c	0,7	ref.45
Turbidimetria	2	ref.45
Cromatografia iônica	0,03	ref.45
Emissão atômica	0,8	ref.45

^a Concentração que produz um sinal de 3 vezes do desvio padrão

^b Método do dimetilsulfonazo (III)

^c Método do azul de metileno

Através da análise dos dados expressos nesta tabela verifica-se que a técnica de pré-concentração com resina de troca iônica utilizando sistemas FIA se constitui em uma alternativa para melhorar o limite de detecção na determinação do íon sulfato.

É importante ressaltar que na literatura poucos artigos são destinados à determinação de ânions, dos 3000 trabalhos concernentes ao uso de sistemas FIA, menos de 400 são referentes à determinação destes tipos de íon, dentre eles apenas 20 são destinados ao íon sulfato, sendo que na maioria dos casos o limite de detecção é superior a $10 \mu\text{g.mL}^{-1}$ 46.

Diante disto, torna-se vantajoso combinar procedimentos analíticos com técnicas de pré-concentração e/ou separação, visando melhorar o limite de detecção de uma variedade de íons de importância relevante nos diversos campos da ciência.

Apesar dos resultados obtidos para os diferentes íons serem fortemente dependentes da forma na qual a resina é condicionada, no entanto os resultados através de teste de recuperação são relativamente bons não existindo portanto interferência substancial de matriz, inferindo assim um bom desempenho a esta associação. Contudo, variações nos testes de recuperação para o íon cloreto o que não ocorreu para o íon sulfato, mostram que a tendência é consistente com a afinidade relativa do íon cloreto para com a resina.

Erros sistemáticos no preparo das curvas analíticas podem ser facilmente evitados, desde que se disponha de uma bomba propulsora de fluidos de alta precisão.

Riscos de perdas e contaminação são minimizados, assim como um ambiente adequado possibilitam melhorar o limite de detecção.

A pequena faixa linear obtida para as curvas analíticas está relacionada ao fato de que a concentração do íon de interesse torna-se significativa com relação à concentração do eluente.

Em se tratando de um processo dinâmico, diferente dos processos estáticos geralmente utilizados, onde condições de equilíbrio são sempre atingidas, esta associação apresenta uma série de vantagens, não encontradas em procedimentos manuais de enriquecimento de íons a nível de traços.

Mesmo com o desenvolvimento de métodos instrumentais sensíveis, os méritos da técnica de pré-concentração são ampliados, mediante o uso de novas combinações com métodos de determinação.

Investigações sobre os parâmetros das colunas foram limitadas à dificuldade em se usinar as placas de acrílico que possibilitasse manter o comprimento e variar o diâmetro interno ou vice-versa, pois o sinal analítico é extremamente sensível a variações na geometria das colunas.

Como a programação do tempo é uma das características desta associação, entretanto devido a mudanças de pressão criadas por linhas parcialmente bloqueadas e também pela expansão das resinas em sistemas FIA com pré-concentração e/ou separação, isto cria uma forte dependência sobre a estabilidade do fluxo, acarretando assim flutuações nas medidas efetuadas se a instrumentação disponível não for compatível no sentido de minimizar estes efeitos.

Embora exista a possibilidade das medidas serem coletadas diretamente no microcomputador, mas como os métodos foram adaptados para um dado requerimento analítico, assim o registro se fez necessário para um melhor entendimento do processo.

Os fatos evidenciam que técnicas de pré-concentração e/ou separação não se restringem a uma simples introdução da amostra na coluna, mas limitações práticas existem, principalmente no que diz respeito a instrumentação e a quantidade de amostra que pode ser usada e recuperada quantitativamente.

Um método alternativo automatizado, caracterizado por alta sensibilidade, seletividade e reprodutibilidade, é cromatografia iônica, amplamente aplicada à análise simultânea de íons em águas naturais. No entanto, considerando o custo do equipamen

to para esta finalidade, o uso de sistemas FIA para pré-concentração e/ou separação se constitui em uma alternativa viável para alcançar os mesmos objetivos, a uma velocidade analítica elevada. A possibilidade de efetuar análise simultânea não é descartada, tudo isto a um custo relativamente baixo.

CAPÍTULO VI

CONCLUSÕES

Os resultados obtidos através da associação FIA com troca iônica na pré-concentração e determinação dos diferentes íons, expressos na Tabela VI.1, evidenciam que:

Tabela V.1 - Avaliação da Potencialidade da Associação FIA com Troca Iônica na Determinação dos Íons Amônio, Cloreto e Sulfato

Características analíticas relevantes	ÍONS		
	NH_4^+	Cl^-	SO_4^-
Limite de detecção $\mu\text{g.L}^{-1}$	3	4	14
Velocidade analítica n° de determ./hora	45	22	22
Precisão %	0,20	0,40	0,02
Fator de enriquecimento	10	8,5	9,0
Eficiência na adsorção	99,7	99,6	99,5

- a pré-concentração e/ou separação de íons inorgânicos com resina de troca iônica é satisfatória, já que melhoramentos significativos em sensibilidade e seletividade, requerimentos exigidos nos métodos analíticos são conseguidos;
- apesar de se fazer uso da programação de tempo, mediante a utilização de sistemas automatizados, o que possibilitou uma coerência entre o tempo gasto na pré-concentração e o consumido na medida, a velocidade

analítica um fator relevante em análise de rotina é relativamente alta;

- a precisão expressa como uma estimativa do desvio padrão é boa;
- O fator de enriquecimento com relação a configuração de volume de saturação é elevado;
- a eficiência na adsorção para os três íons considerados é praticamente 100%;

Algumas adaptações tais como o uso de injetores à base de válvulas, novos projetos de sistemas FIA, outros tipos de detectores, etc., conferem uma maior potencialidade a esta associação, permitindo uma automatização completa da análise de uma matriz particular, viabilizando assim o tratamento das amostras em linha.

O sucesso desta associação depende de um adequado controle analítico das soluções interagindo com a resina.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. RÜZICKA, J. and HANSEN, E.H.; A new concept of fast continuous flow analysis; *Anal. Chim. Acta* 78, 145-157 (1975).
2. _____; Flow injection analysis; 2ª edição, New York, John Wiley & Sons, Inc. (1988).
3. MARHOL, M.; Ion exchangers in analytical chemistry. Their properties and use in inorganic chemistry; Amsterdam, Elsevier Scientific Publishing Company (1982).
4. BERGAMIN Fº, H.; REIS, B.F.; JACINTHO, A.O. and ZAGATTO, E.A.G.; Ion exchange in flow injection analysis. Determination of ammonium ions at the $\mu\text{g.L}^{-1}$ level in natural waters with pulsed Nessler reagent; *Anal. Chim. Acta* 117, 81-89 (1980).
5. RIEMAN III, W. and WALTON, H.F.; Ion exchange in analytical chemistry; New York, Pergamon Press. (1970).
6. KUNIN, R. and MYERS, R.J.; Ion exchange resins; New York, John Wiley & Sons, Inc. (1950).
7. BERGAMIN Fº, H.; ZAGATTO, E.A.G.; KRUG, F.J. and REIS, B.F.; Merging zones in flow injection analysis. Part 1. Double proportional injector and reagent consumption; *Anal. Chim. Acta* 101, 17-23 (1978).
8. MANTOURA, R.F.C. and RILEY, J.P.; The analytical concentration of humic substances from natural waters; *Anal. Chim. Acta* 76, 97-106 (1975).
9. RUZICKA, J.; HANSEN, E.H.; BISGAARD, P. and REYMANN, E.; Determination of the ammonium content in waste waters by means of the air-graph electrode; *Anal. Chim. Acta* 72, 215-219 (1974).
10. SEARLE, P.L.; The Berthelot or indophenol reaction and its use in the analytical chemistry of nitrogen — A review; *Analyst* 109, 549-568 (1984).

11. KRUG, F.J.; REIS, B.F.; GINÉ, M.F. and ZAGATTO, E.A.G.; Spectrophotometric determination of low levels of ammonium ion in natural waters; Anal. Chim. Acta 151, 39-48 (1983).
12. NÓBREGA, J.A.; MOZETO, A.A. and GUIMARÃES, J.L.; Determinação espectrofotométrica de amônio em águas naturais em sistemas de injeção em fluxo; Resumos (5º ENQA), Salvador (1989).
13. SCHULZE, G.; LIU, C. Y.; BRODOWSKI, M. and ELSHOLZ, O.; Different approaches to the determination of ammonium ions at low levels by flow injection analysis; Anal. Chim. Acta 214, 121-136 (1988).
14. KRUG, F.J.; RUZICKA, J. and HANSEN, E.H.; Determination of ammonia in low concentrations with Nessler's reagent by flow injection analysis; Analyst 104, 47-54 (1979).
15. REIS, B.F.; GODINHO, O.E.S.; ALEIXO, L.M. and ROHWEDDER, J.J. H.; A device for stepwise addition of titrant in automated potentiometric titrations; Anal. Chim. Acta 143, 379-384 (1989).
16. "CHROMATOGRAPHY, ELECTROPHORESIS, IMMUNOCHEMISTRY, MOLECULAR BIOLOGY, HPLC". Catalogue M. BIO-RAD (1987).
17. "SOLID PHASE EXTRACION FOR SAMPLE PREPARATION". Catalogue J.T. Baker Co.
18. REIS, B.F.; JACINTHO, A.O.; MORTATTI, J.; ZAGATTO, E.A.G.; BERGAMIN Fº, H. and PESSENDA, L.C.R.; Zone sampling process in flow injection analysis; Anal. Chim. Acta 123, 221-228 (1981).
19. "STANDARD METHODS FOR THE EXAMINATION OF WATER AND WASTE WATER": 14th Ed., New York, American Public Health Association (1975).
20. ANALYTICAL METHODS COMMITTEE; Recommendations for the definition, estimation and use of the detection limit; Analyst 112, 199-204 (1987).
21. FANG, Z.; ZHU, Z.; ZHANG, SUCHUN; XU, SHUKUN; GUO, L. and SUN, L.; On-line separation and preconcentration in flow injection analysis; Anal. Chim. Acta 214, 41-55 (1988).

22. RUZICKA, J.; STEWART, J.W.B. and ZAGATTO, E.A.G.; Flow injection analysis. Part IV. Stream sample splitting and its application to the continuous spectrophotometric determination of chloride in brackish waters; Anal. Chim. Acta 81, 387-397 (1976).
23. KRUG, F.J.; PESSENDA, L.C.R.; ZAGATTO, E.A.G.; JACINTO, A.O. and REIS, B.F.; Spectrophotometric flow injection determination of chloride in ethanol, Anal. Chim. Acta 130, 409-413 (1981).
24. TROJANOWICZ, M. and MATUSZEWSKI, W.; Potentiometric flow-injection determination of chloride; Anal. Chim. Acta 151, 77-84 (1983).
25. ALEXANDER, P.W.; HADDAD, P.R. and TROJANOWICZ, M.; Potentiometric flow injection determination of copper complexing inorganic anions with a copper wire indicator electrode; Anal. Chem. 56, 2417-2422 (1984).
26. JIMENEZ, P.M.; GALLEGO, M. and VALCARCEL, M.; Indirect atomic absorption spectrometric determination of mixture of chloride and iodide by precipitation an unsegmented flow injection; Anal. Chim. Acta 193, 127-135 (1987).
27. ESMADI, F.T.; KHAROAF, M.A. and ATTIYAT, A.S.; Sequential atomic absorption spectrometric determination of chloride and iodide in a flow system using an on-line preconcentration technique; Analyst 116, 353-356 (1991).
28. IWASAKI, I.; UTSUMI, S. and OZAWA, T.; New colorimetric determination of chloride using mercuric thiocyanate and ferric ion; Bull. Chem. Soc. Jpn, 25, 226 (1952).
29. FRANK, H.S. and OSWALT, R.L.; The stability and light absorption of the complex ion FeSCN^{++} ; J. Am. Chem. Soc. 69, 1321-1325 (1947).
30. KOLTHOFF, I.M. and SANDELL, E.B.; Textbook of quantitative inorganic analysis; 3rd ed.; New York, Macmillan (1962).
31. JACKSON, P.E. and HADDAD, P.R.; Studies on sample preconcentration in ion chromatography. V. Effect on the

- ion exchange capacity of the concentrator column; J. Chromatogr. 389, 65-74 (1987).
32. HECKENBERG, A.L. and HADDAD, P.R.; Determination of inorganic anions at parts per billion levels using single-column ion chromatography without sample preconcentration; J. Chromatogr. 299, 301-305 (1984).
 33. FAIZULLAH, A.T. and TOWNSHEND, A.; Applications of ion-exchange minicolumns in a flow-injection system for the spectrophotometric determination of anions; Anal. Chim. Acta 179, 233-244 (1986).
 34. NIKOLIĆ, S.D. and MILOSAVLJEVIĆ, E.B.; Indirect determination of chloride by gas diffusion flow injection with amperometric detection; Analyst 116, 49-52 (1991).
 35. MILES, D.L. and COOK, J.M.; The determination of sulphate in natural waters by inductively-coupled plasma emission spectrometry; Anal. Chim. Acta 141, 207-212 (1982).
 36. MCSWAN, R.M. and WATROUS, R.J. and DOUGLASS, J.M.; Improved methylthymol blue procedure for automated sulfate determination; Anal. Chim. Acta 46, 1329-1331 (1974).
 37. GALES, M.E.; KAYLOR, W.H. and LONGBOLTOM, J.E.; Determination of sulphate by automatic colorimetric analysis; Analyst 93, 97-100 (1968).
 38. NAKASHINA, S.; YAGI, M.; DOI, M.M. and TŌEI, K.; Determination of sulphate in natural water by flow-injection analysis; Fresenius Z. Anal. Chem. 317, 29-31 (1984).
 39. HAJJAJI-AL, M.A.; Differential pulse polarographic determination of sulphate after reduction to hydrogen sulphide; Anal. Chim. Acta 198, 319-324 (1987).
 40. KRUG, F.J.; BERGAMIN Fº, H.; ZAGATTO, E.A.G.; and JORGENSEN, S.S.; Rapid determination of sulphate in natural waters and plant digests by continuous flow injection turbidimetry; Analyst 102, 503-508 (1977).

41. BERGAMIN F^o, H.; REIS, B.F. and ZAGATTO, E.A.G.; A new device for improving sensitivity and stabilization in flow injection analysis; Anal. Chim. Acta 97, 427-431 (1978).
42. TAMURA; H.; ODA, T. and FURUICHI;R; Ion exchange of Na⁺ with resin carboxylic protons; Anal. Chim. Acta 244, 275-280 (1991).
43. LA MER; V.K. and DINEGAR, R. H.; The limiting degrees of supersaturation of the sparingly soluble sulfates; J. Am. Chem. Soc. 73, 380-385 (1951).
44. KARLSSON. M.; PERSSON; J. A and MÖLLER, J.; Determination of trace levels of sulphate in water using flow-injection and in line preconcentration; Anal. Chim. Acta 244,109-113 (1991).
45. HAUGE; S. and MAROY, K.; Detection of sulphate by flame emission spectrometry; Anal. Chim. Acta 243, 227-237 (1991).
46. FERNANDEZ-BAND. B.; LINHARES, P.; LUQUE de CASTRO, M.D. and VALCÁRCEL, M.; Spectrofluorimetric determination of sulphate in waters in normal and open/closed flow injection configurations; Analyst 116, 305-307 (1991).