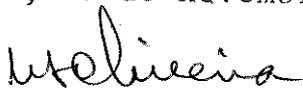


UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA

Este exemplar corresponde à redação final da Tese defendida por Célio Pasquini e aprovada pela Comissão Julgadora.

Campinas, 27 de novembro de 1984.

  
Wallace Alves de Oliveira  
Presidente

INSTRUMENTAÇÃO E METODOLOGIA PARA ANÁLISE EM  
FLUXO CONTÍNUO. DESENVOLVIMENTO DE UM ENTAL-  
PÍMETRO DE FLUXO, DE UM SISTEMA MONOSEGMENTA  
DO E CONSTRUÇÃO DE UM CIRCUITO RETENTOR DE PICOS  
TESE DE DOUTORADO

CÉLIO PASQUINI

Orientador: Prof.Dr. Wallace Alves de Oliveira

Campinas  
1984

UNICAMP  
BIBLIOTECA CENTRAL

*Aos meus pais  
e a minha família:*

*Nêia,*

*Aline*

*e o outro nenem  
que chega em Fevereiro.*

## AGRADECIMENTOS

- Agradeço, de modo especial, ao Prof. Dr. Wallace Alves de Oliveira pelo incentivo, confiança e pela orientação deste trabalho.
- Ao meu irmão Celso Pasquini pelas sugestões e discussões.
- Aos colegas que estão ou estiveram na sala 150 do edifício Jair Campello: José da Silva, Conceição, Gilberto, Roldão, Nadja, Patrocínio e aos que passam por lá de vez em quando: Boaventura, Mário, Nilson, William, Adley, Afonso e Inês. Às vezes uma palavra de incentivo ou uma conversa amiga é suficiente para se sobrepujar as dificuldades.
- Aos professores Nivaldo Baccan e João Carlos de Andrade pelas facilidades concedidas em relação ao uso do espectrofotômetro ZEISS, PM2A.
- Ao CENA - Piracicaba, pela cessão do reagente Azometina H.
- À Valda pelo serviço de datilografia e revisão feitos com esmero e perfeição.
- Aos funcionários da oficina mecânica: Jorge, Antonio Carlos (Cebola), Luiz e Batistela. Obrigado pela confecção das válvulas de introdução da amostra.
- Aos funcionários da biblioteca: Leda, Laurindo, Gerson, Toninho, José Carlos (Garoto) e Iveraldo pela presteza com que atenderam as solicitações referentes ao material bibliográfico e à impressão deste trabalho.
- Ao Sidney e à Eliane pelas legendas adicionadas às figuras.
- Sei que muitas outras pessoas contribuíram para que este trabalho pudesse ser realizado. Perdoem-me se seus nomes não aparecem aqui explicitamente. Obrigado.

## ÍNDICE

|  | pag. |
|--|------|
| RESUMO .....   | iv   |
| SUMMARY .....  | vi   |
| CAPÍTULO I   |      |
| INTRODUÇÃO .....   | 1    |
| I.1. Objetivos e Natureza do Trabalho .....  | 6    |
| CAPÍTULO II  |      |
| DESENVOLVIMENTO DE UM ENTALPÍMETRO PARA ANÁLISE<br>POR INJEÇÃO EM FLUXO .....                | 9    |
| II.1. Entalpietria de Injeção Direta .....   | 9    |
| II.2. Entalpímetros de Fluxo .....   | 11   |
| II.3. Parte Experimental .....   | 13   |
| II.3.1. Descrição do Entalpímetro .....  | 13   |
| II.3.2. Configurações de Fluxo .....   | 16   |
| II.3.3. Reagentes e Soluções .....   | 19   |
| II.3.4. Procedimentos .....  | 19   |
| II.4. Resultados e Discussão .....   | 20   |
| II.4.1. Limite de Detecção para Variações de<br>Temperatura .....                            | 20   |
| II.4.2. Influência dos Parâmetros de Fluxo .   | 21   |
| II.4.3. Comparação entre as Configurações de<br>Fluxo .....                                  | 28   |
| II.4.4. Aplicação a Outras Reações .....   | 33   |
| CAPÍTULO III   |      |
| DETERMINAÇÃO DE ETANOL EM MISTURAS ÁGUA-ETANOL<br>POR ENTALPIETRIA DE INJEÇÃO EM FLUXO ..... | 36   |
| III.1. Parte Experimental .....  | 37   |
| III.1.1. Configuração de Fluxo .....   | 37   |
| III.1.2. Procedimentos .....   | 39   |
| III.1.3. Soluções .....  | 39   |
| III.2. Resultados e Discussão .....  | 40   |

|   |    |
|---|----|
| III.2.1. Determinação de Etanol em Misturas com Baixos Teores .....   | 41 |
| III.2.2. Determinação de Etanol em Misturas com Altos Teores. Aplicação ao Álcool Hidratado e Álcool Combustível. | 44 |
| III.2.3. Comparação com Outros Instrumentos Automáticos .....   | 50 |
| <br>CAPÍTULO IV   |    |
| DETERMINAÇÃO DE FERRO EM MINÉRIOS DE FERRO POR ENTALPIMETRIA DE INJEÇÃO EM FLUXO .....                            | 52 |
| IV.1. Parte Experimental .....  | 53 |
| IV.1.1. Configuração de Fluxo .....   | 53 |
| IV.1.2. Obtenção e Regeneração do Redutor de Prata Metálica .....   | 55 |
| IV.1.3. Reagentes e Soluções .....  | 56 |
| IV.1.4. Tratamento das Amostras de Minério de Ferro .....   | 56 |
| IV.2. Resultados e Discussão .....  | 57 |
| IV.2.1. Durabilidade da Coluna de Redução ...   | 58 |
| IV.2.2. Precisão e Velocidade de Determinação   | 60 |
| IV.2.3. Interferentes .....   | 62 |
| IV.2.4. Determinação de Ferro em Minérios ...   | 64 |
| <br>CAPÍTULO V  |    |
| DESENVOLVIMENTO DE UM SISTEMA MONOSEGMENTADO DE ANÁLISE EM FLUXO CONTÍNUO .....                                   | 66 |
| V.1. Dispersão e Variações do Sistema Segmentado  | 68 |
| V.2. Dispersão e Variações do Sistema Não-Segmentado .....  | 73 |
| V.3. Comparação entre Sistemas Segmentados e Não-Segmentados .....  | 78 |
| V.4. Parte Experimental .....   | 78 |
| V.4.1. Descrição da Válvula de Introdução da Amostra Monosegmentada .....   | 78 |
| V.4.2. Descrição da Cella de Retirada das Bó-lhas de Ar .....   | 80 |

|  |     |
|--|-----|
| V.4.3. Instrumentação .....  | 81  |
| V.4.4. Soluções, Reagentes e Padrões .....   | 81  |
| V.4.5. Configurações de Fluxo .....  | 82  |
| V.5. Resultados e Discussão .....  | 84  |
| V.5.1. Avaliação do Sistema Monosegmentado na<br>Ausência de Reações .....                                       | 84  |
| V.5.2. Avaliação do Sistema Monosegmentado na<br>Presença de Reações .....                                       | 90  |
| V.5.2.1. Determinação Espectrofotométrica<br>de Boro .....   | 91  |
| V.5.2.2. Determinação Espectrofotométrica<br>de Fósforo .....  | 96  |
| V.5.2.3. Determinação Espectrofotométrica<br>de Cromo(VI) .....  | 98  |
| V.5.2.4. Determinação Espectrofotométrica<br>de Amônia .....   | 101 |
| V.5.3. Comparação entre os Sistemas Monoseg-<br>mentado, Multisegmentado e Não-Seg-<br>mentado .....             | 106 |
| CAPÍTULO VI  |     |
| CONSTRUÇÃO E AVALIAÇÃO DE UM CIRCUITO RETENTOR<br>DE PICOS PARA UTILIZAÇÃO NA ANÁLISE EM FLUXO<br>CONTÍNUO ..... | 109 |
| VI.1. Parte Experimental .....   | 110 |
| VI.1.1. Descrição do Circuito Retentor de Pi-<br>cos .....   | 111 |
| VI.1.2. Operação do Circuito .....   | 112 |
| VI.2. Resultados e Discussão .....   | 113 |
| REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....   | 117 |

## RESUMO

Neste trabalho são descritos um entalpímetro de fluxo, um sistema monosegmentado e um circuito retentor de picos para Análise em Fluxo Contínuo (AFC). O entalpímetro difere de outros instrumentos semelhantes descritos na literatura, porque a válvula de introdução da amostra é colocada dentro de um banho de água que contém, também, os termistores do sistema diferencial de detecção termométrica. Este fato permite que o analisador termométrico opere em todas as configurações de fluxo da Análise por Injeção em Fluxo (AIF). Avaliando-se o entalpímetro com reação de neutralização (NaOH-HCl) demonstrou-se que o instrumento é mais sensível (limite de detecção mínimo = 0,07mM de HCl), permite uma maior velocidade de determinação (até 90 amostras por hora) e emprega menor volume de amostra (ao redor de 50  $\mu$ l) que os modelos existentes. O entalpímetro é empregado na determinação de ferro em minérios de ferro e de etanol em misturas água-etanol. A determinação de etanol faz uso do calor de diluição da amostra em água ou etanol absoluto. Duas faixas de concentração podem ser utilizadas. De 5 a 20% (m/m) a curva de calibração não é linear e permite a determinação com incerteza absoluta entre 0,03 a 0,1%. Na faixa de 95 a 90% (m/m) a curva de calibração é linear e permite a determinação de etanol em álcool combustível e hidratado com precisão absoluta de 0,05%. Determinações em amostras destes produtos mostram boa concordância com o método picnométrico. A determinação de ferro é efetuada reduzindo-se previamente o ferro(III) à ferro(II) em linha fluindo-se a solução por uma coluna empacotada com prata metálica. Posteriormente a solução reduzida é introduzida em um fluido carregador e conflui com solução de  $K_2Cr_2O_7$ . Os resultados obtidos com o entalpímetro são comparados, obtendo-se boa concordância, com o método volumétrico. O desvio padrão relativo é melhor que 0,6% para o teor de ferro em minérios.

O sistema monosegmentado de AFC desenvolvido emprega

uma válvula que permite a introdução da amostra ladeada por duas bolhas de ar que minimizam a dispersão da zona da amostra para longos tempos de residência. A retirada da segmentação, antes da detecção, é feita em uma cela por permeação do ar através de uma membrana. O sistema é avaliado na ausência de reação verificando-se que altas velocidades de determinação ( $\geq 120$  amostras por hora) podem ser conseguidas, com pequena perda de sensibilidade, empregando-se volumes de amostra de 100 a 300  $\mu\text{l}$  e tempos de residência de até 300 s. Na presença de reações o sistema monosegmentado é aplicado à determinação espectrofotométrica de Boro, Amônia, Cromo(VI) e Fósforo. Os resultados mostram que, quando a sensibilidade é o fator crítico, em uma determinação fundamentada em uma reação lenta, o sistema monosegmentado tem melhor performance do que o sistema não-segmentado (AIF) sendo que sua construção e operação são simplificadas em relação aos sistemas segmentados existentes. Precisoes melhores que 1% são observadas para determinações de Cromo(VI), Amônia, Fósforo e Boro nas faixas de 0,025 - 0,5; 0,05 - 0,5; 0,5 - 5 e 0,5 - 5  $\mu\text{g}.\text{ml}^{-1}$ , respectivamente.

O circuito retentor de picos descrito é capaz de ler diretamente os sinais da AFC. Os resultados podem ser obtidos expressos em unidades de concentração e mostram que o registrador potenciométrico, normalmente utilizado, pode ser substituído pelo circuito proposto com vantagens em relação ao custo e velocidade de obtenção das medidas.

## SUMMARY

A flow enthalpimeter, a mono-segmented assembly and a peak-holder circuit for Continuous Flow Analysis (CFA) are described in this work. The enthalpimeter differs from other apparatus described in the literature once in this work the sample injection valve is located inside a water bath, along with the thermistors of the differential temperature detection system. This allows to use all manifolds of the Flow Injection Analysis (FIA). The enthalpimeter performance is evaluated using a neutralization reaction (NaOH-HCl) and shows more sensitivity (minimum detection limit = 0.07 mM for HCl), allows higher sample throughput (up to 90 samples per hour) and uses smaller sample volume (around 50  $\mu$ l) than other apparatus. The enthalpimeter is used for determination of iron in iron ores and ethanol in water-ethanol mixtures. Determinations of ethanol are based on the dilution heat of its solutions in water or absolute ethanol. Two range of concentrations are suitable. From 5 to 20% (w/w), the calibration curve is not linear and allows the determination with an absolute precision between 0.03 and 0.1%. From 95 to 90% (w/w), the calibration curve is linear and can be used for determining ethanol in combustible and hydrated alcohol with absolute precision of 0.05%. Determinations of commercial samples of these products show good agreement with the picnometric method. The determination of iron is carried out by previous on-line reduction of iron(III) to iron(II) which is achieved by flowing the sample solution through a column packing with metallic silver. The solution is then injected into a carrier stream merging with a solution of  $K_2Cr_2O_7$ . The results from the enthalpimetric method proposed are compared with those attained with the volumetric one and shows good agreement. The relative standard deviation for iron determination in iron ores is better than 0.6%.

In the mono-segmented assembly for CFA the sample is

introduced into the system between two air bubbles generated by a special valve in terms to minimize the sample zone dispersion for long residential time. The bubbles permeate through a membrane at a flow cell before sample detection. When evaluated in the absence of reaction, using sample volumes of 100 to 300  $\mu\text{l}$ , and residential time as large as 300 s, the system allows high throughput ( $\geq 120$  samples per hour) with little loss of sensitivity. Under real conditions the mono-segmented systems is applied to the spectrophotometric determination of Boron, Ammonia, Chromium(VI), and Phosphorus. The results show that, when sensitivity is a critical parameter and the determination is based on a slow reaction, the mono-segmented system performs better than the non-segmented one (FIA). In addition, the construction and operation of this mono-segmented system are simple than the segmented systems already existent. Precisions better than 1% are observed for the determination of Chromium(VI), Ammonia, Phosphorus, and Boron in the range of 0.025 - 0.5, 0.05 - 0.5, 0.5 - 5, and 0.5 - 5  $\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ , respectively.

The peak-holder circuit permits the direct reading of the CFA signals. The results can be displayed in different concentration units upon calibration used. It also means that this circuit can replace the traditional potentiometric recorder with cost and speed advantages.

## CAPÍTULO I

### INTRODUÇÃO

A demanda de resultados fornecidos pela Análise Química cresce acentuadamente em diversas áreas. As análises clínicas, análises de controle do meio ambiente e de qualidade de matérias primas e de produtos industriais são responsáveis por um grande número de determinações efetuadas anualmente. Para estas áreas, a automação dos procedimentos analíticos tem-se mostrado como solução adequada para fazer frente ao grande número de resultados requeridos, sem perda de confiabilidade e de forma economicamente viável.

Automação é uma palavra cujo uso difunde-se dia a dia em todas as áreas técnicas do conhecimento. Seu significado, contudo, necessita ser bem esclarecido. A União Internacional de Química Pura e Aplicada define automação como "o uso de combinações de dispositivos mecânicos e instrumentais para substituir, refinar, estender ou suplementar o trabalho humano e melhorar a performance de um dado processo, no qual pelo menos uma operação principal é controlada, sem a intervenção humana, por um sistema de realimentação"<sup>(1)</sup>. Sob este significado, a maior parte dos métodos de análise classificados como "automáticos" não passariam, na verdade, de uma mecanização de procedimentos manuais, uma vez que poucos incluem uma etapa de controle por realimentação. Mecanização é definida pelo órgão acima citado como "a utilização de dispositivos mecânicos para substituir, refinar, estender ou suplementar o trabalho humano"<sup>(1)</sup>. Embora as definições recomendadas não permitam equívocos, elas raramente são adotadas pelos autores da área. Estes alegam razões históricas e de larga disseminação para continuarem a empregar o termo automação em Química Analítica, significando somente a eliminação parcial ou completa da intervenção humana em um método de análise química. Neste trabalho, em acordo com a maioria dos autores, es

ta última definição será utilizada.

Embora, principalmente na indústria, o maior atrativo da automação resida no aspecto econômico, diversas vantagens de cunho científico podem advir da automação de um método analítico. Um analisador devidamente projetado é capaz de operar com precisão por longos períodos de trabalho. Desta forma, espera-se que a precisão obtida na análise de uma grande quantidade de amostras, seja melhor que a obtida por procedimentos clássicos manuais. De fato, o cansaço do analista pode ser responsável por resultados de precisão cada vez pior no decorrer de uma jornada de trabalho. Um analisador automático pode efetuar operações com reprodutibilidade, na execução das operações no tempo. Portanto, operações que não se completam ou que exigem um tempo longo para se completarem nos procedimentos manuais são efetuadas de forma reprodutível por um analisador automático. Resultados precisos podem ser obtidos mesmo que uma reação não se complete durante o ciclo de operação do aparelho, por causa da reprodutibilidade das operações no tempo. Finalmente, a automação aumenta a velocidade de determinação e permite que num laboratório se realizem as análises necessárias em um período menor de tempo ou que nele se efetue um maior número de determinações. O aspecto econômico da automação relaciona-se diretamente com o número de determinações necessárias. Quanto maior o número, mais rapidamente haverá o retorno do investimento necessário para a compra ou desenvolvimento de um analisador automático.

Desvantagens da automação, de modo geral, provêm da alta especificidade do instrumento automático que é projetado para realizar um certo número de operações em amostras de composição semelhante. Portanto, um método é automatizado não só em relação às espécies a serem determinadas, mas também em relação à matriz na qual estas espécies estão presentes. Variações na composição da amostra geralmente levam a resultados falsos. Embora um analisador automático seja construído de modo que um químico analítico de nível técnico possa operá-lo, a supervisão de pessoal qualificado é essencial para se detectar um mal funcionamento ou uso indevido do instrumento.

A automação da Química Analítica teve início efetivo por volta da metade deste século. Atualmente distingue-se três categorias principais de analisadores automáticos.

O analisador discreto<sup>(2)</sup> utiliza dispositivos mecânicos que simulam as etapas manuais necessárias a uma determinação. As amostras são transportadas pelo sistema dentro de recipientes individuais evitando, desta forma, a possibilidade de intercontaminação. Sua principal vantagem é a de permitir a adaptação direta de procedimentos manuais já desenvolvidos. Contudo, a mecânica fina e complexa necessária à construção das partes móveis destes analisadores, os torna caros e sujeitos a defeitos por desgaste.

O analisador centrífugo desenvolvido por ANDERSON<sup>(3)</sup> utiliza um disco contendo cavidades radiais nas quais são depositadas as amostras e os reagentes. O disco é então posto em movimento a cerca de 1.200 rotações por minuto e a força centrífuga se encarrega de misturar amostras e reagentes, transferindo-os para as celas de medida situadas em série com as cavidades, na borda do disco. As celas em rotação passam pelo feixe de luz estático de um detector fotométrico e a absorção é registrada na forma de picos em um osciloscópio. Este analisador permite a aparente multiplicação do detector, possibilitando determinações por métodos cinéticos através do acompanhamento da reação no decorrer do tempo de medida. As principais desvantagens neste caso são: a descontinuidade de operação, pois é necessário se recarregar o disco após cada conjunto analisado, poucas opções para o sistema de detecção e a complexidade mecânica e eletrônica do analisador.

O Analisador de Fluxo Contínuo (AFC) foi inventado por SKEGGS<sup>(4)</sup> em 1957. Neste tipo de analisador a amostra move-se, impulsionada por uma bomba peristáltica, através de condutos tubulares que a levam a uma cela de detecção. Durante o trajeto, diversas operações e tratamentos como diálise, adição de reagentes, destilação e extração por solventes podem ser executadas. SKEGGS<sup>(4)</sup> introduziu também a segmentação, por bolhas de ar, do fluido que chega ao detector para limitar a dispersão da

amostra e evitar a intercontaminação entre as sucessivas amostras que passam pelo mesmo caminho, separadas por um fluido de limpeza. Fabricado pela Thechnicon sob o nome de "AutoAnalyzer", o analisador de fluxo segmentado tornou-se de uso difundido, principalmente no campo das Análises Clínicas.

Cerca de dezoito anos após a introdução do "AutoAnalyzer", RUZICKA e HANSEN<sup>(5)</sup> na Dinamarca e STEWART<sup>(6)</sup> nos Estados Unidos, desenvolveram um sistema de análise em fluxo contínuo não segmentado. Os primeiros autores denominaram tal sistema de Análise por Injeção em Fluxo (AIF). Neste sistema, na forma como se apresenta atualmente<sup>(7)</sup>, a amostra é intercalada em um fluido carregador, que pode ser constituído de um reagente ou de um líquido inerte, o qual a transporta até o detector. No trajeto a amostra dispersa no fluido carregador de forma muito mais acentuada do que nos sistemas segmentados comprometendo, desta forma, a sensibilidade e velocidade de determinação para tempos de residência longos.

A Figura 1 mostra diagramas de sistemas simples de AFC do tipo segmentado e do tipo AIF. Nesta figura são mostrados também os sinais típicos obtidos em cada técnica. Como pode ser observado, a AFC segmentada trabalha em condição dita "de estado estacionário" na qual o sinal atinge uma situação invariável durante um certo intervalo de tempo (patamar). Por outro lado, na AIF obtêm-se sinais na forma de picos bem definidos.

A configuração do sistema de fluxo de AIF descrita na Figura 1a é a mais simples possível e é denominada configuração de Linha Única (LU). Duas outras configurações têm sido empregadas. A configuração denominada de Zonas Coalescentes (ZC) foi proposta por BERGAMIN, et al.<sup>(8)</sup> e é mostrada na Figura 2a. Nesta configuração insere-se, simultaneamente, a amostra e o reagente em um fluido carregador inerte que os transporta para um ponto de confluência onde se misturam e a partir do qual ocorre a reação. As maiores vantagens desta configuração são: a economia de reagentes, que só é empregado em volume estritamente necessário à determinação e a possibilidade de se trabalhar com volumes de amostra de qualquer grandeza, o que constitui uma maneir

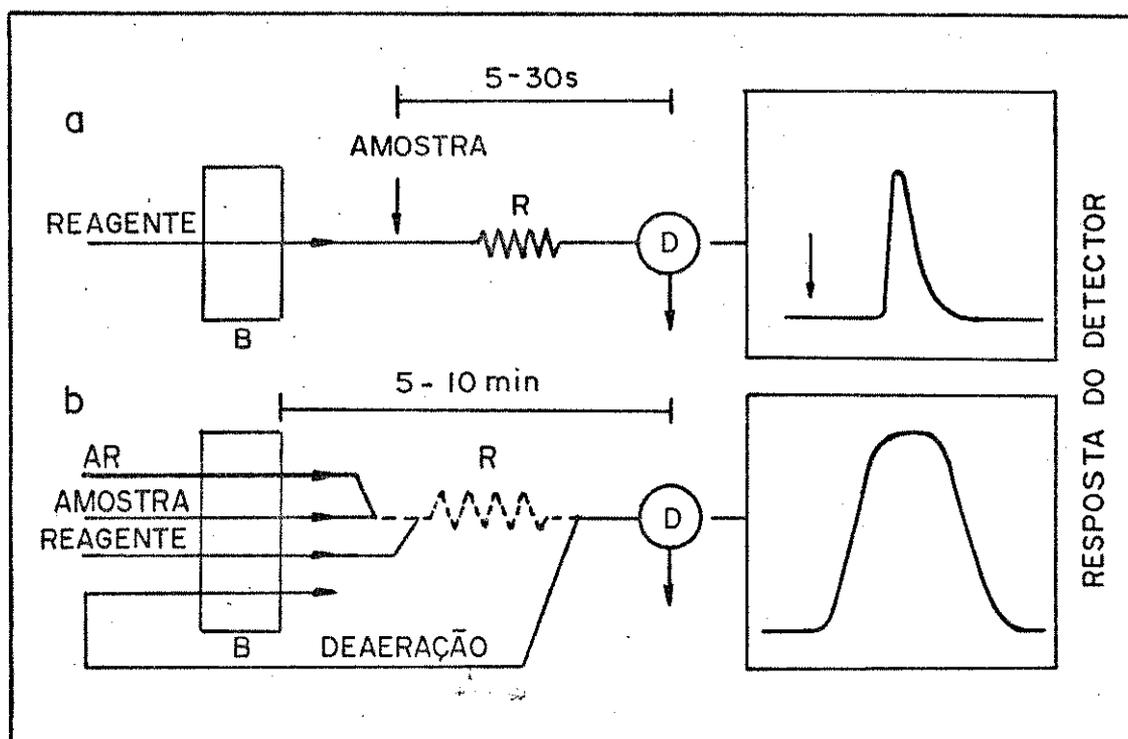


Figura 1. Diagramas de Sistemas Simples de Análise em Fluxo Contínuo. a, sistema de Linha Única (LU) da Análise por Injeção em Fluxo. b, sistema de Fluxo Segmentado. B, bomba peristáltica. D, detector. R, reator. Os quadros ao lado de cada sistema mostram os sinais típicos obtidos em cada técnica.

ra simples de se obter uma maior sensibilidade nas determinações. Na configuração de Injeção de Reagente (AIR)<sup>(9)</sup> as posições do reagente e da amostra são trocadas. A Figura 2b ilustra esta configuração. Um pequeno volume do reagente é inserido na amostra que flui para o detector. Neste caso, uma vez em quantidade suficiente, quanto maior a dispersão do reagente na amostra maior será a sensibilidade da determinação.

Quando comparados com os analisadores discretos, os de fluxo contínuo apresentam a vantagem da simplificação das partes mecânicas. Quando comparados entre si, os analisadores de AIF são de construção mais simples que os de fluxo segmentado.

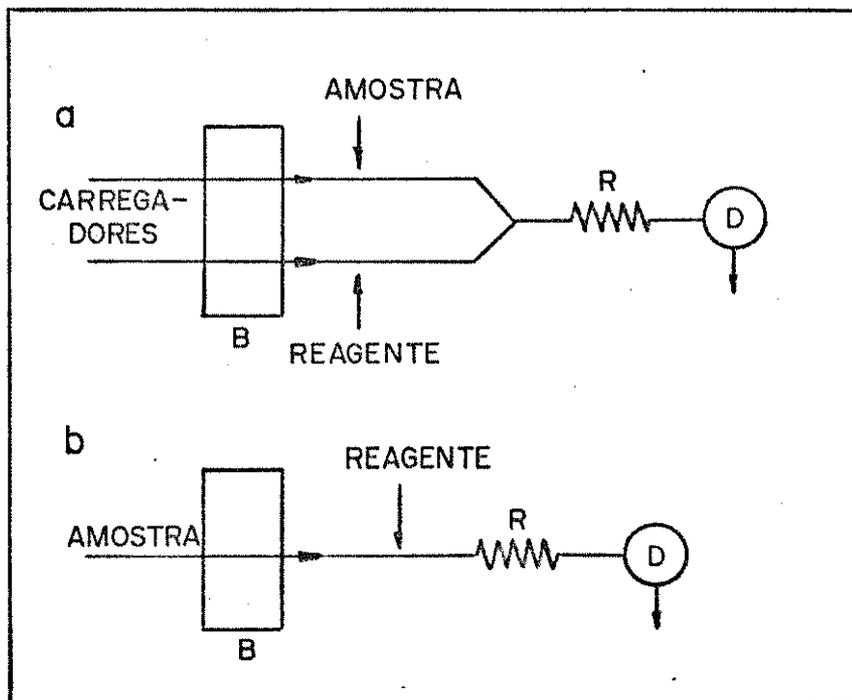


Figura 2. Configurações do Sistema de Análise por Injeção em Fluxo. a, configuração de Zonas Coalescentes. b, configuração de Análise por Injeção de Reagente. As setas indicam as posições de inserção do reagente e amostra. R, reator. D, detector. B, bomba peristáltica.

Praticamente todos os tipos de detectores comumente empregados na Química Analítica Instrumental podem ser utilizados em AFC<sup>(10)</sup>. Os sinais obtidos através destes detectores se apresentam na forma de picos de variação de potencial elétrico, cujas alturas são proporcionais à concentração da espécie determinada.

### I.1. Objetivos e Natureza do Trabalho

O presente trabalho teve como objetivo o desenvolvimento de instrumentação e metodologia referentes à Análise em Fluxo Contínuo.

Um dos propósitos deste trabalho se relaciona com a

simplificação da forma de obtenção dos sinais gerados na AIF. A utilização de componentes eletrônicos de baixo custo na construção de um circuito retentor de picos, poderá substituir o registrador potenciométrico ou sistemas digitais que atualmente são empregados para a mesma finalidade.

Reverendo-se a utilização de detectores termométricos na AFC, observa-se que a AIF necessita ser avaliada com relação ao uso das diferentes configurações de fluxo (LU, ZC e AIR) permitidas por esta técnica. De fato, poucos trabalhos envolvendo estes tipos de detectores são encontrados na literatura, embora a entalpimetria convencional tenha ocupado espaço das determinações de macro<sup>(11)</sup> ou mesmo de microconstituintes<sup>(12)</sup>. Devido à simplicidade dos instrumentos entalpimétricos e da AIF, a combinação destas duas técnicas pode resultar em um analisador automático de baixo custo e de bom desempenho na determinação de constituintes principais de uma amostra.

Desde a sua origem<sup>(4)</sup> até os modelos atuais, os analisadores segmentados de AFC descritos na literatura trabalham aspirando alternadamente a amostra e o fluido de limpeza, e os segmentando a uma alta frequência. A segmentação coíbe a dispersão da amostra permitindo que ela percorra longos caminhos até o detector. Tempos de residência de até 10 minutos podem ser, então, alcançados. Desta forma, bons resultados são obtidos para operações lentas como a diálise ou no uso de reações de velocidades baixas. Este fato constitui a principal vantagem do sistema segmentado em relação aos de AIF nos quais o tempo de residência máximo situa-se ao redor de 30 s. Contudo, o sistema segmentado é mais complexo e de maneira geral mais lento que o de AIF. Durante o desenvolvimento do presente trabalho, verificou-se que uma válvula de injeção comum da AIF pode ser empregada para gerar um fluxo de amostras mono segmentadas. Cada amostra seria ladeada por duas bolhas de ar que as separariam do fluido de limpeza. Resultados equivalentes ao do sistema multi segmentado poderão ser obtidos com ganho em relação à construção do analisador, velocidade de determinação e consumo de reagentes e amostra.

Os parágrafos precedentes mostram os objetivos deste

trabalho. Embora sendo todos relacionados com a técnica de automação de Análise em Fluxo Contínuo, existe entre eles uma diferenciação suficiente para que sejam considerados separadamente no texto que se segue. Os capítulos a partir desta introdução são independentes, a exceção dos capítulos III e IV relacionados diretamente com o capítulo II por tratarem de aplicações do entalpímetro, lá descrito, na determinação de ferro em minérios de ferro e de misturas água-etanol. O penúltimo capítulo descreve o sistema monosegmentado proposto para AFC, com aplicações na determinação espectrofotométrica de boro, amônia, cromo(VI) e fósforo. Finalmente, o capítulo VI descreve a construção e avaliação de um circuito retentor de picos para emprego na Análise em Fluxo Contínuo.

## CAPÍTULO II

### DESENVOLVIMENTO DE UM ENTALPÍMETRO

#### PARA ANÁLISE POR INJEÇÃO EM FLUXO

##### II.1. Entalpietria de Injeção Direta

A Entalpietria de Injeção Direta (EID) é um método analítico fundamentado na medida da variação de temperatura resultante da variação de entalpia promovida pela ocorrência de um fenômeno físico-químico em solução. Na forma como foi descrita por WASILEWSKI, PEI e JORDAN<sup>(13)</sup>, a EID é uma técnica baseada em uma única medida de variação de temperatura, observada após a adição rápida de um pequeno volume de reagente estequiometricamente em excesso em relação à espécie que se deseja determinar.

A relação entre a variação de temperatura ( $\Delta T$ ) medida após a ocorrência total de uma reação, em condições adiabáticas, e a quantidade da espécie determinada é dada por

$$\Delta T = \frac{-\Delta H \cdot n_A}{C} \quad (II.1)$$

onde  $\Delta H$  é a variação de entalpia molar da reação,  $n_A$  é o número de moles da espécie determinada presente na amostra e  $C$  é a capacidade calorífica efetiva da cela adiabática. As determinações podem ser feitas medindo-se  $\Delta T$ , conhecendo-se  $\Delta H$  e  $C$  ou por calibração variando-se  $n_A$  (empregando-se diversas soluções padrão) e determinando-se  $K$  para a equação

$$\Delta T = Kn_A \quad (II.2)$$

onde  $K$  é igual a  $-\Delta H/C$ . Tal relação é constante para volumes fixos de amostra e reagente e a uma dada temperatura.

Interferências podem ser causadas por efeitos térmi-

cos estranhos à reação de determinação. A equação

$$\Delta T = \frac{-\Delta H n_A}{C} - \frac{\sum \Delta H_i n_i}{C} + \frac{Q_d}{C} + R(T_0 - T_1) + \left( \frac{T_r m_r + T_A m_A}{m_A + m_r} \right) + w \quad (\text{II.3})$$

considera as contribuições devido a ocorrência de reações paralelas de um número  $i$  de espécies interferentes, o calor resultante da diluição da amostra e do reagente ( $Q_d$ ), da troca de calor entre uma cela de reação não perfeitamente adiabática e seu ambiente, a possível diferença de temperatura entre a amostra e o reagente,  $r$ , o efeito Joule de aquecimento da solução pelo sensor de temperatura (termistor) e da agitação. Nesta equação  $R$  é o coeficiente de resfriamento da Lei de Newton para trocas térmicas,  $T_0$  é a temperatura externa à cela entalpimétrica,  $T_1$  é a temperatura interna,  $T_r$  é a temperatura da massa  $m_r$  de reagente adicionado a uma massa  $m_A$  de amostra à temperatura  $T_A$ . O termo  $R(T_0 - T_1)$  é válido somente para trocas de calor por condução e radiação. A contribuição relativa a diferença de temperatura entre reagente e amostra considera que ambas as soluções e a solução resultante da reação tenham igual capacidade calorífica, sendo desprezado este termo em relação ao frasco calorimétrico.

O sensor de temperatura mais utilizado pela EID é o termistor. Um termistor é constituído de um pequeno glóbulo (cerca de 1 mm de diâmetro) de material semi-condutor de alto coeficiente de temperatura (~4% por grau). A resistência de um termistor varia exponencialmente com a temperatura. Porém, para variações da ordem de 0,1°C sua resposta pode ser considerada linear (14). A variação na resistência é acompanhada por um circuito de ponte de Wheatstone. A voltagem de desbalanceamento deste circuito é apresentada a um registrador potenciométrico. Esta variação não é linear com a resistência mas se opõe à tendência de variação exponencial da resistência de um termistor de coeficiente térmico negativo. Este fato lineariza a resposta do circuito em função da temperatura para variações de 0,1 e 1°C com desvios respectivamente iguais a 0,03 e 0,3% em relação à resposta idealmente linear (15).

## II.2. Entalpímetros de Fluxo

A técnica de EID foi adaptada, pela primeira vez, para sistemas de fluxo por PRIESTLEY, SEBBORN e SELMAN<sup>(16)</sup>. O entalpímetro descrito opera com a adição contínua de reagente e amostra em uma câmara de acrílico. Obtém-se um sinal de variação de temperatura no estado estacionário cuja magnitude é proporcional à concentração da amostra. Uma vantagem deste instrumento é a possibilidade de trabalho em condições de diferença de temperatura entre a solução do reagente e da amostra. Termistores colocados dentro da cela em cada um dos fluidos detectam a diferença de temperatura e permitem a sua correção. Todavia, a velocidade de determinação e a sensibilidade em termos de concentração são baixas. Além disso, o consumo de reagentes e amostra são altos (próximos de 10 ml). Outros entalpímetros de fluxo foram descritos<sup>(17,18)</sup> com base no mesmo princípio de obtenção de sinais no estado estacionário e sofrendo, portanto, as mesmas limitações citadas.

O princípio do "AutoAnalyzer" foi adaptado à detecção termométrica por McLEAN e PENKETH<sup>(19)</sup>. Até 20 determinações/hora podem ser efetuadas na faixa de concentração de 5 a 100 mM de HCl em reação de neutralização com NaOH. Posteriormente, o instrumento foi modificado com a introdução de um banho termosta-tizado para igualar a temperatura da amostra e do reagente<sup>(20)</sup>. Uma nova cela provida de um pequeno agitador magnético para promover uma mistura eficiente foi também incorporada. O sistema é capaz de medir variações de temperatura da ordem de 5 m<sup>o</sup>C com precisão de 1%, resultantes de determinações efetuadas à velocidade de 20-40 amostras/hora. O consumo de amostra é igual ou superior a 1 ml. Devido ao grande volume da cela de detecção, uma baixa sensibilidade em termos de concentração é obtida. Todos os analisadores termométricos baseados no conceito de fluxo segmentado obtêm sinais no estado estacionário.

CENSULLO, et al.<sup>(21)</sup> introduziram a entalpimetria de pico. Esta técnica utiliza um sinal transiente gerado pela introdução de um volume discreto de amostra em uma corrente de

fluido inerte que a leva até a confluência com o reagente no interior de uma cela de detecção. A mistura é assegurada por vibração (60 Hz) de glóbulos de vidro contidos na cela. O sinal, em forma de pico, é integrado e o resultado é proporcional à concentração da amostra. É oportuno ressaltar que este analisador incorpora todos os requisitos estabelecidos mais tarde para a técnica de Análise por Injeção de Fluxo<sup>(22)</sup>.

Um entalpímetro similar, com cela de detecção em forma de coluna empacotada com glóbulos de vidro, foi descrito por SCHIFFREEN et al.<sup>(23)</sup> para efetuar determinações com reatores de enzima imobilizada. Posteriormente, alterações foram introduzidas para a utilização de duas correntes de fluido e aplicação a diversos tipos de reação<sup>(24)</sup>. Estabilidade da linha base foi obtida com o uso de um sistema diferencial de detecção constituído de dois termistores gêmeos (de referência e detecção) contidos em celas imersas em um banho de água e ligados a braços opostos de uma ponte de Wheatstone. Tal configuração permite anular qualquer variação da temperatura do banho que é usado também para promover a igualdade de temperatura entre a amostra e o reagente. A amostra é introduzida, por uma válvula situada fora do banho, em um fluido carregador inerte que a transporta para o banho onde passa por uma bobina para alcançar o equilíbrio térmico. O limite de detecção para HCl é de 1 mM, volumes de 120 µl são utilizados e a velocidade de determinação é de 60 amostras/hora. Embora útil para trabalhos de rotina, um decréscimo na sensibilidade e na velocidade de determinação são observados em função da dispersão da amostra na bobina de equilíbrio térmico. O uso do reator empacotado impede o trabalho com amostras contendo sólidos em suspensão e com reações de precipitação.

Os entalpímetros descritos na literatura e relatados acima, não permitem a utilização de todas as configurações de fluxo encontradas na AIF. As configurações de Linha Única (LU)<sup>(25)</sup>, Zonas Coalescentes (ZC)<sup>(8)</sup> e a de Análise por Injeção de Reagentes (AIR)<sup>(9)</sup> apresentam características distintas que podem ser úteis na automação de métodos de EID.

Este capítulo descreve um entalpímetro que permite a

utilização de todas as configurações de fluxo utilizadas na AIF, permite empregar amostras com sólidos em suspensão e evita as desvantagens da introdução da amostra fora do banho de equilíbrio térmico. O desempenho do analisador foi avaliado com o uso de reações de óxido-redução, precipitação, neutralização e complexação.

## II.3. Parte Experimental

### II.3.1. Descrição do Entalpímetro

O diagrama de blocos do entalpímetro de fluxo é mostrado na Figura 3. O instrumento é constituído de uma bomba peristáltica (Ismatec - mp13GJ-4) que impulsiona o reagente, a amostra e os fluidos carregadores em direção a um banho de água termicamente isolado e de volume igual a aproximadamente 8 l. O recipiente do banho é constituído de uma caixa de "isopor" de dimensões internas iguais a 30 x 17 x 17 cm com paredes de 1,8 cm de espessura. Imersos no banho estão localizadas as bobinas de equilíbrio térmico construídas de tubos de aço inoxidável de 0,5 mm de diâmetro interno, uma válvula proporcional de acrílico, para introdução de amostra ou reagente, similar àquela descrita por BERGAMIN et al.<sup>(26)</sup>, as celas de fluxo e o reator tubular.

Na tampa situada na parte superior do banho existem duas aberturas, uma por onde passa a alavanca de comando da válvula e outra atravessada pela haste de um agitador mecânico (Arthur H. Thomas Co.) encarregado de manter a homogeneidade do banho. As duas celas de fluxo utilizadas (de referência e indicadora) são iguais à descrita na Figura 4. O material empregado foi o acrílico. O volume interno estimado de cada cela é de 17  $\mu$ l. Os sensores de temperatura são constituídos de dois termistores (Thermometrics; 2,2 K $\Omega$  a 25°C) com praticamente iguais coeficientes de temperatura. Os sensores são conectados a braços opostos de um circuito de ponte de Wheatstone construído neste laboratório.

A alimentação da ponte é feita através de uma fonte

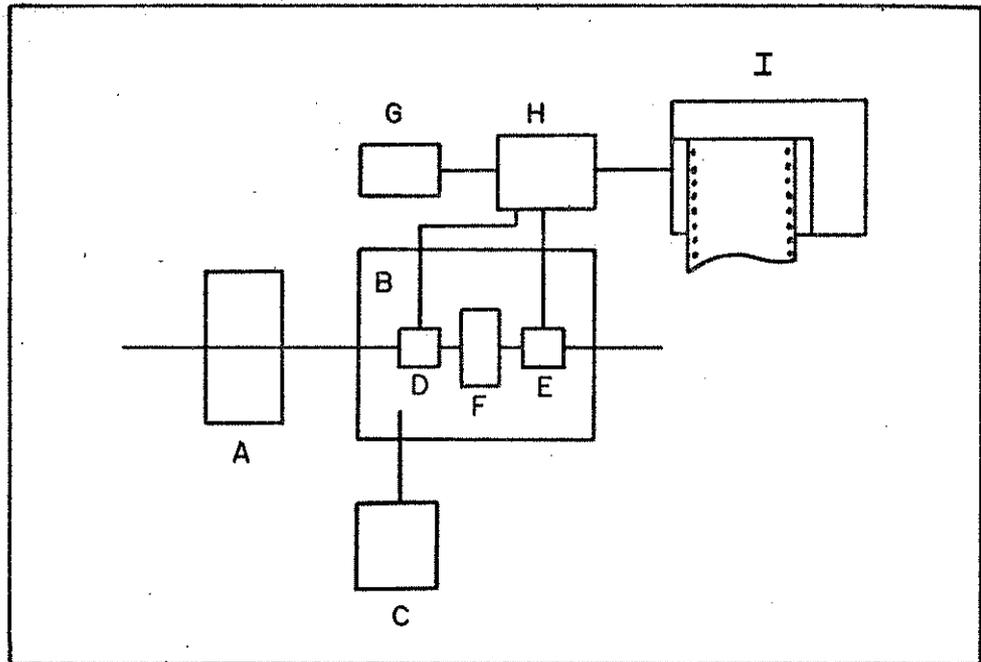


Figura 3. Diagrama de Blocos do Entalpímetro de Fluxo. A, bomba peristáltica. B, banho de água isolado. C, agitador mecânico. D, cela do termistor de referência. E, cela do termistor de indicação. F, válvula de inserção. G, fonte de alimentação da ponte de Wheatstone. H, ponte de Wheatstone. I, registrador potenciométrico.

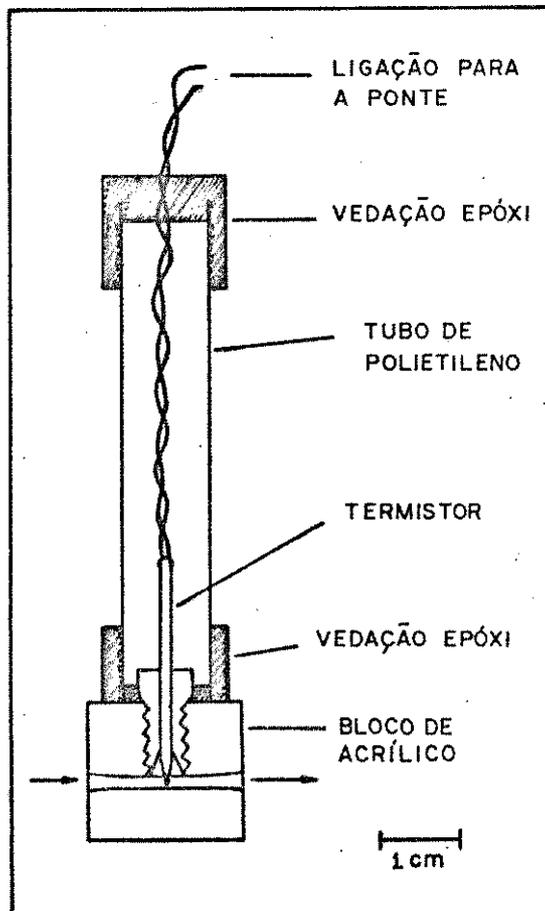


Figura 4. Cela de Fluxo. As setas indicam o sentido de passagem do fluido.

de corrente contínua de potencial variável (1,8-5,0 V; 100 mA). Os circuitos da ponte e da fonte de alimentação são mostrados na Figura 5. A voltagem de desbalanceamento da ponte de Wheatstone é monitorada por um registrador potenciométrico (Sargent-Welch Sci. Co., model SRG). O reator tubular, os segmentos de tubo que

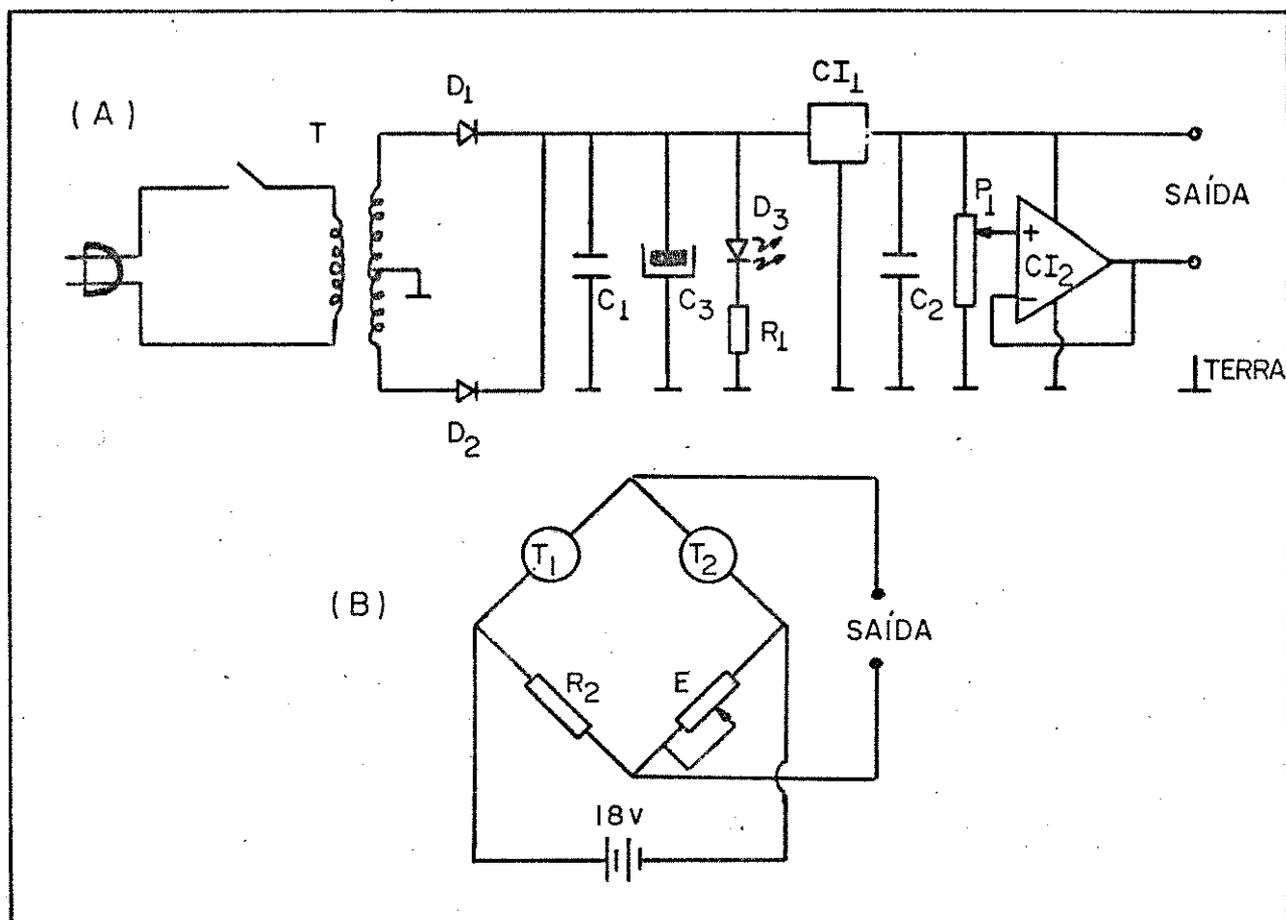


Figura 5. Circuitos da Fonte de Alimentação (A) e da Ponte de Wheatstone (B). T, transformador 110:6+6 V.  $D_1$  e  $D_2$  diodos de sinal, 1N4001.  $C_1$  e  $C_2$ , capacitores de políester, 100 nF.  $C_3$ , capacitor eletrolítico.  $D_3$ , diodo emissor de luz.  $R_1$ , resistor de 500  $\Omega$ .  $CI_1$ , circuito integrado regulador de voltagem 7805.  $CI_2$ , amplificador operacional 741.  $P_1$ , potenciômetro 500  $\Omega$ .  $T_1$  e  $T_2$ , termistores de referência e indicador.  $R_2$ , resistor de fio 2,2 k $\Omega$ , 2 W. E, caixa de resistências Leeds & Northup variável até 10 k $\Omega$ .

definem o volume de amostra ou reagente e todos os outros condutos são feitos de tubos de polietileno de 0,8 mm de diâmetro interno e 1,5 mm de diâmetro externo. As pulsações dos fluidos que se movem através das celas de fluxo são suprimidas utilizando-se amortecedores de pulso construídos como previamente descrito (23) e mostrado na Figura 6.

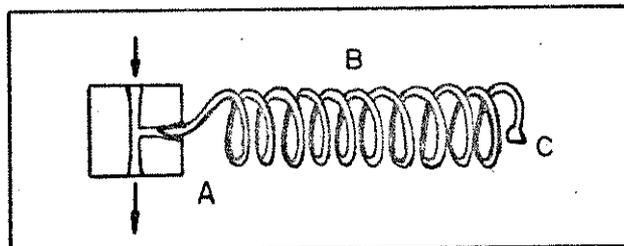


Figura 6. Amortecedor de Pulso. A, bloco de acrílico. B, bobina de tubo de polietileno de 0,8 mm de diâmetro interno e 2 m de comprimento. C, extremidade selada. As setas indicam o sentido de passagem do fluido.

### II.3.2. Configurações de Fluxo

As configurações de fluxo empregadas no entalpímetro são mostradas na Figura 7. As bobinas de equilíbrio térmico  $B_1$  a  $B_8$  são feitas de tubos de 1 m de comprimento, enrolados com 8 cm de diâmetro. Com esta dimensão, diferenças de temperatura de até  $10^\circ\text{C}$ , entre os fluidos e o banho, podem ser reduzidas a níveis inferiores ao limite de detecção do entalpímetro. Nas configurações LU(a) e AIR(b), uma pequena bobina de 25 cm de tubo de aço inoxidável ( $B_9$  e  $B_{10}$ ) é utilizada após a cela de referência de forma a manter o equilíbrio térmico, pois o fluido pode ser aquecido durante sua passagem, devido à dissipação do termistor.

Na configuração ZC(c), o sistema detector diferencial foi construído postando-se a cela de referência após a cela indicadora de forma a manter a mesma vazão de fluido em ambas as celas. As duas celas são conectadas por uma bobina de equilíbrio térmico ( $B_{11}$ ) como as descritas acima. A figura 8 mostra

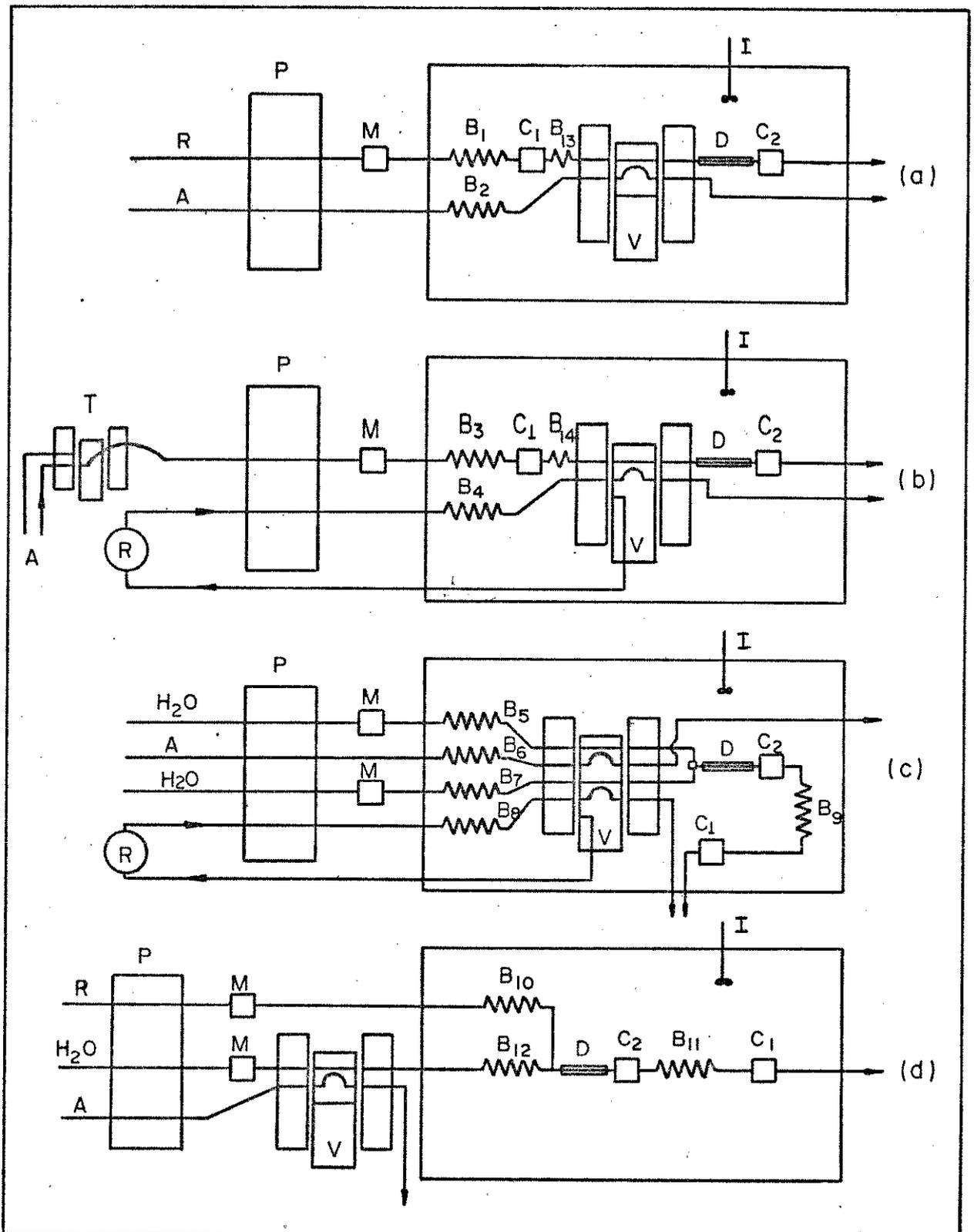


Figura 7. Diagramas das Configurações de Fluxo. a, linha única. b, injeção de reagente. c, zonas coalescentes. d, referência 24. A, linha de amostra. B<sub>1</sub> a B<sub>12</sub>, bobinas de equilíbrio térmico. C<sub>1</sub> e C<sub>2</sub>, celas de fluxo de referência e indicadora respectivamente. D, tubo reator isolado. M, amortecedor de pulso. P, bomba peristáltica. R, linha do reagente. T, trocador de amostras. V, válvula de inserção.

em detalhe o arranjo do conector de junção dos fluidos na configuração ZC.

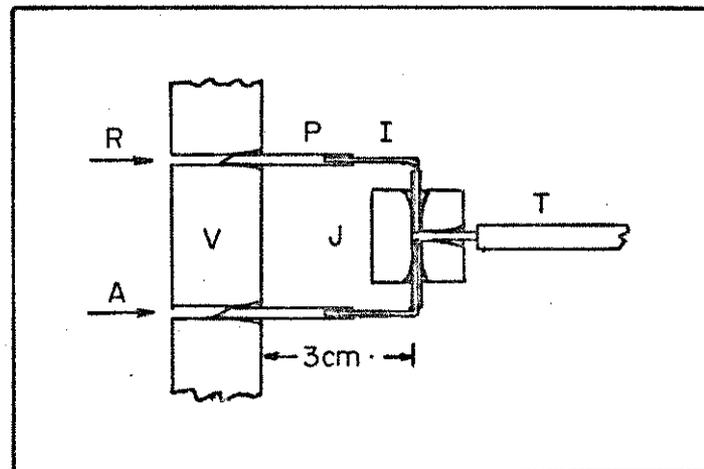


Figura 8. Detalhe da Junção dos Fluidos na Configuração de Zonas Coalescentes. A, fluido carregador da amostra. I, tubo de aço inoxidável de 0,5 mm de diâmetro interno. J, bloco de acrílico. P, tubo de polietileno de 0,8 mm de diâmetro interno. R, fluido carregador do reagente. T, segmento do tubo do reator. V, segmento da válvula de inserção.

O tubo do reator (D) em todas as configurações e também os segmentos de tubos que definem os volumes da amostra e reagentes ( $L_1$  e  $L_2$ ) nas configurações LU e AIR são isolados termicamente por recobrimento do tubo de polietileno com um tubo de "tygon" de 1,5 mm de diâmetro interno e 3,5 mm de diâmetro externo.

Uma outra configuração (Fig. 7,d) similar àquela descrita por SCHIFFREEN et al.<sup>(24)</sup>, foi também empregada para efeito de comparação. Neste caso a válvula para introdução de amostra foi colocada fora do banho. A amostra, após ter sido introduzida, passa por uma bobina de 8 cm de diâmetro, construída com 95 cm de um tubo de aço inoxidável de 0,5 mm de diâmetro interno, colocada dentro do banho.

Na configuração AIR as amostras são introduzidas no banho passando por uma válvula (T) que permite a troca de solu-

ções sem a entrada de ar na linha que atinge as celas de referência e indicadora.

### II.3.3. Reagentes e Soluções

Soluções de ácido clorídrico foram preparadas por diluição apropriada de uma solução estoque 0,2142 M padronizada com tra carbonato de sódio utilizando-se verde de bromocresol como indicador. As soluções de hidróxido de sódio livre de carbonato foram obtidas por diluição de uma solução saturada, empregando-se água destilada previamente fervida. A solução estoque de cálcio 0,2530 M foi preparada por dissolução do sal  $\text{CaCl}_2$  anidro em água destilada e posterior padronização com solução de EDTA, tomada como padrão primário, utilizando-se calcon como indicador. Soluções padrão deste metal foram obtidas por diluição. Soluções de ácido ascórbico foram obtidas por diluição de uma solução estoque 0,10 M preparada diretamente por dissolução do composto em água destilada. Soluções reagentes 0,2 M de EDTA tamponada com solução de amônia/cloreto de amônio ( $\text{pH} = 10$ ), 0,05 M de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  em meio HCl 0,1 M e 0,2 M de  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  foram utilizadas na exemplificação de reações de complexação, óxido redução e precipitação, respectivamente. Reagentes de grau analítico foram sempre utilizados.

### II.3.4. Procedimentos

Os procedimentos adotados nesta parte do trabalho objetivaram testar o desempenho do entalpímetro e estudar a influência de diversos parâmetros nas várias configurações de fluxo.

As configurações de fluxo foram montadas no interior do recipiente do banho antes de preenche-lo com água, para observar e eliminar possíveis vazamentos. Segmentos de tubos, utilizados para introdução de volumes grandes de amostras ou reagentes, foram enrolados para evitar a sua exposição fora do banho. Na configuração ZC, empregou-se sempre volumes iguais de amostra e reagente carregados com a mesma vazão.

As voltagens de desbalanceamento da ponte de Wheatstone foram convertidas em variações de temperatura, utilizando-se a sensibilidade de  $11,6 \text{ mV } ^\circ\text{C}^{-1}$  à  $25^\circ\text{C}$  para a ponte. Esta sensibilidade foi medida variando-se a temperatura do banho, passando-se água a  $2,4 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$  pela cela de detecção. No lugar da cela de referência ligou-se um resistor de fio de  $2,2 \text{ K}\Omega$ ,  $10 \text{ W}$ . Acompanhou-se a variação da voltagem de desbalanceamento no registrador potenciométrico em função da temperatura do banho, medida com um termômetro Beckman com precisão de  $0,005 \text{ }^\circ\text{C}$ . A tensão aplicada na ponte foi de  $(1,886 \pm 0,003)\text{V}$ .

As vazões de fluido foram determinadas medindo-se, com auxílio de um cronômetro, o tempo necessário para se preencher, com água, um recipiente de  $10 \text{ ml}$ .

#### II.4. Resultados e Discussão

##### II.4.1. Limite de Detecção para Variações de Temperatura

Uma linha base estável com o tempo é obtida no registrador cerca de 10 minutos após ter-se fechado o banho, ligado o agitador mecânico e bombeando-se água através dos condutos. Uma pequena deriva desta linha pôde ser observada quando a diferença de temperatura entre o banho e seu ambiente era acentuada ( $>5^\circ\text{C}$ ). Esta deriva provém de uma pequena diferença entre os coeficientes de temperatura dos termistores utilizados.

Bombeando-se água através de todas as configurações de fluxo observou-se que o ruído da linha base depende inversamente da vazão de fluido através das celas. A vazões abaixo de  $1 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$  a linha base reflete acentuadamente a pulsação do fluido devido ao movimento dos roletes da bomba peristáltica, mesmo com o uso de amortecedores de pulso. Tal dependência é reflexo da variação na constante de dissipação do termistor em função da velocidade relativa do fluido que o banha (15). Parte do ruído provém, também, da captação de transientes na linha de alimentação do registrador, da fonte e do motor do

agitador mecânico.

Para vazões de água entre 2 e 4 ml.min<sup>-1</sup> a análise da linha base mostra uma variação pico-a-pico de 0,15 a 0,10 m°C. Assumindo uma relação sinal ruído de 3, podemos dizer que o limite de detecção para variações de temperatura é de aproximadamente 0,5 m°C nesta faixa de vazão de fluido. Melhores resoluções (por exemplo, 50 µ°C) podem ser obtidas com o uso de pontes alimentadas por corrente alternada<sup>(24)</sup>. Porém, como se verá posteriormente, os problemas de mistura de reagentes e amostras refletem-se em flutuações dos sinais superiores ao ruído de linha base observado nas condições atuais do instrumento.

#### II.4.2. Influência dos Parâmetros de Fluxo

Quando um volume de amostra é inserido em um sistema de fluxo não segmentado, as espécies nele existentes se dispersam no fluido que as transporta ao detector. Para tempos de residência curtos, a dispersão da amostra é causada principalmente por convecção devido ao transporte laminar do fluido pelos condutos tubulares. Nas configurações LU e AIR a dispersão é responsável pela mistura entre amostra e reagente. Ao mesmo tempo, em todas as configurações, ela é responsável por uma perda de intensidade do sinal analítico se este for tomado como a altura do pico obtido. A velocidade de determinação é também função da dispersão. A presença de espécies de uma amostra em uma extensão maior do fluido carregador, limita a velocidade de introdução de outras amostras, cujas concentrações podem ser alteradas por sobreposição com os resíduos da amostra introduzida anteriormente. Este fenômeno de intercontaminação é conhecido por "carryover". Três parâmetros de fluxo, sujeitos a controle do operador, afetam a grandeza da dispersão para uma dada espécie: a intensidade do fluxo carregador, o volume de amostra inserido e o caminho que a amostra percorre para atingir o detector.

Outro fator que pode causar uma diminuição na sensibilidade de um método adaptado à AIF é a cinética da reação de determinação. Devido ao curto intervalo de tempo disponível ( 1

a 3 s) uma reação lenta pode não ocorrer em extensão suficiente para proporcionar uma detecção satisfatória. A dispersão e a cinética da reação são os maiores responsáveis por uma possível perda de sensibilidade em AIF com detecção colorimétrica.

Além dos fatores já mencionados, a detecção entalpimétrica sofre de outro fator limitante da sensibilidade que é a troca de calor existente entre o fluido, os condutos pelos quais ele passa em direção ao detector e destes com o banho de água que os envolve.

Com a finalidade de comparar a sensibilidade conseguida com as diversas configurações de fluxo possíveis no entalpímetro e estudar a influência dos parâmetros de fluxo em cada configuração, definiu-se o parâmetro D como

$$D = \frac{\Delta T^0}{\Delta T_p} \quad (\text{II.4})$$

onde  $\Delta T_p$  é a variação de temperatura máxima observada experimentalmente quando uma amostra é introduzida e sofre uma reação em uma dada configuração de fluxo;  $\Delta T^0$  é a maior variação de temperatura que poderia ser obtida para a mesma solução, assumindo que a reação se completa sem dispersão e em condições completamente adiabáticas. Este valor pode ser calculado para uma determinada reação de uma espécie X através da equação

$$\Delta T^0 = \frac{\Delta H \cdot [X]}{C} \quad (\text{II.5})$$

onde  $\Delta H$  é a entalpia molar da reação em  $\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  $[X]$  representa a concentração molar da espécie determinada e C é a capacidade calorífica da solução expressa em  $\text{kcal} \cdot \text{l}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$ .

O parâmetro D expressa a perda de intensidade do sinal analítico para um método entalpimétrico. Nele são consideradas a dispersão, a cinética da reação, a diluição da amostra em sistemas confluentes e as trocas térmicas ocorridas em linha. Altos valores de D representam condições experimentais adversas à sensibilidade.

O efeito da variação da vazão através da cela indicadora no pa

râmetro D é mostrado na Figura 9. Em todas as configurações a vazão de fluido é crítica em relação à sensibilidade, pois ela define o tempo de residência da amostra no reator e, portanto, a grandeza da troca de calor com o banho. A reprodutibilidade dos sinais é melhor na faixa de 1,5 a 4 ml.min<sup>-1</sup> para todas as configurações de fluxo. Um aumento da velocidade de determinação poder ser obtido com o aumento da vazão. Os sinais obtidos na configuração AIR a baixas vazões apresentam-se na forma de picos duplos. Este fato é resultado da mistura ineficiente entre a amostra e o reagente introduzido. O comportamento para a configuração LU mostra que outros fatores, além da diminuição da troca de calor, estão envolvidos na dependência da sensibilidade em relação à vazão.

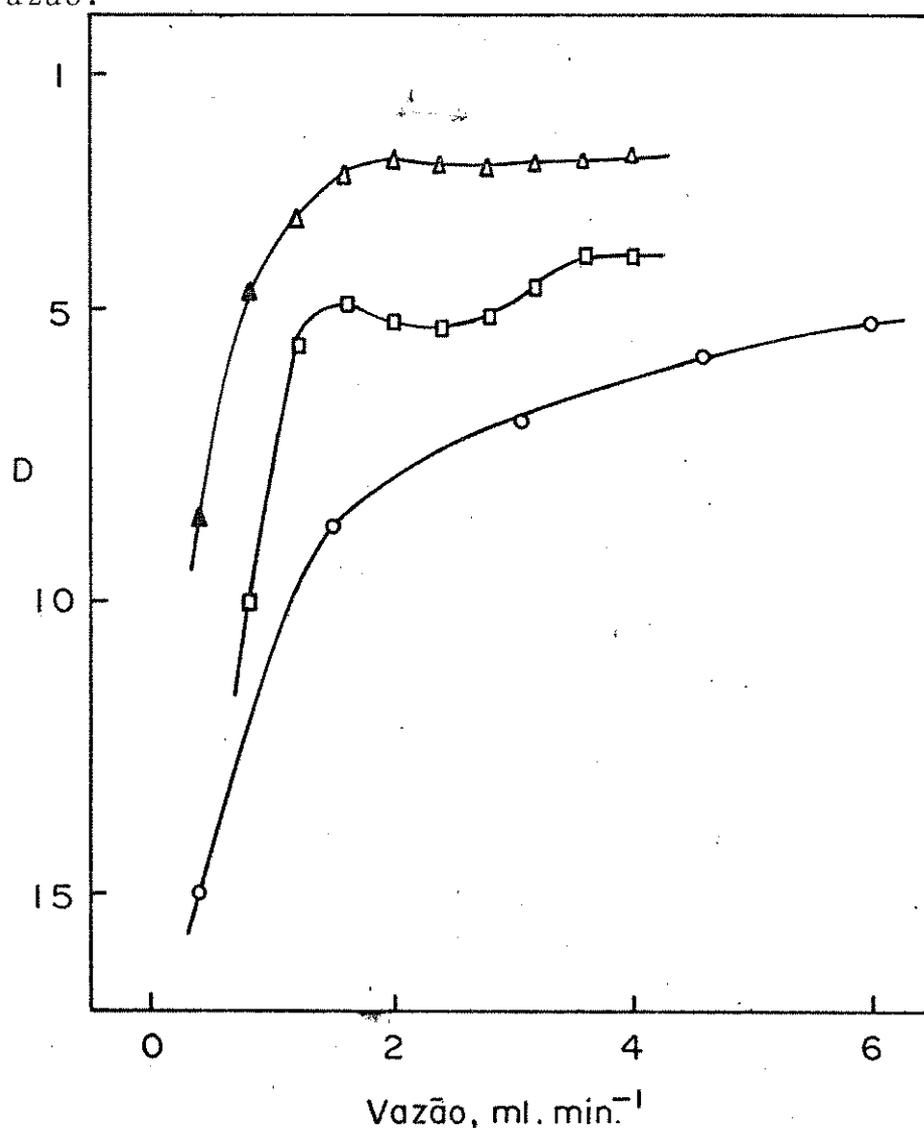


Figura 9. Influência da vazão através da cela indicadora no Parâmetro D. Δ, configuração AIR. □, configuração LU. ○, configuração ZC. Outros parâmetros são iguais aos da Tabela I. ▲, representa a ocorrência de picos duplos.

Provavelmente, uma competição entre o aumento da dispersão e diminuição da troca de calor com a intensidade de fluxo poderia explicar a forma da curva obtida. Contudo, experimentos que possibilitem a observação de um fenômeno na ausência do outro, nas condições experimentais utilizadas, são difíceis de serem executados devido ao pequeno volume da cela de detecção e do reator.

A Figura 10 mostra a variação do parâmetro D em função do volume inserido de amostra ou reagente. Picos mais largos são obtidos com o aumento do volume causando menores velocidades de determinação. Picos duplos foram observados introduzindo-se volumes maiores que 7,5 e 75  $\mu\text{l}$  para as configurações AIR e LU, respectivamente. Porém, isso não se verificou para a configuração ZC. Este fato permite explicar o aparecimento de picos duplos como consequência de uma mistura deficiente nos siste

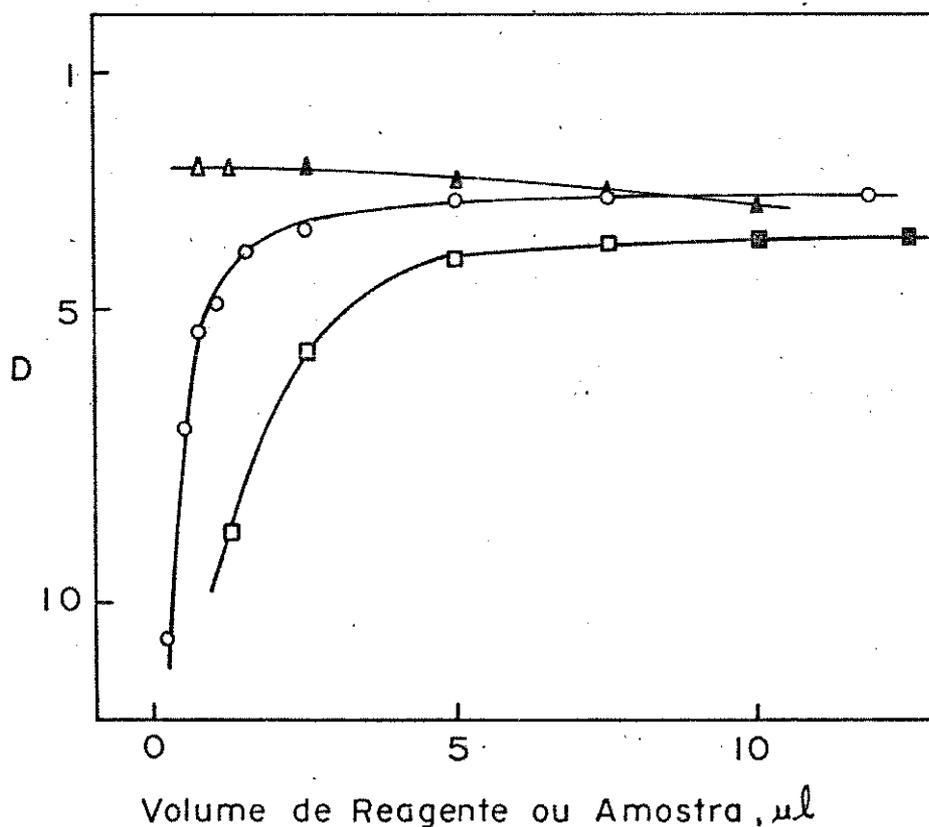


Figura 10. Influência do Volume Inserido no Parâmetro D.  $\Delta$ , configuração AIR.  $\square$ , configuração LU.  $\circ$ , configuração ZC. Outros parâmetros são iguais aos da Tabela I.  $\blacktriangle$  e  $\blacksquare$ , assinalam a ocorrência de picos duplos. Volume  $\times 10^{-1}$  para AIR e LU e  $\times 10^{-2}$  para ZC.

mas LU e AIR. Na configuração ZC a confluência amostra/reagente facilita a mistura enquanto que nas configurações LU e AIR esta somente se realiza por dispersão. Como o reator, pelo qual passam os volumes inseridos, é constituído de um tubo curto (10 cm), a dispersão não ocorre em grau suficiente para proporcionar uma mistura adequada, quando volumes grandes são inseridos.

A Figura 11 permite observar o efeito do comprimento do reator na sensibilidade do entalpímetro. Para a configuração LU e ZC o aumento do comprimento do tubo do reator afeta de maneira similar o parâmetro D. Observa-se um aumento de D devido ao aumento da dispersão pelo transporte da amostra inserida e pela maior troca de calor. Nas condições de obtenção dos resulta-

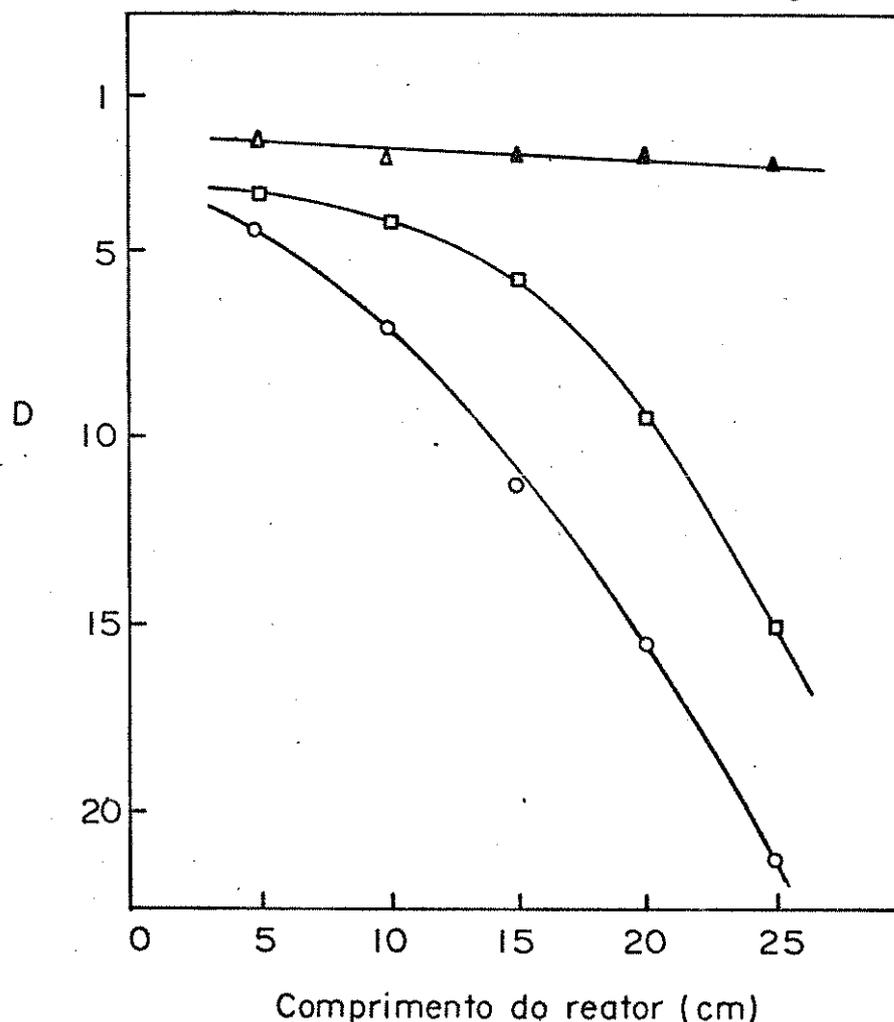


Figura 11. Influência do Comprimento do Reator no Parâmetro D.  $\Delta$ , configuração AIR.  $\square$ , configuração LU.  $\circ$ , configuração ZC. Outros parâmetros são iguais aos da Tabela I.  $\blacktriangle$ , assinalam a ocorrência de picos duplos.

dos mostrados na Figura 11 não se observou a ocorrência de picos duplos para as configurações LU e ZC. A configuração AIR, contudo, produz sinais em forma de picos duplos, com o aumento do comprimento do reator. A variação de D (calculado utilizando-se a altura do maior pico) em função do comprimento do reator é pouco acentuada em relação as outras configurações.

A Figura 12a mostra alguns sinais obtidos para a configuração AIR variando-se o comprimento do reator (5, 15 e 20cm). Os perfis observados mostram que, na realidade, para esta configuração os sinais são sempre constituídos por dois picos. Em reatores curtos (até 10 cm) o aparente pico único é decorrente de uma baixa resolução. A região frontal do reagente inserido sofre menor dispersão e, nas condições empregadas, permite uma menor penetração da amostra gerando, portanto, um pico de altura menor. O centro da zona dispersa do reagente é o local onde existe a menor quantidade de amostra estabelecendo o mínimo do sinal entre os dois picos. Na região posterior da zona dispersa a penetração da amostra é efetiva e o máximo do sinal é observado na região onde a relação entre a quantidade da amostra e reagente é a estequiométrica da reação. No decorrer do percurso do reator esta região se renova constantemente evitando o aumento do parâmetro D. Estas afirmações são consistentes com os resultados mostrados na Figura 12b, na qual pode-se observar um deslocamento da posição do pico maior para a região central da zona de reagente, com a diminuição da concentração do reagente introduzido. Tal efeito foi observado também com o aumento da concentração da amostra. Um único pico pode ser observado quando a relação estequiométrica ou um excesso da amostra se estabelece no centro da zona dispersa do reagente. As medidas obtidas para o maior pico dos sinais obtidos na AIR são de igual reprodutibilidade para qualquer comprimento do reator. Porém, para todas as configurações, ocorre um aumento do tempo de retorno da linha de base, aumentando-se o comprimento do reator, resultando em uma menor velocidade de determinação.

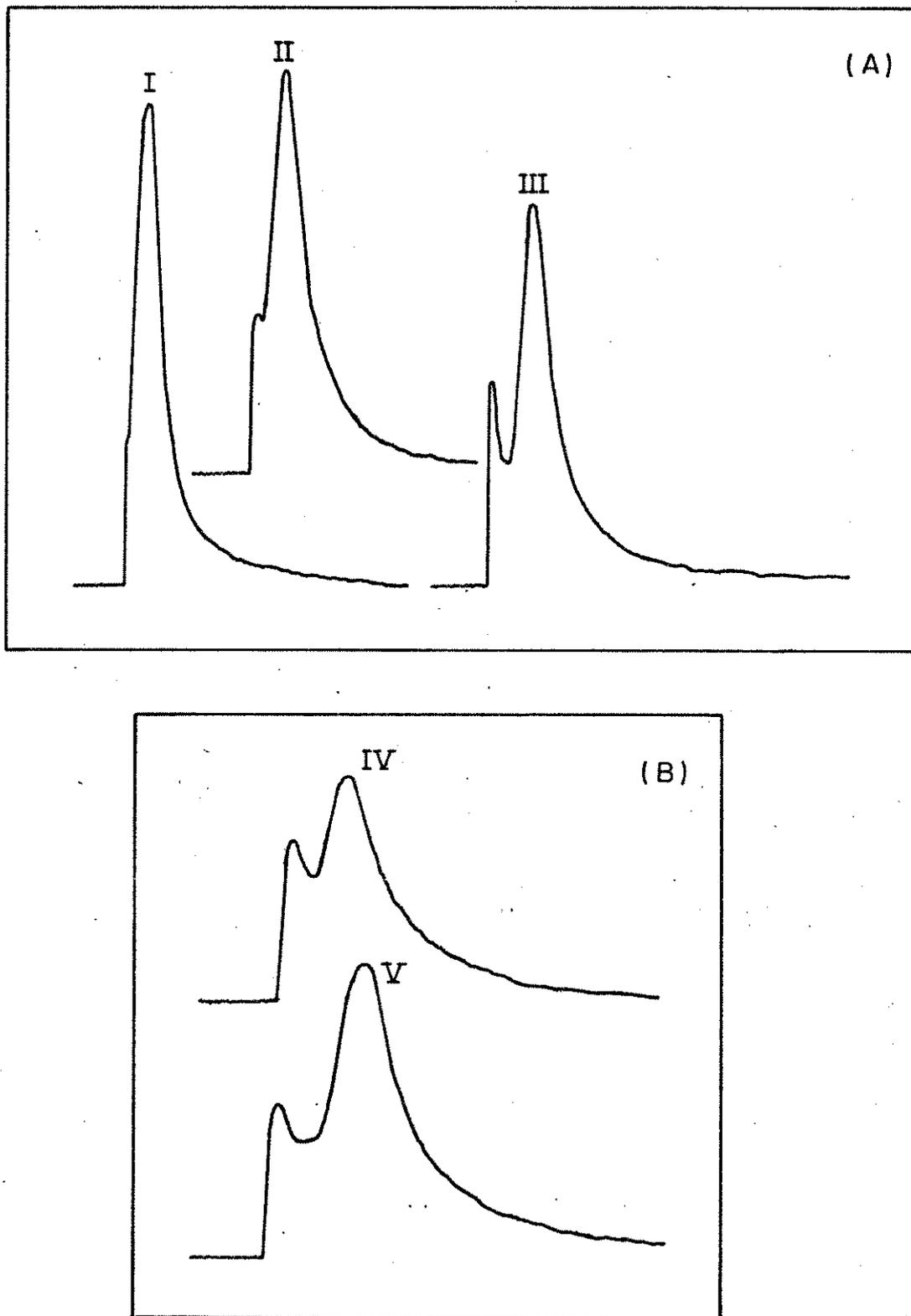


Figura 12. Sinais Obtidos na Configuração AIR. A, concentração de HCl igual a 10 mM; volume inserido de 7,5  $\mu\text{l}$ ; vazão da amostra igual a 2,4  $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$ ; concentração de NaOH igual a 1,0 M. I, II e III, sinais obtidos para reatores de 5, 15 e 20 cm, respectivamente. B, concentração de HCl igual a 10 mM; reator de 25 cm; volume inserido de 7,5  $\mu\text{l}$ . IV e V sinais para concentração de NaOH igual a 0,3 e 1,0 M, respectivamente.

### II.4.3. Comparação entre as Configurações de Fluxo

Com os resultados da influência dos parâmetros de fluxo no desempenho do entalpímetro, pôde-se determinar um conjunto de condições para cada configuração de forma a se obter boa sensibilidade e alta velocidade de determinação. A Tabela I mostra os valores selecionados para as três configurações.

Tabela I. Valores Selecionados para Comparação entre as Configurações de Fluxo

| Configuração  | Volume inserido, $\mu\text{l}$ | Vazão, $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$ | Comprimento do reator, cm | Concentração de NaOH, M |
|---------------|--------------------------------|--|---------------------------|-------------------------|
| ZC            | 50                             | 3,1                                    | 10                        | 0,3                     |
| LU            | 50                             | 2,4                                    | 10                        | 0,3                     |
| AIR           | 7,5                            | 2,4                                    | 10                        | 1,0                     |
| Referência 24 | 50                             | 3,1                                    | 10                        | 0,3                     |

Problemas de misturas entre reagente e amostra foram observados para todas as configurações, sendo mais drásticas para as configurações LU e AIR. Para a reação em estudo (HCl-NaOH) e nas condições da Tabela I, a mistura deficiente não afeta a reprodutibilidade dos sinais, mas determina a faixa linear de resposta em função da concentração do reagente. A Figura 13 mostra o efeito da concentração do reagente na linearidade da resposta para a faixa de 0 a 100 mM de HCl no sistema ZC. Mesmo nesta configuração, na qual a mistura é favorecida, observa-se que uma concentração do reagente, maior que a estequiométrica, é necessária para que a amostra mais concentrada se situe na faixa de resposta linear. Nas condições estabelecidas na Tabela I, experimentos semelhantes elaborados para cada configuração mostraram que as concentrações de reagente devem estar estequiometricamente em excesso, em relação a amostra mais concentrada, de 50; 6 e 2,5 vezes

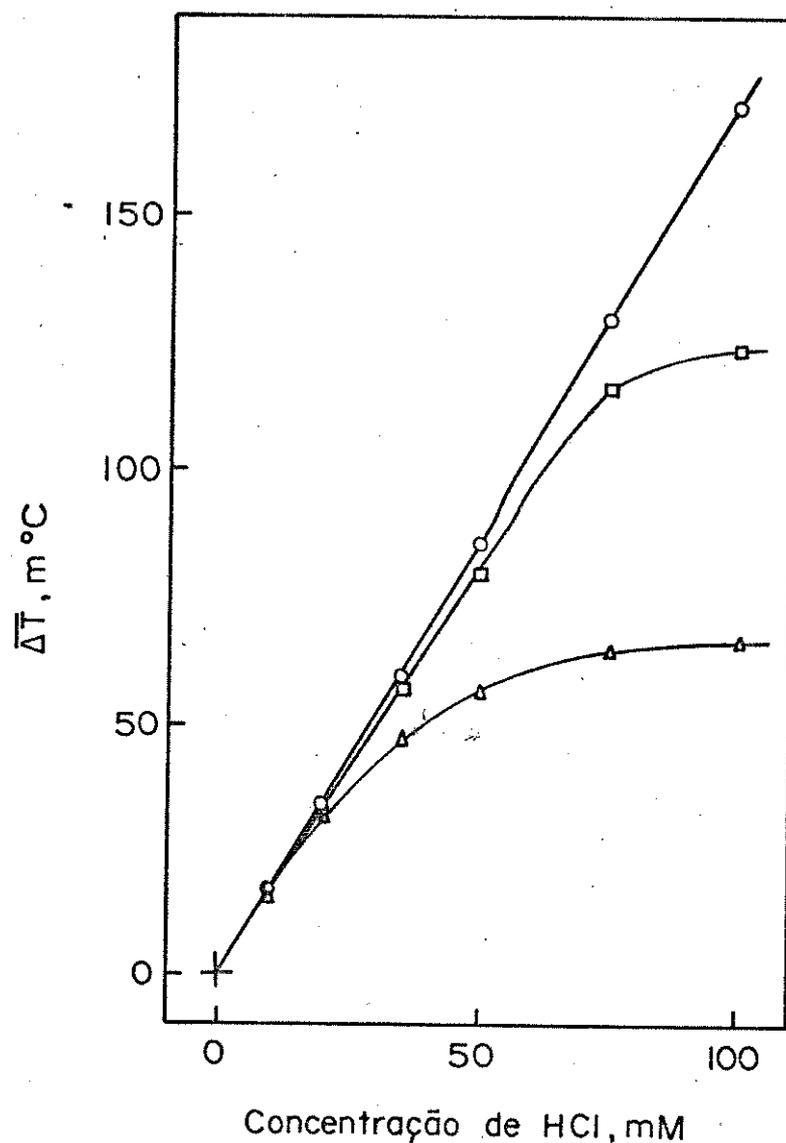


Figura 13. Dependência da Faixa Linear de Resposta em Relação à Concentração do Reagente (NaOH) na Configuração ZC.  
 □; NaOH, 0,25 M. ; NaOH, 0,10 M. O, NaOH, 0,05 M.

para as configurações AIR, LU e ZC, respectivamente.

A Tabela II mostra os resultados obtidos, inserindo-se, em triplicata, 8 soluções padrão de HCl na faixa de concentração indicada e nas condições da Tabela I, para as configurações de fluxo propostas e para a configuração semelhante àquela da referência 24. Uma comparação dos resultados encontrados com esta última configuração com a de ZC, permite observar o efeito da

bobina de equilíbrio térmico, se colocada após a injeção da amostra. Esta comparação é possível porque todos os outros parâmetros foram mantidos iguais para as duas configurações. Como é

Tabela II. Resultados Comparativos entre as Configurações de Fluxo\*.

| Configuração  | $a \pm S,$<br>$m^{\circ}C$ | $b \pm S,$<br>$m^{\circ}C.mM^{-1}$ | Faixa<br>mM | r      | Velocidade de Consumo de<br>Determinação, Reagente,<br>amostras.ho-<br>ra <sup>-1</sup> | $\mu l$ |
|---------------|----------------------------|------------------------------------|-------------|--------|---|---------|
| ZC            | $-2,04 \pm 0,60$           | $1,85 \pm 0,02$                    | 0-100       | 0,9998 | 85  | 50      |
| LU            | $-1,94 \pm 0,60$           | $2,54 \pm 0,03$                    | 0-50        | 0,9997 | 90  | 1.600** |
| AIR           | $-1,20 \pm 1,01$           | $4,96 \pm 0,09$                    | 0-20        | 0,9990 | 80  | 7,5     |
| Referência 24 | $-1,88 \pm 0,69$           | $0,92 \pm 0,02$                    | 0-100       | 0,9996 | 50  | 1.920** |

\*As letras a e b referem-se a equação  $\Delta T = a + b [HCl]$  com coeficiente de correlação igual a r, onde  $\Delta T$  é o sinal termométrico e [ ] denota a concentração do ácido. S é a estimativa do desvio padrão.

\*\*Estes valores foram calculados usando o tempo médio necessário a uma determinação e a vazão do fluído reagente.

mostrado na Tabela II a dispersão da amostra na bobina de equilíbrio térmico da configuração da referência 24 diminui pela metade a sensibilidade do entalpímetro. Uma diminuição da velocidade de determinação também ocorre. Em relação à configuração AIR, aquela da referência 24 é cerca de 5 vezes menos sensível. Somente a retirada da bobina de equilíbrio térmico após a introdução da amostra possibilita trabalhar com as configurações AIR e LU.

A configuração ZC opera com consumo pequeno de amostra e reagente, porém é de construção mais complexa exigindo quatro cabos de bombeamento e cinco bobinas para equilíbrio térmico. A configuração LU mostra um aumento de sensibilidade em relação a ZC para um mesmo volume de amostra. Das três configurações a LU é a de mais simples construção. Porém, esta configuração apresen

ta a desvantagem de um alto consumo de reagente que flui constantemente durante as determinações. A configuração que fornece maior sensibilidade é a AIR. Esta configuração permite reproduzir em fluxo o procedimento experimental normalmente utilizado no método de EID normal. Como descrito anteriormente, a injeção de uma pequena quantidade de reagente concentrado na amostra causa uma pequena diluição e aumenta a sensibilidade da determinação. A desvantagem da configuração AIR é o grande consumo de amostra. Sua construção é um pouco mais complexa em relação a LU devido a necessidade de se empregar um trocador de amostras para evitar a entrada de bolhas de ar nas celas de fluxo.

Curvas de calibração típicas para as três configurações são apresentadas na Figura 14. Os sinais negativos observados a baixas concentrações de HCl e nas provas em branco para os sistemas LU e AIR não afeta a reprodutibilidade das medidas. Foi verificado experimentalmente que estes sinais ocorrem somente na presença do reagente e que a sua intensidade depende da concentração de NaOH. As posições do pico negativo são diferentes para as duas configurações. Na LU o sinal é observado após o pico positivo enquanto que na AIR ele é observado antes do sinal positivo. É provável que a alteração da composição do fluido que banha o termistor seja responsável por uma queda na sua temperatura interna causada por diferença de velocidade de troca térmica e resultando no sinal observado.

A precisão dos sinais termométricos obtidos para cada configuração é mostrada na Tabela III. Os resultados apresentados são médias de dez medidas para cada caso. Pode-se observar que não existe uma diferença significativa na precisão das medidas em função da configuração.

Os limites de detecção para HCl foram estimados a partir do desvio padrão dos sinais das provas em branco e a um nível de confiança de 99,7%. Valores de 0,4; 0,2 e 0,07 mM para HCl foram encontrados para as configurações AC, LU e AIR respectivamente.

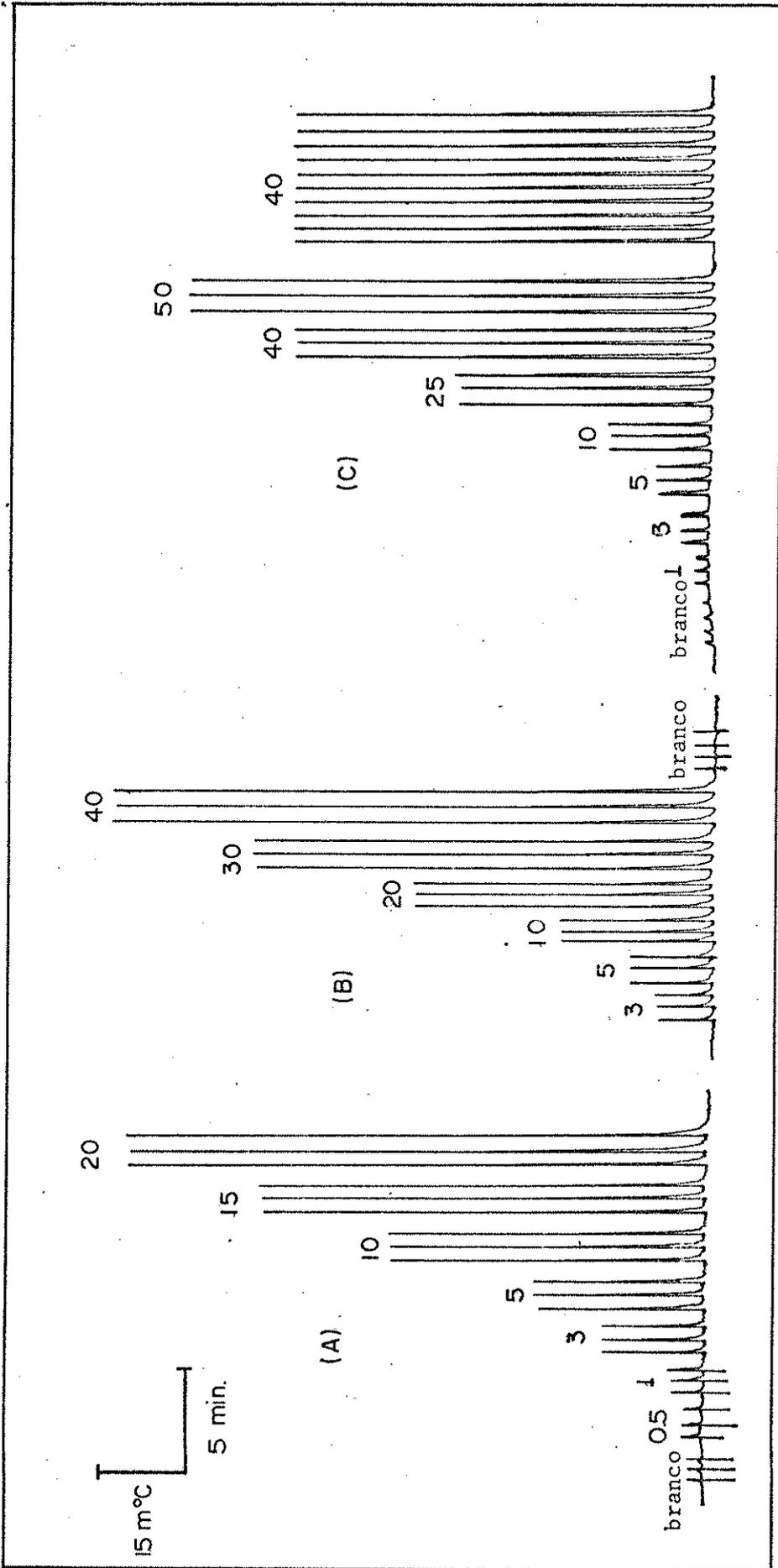


Figura 14. Corridas de Calibração para as Três Configurações. A, configuração AIR. B, configuração LU. C, configuração ZC. Todos os sinais obtidos em triplicata. Na configuração ZC, obteve-se 10 sinais de concentração 40 mM de HCl para se observar a precisão das medidas. Os números acima dos sinais representam a concentração (mM) de HCl do padrão. Outros parâmetros do entalpímetro são iguais aos da Tabela I.

Tabela III. Precisão dos Sinais Termométricos

|                         | Configuração de Fluxo |       |        |       |        |       |
|-------------------------|-----------------------|-------|--------|-------|--------|-------|
|                         | ZC                    |       | LU     |       | AIR    |       |
| Concentração de HCl, mM | branco                | 70    | branco | 40    | branco | 20    |
| Média do Sinal, m°C     | 2,7                   | 130,3 | 3,8    | 104,3 | 1,4    | 100,7 |
| Estimativa do Desvio    | 9                     | 0,5   | 5      | 0,4   | 8      | 0,5   |
| Padrão Relativo, %      |                       |       |        |       |        |       |

#### II.4.4. Aplicação a Outras Reações

A Figura 15 expõe resultados preliminares de aplicação do entalpímetro a reações de óxido-redução, precipitação e complexação. Estes resultados mostram que o instrumento aqui proposto pode ser empregado em um grande número de determinações. De maneira geral, as reações empregadas em titulações termométricas ou na EID convencional, podem ser adaptadas ao método de fluxo contínuo. No caso do instrumento descrito, a utilização de um tubo aberto como reator permite o trabalho com reações de precipitação e com materiais em suspensão constituindo, desta forma, uma vantagem sobre instrumentos que utilizam reatores empacotados. Por outro lado, o uso de reatores empacotados permite uma melhor mistura da amostra com o reagente e não deixa de constituir uma opção, que pode ser prontamente adaptada ao entalpímetro descrito, caso seja necessária. A retirada da bobina de equilíbrio térmico após a introdução da amostra, mostrou que o sistema resultante é mais rápido e mais sensível.

As características de baixo preço e simplicidade, aliadas a uma boa sensibilidade, precisão, velocidade de determinação e baixo consumo de reagente e amostra qualificam o entalpímetro descrito para ser utilizado na automação de determinações rotineiras de controle de qualidade de matérias primas e produtos industriais. Melhores resultados em termos de sensibilidade poderão ser obtidos com o uso de uma ponte de corrente alternada, em-

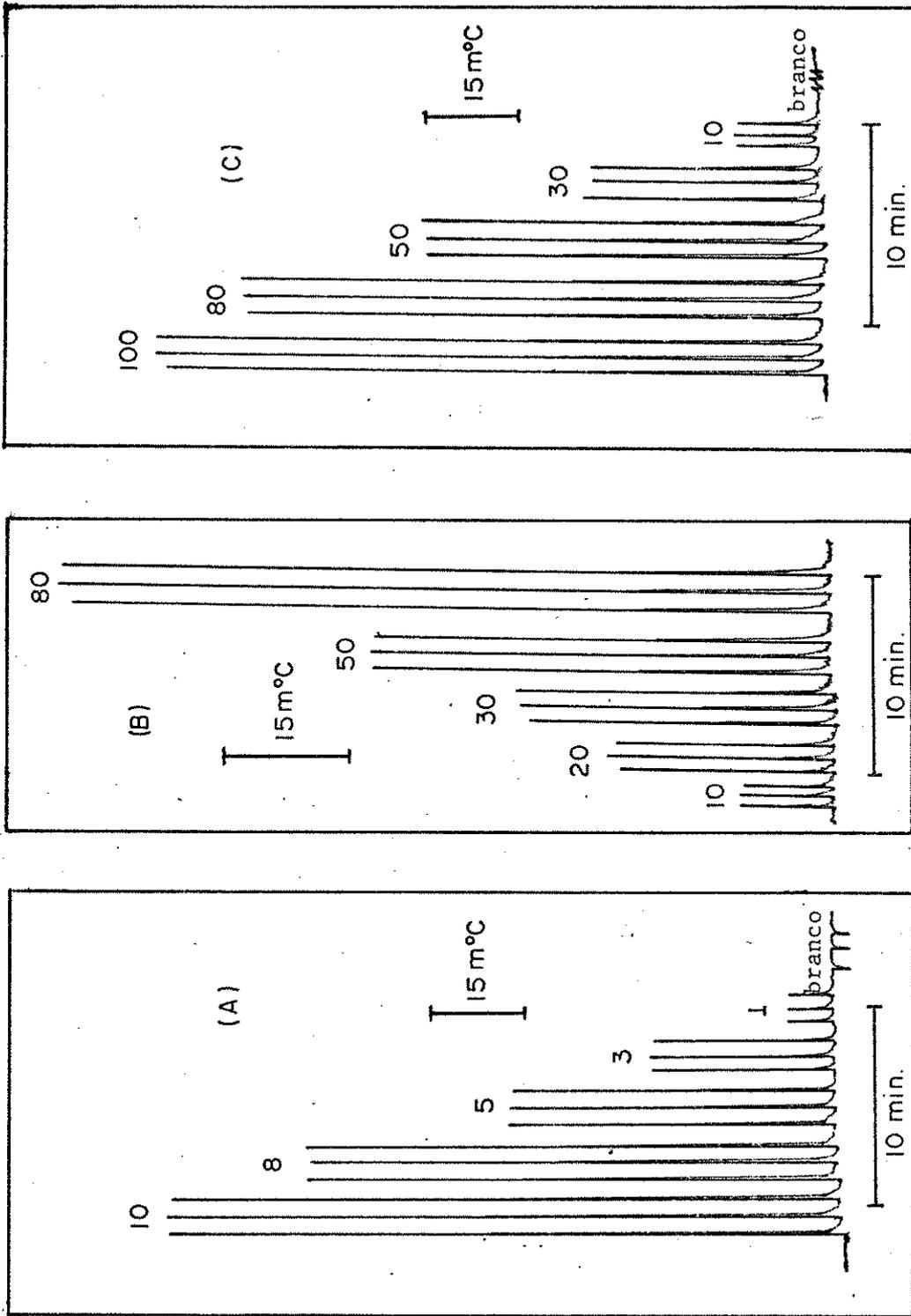


Figura 15. Corridas de Calibração para Outras Reações. A, oxidação do ácido ascórbico por dicromato de potássio em configuração ZC. B, precipitação do íon cálcio por oxalato de amônio em configuração LU. C, complexação do íon cálcio por EDTA em configuração ZC. Ver parte experimental para as concentrações dos reagentes. Parâmetros de fluxo iguais aos da Tabela I para as configurações ZC e LU. Os números acima dos sinais indicam as concentrações (mM) das espécies. Todas as medidas triplicadas.

bora isto vá retirar parte da simplicidade do instrumento. Uma vez feito isto, o uso do instrumento na determinação entalpimétrica empregando-se enzimas imobilizadas<sup>(27)</sup> poderá se constituir em uma aplicação bastante útil no campo da Análise Clínica.

## CAPÍTULO III

DETERMINAÇÃO DE ETANOL EM MISTURAS ÁGUA-ETANOLPOR ENTALPIMETRIA DE INJEÇÃO EM FLUXO

A determinação de etanol em misturas água-etanol é importante em diversos ramos industriais. Na fabricação de bebidas a determinação de etanol é rotineiramente efetuada após uma etapa de destilação. O controle de qualidade destes produtos exige uma alta precisão e sensibilidade. Por exemplo, o teor de álcool em vinhos necessita ser conhecido com precisão absoluta menor ou igual a 0,2% em massa por massa<sup>(28)</sup>. A crescente utilização do etanol diretamente como combustível (álcool hidratado) ou adicionado à gasolina (álcool anidro) faz com que milhares de determinações de misturas água-etanol sejam feitas nas destilarias, refinarias e distribuidoras destes produtos.

O número de determinações necessárias é um dos fatores que viabiliza a automação de um método analítico. Contudo, a literatura registra poucos métodos automatizados de determinação de etanol. LIDZEY, SAWYER e STOCKWELL<sup>(29)</sup> utilizaram o princípio do analisador de fluxo contínuo segmentado ("AutoAnalyzer") na determinação de etanol em vinhos e cerveja. O instrumento incorpora uma unidade de destilação e o álcool recolhido é determinado colorimetricamente após reação com solução ácida de dicromato de potássio. BUNTING e STOCKWELL<sup>(30)</sup> descreveram recentemente um instrumento automático capaz de efetuar determinações automáticas da densidade de misturas água-etanol. O aparelho permite a determinação de teores de etanol com precisão absoluta de 0,05% em massa e a velocidade de 20 determinações por hora, requerendo 30 ml de amostra.

Métodos entalpimétricos automáticos de determinação de etanol em vinhos secos e outras bebidas alcoólicas foram descritos por TEP e BRUN<sup>(31)</sup> e DUPONT<sup>(32)</sup>, respectivamente. Os ins-

trumentos utilizados são do tipo "AutoAnalyzer" desenvolvido por PEUSCHEL e HAGEDORN<sup>(20)</sup>. O método, em ambos os casos, se baseia na medida do resfriamento proveniente da variação de entalpia do fenômeno endotérmico de diluição de uma solução concentrada de perclorato de sódio pela amostra que contém etanol. Cerca de 20 determinações por hora podem ser efetuadas. Precisas absolutas de 0,025 e 0,013% são registradas. O instrumento utilizado é bastante complexo exigindo um banho termostatizado com precisão de 0,01°C e amostrador automático. O consumo de reagente e amostra é alto pois utiliza-se de 1,4 a 2,5 ml de solução a 790 ou 380 g/l de perclorato de sódio e de 2,0 a 2,5 ml de amostra por determinação.

Recentemente<sup>(33,34)</sup>, foi demonstrada a possibilidade de se efetuar determinações de misturas água-etanol em diferentes faixas de concentração, usando-se simplesmente o calor de diluição da amostra em água sem, portanto, o uso de reagentes. Os métodos são fundamentados nos princípios da entalpimetria de injeção direta convencional. Dois procedimentos foram descritos levando a resultados diferentes em relação à sensibilidade e faixa de concentração útil de determinação.

Este capítulo descreve a utilização do entalpímetro de fluxo, descrito no capítulo anterior, na determinação automática de etanol em misturas água-etanol. A adaptação direta dos procedimentos manuais anteriormente descritos<sup>(33,34)</sup> revelou dificuldades experimentais difíceis de serem eliminadas. Porém, novos procedimentos mostram que o entalpímetro pode ser utilizado para determinação de etanol em faixas de concentração de interesse para a indústria de bebidas e de combustíveis.

### III.1. Parte Experimental

#### III.1.1. Configuração de Fluxo

A Figura 16a mostra a conformação de fluxo empregada na determinação de etanol. A coluna utilizada para implementar a mistura dos fluidos confluentes foi construída com um tubo de Sol

vaflex<sup>(35)</sup> de diâmetro interno 2,5 mm e externo de 3,5 mm. A Figura 16b fornece mais detalhes da construção da coluna. O empacotamento foi efetuado com glóbulos de vidro de granulação entre 35 e 46 "mesh". Cabos de Solvaflex foram empregados para bombear as soluções de etanol.

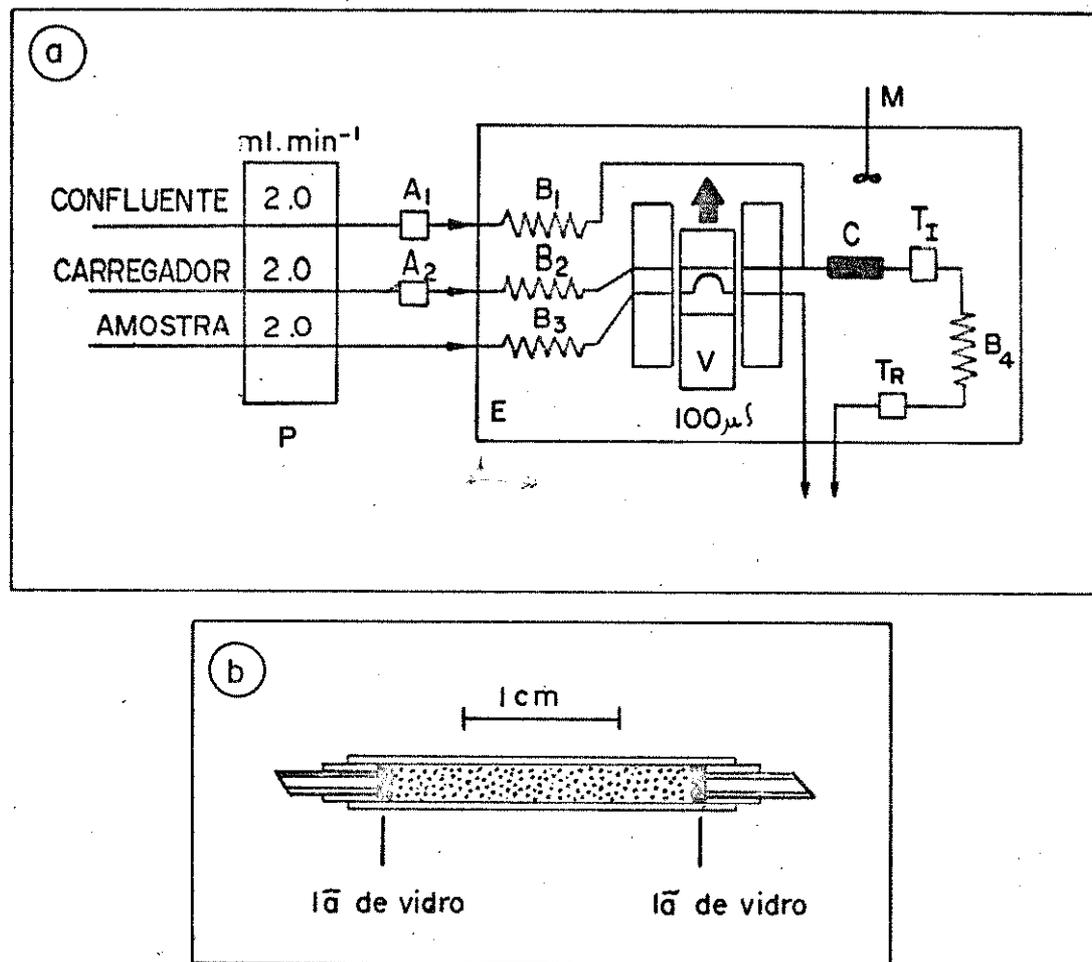


Figura 16. a, Diagrama de Fluxo para Determinação de Etanol. A<sub>1</sub> e A<sub>2</sub>, amortecedores de pulso. B<sub>1</sub> a B<sub>4</sub>, bobinas de equilíbrio térmico. C, reator. E, banho de água. M, agitador mecânico. P, bomba peristáltica. T<sub>I</sub> e T<sub>R</sub>, celas indicadora e de referência, respectivamente. b, Coluna do Reator.

As celas de detecção e de referência foram modificadas neste caso recebendo termistores de 15 kΩ a 20°C (Phillips

2322 627 11153). Aplicou-se uma tensão de  $0,8956 \text{ V} \pm 0,36\%$  à ponte de Wheatstone, empregando-se um divisor de tensão à fonte descrita no capítulo II. Neste caso a sensibilidade da ponte é de  $9,8 \text{ mV} \cdot \text{C}^{-1}$ . Foram introduzidos volumes de amostra de  $100 \mu\text{l}$ .

### III.1.2. Procedimentos

Duas metodologias foram empregadas na determinação entalpimétrica de etanol. Para a faixa de 0 a 20% do álcool, o fluido confluyente e o carregador da amostra são constituídos de água destilada. Para a faixa de 100-85% de etanol o fluido carregador e o confluyente são constituídos de álcool comercial anidro (99,3%). Volumes de  $100 \mu\text{l}$  de amostras foram introduzidos no fluido carregador.

As medidas picnométricas foram efetuadas de acordo com procedimento aceito<sup>(36)</sup> utilizando-se um picnômetro de 10 ml de volume nominal interno e banho termostaticado à  $(25,00 \pm 0,05) \text{ }^\circ\text{C}$ . Uma tampa de vidro foi empregada para recobrir a extremidade capilar do picnômetro minimizando o problema de volatilização do etanol durante o tempo de pesagem. As amostras foram analisadas pelos métodos entalpimétrico e picnométrico no mesmo dia.

### III.1.3. Soluções

As soluções padrão de misturas água-etanol foram obtidas por diluição gravimétrica de solução estoque de etanol anidro de grau analítico. Esta solução foi analisada por picnometria a cada semana. As soluções padrão foram conservadas em frascos de polietileno vedados e empregadas no mesmo dia da sua preparação.

As soluções empregadas nos testes de interferência foram preparadas adicionando-se quantidade suficiente da possível substância interferente a uma massa pré-determinada de solução 93,00% de etanol de modo a obter uma nova solução com teor igual a 1,0% do interferente. Empregou-se benzeno, acetaldeído, álcool amílico e acetato de etila com teores certificados de água me

nor ou igual a 0,1% e também ácido acético glacial.

Reagentes de grau analítico (frutose, glicose, ácido tartárico e ácido málico) foram empregados na verificação de interferências na determinação de etanol com baixos teores.

As concentrações das soluções utilizadas serão sempre expressas, neste capítulo, como a porcentagem em massa por massa do constituinte.

### III.2. Resultados e Discussão

Experimentos preliminares mostraram que o reator de tubo aberto, descrito no capítulo anterior, não possibilita a obtenção de resultados precisos no caso da determinação de etanol. A diferença de densidade existente entre o fluido confluyente e a amostra dificulta a mistura. Além disso, tentativas de adaptação de procedimentos manuais anteriormente descritos<sup>(33,34)</sup> tiveram de ser abandonadas. Nestes procedimentos manuais, um pequeno volume de solução de etanol é diluído em um volume grande de água ou um pequeno volume de água é utilizado na diluição de um grande volume de solução com alto teor de álcool. No primeiro caso, a adaptação ao sistema de fluxo é limitada pela liberação do ar dissolvido nas soluções de etanol com altos teores do álcool quando ocorre a sua diluição. Este fato gera bolhas de ar que atingem a cela de detecção causando imprecisão nas medidas. No segundo caso, o fator limitante é a diferença de densidade (água-etanol) que não permite uma mistura reprodutível entre os fluidos.

O sistema de fluxo em confluência e o uso da coluna empacotada contribuem para uma mistura eficiente da amostra com o fluido confluyente. Porém, ainda assim, certos limites de concentração da amostra foram estabelecidos experimentalmente. Quando os fluidos carregador e confluyente são constituídos de água, o sistema produz resultados precisos para teores de até 20% de etanol. Acima deste a imprecisão observada reflete a dificuldade de mistura dos fluidos devida à crescente diferença de densidade. Quando os fluidos carregador e confluyente são constituídos de ál

cool absoluto, os sinais são reprodutíveis para teores acima de 85% de etanol. Medidas precisas poderiam ser obtidas em outras faixas alterando-se a composição dos fluidos carregador e confluente. Esta possibilidade não foi explorada, pois as duas faixas acima citadas são as mais úteis para determinações de etanol, tanto em bebidas como em álcoois combustíveis.

A passagem de etanol absoluto através da válvula de inserção da amostra, da junção da confluência e das celas, todas construídas em acrílico, gera um lento desgaste destas peças devido a pequena solubilidade deste material em etanol. Uma tentativa de minimizar este desgaste foi feita recobrando-se as paredes internas destas peças com uma camada fina de óxido de manganês. Tal camada foi obtida passando-se através das peças, com auxílio de uma seringa, uma solução 0,2 M de  $\text{KMnO}_4$  em  $\text{HNO}_3$  0,2 M a  $60^\circ\text{C}$  durante cerca de 20 minutos. A durabilidade desta camada revelou-se dependente da qualidade do álcool absoluto comercial empregado. A presença de substâncias redutoras em álcoois de má qualidade diminui até pela metade o tempo de aproveitamento das peças recobertas. Em média as peças recobertas podem operar por um período de 8 horas empregando-se álcool comercial de boa qualidade. Contudo, a melhor solução para um instrumento que necessita operar por longos períodos parece ser a substituição do acrílico por um material, para todos os efeitos, insolúvel em etanol. Neste caso, o "Nylon" seria um material adequado segundo a observação experimental. Porém, a construção das celas de fluxo e da válvula de inserção é dificultada devido a opacidade do material que impede a visualização da furação e de outras operações, melhor executadas quando se pode observar a posição das ferramentas utilizadas.

### III.2.1. Determinação de Etanol em Misturas com Baixos Teores

Os resultados obtidos para padrões de etanol até 20% mostram que a curva de calibração, nesta faixa, não é linear. A Figura 17 reproduz uma curva de calibração para este intervalo de

concentração. A Figura 18 mostra os sinais obtidos para padrões até 12% e até 20% de etanol. A faixa de 5 a 12% de etanol é de

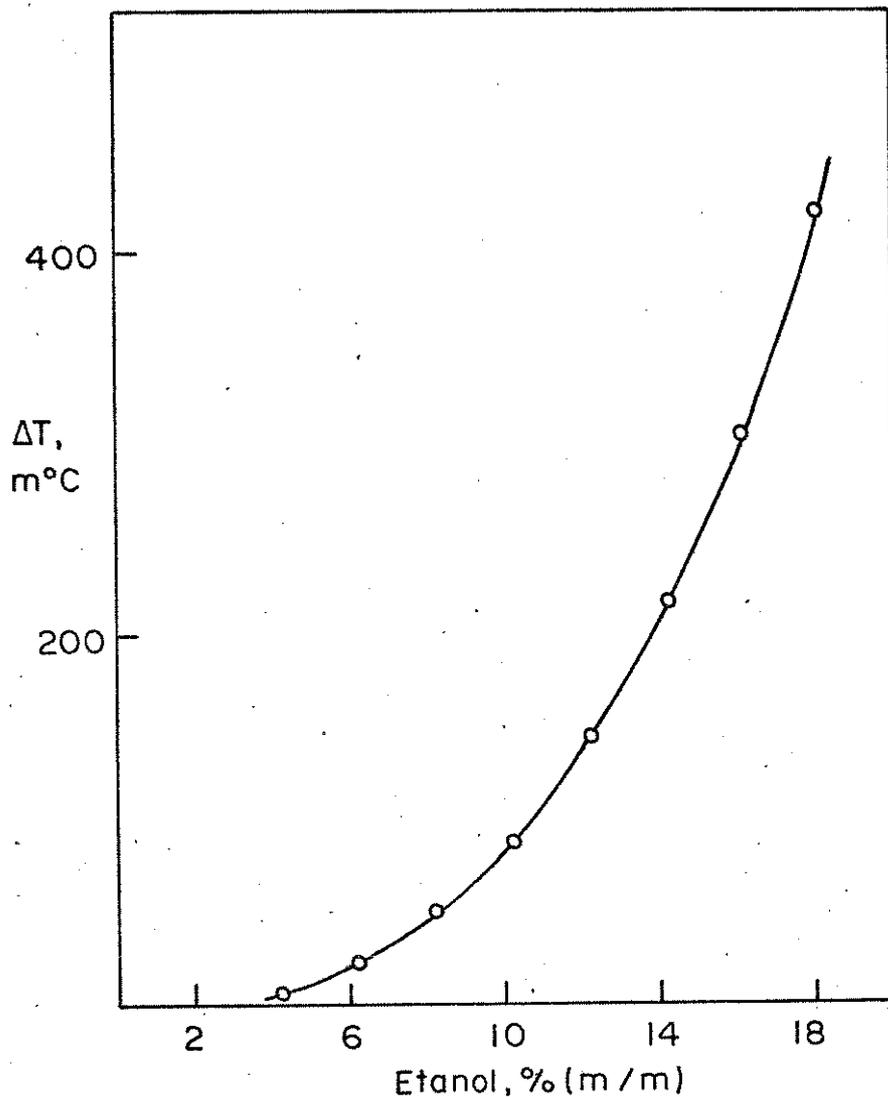


Figura 17. Curva de Calibração para Determinação de Etanol com Baixos Teores.

interesse, pois nela situam-se soluções de álcool resultantes da operação de destilação, recomendada para a sua determinação em bebidas. A precisão das medidas das alturas dos picos obtidos nesta faixa foi apurada inserindo-se dez vezes consecutivas soluções com 6, 8, 10 e 12% de etanol. Os resultados mostraram que a precisão, expressa como a estimativa do desvio padrão, varia muito pouco e em média é igual a 0,8 m°C. Esta precisão permite a determina-

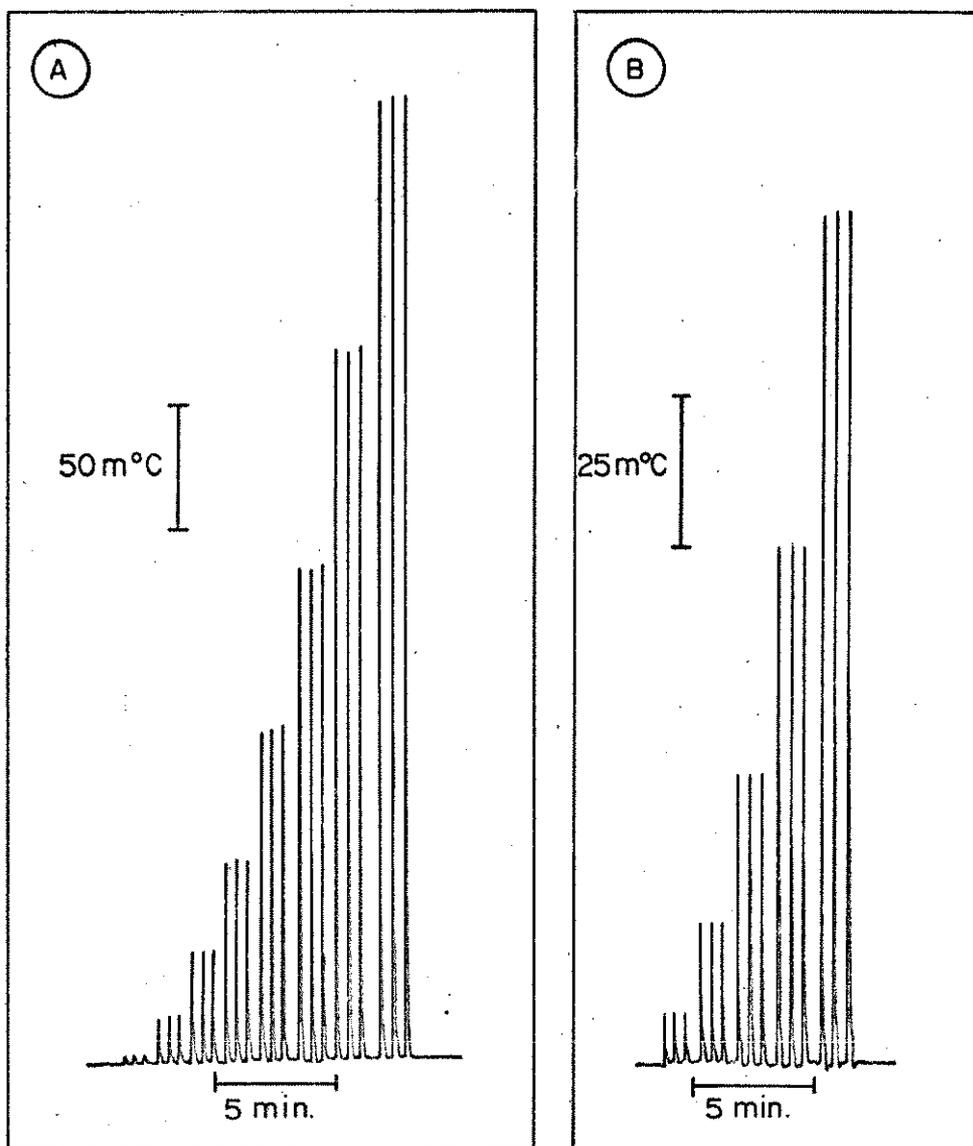


Figura 18. Corridas de Calibração para Soluções com Baixos Teores de Etanol. A. da esquerda para a direita foram inseridas em triplicata soluções com 4,30; 6,25; 8,27; 10,25; 12,27; 16,25 e 18,24% de etanol. B. da esquerda para a direita foram inseridas em triplicata soluções com 4,30; 6,25; 8,27; 10,25 e 12,27% de etanol em fundo de escala expandida do registrador potenciométrico.

ção de etanol com incerteza absoluta de 0,03 a 0,1%. Esta variação é observada devido ao aumento da sensibilidade do método com o aumento do teor de etanol na amostra. A velocidade de determinação observada é de 110 amostras por hora.

A faixa de 5 a 20% de etanol poderia ser empregada na determinação direta de etanol em vinhos cujo teor varia de 5 a 14%. Estudos preliminares mostraram que a presença de outras substâncias em solução podem causar sérias interferências à determinação entalpimétrica de etanol. A Tabela IV mostra a influência de quatro constituintes principais do vinho quando colocados em solução padrão 12,90% de álcool. Os teores destas substâncias foram escolhidos de acordo com a quantidade máxima encontrada em vinhos.

Tabela IV. Alteração do Sinal Termométrico por Alguns Constituintes Principais do Vinho

| Constituinte  | Glicose | Frutose | Ac. Tartárico | Ac. Málico |
|---|---------|---------|---------------|------------|
| Teor colocado, %  | 8,9     | 9,9     | 0,62          | 0,50       |
| Variação da Intensidade do sinal em relação ao da solução sem interferente, % | 64,3    | 72,0    | 3,8           | 3,2        |

Desta forma, a aplicação do método entalpimétrico somente será possível através de uma prévia destilação do etanol, como recomendada pelo método oficial de determinação de álcool em vinhos (28)

### III.2.2. Determinação de Etanol em Misturas com Altos Teores. Aplicação ao Álcool Hidratado e Álcool Combustível

A determinação de etanol em soluções acima de 85% é feita medindo-se a variação de temperatura resultante da diluição de uma solução mais concentrada do álcool pela amostra inserida no entalpímetro de fluxo. Optou-se pela utilização do álcool absoluto comercial de teor nominal 99,3% como fluido carregador e confluyente devido a seu baixo custo. Esta opção limita a determinação de etanol a teores maiores que 98% que corresponde à concentração real da maioria dos álcoois absolutos comerciais. Tendo em vista a aplicação proposta, este limite é aceitável uma vez que o teor do álcool combustível se situa na faixa de 91,1 a 93,9%<sup>(37)</sup> e do álcool hidratado na de 93,9 a 95,4 %<sup>(38)</sup>.

A Figura 19 mostra uma curva de calibração para etanol no intervalo de 96 a 75%. A variação de temperatura observada é linear com a concentração de etanol para teores maiores que 90%. A mesma figura mostra que abaixo de 85% o método fornece resultados ambíguos pois podem ser encontrados dois valores de concentração de etanol para uma mesma variação de temperatura. Porém, abaixo de 85%, devido a mistura já ineficiente, são registrados sinais em forma de picos duplos. Este fato permite facilmente se distinguir entre amostras com maior ou menor teor de álcool. Por exemplo, os sinais obtidos para as concentrações 87,66 e 74,71% de etanol apresentam máximos de variação de temperatura iguais. Porém, o sinal obtido para a concentração 74,71% é facilmente diferenciado daquele obtido para o teor mais alto como demonstra a Figura 20.

A Figura 21 mostra os sinais obtidos para uma corrida de calibração seguida da determinação de três amostras. A equação que representa a variação da temperatura de pico em  $m^{\circ}C$  ( $\Delta T$ ) com a concentração de etanol expressa no seu percentual em massa por massa  $C_{EtOH}$ , é:  $\Delta T = 2293,5 - 23,514C_{EtOH}$ , com coeficiente de correlação igual a 0,9998. Uma variação de  $\pm 8\%$  na sensibilidade foi observada entre diferentes corridas de calibração obtidas em dias diferentes, após ter-se desmontado e montado novamente o entalpímetro. Esta variação pode ser atribuída a alterações na disposição da coluna de reação no interior do ba-

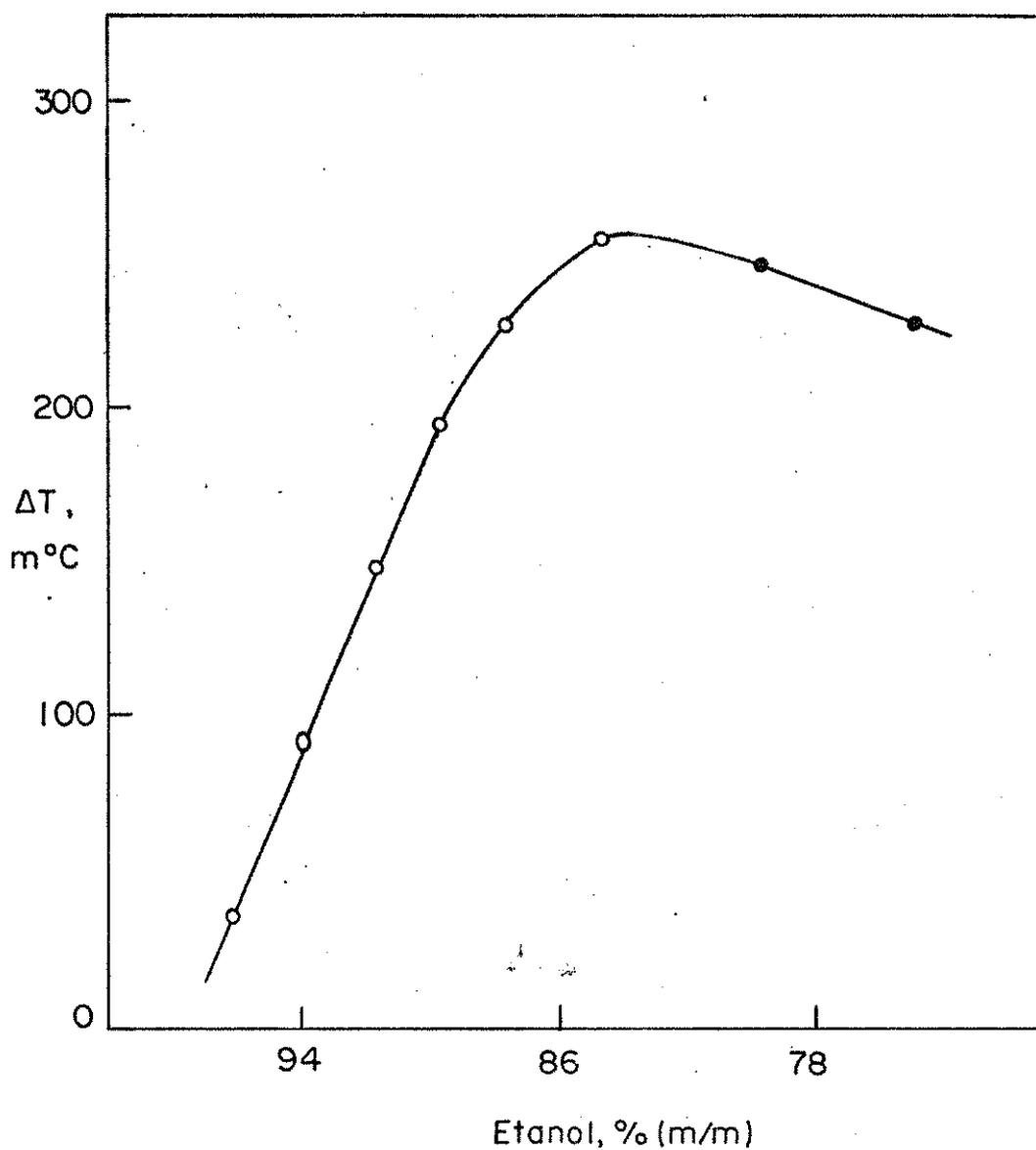


Figura 19. Curva de Calibração para Determinação de Etanol com Altos Teores. ●, assinala a ocorrência de picos duplos.

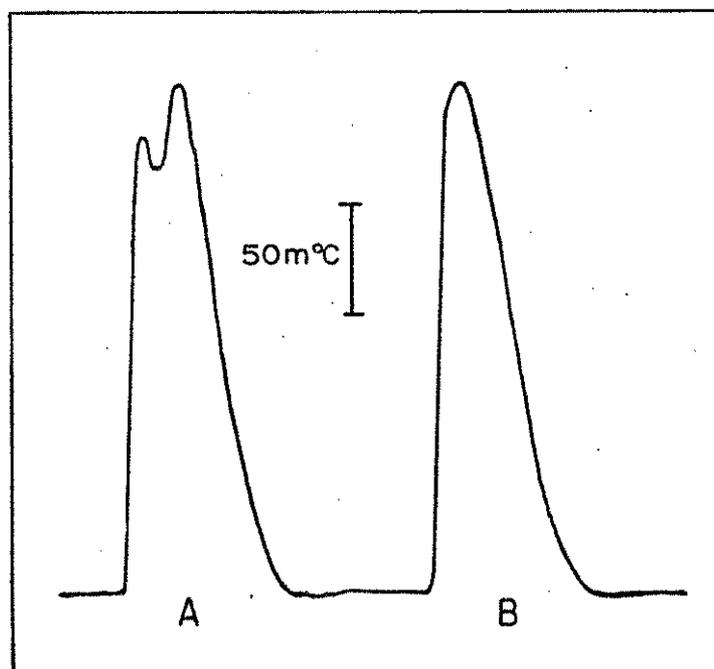


Figura 20. Sinais Obtidos para Soluções com Altos Teores de Etanol. A e B, sinais para soluções com 74,71 e 87,66 % de etanol, respectivamente.

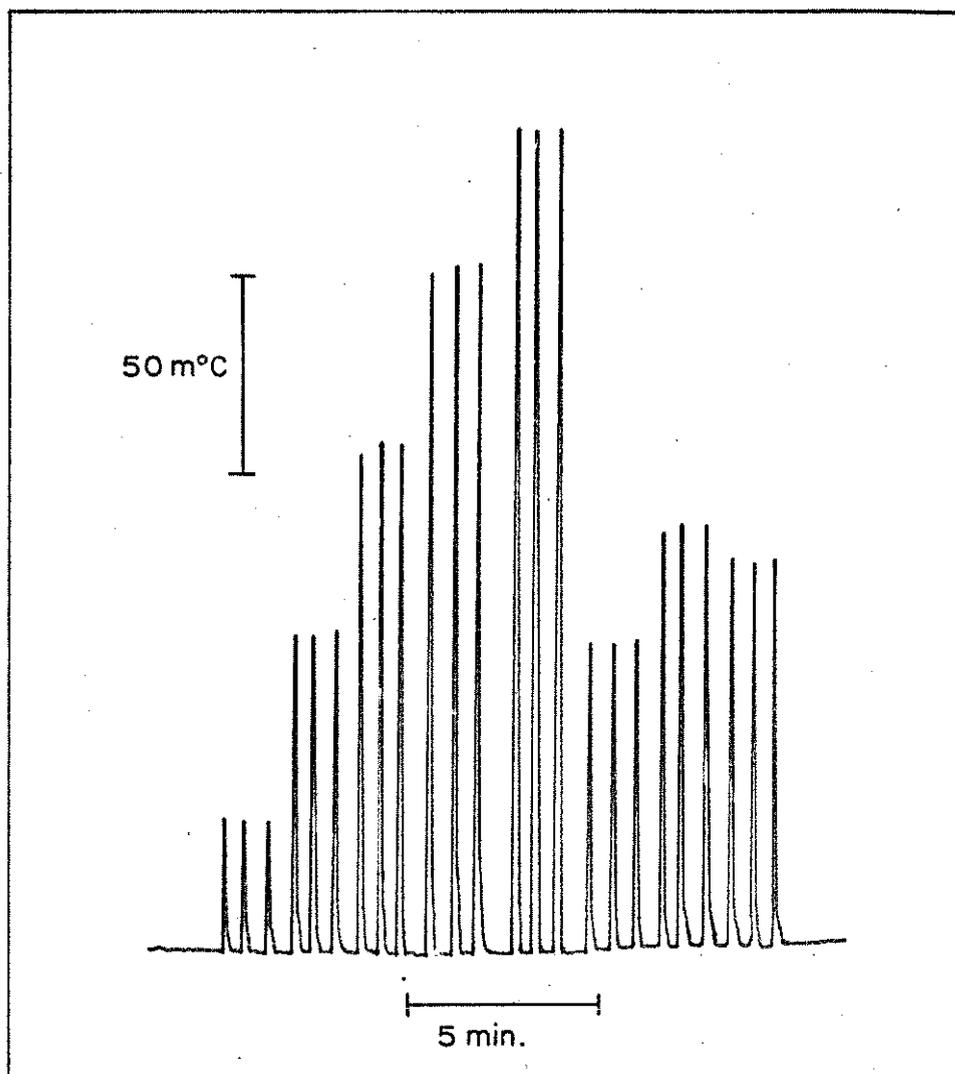


Figura 21. Corrida de Calibração para Determinação de Etanol com Altos Teores. Da esquerda para a direita foram inseridas cinco soluções padrão com teores de etanol iguais a 96,07; 93,82; 91,80; 89,76 e 87,66% seguidas de três amostras. Todas as medidas obtidas em triplicata.

no após cada montagem e desgaste dos tubos de bombeamento dos fluidos. Variações de temperatura podem também ocasionar mudanças na sensibilidade do termistor indicador e alteração no volume de amostra inserido. Porém, devido a rapidez com que se ob-

têm uma corrida de calibração em sistemas AIF, a flutuação da sensibilidade dia após dia deixa de ser um fator limitante.

A precisão das medidas foi avaliada na faixa de concentração de interesse inserindo-se padrões de teores de etanol iguais a 96,07; 93,82 e 89,76%. Os resultados são mostrados na Tabela V.

Tabela V. Precisão das Medidas Termométricas para Altos Teores de Etanol

| Concentração de Etanol, % | nº de Medidas | Média, m <sup>o</sup> C | Estimativa do Desvio Padrão, m <sup>o</sup> C |
|---------------------------|---------------|-------------------------|---|
| 96,07                     | 10            | 35,3                    | 1,2   |
| 93,82                     | 10            | 85,9                    | 1,0   |
| 89,76                     | 10            | 183,1                   | 1,3   |

A sensibilidade e precisão obtidas permitem predizer uma precisão absoluta igual a 0,05% para a determinação de etanol em teores maiores ou igual a 90%. A velocidade de determinação observada experimentalmente é de 110 amostras por hora.

As amostras a serem analisadas pelo método aqui proposto são consideradas como misturas binárias de água e etanol. Na verdade, outras substâncias se encontram presentes no álcool hidratado e combustível. Desta forma, experimentos foram efetuados no sentido de concluir quanto a capacidade destas substâncias em afetar o sinal termométrico. A Tabela VI contém os resultados obtidos para cinco substâncias representativas adicionadas a uma solução 93,00% de etanol.

A análise dos resultados apresentados na Tabela VI mostra que interferências consideráveis podem ocorrer, caso uma terceira substância esteja presente na amostra. Pode-se notar também que os interferentes afetam diferentemente os valores encontrados para o teor de etanol e de água. Por exemplo, o ácido acético afeta significativamente o valor obtido para o teor de eta-

Tabela VI. Interferência de Alguns Constituintes Principais do Álcool Hidratado e do Álcool Combustível

| Constituinte   | Benze-<br>no | Ac.Acê-<br>tico     | Acetal-<br>deído    | Álcool<br>Amíli-<br>co | Acetato<br>de Eti-<br>la |
|--|--------------|---------------------|---------------------|------------------------|--------------------------|
| Teor colocado, %   | 1,00         | 1,02                | 1,00                | 1,02                   | 1,02                     |
| Etanol no Sistema Ternário, %                                      | 92,07        | 92,05               | 92,07               | 92,05                  | 92,05                    |
| Etanol encontrado considerando o sistema como binário, %           | 92,68        | 92,97               | 93,29               | 92,97                  | 93,55                    |
| H <sub>2</sub> O no sistema ternário, %                            | 6,93         | 6,93                | 6,93                | 6,93                   | 6,93                     |
| H <sub>2</sub> O encontrada considerando o sistema como binário, % | 7,25         | 6,95                | 6,64                | 6,96                   | 6,58                     |
| Teor máximo em amostras reais, % (37)                              | -            | $37 \times 10^{-3}$ | $74 \times 10^{-3}$ | $74 \times 10^{-3}$    | $98 \times 10^{-3}$      |

nol, contudo, como sua presença não altera significativamente o sinal termométrico em relação ao do sistema binário, ele praticamente não afeta a determinação do teor de água na mistura ternária. Em amostras reais, a quantidade presente destas substâncias é muito pequena, não excedendo a concentração de 0,03% se consideradas em conjunto<sup>(37)</sup>. Portanto, seu efeito sobre a determinação será desprezível e o sistema pode ser considerado como binário, constituído de água e etanol.

A exatidão da determinação de etanol em álcool hidratado e combustível foi verificada confrontando-se os resultados obtidos para amostras reais pelo método proposto e pelo método picnométrico. Os resultados se encontram na Tabela VII. As determinações por entalpimetria foram feitas em triplicatas.

A amostra AH<sub>3</sub> teve seu teor em etanol determinado pelo método entalpimétrico em quatro dias consecutivos após ter-se desmontado e montado novamente o entalpímetro. Os valores encontrados apresentaram uma dispersão expressa pela estimativa do desvio padrão absoluto igual a 0,07%.

Os resultados da Tabela VII mostram que o método en-

Tabela VII. Determinação de Etanol em Álcool Hidratado (AH) e Álcool Combustível (AC) pelo Método Proposto e por Picnometria.

| Amostra         | Teor de Etanol, % |                 | Diferença Absoluta, % |
|-----------------|-------------------|-----------------|-----------------------|
|                 | Picnometria       | Método Proposto |                       |
| AH <sub>1</sub> | 93,94             | 93,89           | -0,05                 |
| AH <sub>2</sub> | 93,31             | 93,23           | -0,08                 |
| AH <sub>3</sub> | 93,96             | 94,00           | +0,04                 |
| AC <sub>1</sub> | 92,57             | 92,49           | -0,08                 |
| AC <sub>2</sub> | 92,86             | 92,84           | -0,02                 |
| AC <sub>3</sub> | 92,08             | 92,13           | +0,05                 |

talpimétrico automático pode ser aplicado à determinação de álcool hidratado e álcool combustível. As vantagens conseguidas são a alta velocidade de determinação (110 amostras por hora), pequeno consumo de amostra (100  $\mu$ l), pequeno consumo de reagente de baixo custo (cerca de 1 ml de etanol absoluto comercial por determinação) e o uso de instrumentação relativamente simples.

### III.3.3. Comparação com Outros Instrumentos Automáticos

A comparação dos resultados obtidos para a determinação de etanol com altos teores, somente pode ser feita com aqueles obtidos por BUNTING e STOCKWELL<sup>(30)</sup>, cujo instrumento foi efetivamente aplicado na faixa de altas concentrações. Neste caso, o método entalpimétrico aqui proposto apresenta a mesma precisão absoluta de 0,05% porém, a sua velocidade de determinação é cerca de 5 vezes superior ao método densimétrico<sup>(30)</sup>. Além disso, o consumo de amostra é 300 vezes menor. A instrumentação entalpimétrica é de construção mais simples e as determinações não requerem termostatização.

Em relação à determinação de etanol com baixos teores, o método aqui proposto substitui por água destilada a solução concentrada de perclorato de sódio empregada nos instrumentos tipo "AutoAnalyzer"<sup>(30,32)</sup>. A precisão contudo é menor que a conseguida por aqueles instrumentos (0,03 a 0,1% contra 0,013 a 0,025%). Porém, a velocidade de determinação é cerca de 5 vezes superior com o instrumento e metodologia aqui descritos e o consumo de amostra é pelo menos 20 vezes menor. A precisão, embora menor é suficiente para várias aplicações. Convém salientar, mais uma vez, a simplicidade do sistema não segmentado aqui empregado, em relação ao sistema segmentado utilizado no "AutoAnalyzer".

Para a determinação de etanol diretamente em bebidas alcoólicas, o instrumento descrito por LIDZEY, SAWYER e STOCKWELL<sup>(29)</sup> é superior ao aqui proposto por incorporar a unidade automática de destilação e permitir a determinação livre de interferências.

## CAPÍTULO IV

DETERMINAÇÃO DE FERRO EM MINÉRIOS DE FERROPOR ENTALPIMETRIA DE INJEÇÃO EM FLUXO

A determinação de ferro em seus minérios é feita rotineiramente por volumetria de oxi-redução. Normalmente, o ferro presente na amostra solubilizada é reduzido com estanho(II) a ferro(II) em meio ácido e titulado com um agente oxidante. Os agentes oxidantes mais empregados são o permanganato de potássio e o dicromato de potássio. O excesso de estanho(II) é eliminado tratando-se a amostra com uma solução saturada de cloreto de mercúrio(II) que o oxida a estanho(IV). A quantidade de mercúrio empregada em uma única determinação de ferro por este procedimento (equivalente a aproximadamente 0,5 g de mercúrio metálico) pode elevar à 2,5 ppb a concentração deste metal em 200.000 l de água. Como, nos laboratórios de análise de rotina, raramente se observam as recomendações de manuseio e descarte de soluções de elementos tóxicos como o mercúrio, o método é potencialmente poluidor.

Uma alternativa ao uso de estanho(II) é o emprego do redutor de Jones. Neste caso, a solução de ferro(III) passa através de uma coluna contendo zinco metálico amalgamado. O ferro é quantitativamente reduzido enquanto a alta sobretensão do hidrogênio sobre mercúrio impede parcialmente a reação do zinco com o ácido presente na amostra, formando pouco hidrogênio. Titânio é reduzido e interfere na determinação de ferro em minérios.

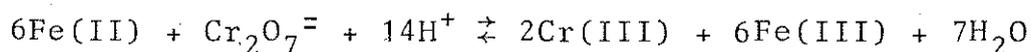
WALDEN Jr., HAMMETT e EDMONDS<sup>(39)</sup>, empregaram uma coluna redutora preenchida com prata metálica na redução de ferro (III). Estes autores demonstraram que em meio ácido clorídrico 1 M, a redução é quantitativa e seletiva. O método foi

aplicado na determinação de ferro em minérios e ligas metálicas através de titulação com sulfato cérico. Titânio não é reduzido. Outras vantagens deste redutor são a auto-indicação do seu grau de exaustão e a sua fácil recuperação. Este processo de redução foi revisto por BHARGAVA, ALEIXIOU e HINES<sup>(40)</sup> e por BANERJEE e DUTTA<sup>(41)</sup> que o aplicaram com sucesso à análise de minérios de ferro.

A literatura registra diversos aperfeiçoamentos dirigidos no sentido de agilizar o processo de solubilização da amostra de minérios de ferro<sup>(40-42)</sup>. Porém, o método de determinação mais empregado continua sendo o volumétrico.

Determinações de ferro por Entalpiometria de Injeção Direta convencional foram efetuadas em cimentos, argila, escórias, magnesitas, dolomitas e cerâmicas vitrificadas<sup>(43)</sup>. Os resultados demonstram que o método entalpimétrico é menos preciso que o volumétrico mas se presta a determinações rotineiras deste metal.

Este capítulo descreve um método entalpimétrico automatizado de determinação de ferro com o uso do instrumento descrito no capítulo II. A metodologia desenvolvida inclui a redução do ferro(III) em linha, efetuada passando-se a amostra por uma coluna com prata metálica, seguida da determinação do ferro (II) formado através da reação:



cuja variação de entalpia é de  $-24,1 \pm 0,5$  kcal por mol de Fe(II) em meio 0,5 M em  $\text{H}_2\text{SO}_4$ <sup>(44)</sup>. A automação da determinação entalpimétrica de ferro apresenta as vantagens inerentes à técnica de Análise por Injeção em Fluxo como a alta velocidade de determinação e economia de reagentes e amostra.

#### IV.1. Parte Experimental

##### IV.1.1. Configuração de Fluxo

O sistema de fluxo empregado na determinação de ferro em minérios é mostrado na Figura 22. As amostras e os reagentes foram impulsionados por tubos de "Tygon". As celas de fluxo (sem recobrimento) e a alimentação da ponte de Wheatstone são as mesmas descritas no capítulo III. O reator, neste caso, é cons-

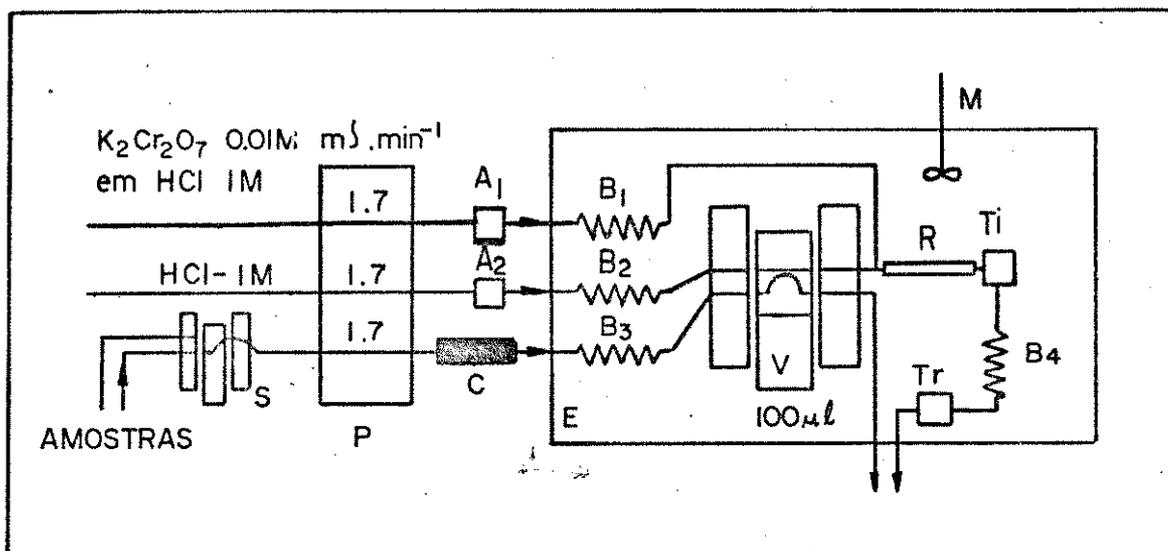


Figura 22. Diagrama de Fluxo para Determinação de Ferro em Minérios.  $A_1$  e  $A_2$ , amortecedores de pulso.  $B_1$  a  $B_4$ , bobinas de equilíbrio térmico. C, coluna de redução. R, tubo reator de 10 cm. S, trocador de amostras.  $T_i$  e  $T_r$ , celas de indicação e referência, respectivamente. V, válvula de inserção de amostras.

tituído de um tubo aberto de polietileno com 10 cm de comprimento e 0,8 mm de diâmetro interno, recoberto com um tubo de "Tygon" como descrito anteriormente (Capítulo II, pág. 18). A coluna de redução, mostrada na Figura 23, foi construída com um tubo de

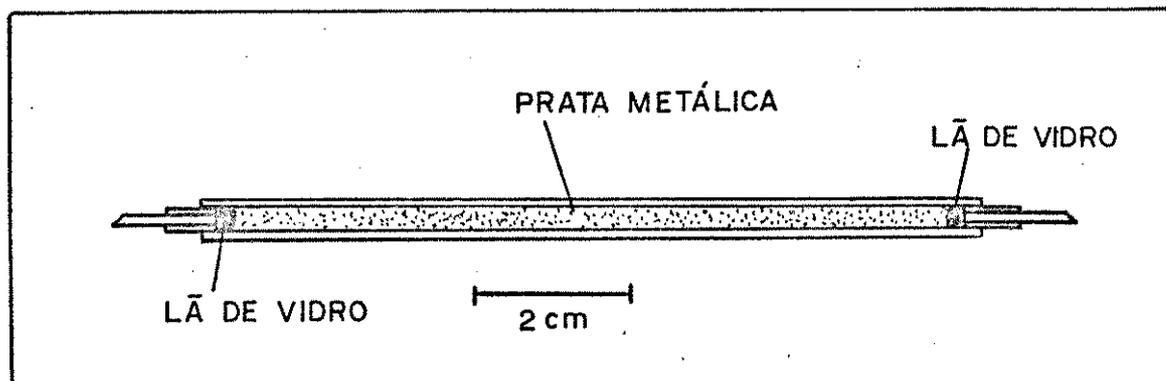


Figura 23. Coluna de Redução com Prata Metálica.

"Tygon" de 10 cm de comprimento e 3 mm de diâmetro interno. Um trocador de amostras foi empregado para impedir a entrada de bolhas de ar na coluna de redução. Desta forma, evita-se que bolhas fiquem presas na coluna diminuindo a superfície de contacto do redutor e também que, ao se soltarem, sejam acidentalmente inseridas na linha da cela de detecção, ocasionando erros nas medidas. Foram introduzidos volumes de amostra de 100  $\mu$ l.

#### IV.1.2. Obtenção e Regeneração do Redutor de Prata Metálica

A prata metálica necessária às colunas de redução foi obtida pelo procedimento descrito por WALDEN, HAMMETT e EDMONDS (39). Dez gramas de nitrato de prata de grau analítico foram dissolvidos em 120 ml de água destilada, à qual se adicionou 5 gotas de ácido nítrico concentrado. Um fio de cobre, enrolado em forma de espiral, foi introduzido nesta solução e agitado continuamente durante a precipitação da prata metálica. A operação foi encerrada quando na solução não se detectou a presença de íons prata por adição de solução de cloreto de sódio. A prata foi então lavada por decantação várias vezes com porções de 25 ml de ácido sulfúrico 0,1 M para remover o cobre e em seguida lavada com ácido clorídrico 1 M.

O empacotamento da coluna foi feito aplicando-se sucção de uma trompa d'água em uma das extremidades do tubo e adicionando-se manualmente a prata mantida em suspensão em solução de ácido clorídrico 1 M agitada continuamente. A coluna foi mantida preenchida com solução de ácido clorídrico 1 M.

Quando em uso, o grau de exaustão do redutor é claramente visualizado por observação do avanço da coloração cinza escura, devida ao óxido de prata, em direção à extremidade de saída da coluna. Quando a coloração cinza atinge 8 cm na extensão da coluna esta é substituída. A prata da coluna substituída é coletada em um frasco de vidro.

A regeneração do redutor é feita lavando-se a prata com solução de ácido sulfúrico 0,1 M até eliminar-se todo ácido

clorídrico. A prata é mantida sob solução de ácido sulfúrico 0,1 M e um fio de zinco espiralado é colocado em contacto com o redutor. Após um tempo de aproximadamente 6 horas, a cor cinza escura desaparece dando lugar à cor branca da prata metálica indicando a regeneração completa do redutor. A seguir procede-se a lavagem com ácido clorídrico 1 M.

#### IV.1.3. Reagentes e Soluções

A solução padrão estoque de ferro ( $5,5689 \text{ g.l}^{-1}$ ) foi obtida por dissolução de ferro metálico de grau analítico em ácido clorídrico (1:1) a quente. A solução resultante da dissolução foi evaporada e o resíduo sólido dissolvido com ácido clorídrico 1 M. A solução foi transferida para um balão volumétrico de 1 l e o volume completado com ácido clorídrico 1 M. Esta solução foi padronizada por titulação potenciométrica, contra solução padrão de dicromato de potássio 0,017 M. Utilizou-se esta solução estoque na preparação das soluções padrão de ferro obtidas por diluição com ácido clorídrico 1 M.

Uma solução 0,1 M de ferro(III) em meio ácido clorídrico 1 M foi obtida por dissolução de massa suficiente de sulfato férrico amoniacal de grau analítico. Esta solução foi empregada na verificação da durabilidade da coluna e nos testes de interferência.

Todos os demais reagentes são de grau analítico.

#### IV.1.4. Tratamento das Amostras de Minério de Ferro

As amostras de minério de ferro (100 mesh, secas a  $100^{\circ}\text{C}$  por uma hora) foram dissolvidas em HCl concentrado. Nas amostras analisadas não se observou a permanência de resíduos escuros, portanto não foi necessário o tratamento com piro-sulfato de potássio, conforme recomendado<sup>(43)</sup>.

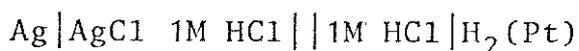
As amostras destinadas à determinação entalpimétrica foram tratadas da seguinte forma: pesou-se 0,1 g de minério com precisão de 0,01 mg. Transferiu-se esta massa para um becker de

50 ml de forma alta e acrescentou-se 10 ml de ácido clorídrico concentrado. Cobriu-se com um vidro de relógio. Procedeu-se à dissolução em chapa de aquecimento (aproximadamente 60°C). Quando a solubilização se completou (indicada pela ausência de resíduos escuros) retirou-se o vidro de relógio e deixou-se evaporar todo o líquido. O resíduo sólido foi então dissolvido com solução de ácido clorídrico 1 M, resfriado e filtrado diretamente em um balão de 100 ml, completando-se o volume com solução de ácido clorídrico 1 M.

As amostras destinadas à determinação volumétrica foram tratadas da seguinte forma: pesou-se 0,3 g de minério com precisão de 0,01 mg. Transferiu-se esta massa para um becker de 150 ml de forma alta e acrescentou-se 30 ml de ácido clorídrico concentrado. Cobriu-se o becker com vidro de relógio. A dissolução foi feita em chapa de aquecimento (aproximadamente 60°C). Evaporou-se a solução até aproximadamente 10 ml e diluiu-se até próximo de 50 ml com solução de ácido clorídrico 1 M. Filtrou-se e passou-se esta solução por uma coluna de redução de prata metálica semelhante à descrita anteriormente<sup>(39)</sup>. A coluna foi, a seguir, lavada com 150 ml de ácido clorídrico 1 M e a solução coletada em um becker foi titulada potenciométricamente com solução padrão de dicromato de potássio 0,017 M empregando-se um eletrodo indicador de platina e referência de calomelano saturado.

#### IV.2. Resultados e Discussão

A concentração de ácido clorídrico utilizado na determinação de ferro neste trabalho, foi escolhida obedecendo indicações da literatura<sup>(37,38)</sup>. O potencial de oxidação do redutor de prata nestas condições é dado pela força eletromotriz da cela



O valor do potencial a 25°C é 0,2329 V, suficiente para a total redução do íon ferro(III). A concentração de dicromato de potás-

nho(II). Esta redução poderia ser feita na etapa de dissolução da amostra usando-se o descoloramento da coloração amarela intensa do ferro(III) em ácido clorídrico, como indicador para se evitar um excesso do redutor. Somente a pequena quantidade de ferro(III) remanescente seria então reduzida na coluna de prata. Além da vantagem do menor desgaste da coluna é sabido que a redução durante a dissolução da amostra facilita a sua solubilização. Experimentos realizados demonstraram que a presença de estanho(IV) em quantidade equivalente a de ferro(III) na amostra, não interfere no sinal termométrico. Soluções padrões de ferro(III) submetidas à redução com estanho(II) apresentaram sinais iguais aos obtidos para o mesmo padrão não submetido à redução prévia.

Finalmente, é necessário lembrar que o redutor é prontamente recuperável e que as perdas para operações de regeneração cuidadosamente executadas devem-se somente à pequena solubilidade do cloreto de prata. Desta forma, o fator econômico se alia à possibilidade de se trabalhar com um redutor de baixa potencialidade de poluição e plenamente adequado para sistemas de Análise em Fluxo Contínuo.

#### IV.2.2. Precisão e Velocidade de Determinação

A Tabela VIII mostra dados típicos de uma calibração obtida com soluções padrão de ferro e a precisão, obtida em seis medidas consecutivas, expressa pela estimativa do desvio padrão absoluto. Optou-se por expressar a concentração de ferro nos padrões em miligramas de ferro por cem mililitros de solução. Desta forma, o cálculo do teor de ferro no minério pode ser feito facilmente pela equação

$$\%Fe = \frac{C_{Fe}}{m} \times 100 \quad (IV.1)$$

onde %Fe é o teor de ferro expresso em sua porcentagem em massa no minério;  $C_{Fe}$  é a concentração de ferro encontrada na solução resultante do tratamento do minério, como descrito na parte experimental e m é a massa de minério tomada, expressa em miligramas.

Tabela VIII. Resultados Típicos Obtidos na Calibração do Entalpi-  
metro para Determinação de Ferro.

| $C_{Fe}$ , mg/100ml | n | $\Delta T$ , m°C | S, m°C |
|---------------------|---|------------------|--------|
| 13,92               | 6 | 15,6             | 0,3    |
| 27,84               | 6 | 31,9             | 0,7    |
| 55,69               | 6 | 65,6             | 0,3    |
| 79,89               | 6 | 95,3             | 0,3    |
| 111,38              | 6 | 131,2            | 0,4    |

A equação que relaciona as variações de temperatura média ( $\Delta T$ ) expressa em m°C e as concentrações de ferro ( $C_{Fe}$ ) da tabela VIII é

$$\Delta T = -0,922 + 1,192 C_{Fe} \quad (\text{IV.2})$$

com coeficiente de correlação igual a 0,99991. Tomando-se a sensibilidade expressa por esta equação e a estimativa do desvio padrão médio (0,4 m°C) pode-se dizer que o teor de ferro para amostras de 100 mg pode ser conhecido com precisão absoluta de 0,34%. Este valor pode ser melhorado com o uso de massas maiores de minérios. Porém, neste caso, deve-se empregar a redução prévia com estanho(II) para evitar a rápida exaustão da coluna de redução. Mesmo assim, a precisão obtida seria menor que aquela do método volumétrico (0,03% absoluta). Por outro lado, a alta velocidade com que se pode efetuar as determinações pelo método aqui proposto, possibilita realizar um maior número de determinações de um lote de minério, o que pode levar a um valor mais preciso do seu teor de ferro.

A Figura 25 mostra uma corrida de calibração para a determinação de ferro seguida de quatro amostras e nova corrida de calibração. A velocidade de determinação é de 85 amostras por hora, quando se obtêm as medidas em triplicata.

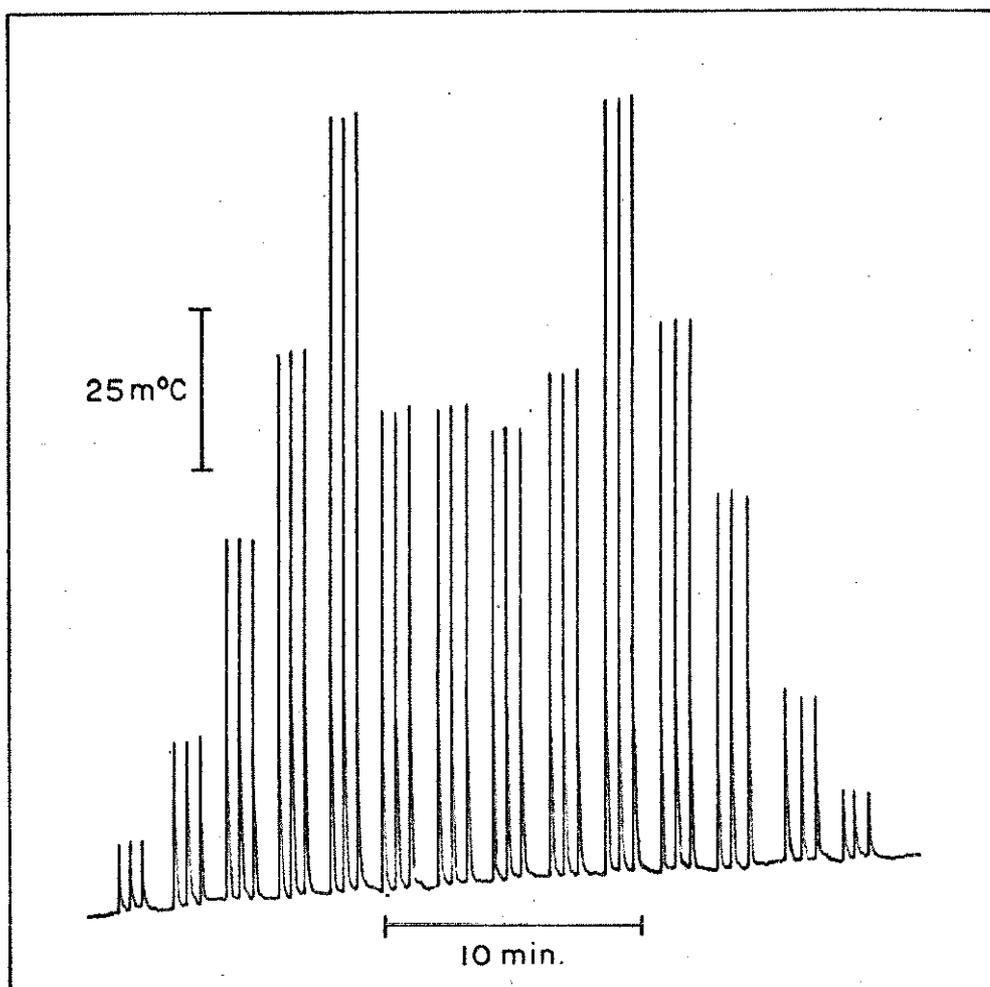


Figura 25. Corrida de Calibração para Determinação de Ferro. Da esquerda para a direita foram inseridas cinco soluções padrão de concentrações iguais a 13,92; 27,84; 55,69; 79,89 e 111,38 mg de ferro por 100 ml da solução, seguidos de quatro amostras e novamente dos padrões em ordem decrescente. Todas as medidas obtidas em triplicata.

#### IV.2.3. Interferentes

Diversas espécies foram adicionadas a uma solução

0,0100 M de ferro(III) em meio ácido clorídrico 1 M de forma que as suas quantidades fossem equivalentes a 5% no minério. As soluções foram passadas através da coluna de redução para se verificar o efeito interferente de cada uma delas na determinação de ferro. Na Tabela IX encontram-se os resultados obtidos para a interferência destas espécies, expressos como a variação do teor de ferro ( $\Delta\%Fe$ ) no minério, causada pela presença do interferente.

Tabela IX. Efeito Interferente de Diversas Espécies na Determinação Entalpimétrica de Ferro

| Interferente | $\Delta\%Fe$ | Interferente | $\Delta\%Fe$ |
|--------------|--------------|--------------|--------------|
| Cu(II)       | 4,6          | Ni(II)       | 0,2          |
| Mg(II)       | 0,0          | Cr(III)      | 0,3          |
| Ca(II)       | 0,0          | Mo(VI)       | 0,8          |
| Zn(II)       | 0,1          | V(V)         | 0,4          |
| Al(III)*     | 0,1          | Ti(IV)**     | 0,1          |
| Mn(II)       | 0,0          |              |              |

\*a 10% no minério

\*\* a 20% no minério

A tabela IX mostra que os principais interferentes são o cobre e o molibdênio. Porém estas espécies raramente são encontradas em minérios de ferro<sup>(41)</sup>. O titânio, normalmente encontrado em minérios de ferro, e que representa uma séria interferência no método clássico volumétrico que emprega estanho(II) como redutor, não interfere no método entalpimétrico, pois não é reduzido pela prata metálica nas condições de determinação de ferro. Este resultado está de acordo com observações anteriores feitas para o método manual empregando prata como redutor<sup>(39-41)</sup>. O vanádio, segundo resultados da literatura, é reduzido pela prata metálica em meio de ácido clorídrico 1 M. BHARGAVA, ALEIXIOU e HINES<sup>(40)</sup> mostraram que a presença de até 1% de vanádio no minério não afeta a determinação de ferro por titulação com dicromato após redução do fer-

ro(III) com prata. BANERJEE e DUTTA<sup>(41)</sup> observaram que a presença de vanádio(IV) na solução pode afetar a determinação do ponto final da titulação pois ocorre a oxidação lenta desta espécie pelo dicromato, ocasionando o retorno do indicador (difenilamina) a sua forma reduzida. A interferência causada pelo vanádio no método entalpimétrico pode ser considerada pequena, tendo em vista a grande quantidade (5%) de interferente adicionado. Este fato pode ser explicado pela cinética lenta de oxidação do vanádio(IV) pelo dicromato, que impede a realização da reação no curto intervalo de tempo (ao redor de 3 segundos) que decorre entre a inserção da amostra e a detecção. Considerando-se que a quantidade de vanádio em minérios de ferro é inferior a 1%, pode-se considerar desprezível o efeito desta espécie na determinação de ferro.

Além destas espécies, verificou-se também a influência da presença do resíduo de 1 grama de piro-sulfato de potássio, após ter sido submetido à fusão. Observou-se que esta espécie não promove qualquer interferência na determinação de ferro. Portanto, caso seja necessário o emprego de uma fusão ácida para a solubilização da amostra<sup>(45)</sup>, esta poderá ser feita sem prejuízo para a determinação de ferro.

#### IV.2.4. Determinações de Ferro em Minérios

A Tabela X mostra os resultados de três determinações de ferro pelo método entalpimétrico automatizado e por volumetria, com detecção potenciométrica do ponto final. Os resultados para ambas as técnicas são valores médios de duas determinações feitas desde a solubilização da amostra. A mesma tabela inclui a comparação com a Amostra Padrão 21 do Instituto de Pesquisas Tecnológica do Estado de São Paulo- IPT, cujo teor em ferro é expresso pelo valor médio e estimativa do desvio padrão dos resultados encontrados por seis laboratórios. Como se observa, o método proposto, dentro da sua precisão, é concordante com o método volumétrico.

Tabela X. Comparação de Resultados Obtidos para Determinações de Ferro em Minérios.

| Amostra        | Teor de Ferro, %(m/m) |                 | Diferença Relativa, % |
|----------------|-----------------------|-----------------|-----------------------|
|                | Volumetria            | Método Proposto |                       |
| Padrão 21 IPT  | 68,55±0,06*           | 68,4            | -0,22                 |
| M <sub>1</sub> | 66,30                 | 65,9            | -0,60                 |
| M <sub>2</sub> | 63,88                 | 63,9            | +0,03                 |
| M <sub>3</sub> | 67,42                 | 67,3            | -0,18                 |

\*Teor de ferro certificado ± estimativa do desvio padrão absoluto

## CAPÍTULO V.

DESENVOLVIMENTO DE UM SISTEMA MONOSEGMENTADODE ANÁLISE EM FLUXO CONTÍNUO

A Análise em Fluxo Contínuo pode ser classificada, atualmente, em Segmentada e Não-Segmentada. Na análise em Fluxo Contínuo Segmentada (AFCS) a amostra, contida em um recipiente de uma bandeja amostradora, é aspirada por uma bomba peristáltica e impulsionada para o sistema de fluxo. Posteriormente, a zona da amostra é segmentada diversas vezes (aproximadamente 60 vezes por minuto) em toda sua extensão, passa pelos condutos e módulos do analisador onde recebe os reagentes ou sofre outros tratamentos e é detectada. A Análise em Fluxo Contínuo Não-Segmentada é representada pelos sistemas denominados de Análise por Injeção em Fluxo (AIF). Neste caso, um pequeno volume da amostra é interposto, através de uma válvula, em um fluido não segmentado que o carrega em direção ao detector. No caminho, adicionam-se os reagentes ou efetuam-se outros tratamentos.

Nas duas versões, a dispersão longitudinal da zona da amostra, que ocorre quando esta percorre os condutos e módulos do analisador intercalada em um fluido carregador, é de extrema importância no desempenho de um método automatizado. A Figura 26 mostra comparativamente a influência da dispersão no perfil de concentração da zona da amostra para os sistemas AFCS e AIF. Em ambas as técnicas a altura do sinal obtido na saída do detector é proporcional à concentração da espécie determinada. Ocorre que, para se evitar que este parâmetro sofra a influência da amostra anteriormente inserida, deve-se aguardar um tempo suficiente para que a limpeza dos condutos e módulos do analisador seja efetuada. Este intervalo de tempo deve ser igual ao tempo necessário para que o detector volte a acusar o sinal de base, so

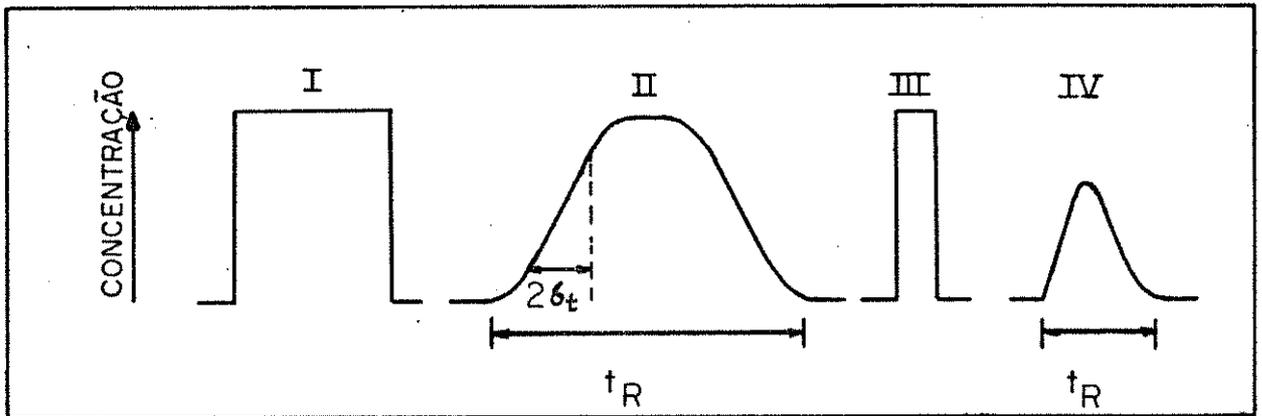


Figura 26. Dispersão da Zona da Amostra em Sistema de Análise em Fluxo Contínuo. I, perfil de concentração da zona da amostra ao entrar em um sistema AFCS. II, perfil da zona da amostra sob o efeito da dispersão em sistemas AFCS. III, perfil da zona da amostra ao ser intercalada em um sistema AIF. IV, perfil da zona da amostra sob o efeito da dispersão em sistemas AIF.

bre o qual se mediu a primeira amostra, antes que a segunda o atinja. Na Figura 26, este tempo é denotado por  $t_R$ . É evidente que  $t_R$  será maior quanto maior for a dispersão da zona da amostra. Portanto, a dispersão é um fator limitante da velocidade de introdução de amostras em sistemas de fluxo contínuo.

Além da sua influência na velocidade da determinação, a dispersão afeta a sua sensibilidade. A medida que as espécies inicialmente presentes em um volume definido de fluido se dispersam pelo meio carregador, ocorre uma diminuição efetiva da concentração máxima longitudinal. A detecção reflete este fato com sinais de alturas menores que as esperadas caso a concentração inicial da amostra se mantivesse inalterada.

### V.1. Dispersão e Variações do Sistema Segmentado

A função da segmentação, geralmente feita por bolhas de ar, em um analisador de fluxo contínuo é de coibir a dispersão da zona da amostra. Nestes sistemas, a dispersão é decorrente, basicamente, da película de líquido que fica retida na parede dos tubos quando um fluido por eles escoia<sup>(46)</sup>. Isto faz com que um segmento inicialmente livre das espécies constituintes da amostra receba estas espécies por difusão quando da sua passagem por uma região já percorrida pela zona da amostra. A Figura 27 mostra como ocorre este fenômeno em um segmento do conduto de um instrumento da AFCS.

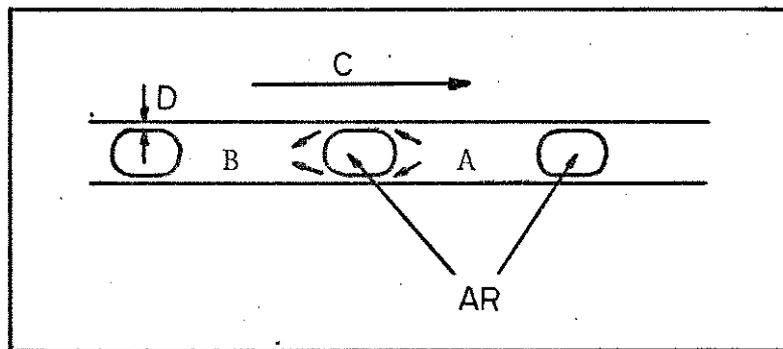


Figura 27. Dispersão da Amostra em Sistemas de AFCS. A, segmento contendo a amostra. B, segmento inicialmente livre das espécies da amostra. D, película de líquido na parede do tubo. C, direção da corrente de fluido. As setas indicam como as espécies contidas no segmento A atingem o segmento B.

Somente cerca de vinte anos após a introdução do sistema segmentado por SKEGGS<sup>(4)</sup>, foi desenvolvida uma teoria completa e razoavelmente coerente com as observações experimentais a cerca da dispersão em tais sistemas<sup>(47,48)</sup>. Esta teoria permite avaliar a dispersão em termos de parâmetros do analisador, da solução e da espécie que dispersa. Uma grandeza utilizada para

se expressar a dispersão é a variância ( $\sigma_t^2$ ) em unidades de tempo das regiões laterais do perfil de concentração da zona de amostra. Para estas regiões assume-se que o perfil de concentração se comporta de acordo com a distribuição de Gauss. A equação

$$\sigma_t^2 = \left[ \frac{538d_t^{2/3} (F+0,92d_t^3n)^{5/3} \eta^{7/3}}{\gamma^{2/3} F D_{w,25}} + \frac{1}{n} \right] \left[ \frac{2,35(F+0,92d_t^3n)^{5/3} \eta^{2/3} t}{\gamma^{2/3} F d_t^{4/3}} \right] \quad (V.1)$$

é utilizada para avaliar a dispersão em sistemas segmentados<sup>(49)</sup>. Nela,  $\sigma_t^2$  é a variância;  $d_t$  o diâmetro interno do tubo (em cm) pelo qual flui a amostra;  $F$  é a vazão ( $\text{ml.s}^{-1}$ ) do fluido no sistema;  $n$ , a frequência de segmentação ( $\text{bolhas.s}^{-1}$ );  $\eta$ , a viscosidade da solução fluente (em Poise);  $\gamma$ , é a tensão superficial da solução fluente ( $\text{dina.cm}^{-1}$ );  $t$ , o tempo gasto por um dado segmento desde a sua admissão no sistema até a detecção(s);  $D_{w,25}$ , coeficiente de transferência de massa variável entre  $2 \times 10^{-5}$  e  $12 \times 10^{-5}$  para espécies de peso molecular de 400.000 a 27. O valor de  $8\sigma_t$  tem sido sugerido para espaçar os picos em sistemas segmentados e evitar, desta forma, a intercontaminação entre amostras vizinhas<sup>(49)</sup>.

É importante ressaltar que a dispersão coibida por segmentação permite que a amostra percorra longos trajetos até o detector, podendo residir no sistema de fluxo por intervalos de tempo de até dez minutos. Isto atua favoravelmente em relação à sensibilidade, quando uma reação lenta é necessária para transformar a espécie desejada em uma forma passível de ser detectada. A concentração da amostra nos segmentos centrais pode ser bastante próxima da inicial se volumes grandes (>1 ml) de amostra são aspirados. Para que isto aconteça, o sinal deverá atingir um estado denominado "estacionário" no qual a concentração da espécie determinada que atravessa o detector é constante por um certo intervalo de tempo formando o patamar do sinal obtido. Embora o estado estacionário seja desejável se considerarmos a sensibilidade da determinação, ele está presente em vários modelos de analisadores segmentados mesmo que a sensibilidade requerida não se-

ja tão alta. Neste caso, a obtenção dos sinais no estado estacionário apenas limita a velocidade de determinação.

A necessidade de se trabalhar no estado estacionário em muitos analisadores segmentados, provém do fato de que as bolhas de ar necessitam ser retiradas da corrente de fluido antes que esta atinja o detector. Caso contrário, a sua passagem pela cela de fluxo geraria graves distúrbios na resposta do detector, tornando imprecisa a obtenção das medidas. Nos sistemas tipo AutoAnalyzer de 1ª e 2ª geração, as bolhas são retiradas por bombeamento diferencial, como mostrado na Figura 28. A

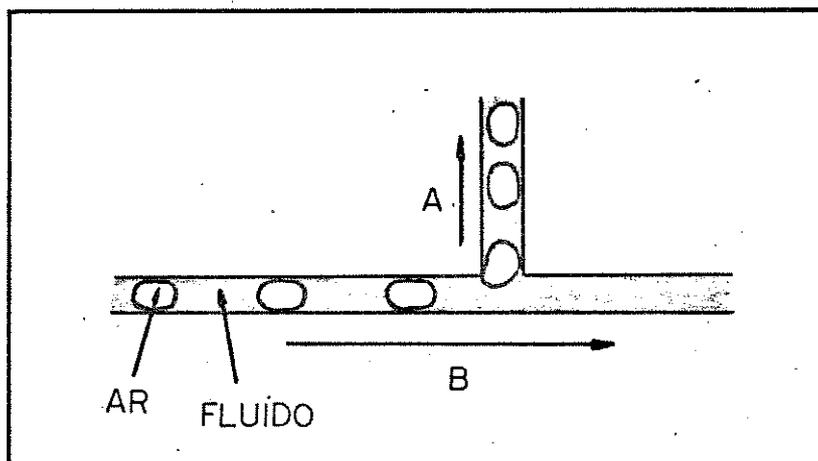


Figura 28. Retirada das Bolhas de Ar nos Analisadores de 1ª e 2ª Gerações. A, para o descarte. B, para o detector.

operação descarta, juntamente com as bolhas de ar, 20 a 30% do fluido que se dirige ao detector e gera irregularidades na zona da amostra. Desta forma, é necessário que uma porção central de segmentos tenha composição constante e não sofra, desta forma, a influência da retirada das bolhas. Esta porção central gera o estado estacionário. A equação V.1. não considera a influência da etapa de retirada das bolhas previamente a detecção e nem o acréscimo da dispersão causado pelo fato de que a amostra, a par

tir da retirada das bolhas, caminha em um sistema não-segmentado para a cela de fluxo. A existência destes fatores faz com que a velocidade máxima de determinação obtida nos analisadores de 1ª e 2ª gerações (AutoAnalyser I e II) seja de 60 amostras por hora.

Diversos trabalhos podem ser encontrados na literatura objetivando melhorar a performance dos analisadores segmentados. Alguns autores buscam formas de se corrigir a intercontaminação causada pela dispersão sem alterações físicas no analisador. Dentro desta linha se encontram os trabalhos de WALLACE<sup>(50)</sup> e BENNET, et al.<sup>(51)</sup>. A observação experimental revela que a intercontaminação ocorre somente entre uma amostra e a sua imediata precedente. A equação

$$A_n = (1-m)aC_n + mA_{n-1} + b \quad (V.2)$$

pode ser, então, empregada para se corrigir a intercontaminação. Nesta equação  $A_n$ , é a absorvância máxima obtida para a amostra  $n$ ,  $A_{n-1}$ , é a absorvância máxima da amostra precedente;  $a$  é a absorvância;  $m$ , a fração da amostra  $n-1$  na amostra  $n$ ;  $b$  é a absorvância da prova em branco;  $C_n$ , a concentração da amostra  $n$ . O valor de  $m$  pode ser determinado para um conjunto de condições experimentais e utilizado para se encontrar o valor de  $C_n$ . Com a aplicação desta correção pode-se suportar o erro devido a intercontaminação proveniente da operação dos analisadores de 1ª e 2ª gerações a velocidades de 120 amostras por hora.

WALKER<sup>(52)</sup>, descreve como se pode regenerar em parte o sinal que deveria ser obtido na AFCS a partir do conhecimento teórico da forma normal do sinal antes da dispersão tê-lo modificado. Esta técnica permite melhorar a resolução entre picos adjacentes e contribui para elevar a velocidade de determinação para até 180 amostras por hora. Tanto a regeneração dos sinais como a correção da intercontaminação podem ser adaptadas digital ou analogicamente nos dispositivos de saída de um analisador de AFCS de forma a se obter os sinais já corrigidos.

Outras formas empregadas para melhorar o desempenho dos analisadores da AFCS voltam-se para a modificação do instru-

mento em si. Por exemplo, a utilização de um temporizador eletrônico no controle de tempo de amostragem e limpeza, com melhor precisão e versatilidade, permite obter medidas precisas mesmo sem se atingir o estado estacionário<sup>(53)</sup>. Velocidades de 90 amostras por hora podem ser obtidas com analisadores de 1ª geração.

Como foi previamente mencionado, a etapa de retirada das bolhas de ar da corrente de fluido segmentada contribui consideravelmente para o aumento da dispersão e exige a obtenção do sinal em situação próxima ao estado estacionário. Para evitar esta etapa, diversos autores propuseram que a detecção fosse efetuada com as bolhas passando pela cela de fluxo. Os instrumentos de 3ª geração (AutoAnalyser III), equipados com computador dedicado, adotam esta forma de detecção. A obtenção das medidas é feita quando a cela de fluxo se encontra totalmente preenchida com o segmento a ser medido. Várias formas de se detectar a passagem das bolhas de ar e desligar o circuito de medida durante este intervalo de tempo são encontradas na literatura. NEELEY, WARDLAW e SWINNEN<sup>(54)</sup>, descreveram um circuito comparador de sinais que permite identificar a passagem das bolhas pela cela de fluxo, tomando por base a alta variação da saída do detector fotométrico, quando uma bolha está presente na cela. VOGT et al.<sup>(55)</sup>, desenvolveram uma cela de fluxo na qual a detecção é feita obliquamente à corrente de fluido. Quando uma bolha passa, a súbita mudança do índice de refração causa a reflexão total do feixe de luz e permite se desligar o sistema de detecção. Os autores afirmam que este sistema é superior àqueles fundamentados somente na alteração da absorvância, a qual pode não ser suficiente para acusar a presença de bolhas ou acusá-las quando, na verdade, um segmento está presente na cela. Apesar disso, PATTON, RABB e CROUCH<sup>(56)</sup>, descreveram recentemente um novo circuito empregando a variação de absorvância para a mesma finalidade de identificação da passagem das bolhas.

Em todas as avaliações feitas com relação a detecção com o fluxo segmentado passando pela cela de fluxo, observou-se

que a performance do analisador é substancialmente melhorada. Velocidades de determinações de 150<sup>(54)</sup>, 120 e 360<sup>(56)</sup> amostras por hora podem ser obtidas em tais sistemas. O único empecilho que surge e não permite um desempenho ideal do sistema segmentado é o tamanho mínimo do segmento. Este deve ser grande o suficiente para poder preencher totalmente a cela de fluxo. A equação V.1. prevê a existência de uma velocidade de segmentação ótima para cada vazão de fluido. A velocidade de segmentação, para uma dada vazão, define o tamanho do segmento que nem sempre, na situação ideal, é grande o suficiente para permitir a detecção direta. O AutoAnalyzer III emprega uma cela de apenas 2  $\mu$ l de volume interno e permite velocidade de determinação de 150 amostras por hora. Este valor é cerca de 25% menor que o valor previsto pela equação V.1. devido a limitação imposta pelo tamanho do segmento. Para que o sistema de detecção de bolhas trabalhe adequadamente, é desejável, também, que a regularidade da segmentação seja a melhor possível.

Deve-se observar que a adoção de um ou outro tipo de modificação do sistema AFCS feita no sentido de melhorar sua performance passa pela necessidade de se construir circuitos eletrônicos que não podem ser classificados como simples. De fato, os circuitos que permitem a medida direta, sem a retirada das bolhas, são difíceis de serem construídos e seu custo oscila, atualmente, entre Cr\$ 600.000 e Cr\$ 1.500.000. Os métodos de correção da intercontaminação e de regeneração do sinal da AFCS são melhor executados quando um computador é empregado juntamente com o analisador. Outra opção seria a compra de um instrumento comercial que incorpore as modificações. Neste caso, além do alto custo, pode-se dispor, no momento, somente de aparelhos importados.

## V.2. Dispersão e Variações do Sistema Não-Segmentado

A dispersão nos sistemas da AIF provém do transporte de forma laminar que é imposto à zona da amostra em sistemas não-segmentados. O fluxo laminar prevê que a região central do

fluido que escoia no interior de um tubo aberto e reto tem velocidade duas vezes maior no centro do tubo do que a velocidade média de escoamento. A velocidade de escoamento diminui, de acordo com um perfil parabólico, quando se afasta do centro em direção à parede do tubo, na qual a velocidade deve ser igual a zero. Desta forma, esperar-se-ia que quando a primeira porção de fluido que contém as espécies da amostra atingisse o detector, uma cauda infinitamente longa seria observada a seguir. Este fato, na realidade, não ocorre devido à difusão radial das espécies constituintes da amostra. A difusão impede a formação da cauda e permite que as determinações sejam efetuadas com baixo índice de intercontaminação.

De forma quantitativa, a dispersão em AIF é ainda objeto de estudos. Talvez, a proposição feita por VANDERSLICE et al.<sup>(57)</sup> seja atualmente uma das mais aceitas por considerar a situação real na qual a maior parte dos sistemas AIF operam. Nas condições de tempo de residência da amostra e de vazão normalmente empregados na AIF a dispersão recebe contribuição significativa de ambos os fenômenos envolvidos quais sejam: a convecção e a difusão. Os resultados obtidos por estes autores<sup>(57)</sup> se fundamentaram na resolução numérica da equação de convecção-difusão em tubos cilíndricos. Duas equações significativas para a AIF podem ser obtidas. A primeira permite o cálculo do tempo de residência mínimo ( $t_A$ ) da amostra no sistema de fluxo. Este intervalo de tempo equivale àquele decorrido desde a introdução da amostra até o surgimento do sinal. A Figura 29 permite se observar como se obtém o valor de  $t_A$  experimentalmente e a equação

$$t_A = \frac{109a^2 D^{0,025}}{f} \left(\frac{L}{F}\right)^{1,025} \quad (V.3)$$

pode ser utilizada no seu cálculo, conhecendo-se os parâmetros experimentais  $a$ , raio do tubo (cm);  $D$ , coeficiente de difusão molecular ( $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ );  $F$ , vazão do fluido ( $\text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$ );  $L$ , comprimento do tubo reator (cm) e  $f$ , um fator que considera o efeito da concentração da amostra e da sensibilidade do detector em  $t_A$ . A outra equação permite calcular o intervalo de tempo  $t_R$  (descrito na Figura 26.IV)

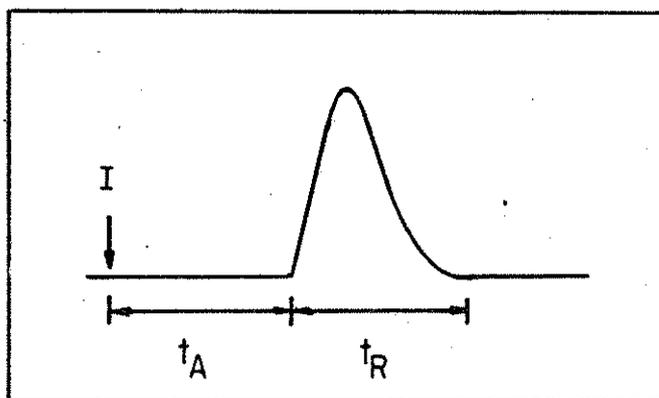


Figura 29. Observação Experimental do Tempo de Residência Mínimo ( $t_A$ ) e do Tempo de Retorno a Linha Base ( $t_R$ ).  $I$ , instante da introdução da amostra.

$$t_R = \frac{35,4 a^2 f}{D^{0,36}} \left(\frac{L}{F}\right)^{0,64} \quad (V.4)$$

Deve-se observar que  $t_R$  é também afetado pela concentração da amostra e sensibilidade do detector e, portanto, emprega o mesmo fator  $f$  para corrigir estes efeitos. O valor de  $t_R$  quantifica a dispersão de linha base à linha base e é efetivo para se prever a velocidade de determinação em sistemas não-segmentados. As equações V.3 e V.4 assumem que o volume da amostra introduzido não ultrapassa 20% do volume total do sistema de fluxo e não consideram o efeito do volume da cela de detecção e da válvula de inserção. Dependendo da sua grandeza, estes fatores podem afetar significativamente  $t_A$  e  $t_R$ .

Um cálculo aproximado, supondo-se uma solução de uma espécie de peso molecular igual a 164,  $D$  igual a  $7,4 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ,  $f$  igual a 1, um tubo de diâmetro interno igual a 0,05 cm e empregando as equações V.3 e V.4, revela que  $t_R$  assume os valores de 35 e 115 s para valores de  $t_A$  respectivamente iguais a 30 e 200 s. As velocidades de determinação em cada caso seriam, en

tão, de 103 e 31 amostras por hora. Este cálculo, embora simplificado, permite a observação da principal limitação do sistema AIF. A medida que um tempo de residência longo é necessário, para que uma reação se processe de forma a se obter uma alta sensibilidade na determinação, a dispersão aumenta causando a perda da velocidade de determinação. Simultaneamente, se um volume pequeno é introduzido, perde-se sensibilidade por diluição devido ao decréscimo da concentração máxima longitudinal causada pela dispersão da zona da amostra.

Várias alterações foram propostas com a finalidade de minimizar os efeitos do fluxo não-segmentado na dispersão. A mais simples e natural delas, consiste em enrolar o tubo do reator em forma de uma bobina. À altas vazões, um fluxo secundário surge perpendicularmente ao fluxo principal devido a força centrífuga, que direciona o fluido presente no centro do tubo em direção à parede. Isto modifica o perfil parabólico do fluxo laminar e gera um novo perfil quase linear que limita a dispersão. TIJSSSEN<sup>(58)</sup> prevê que, para baixas pressões possíveis para uma bomba peristáltica (79 atm) e a uma vazão de  $6 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$  em um tubo de 15 m de comprimento com diâmetro interno de 0,3 mm, a velocidade analítica seria de 33 amostras por minuto com tempo de residência médio (tempo decorrido desde a introdução da amostra até o pico do sinal) de 10 s. Embora, experimentalmente, nunca tenha se observado esta velocidade de determinação, a alternativa de se enrolar os tubos implementa, de fato, esta velocidade, diminui o consumo de reagentes mas não permite a obtenção de longos tempos de residência.

Outra alternativa empregada para se reduzir a dispersão longitudinal se encontra no uso de reatores empacotados. A princípio, empregou-se glóbulos de vidro de pequeno diâmetro para se empacotar colunas que substituiriam os reatores de tubo aberto<sup>(59)</sup>. Para um reator de 7 cm de comprimento e 4,6 mm de diâmetro interno empacotado com glóbulos de diâmetro médio igual a 40  $\mu\text{m}$ , foi prevista a velocidade de 333 amostras por hora. Na prática, obteve-se 120 amostras por hora e um tempo de residência de 35s. Reatores mais longos ou o uso de glóbulos de menor

diâmetro exigem alta pressão para manter a vazão. Além disto, a través da coluna podem fluir somente soluções límpidas, o que não permite o uso de métodos turbidimétricos. Posteriormente, REIJN, van der LINDEN e POPPE<sup>(60)</sup> introduziram os reatores em forma de tubos empacotados com glóbulos de vidro de diâmetro médio de cerca de 2/3 do diâmetro interno do tubo. Vazões de até 1,5 ml. min<sup>-1</sup> podem ser toleradas sem se observar vazamentos devido ao aumento da pressão. Este tipo de reator altera muito pouco a dispersão em função da variação da vazão. Para tempos de residência médios da ordem de 100 s, pode-se estimar uma velocidade de 134 amostras por hora<sup>(61)</sup>. Como, na obtenção destas condições, um volume de apenas 14 µl de solução de permanganato foi introduzido no sistema, é de se esperar uma grande queda na sensibilidade por diluição.

Aparentemente, a única forma efetiva de se conciliar um alto tempo de residência com sensibilidade, em sistemas não-segmentados, se encontra no uso da técnica denominada de parada do fluido. Nesta técnica, após se introduzir a amostra e se estabelecer a mistura com o reagente, o fluido que a transporta cessa seu movimento. Durante o tempo em que ele permanece imóvel somente uma pequena contribuição para a dispersão provém da difusão axial das espécies presentes na amostra. Após ter se processada a reação, o fluido carregador é posto novamente em movimento e leva a amostra até o detector. É evidente que se o tempo necessário de espera for, por exemplo, de 60 s, somente 60 amostras poderão ser analisadas em uma hora.

Concluindo, nos sistemas não-segmentados a sensibilidade, velocidade de determinação e tempo de residência mantêm entre si uma interdependência que impede que dois destes fatores possam ser otimizados sem grande prejuízo do terceiro. Esta interdependência se torna particularmente crítica quando uma reação lenta deve ser empregada na determinação. Contudo, a AIF emprega dispositivos mecânicos simples e instrumentos de existência comum em vários laboratórios. O principal fator apontado como causa da simplicidade do analisador não-segmentado é a ausência de bolhas de ar. Desta forma, o preço da automação se torna

acessível até mesmo para pequenos laboratórios. Outra vantagem desta técnica é que se pode dispor de instrumentos e dispositivos nacionais necessários à sua implementação.

### V.3. Comparação entre Sistemas Segmentados e Não-Segmentados

Uma comparação resumida entre os dois tipos de análise em fluxo contínuo, quando empregadas em determinações espectrofotométricas em solução, permite dizer que a técnica de AIF a apresenta como principal vantagem o emprego de dispositivos mecânicos simples. Os sistemas segmentados têm como principal vantagem a de permitir altos tempos de residência conjugados com alta velocidade e sensibilidade de determinação.

Neste capítulo, um sistema de introdução da amostra de forma monosegmentada é descrito e avaliado quanto à possibilidade de obtenção de longos tempos de residência necessários quando se emprega reações de cinética lenta. Procurou-se manter a simplicidade da técnica AIF empregando-se os mesmos dispositivos exceto aquele que permite a retirada das bolhas de ar por permeação através de membrana. Inicialmente, estudou-se o sistema quanto ao efeito do volume injetado e do tempo de residência mínimo na precisão, sensibilidade e velocidade de determinação. Posteriormente, o sistema foi empregado na determinação espectrofotométrica de Cromo (VI), Amônia, Boro e Fósforo sendo que as três últimas determinações envolvem reações relativamente lentas.

### V.4. Parte Experimental

#### V.4.1. Descrição da Válvula de Introdução da Amostra Monosegmentada

A Figura 30 mostra a Válvula de Introdução da Amostra Monosegmentada (VIAM) na posição de amostragem. Na sua construção utilizou-se um dispositivo de acrílico para inserção de amostras semelhante àquele previamente descrito por BERGAMIN F?

et al.<sup>(62)</sup>. Ao se mover a parte central da válvula, no sentido indicado, a amostra é introduzida no fluido carregador ladeada por duas bolhas de ar. O volume de amostra introduzido é determinado pelo comprimento do tubo de polietileno  $L_S$ . Empregou-se, para isto, segmentos de tubos de 1,5 mm de diâmetro interno com redução para 1,3 mm de diâmetro externo para permitir a adaptação aos furos cônicos da parte central da válvula. Os volumes de ar que formam a segmentação foram fixados em 50  $\mu$ l e obtidos com dois segmentos ( $L_1$  e  $L_2$ ) de tubo de polietileno de 0,9 mm de diâmetro interno. Após a passagem da segunda bolha de ar pelo segmento  $L_2$ , a VIAM é recolocada na posição de amostragem, aí permanecendo o tempo necessário para que uma quantidade suficiente de fluido carregador escoe pelo sistema, limpando-o da amostra introduzida.

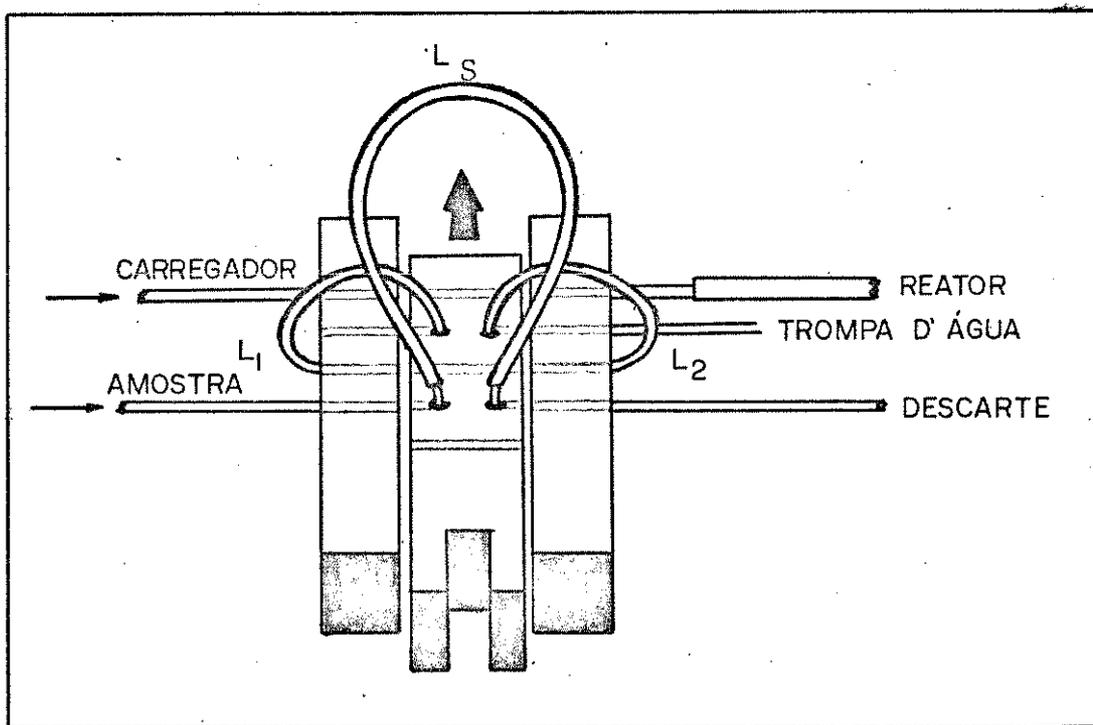


Figura 30. Válvula de Introdução da Amostra Monosegmentada (VIAM).  $L_1$  e  $L_2$ , segmentos de tubo que definem o volume das bolhas de ar.  $L_S$ , segmento de tubo que define o volume de amostra introduzido.

A operação da VIAM foi feita manualmente ou através de dois solenóides (Seumar, S.A. - 1,5 kgf, 110 V) acionados por dois relés controlados independentemente pelos sinais de saída de uma porta I/O (P 8155H) de um sistema mínimo de microcomputador (Telematic, TSI-1000). O controle de tempo foi efetuado via programação do microcomputador, empregando-se uma subrotina de decremento numérico que permite uma resolução de 0,1 s.

#### V.4.2. Descrição da Cella de Retirada das Bolhas de Ar

A Figura 31 descreve a cela de permeação empregada para se retirar as bolhas de ar previamente à detecção. A cela é construída em acrílico e dividida em duas partes presas por parafusos (omitidos do desenho da Figura 31). Uma das partes possui

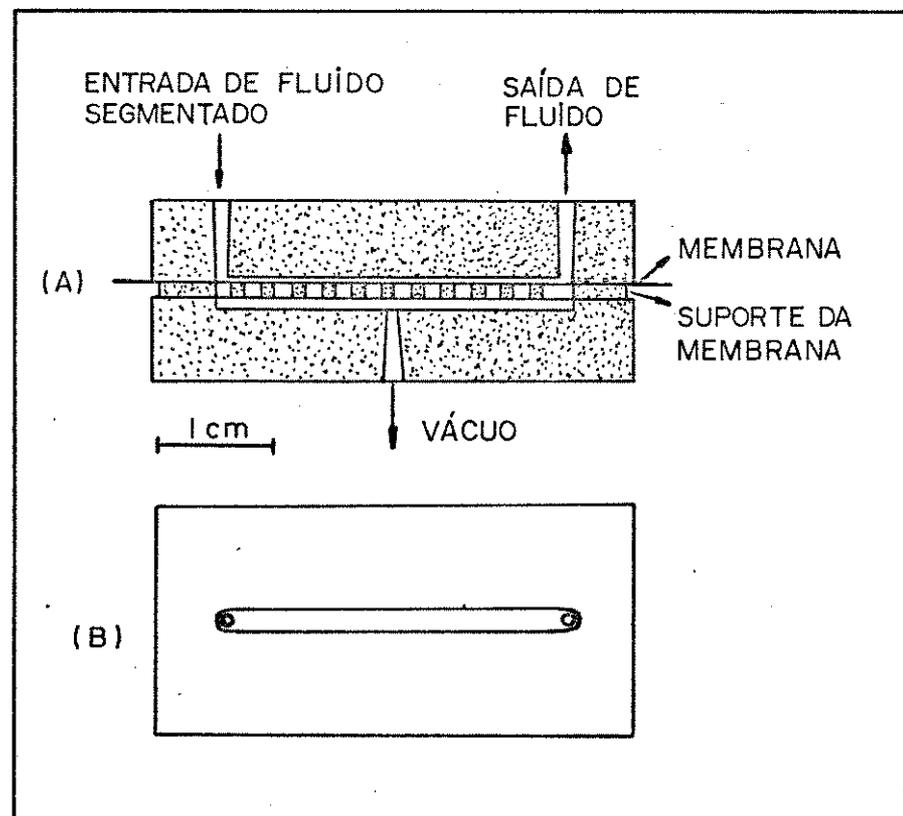


Figura 31. Cella de Permeação de Ar. A, corte lateral. B, vista superior.

um suporte perfurado colado sobre uma câmara de aproximadamente 60  $\mu$ l de volume. Sobre este suporte é estendida uma membrana de Teflon comercial (marca Vedardosca, fabricado pela Incoflon Ltda) de aproximadamente 68  $\mu$ m de espessura. O fluido segmentado atinge um lado da membrana em um compartimento cujo volume estimado é de 12  $\mu$ l. Do outro lado é feito vácuo com trompa d'água, o que possibilita um aumento na velocidade de permeação do ar através da membrana. A conexão da cela de permeação com a cela de detecção foi efetuada com um tubo de polietileno com 0,5 mm de diâmetro interno e 10 cm de comprimento.

#### V.4.3. Instrumentação

As medidas foram obtidas com um espectrofotômetro (Zeiss, PM2A) empregando-se uma cela de fluxo de 80  $\mu$ l de volume interno e 1 cm de caminho óptico. Os fluidos foram impulsionados por uma bomba peristáltica (Ismatec, GJ13) através de tubos de bombeamento de "tygon". Os sinais foram obtidos em um registrador potenciométrico (ECB, RE 101) expressos em porcentagem de transmitância.

#### V.4.4. Soluções, Reagentes e Padrões

As soluções de sulfato de cobre a 1,25 g/l de Cu(II) utilizadas no estudo das características do sistema monosegmentado foram preparadas por dissolução do sal anidro em água destilada. As soluções padrão foram preparadas por diluição de soluções estoques de 1.000 ppm de Cr(VI) como  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  em meio  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,1 M; 100 ppm de fósforo como  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ; 100 ppm de boro como  $\text{H}_3\text{BO}_3$  e 100 ppm de amônia ( $\text{NH}_3$ ) como  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Empregou-se água de ionizada na preparação das soluções padrão de  $\text{NH}_3$  e Cr(VI); nas demais utilizou-se água destilada.

As seguintes soluções de reagentes e mascarantes foram empregadas. Determinação de Fósforo:  $R_1$ , solução de molibdato de amônia  $5 \times 10^{-3}$  M em  $\text{HNO}_3$  0,2 M e  $R_2$ , solução de ácido ascórbico 0,5% (m/v). Determinação de Cromo(VI):  $R_1$ , solução de á

cido sulfúrico 2 M e R<sub>2</sub>, solução de difenilcarbazida 0,2% (m/m) em ácido acético 25% (v/v). Determinação de Boro: R<sub>3</sub>, solução de azometina H 0,5% (m/v) e ácido ascórbico 2% (m/v) e R<sub>4</sub>, solução mascarante-tampão (pH = 7,3) de hidrogenofosfato de amônio 16% (m/v) e EDTA 5% (m/v). Determinação de Amônia: R<sub>5</sub>, solução de hipoclorito de sódio 0,2% (v/v); R<sub>6</sub>, solução de fenol 2% (m/v) e nitroprussiato de sódio 1% (m/v) e R<sub>7</sub>, solução mascarante de EDTA 5% (m/v) e hidróxido de sódio 0,5 M.

Todos os reagentes empregados são de grau analítico a excessão do hipoclorito de sódio obtido por diluição de solução comercial com teor aproximado de 5%. As concentrações dos reagentes foram calculadas de forma a mantê-las as mais próximas das ideais como previamente descritas para as determinações de Cr(VI)<sup>(63)</sup>, NH<sub>3</sub><sup>(64)</sup>, B<sup>(65)</sup> e P<sup>(66)</sup>.

A solução carregadora utilizada para diminuir o efeito da prova em branco na determinação de boro (C<sub>n</sub>) é constituída do indicador metilorange (5 x 10<sup>-4</sup>)% (m/v) dissolvido em água destilada.

#### V.4.5. Configurações de Fluxo

A Figura 32 mostra as configurações empregadas no estudo do sistema monosegmentado (32A) e nas determinações do fósforo e cromo(VI) (3B), boro (3C) e amônia (3D). A mistura de diversos fluidos confluentes foi implementada com o uso de pequenas colunas construídas de tubos de "tygon" de 2 mm de diâmetro interno e 4 cm de comprimento, empacotadas com glóbulos de vidro de granulação entre 50 e 60 "mesh". Os reatores são constituídos de tubos de polietileno de 2 mm de diâmetro interno enrolados em bobinas de 20 cm de diâmetro, a menos quando for indicado de modo diferente. O tubo de aspiração de amostra é de polietileno com 0,8 mm de diâmetro interno. Procurou-se manter este conduto o mais curto possível para minimizar o consumo de amostra.

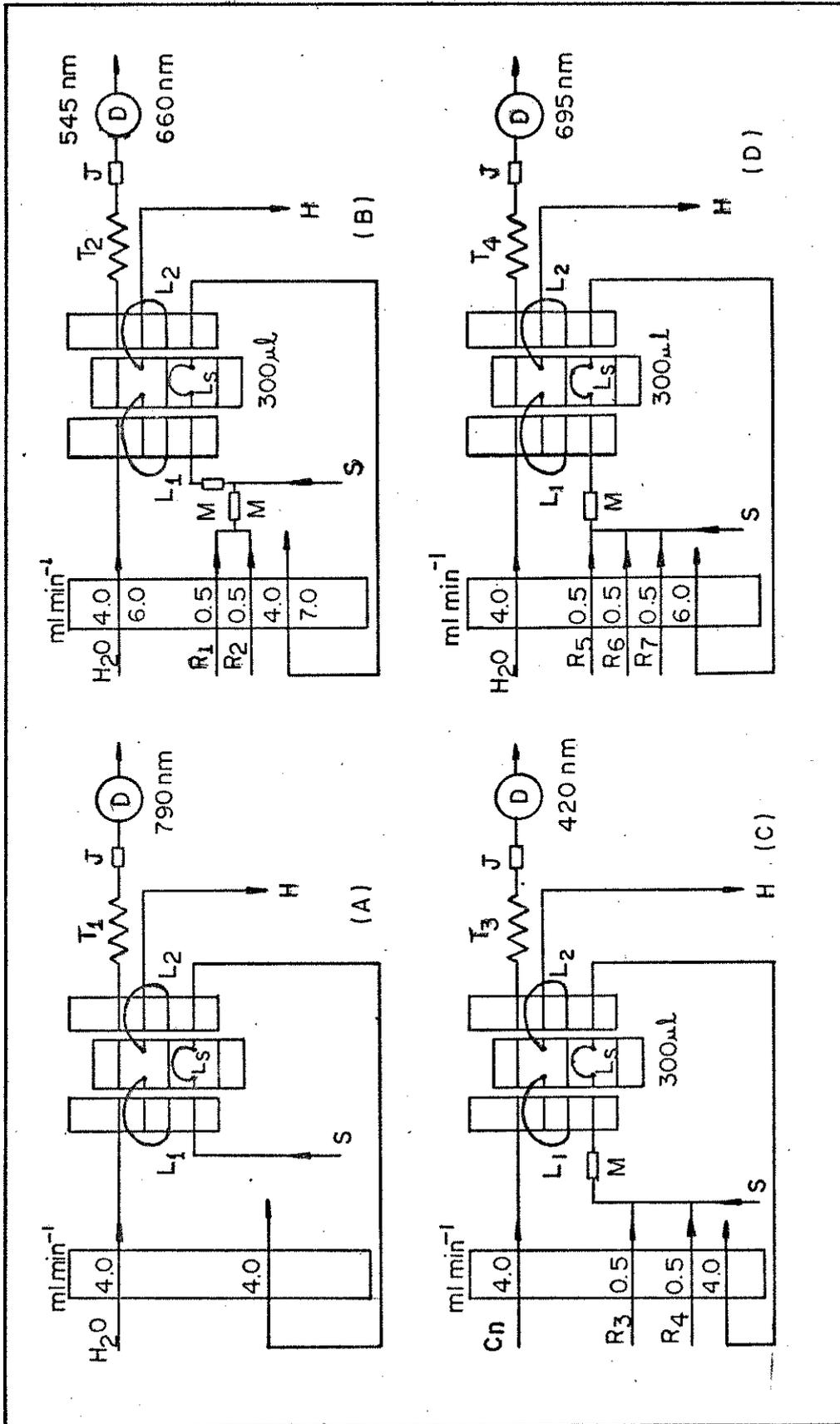


Figura 32. Configurações de Fluxo para Avaliação do Sistema Monosegmentado. A, configuração para avaliação na ausência de reação. B, configuração empregada na determinação de Cr(VI) e P. C, configuração para determinação de Boro. D, configuração para determinação de NH<sub>3</sub>. T<sub>1</sub>, bobina de comprimento variável. T<sub>2</sub>, bobina de reação de 150 cm para determinação de P e de 100 cm para determinação de Cr(VI). T<sub>3</sub> e T<sub>4</sub>, bobinas de reação de 300 cm. S, amostra. J, célula de permeação de ar. M, colunas de mistura. D, detector. L<sub>1</sub>, L<sub>2</sub> e L<sub>S</sub>, definidos na Figura 30.

## V. 5. Resultados e Discussão

### V. 5.1. Avaliação do Sistema Monosegmentado na Ausência de Reações

Os primeiros experimentos efetuados com o sistema monosegmentado tiveram como objetivo estabelecer a relação entre a sensibilidade, tempo de residência e velocidade de determinação, na ausência de reações. Para isso, introduziu-se, em várias configurações, uma solução de sulfato de cobre com  $1,25 \text{ g.l}^{-1}$  do metal. A sensibilidade foi avaliada pelo parâmetro D definido como

$$D = \frac{A^0}{A_p} \quad (\text{V.5})$$

onde  $A^0$  é a absorvância da solução de Cu(II) quando esta é colocada na cela de fluxo diretamente e  $A_p$  é a absorvância obtida no pico do sinal proveniente da introdução de um volume qualquer, da mesma solução, em um sistema de fluxo. A relação V.5 assume que a Lei de Beer é obedecida. Desta forma, o valor D mostra o quanto a passagem da zona da amostra pelos condutos, cela de permeação e cela de detecção dilui a amostra em relação a sua concentração inicial. O tempo de residência da amostra foi representado pelo tempo de residência mínimo ( $t_A$ ), definido anteriormente (Fig. 29). A velocidade de determinação (V) (amostra por hora) foi avaliada por

$$V = \frac{3600}{t_R} \quad (\text{V.6})$$

onde  $t_R$  (em s) é a dispersão de linha base a linha base (Fig.29). A Figura 32A mostra a configuração básica do sistema de fluxo empregado nesta primeira etapa do trabalho e a Figura 33 permite observar a diferença existente nas microestruturas da zona da amostras nos três sistemas de Análise em Fluxo Contínuo.

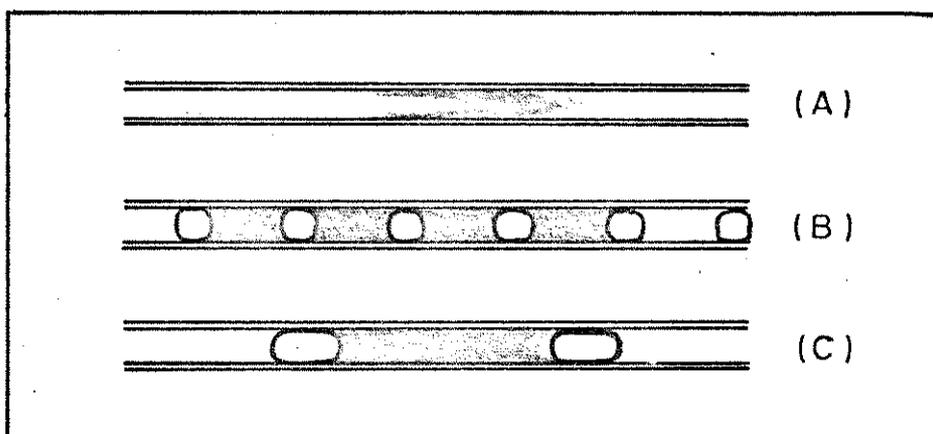


Figura 33. Microestrutura da Zona da Amostra. A, para o sistema não-segmentado. B, para o sistema multisegmentado. C, para o sistema monosegmentado. As regiões sombreadas indicam a ocupação pela amostra.

Na tabela XI pode-se observar a relação entre o volume de amostra introduzido,  $D$  e  $t_R$ . O valor de  $t_A$  foi fixado em 58 s com um reator de 2 mm de diâmetro interno, 100 cm de comprimento e vazão do fluido carregador igual a  $4,0 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ . Nesta tabela se encontram também as estimativas do desvio padrão ( $S$ ) dos valores da absorvância dos picos obtidos de dez medidas consecutivas em cada caso. Os resultados mostram que velocidades de determinação ( $v$ ) acima de 120 amostras por hora podem ser obtidas mesmo com o uso de volumes de amostra da ordem de  $500 \mu\text{l}$ . Os valores do parâmetro  $D$  demonstram que uma alta sensibilidade pode ser obtida mesmo com o uso de volumes pequenos como 50 e  $100 \mu\text{l}$ . Observa-se, contudo, que a precisão das medidas aumenta com o volume introduzido. Este fato se deve à pequena irregularidade que ocorre ao se retirar as bolhas de ar por permeação. Como era de se esperar, volumes pequenos são afetados de forma mais intensa por esta operação. Mesmo assim, os resultados surpreendem se forem comparados com os analisadores segmentados de 2ª geração, pois nestes são empregados volumes de amostra em torno de 1 ml para se obter boa precisão. Parece, portanto, que a retirada

Tabela XI. Variação do Parâmetro D, da Dispersão Linha Base a Linha Base e da Precisão em Função do Volume de Amostra Introduzido

| Volume introduzido, $\mu\text{l}$ | $t_R$ , s | V, amostras.h <sup>-1</sup> | D    | S, % |
|-----------------------------------|-----------|-----------------------------|------|------|
| 50                                | 12,5      | 288                         | 2,68 | 1,2  |
| 100                               | 15,0      | 240                         | 2,14 | 0,7  |
| 200                               | 20,0      | 180                         | 1,34 | 0,3  |
| 300                               | 22,5      | 160                         | 1,16 | 0,1  |
| 400                               | 25,0      | 144                         | 1,14 | 0,1  |
| 500                               | 27,5      | 130                         | 1,11 | 0,1  |

da segmentação por permeação perturba relativamente pouco a zona de amostra monosegmentada devido ao fato de que ela não arrasta nenhuma quantidade de fluido nesta operação, permitindo o trabalho com pequenos volumes.

Os resultados contidos na Tabela XII demonstram que tempos de residência da amostra ( $t_A$ ) altos podem ser obtidos com sistema mono segmentado sem perda de sensibilidade e de velocidade nas determinações. Os valores de  $t_A$  foram obtidos colocando-se o sistema em regime, introduzindo-se água pela VIAM, até que o primeiro segmento atingisse o detector. Então, introduziu-se 300  $\mu\text{l}$  de solução de Cu(II) seguida novamente de água. Simultaneamente à introdução da solução de Cu(II) colocou-se em movimento a carta do registrador na qual se efetuou, posteriormente, a leitura de  $t_A$ . Para cada reator, obteve-se cinco medidas de  $t_A$  para as quais se estimou o desvio padrão relativo ( $St_A$ ), expresso na Tabela XIII. Empregou-se uma vazão do fluido carregador igual a 4,0 ml.min<sup>-1</sup>.

Uma crítica que se faz aos sistemas segmentados quando comparados com os sistemas não-segmentados é a menor precisão de  $t_A$ , obtida nos primeiros. Parte desta imprecisão provém de

Tabela XII. Variação do Parâmetro D, da Dispersão Linha Base à Linha Base, da Precisão nos Tempos de Residência Mínimos em Função do Tamanho do Reator

| Reator, cm | Diâmetro Interno, mm | $t_A$ , s | $St_A$ , % | $t_R$ , s | D    |
|------------|----------------------|-----------|------------|-----------|------|
| 50         | 1,5                  | 17,7      | 0,6        | 15,0      | 1,11 |
| 50         | 2                    | 28,2      | 0,4        | 20,0      | 1,11 |
| 90         | 2                    | 51,7      | 0,3        | 21,0      | 1,13 |
| 150        | 2                    | 84,3      | 0,4        | 21,5      | 1,14 |
| 300        | 2                    | 167,1     | 0,1        | 22,5      | 1,14 |
| 600        | 2                    | 328,1     | 0,1        | 27,5      | 1,15 |

irregularidades na frequência de segmentação e da necessidade de se transportar a amostra através dos tubos da bomba peristáltica. A mudança de vazão ocasionada pela passagem das bolhas que se formam, quando a sonda da bandeja amostradora deixa uma amostra e passa ao frasco de limpeza, pode não ser reproduzível nos sistemas multisegmentados. Este fato foi observado para sistemas AutoAnalyzer quando o volume de amostra em cada recipiente do amostrador era diferente<sup>(67)</sup> causando imprecisões em  $t_A$ . Porém, como no sistema monosegmentado a segmentação é gerada sempre uniformemente, tanto em relação ao volume de ar quanto a sua posição e não existe a passagem do fluido segmentado pela bomba, a precisão de  $t_A$  se situa abaixo de 0,5%. Com esta precisão, é possível a obtenção de sinais reproduzíveis mesmo que a reação de determinação não se complete durante o seu percurso até o detector. Mas, como no sistema monosegmentado pode-se obter valores de  $t_A$  suficientemente grandes para que a reação se complete com pequenas perdas em relação à velocidade e sensibilidade; a precisão em  $t_A$  deixa de ter grande importância. Os valores de  $t_R$  em função de  $t_A$  contidos na Tabela XII mostram que velocidades de determinação acima de 120 amostras por hora podem ser obtidas mesmo que estas percorram longos caminhos até o detector.

Uma comparação pode ser feita entre os valores de dispersão obtidos experimentalmente, nas condições da Tabela XII, para o sistema monosegmentado, com os valores calculados para o sistema multisegmentado através da equação V.1. A Tabela XIII permite comparar estes valores expressos pela variância ( $\sigma_t^2$ ).

Tabela XIII. Comparação entre a Dispersão nos Sistema Mono e Multisegmentados

|   | $t_A, s$ |      |      |       |       |
|---|----------|------|------|-------|-------|
|   | 28,2     | 51,7 | 84,3 | 167,1 | 328,1 |
| $\sigma_t^2, s^2$ (Monosegmentado)      | 6,2      | 6,9  | 7,2  | 7,9   | 11,8  |
| $\sigma_t^2, s^2$ (Multisegmentado)*0,4 |          | 0,8  | 1,2  | 2,5   | 4,8   |
| Diferença, $s^2$                        | 5,8      | 6,1  | 6,0  | 5,4   | 7,0   |

\*Empregou-se os seguintes valores na equação V.1:  $\gamma = 73$  dinas.  $cm^{-1}$ ;  $\eta = 0,01P$ ;  $D_{w,25} = 12 \times 10^{-5}$ ;  $n = 1$  bolha. $s^{-1}$  e  $d_t = 0,2cm$

Como os valores de  $\sigma_t^2$  para o sistema monosegmentado incluem a contribuição da cela de permeação, do conduto até a cela de detecção e da própria cela, sendo que a equação V.1 não considera estes fatores, calculou-se a diferença entre os valores de  $\sigma_t^2$  para os dois sistemas. A relativa constância observada para esta diferença permite se predizer um comportamento semelhante ao sistema multisegmentado. O valor da diferença seria, em grande parte, devido a contribuição da região não-segmentada do sistema proposto. Aparentemente, valores de  $t_A$  maiores que 300 s, causam maior dispersão no sistema monosegmentado como mostra a 5ª coluna da Tabela XIII.

O efeito da vazão do fluido carregador (F) no parâmetro D e na dispersão de linha base à linha base, foi verificado experimentalmente. Os resultados encontram-se na Tabela XIV. Estes resultados diferem ligeiramente dos valores das Tabelas XIII e XII por terem sido obtidos com um fotômetro construído neste laboratório<sup>(68)</sup> empregando uma cela de volume próximo a 30  $\mu l$ . O

volume introduzido foi de 300  $\mu$ l e o reator foi constituído de um tubo de polietileno de 150 cm de comprimento e 2 mm de diâmetro interno. Pode-se observar que a vazão afeta muito pouco a sensibilidade mas diminui acentuadamente a velocidade de determinação. Se a dispersão for avaliada em termos do volume de fluido que passa pela cela de detecção, desde o aparecimento do sinal até a volta a linha base ( $v_R$ ) observa-se que, de fato, o volume de fluido carregador que contém quantidade detectável de espécies da amostra diminui à vazões menores. É necessário dizer que se desconsiderou a influência da constante de tempo do detector e do registrador potenciométrico ao se efetuar esta afirmação.

Tabela XIV. Variação do Parâmetro D, de  $t_R$  e  $v_R$  em Função da Vazão do Fluido Carregador

| F, ml.min <sup>-1</sup> | 0,8  | 1,6  | 2,4  | 3,2  | 4,0  | 6,0  |
|-------------------------|------|------|------|------|------|------|
| D                       | 1,06 | 1,07 | 1,07 | 1,07 | 1,08 | 1,09 |
| $t_R$ , s               | 68,3 | 40,0 | 24,0 | 19,2 | 16,5 | 13,2 |
| $v_R$ , ml              | 0,9  | 1,1  | 1,0  | 1,0  | 1,1  | 1,3  |

Concluindo, os resultados parecem demonstrar que o sistema monosegmentado possui características semelhantes às do multisegmentado para tempos de residência de até 300 s. Um estudo mais aprofundado do comportamento da dispersão em função dos parâmetros que a afetam e a elaboração de um modelo que a descreva a partir destes parâmetros constitui uma proposta de grande interesse para a expansão do presente trabalho no sentido de se estabelecer os limites reais de aplicação do sistema proposto e as vantagens e desvantagens que por ventura poderão advir da miniaturização de tal sistema.

### V.5.2. Avaliação do Sistema Monosegmentado na Presen ça de Reações

Após ter-se estabelecido o comportamento do sistema monosegmentado em relação à sensibilidade, dispersão e tempo de residência da amostra, este foi aplicado na determinação espectrofotométrica de Boro, Fósforo, Cromo(VI) e Amônia. Neste trabalho assumiu-se que os fatores críticos seriam a sensibilidade e a velocidade de determinação. Ou seja, procurou-se dimensionar o sistema de fluxo de modo que  $D$  fosse próximo de 1 e que  $t_R$  permitisse, pelo menos, 120 determinações por hora.

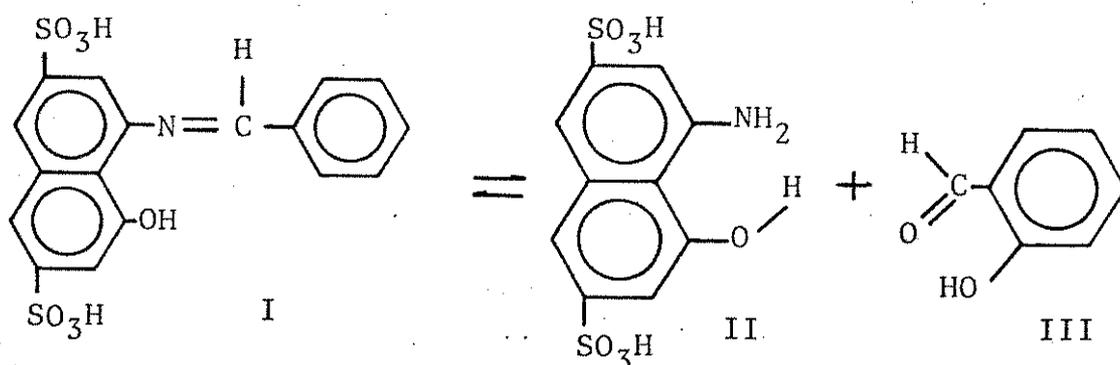
Como pode ser observado nos diagramas de fluxo empregados nas determinações espectrofotométricas (Fig. 32B, C e D), optou-se pela adição dos reagentes de forma não-segmentada feita na corrente de amostra antes que esta atinja a VIAM. Esta opção evita que a adição contínua dos reagentes, se feita após a introdução da amostra, crie nas bolhas de ar, regiões onde a concentração de reagente permanece alta. Como o pequeno caminho que liga a cela de permeação à de detecção não permite o seu desaparecimento, estas regiões de composições diferentes causam ruídos na detecção, quer porque o reagente é colorido ou porque sua alta concentração gera bruscas variações de índice de refração.

Além de impedir esta causa de imprecisão, a adição de reagentes de forma não-segmentada acrescenta duas vantagens. A primeira é que a mistura entre a amostra e os reagentes pode ser estabelecida antes de se introduzir a amostra. Isto é conseguido com o uso de uma pequena coluna situada entre o ponto de adição do último reagente e a VIAM. A segunda é que a adição dos reagentes é feita de forma desvinculada da linha que transporta a amostra ao detector. Este fato pode permitir uma economia significativa de reagentes. Para exemplificar, pode-se tomar o diagrama da Figura 32C empregado na determinação de Boro com Azometina H. Como se verá posteriormente, a velocidade de determinação para este caso é de 120 amostras por hora o que faz com que a VIAM, ao introduzir uma amostra, precise ficar nesta posição durante aproximadamente 8 segundos para permitir a introdução da amostra e

das duas bolhas e a limpeza de  $L_2$ . Portanto, a válvula pode permanecer durante 22 segundos na posição de amostragem. Este tempo é longo o suficiente para permitir que a amostra e os reagentes sejam bombeados a uma vazão baixa e, mesmo assim, procedam a limpeza do caminho entre as trocas de amostras. O volume morto da linha de amostragem da Figura 32C foi estimado em aproximadamente 150  $\mu\text{l}$ . Se as vazões da amostra e reagentes fossem então reduzidos à metade, manter-se-ia a proporção de adição de reagentes e seu consumo seria reduzido também à metade. Com vazões de  $2,0 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$  seriam bombeados através da linha de amostragem aproximadamente 5 vezes o seu volume durante os 22 segundos disponíveis e, portanto, suficientes para sua limpeza. Nas aplicações efetuadas não se empregou a máxima economia de reagentes por causa da não disponibilidade de cabos de bombeamento.

#### V.5.2.1. Determinação Espectrofotométrica de Boro

A determinação espectrofotométrica de Boro tem sido automatizada em sistemas de Análise em Fluxo Contínuo com o uso da Azometina-H como reagente colorimétrico<sup>(65,69-71)</sup>. Em solução aquosa este reagente apresenta uma coloração amarelada e se dissocia da seguinte forma



Na presença de Boro, o equilíbrio é deslocado para a formação de I aumentando a intensidade da coloração amarela da solução.

KRUG, et al.<sup>(65)</sup> estudaram detalhadamente o emprego deste reagente no sistema de Análise por Injeção em Fluxo. Estes

autores observaram que a velocidade de desenvolvimento da cor é aumentada em pH igual a 7,3 embora a intensidade da coloração se ja algo menor. EDTA foi utilizado para mascarar íons metálicos (principalmente Fe e Zn) interferentes encontrados em extratos de plantas para os quais o método foi aplicado.

O primeiro passo a ser dado na adaptação de um método espectrofotométrico no sistema monosegmentado é determinar o tempo de residência necessário para o desenvolvimento da cor. O procedimento adotado consiste em se introduzir a amostra com os reagentes em um reator curto e, simultaneamente, movimentar a carta do registrador potenciométrico. Quando a zona da amostra passa pelo detector e o sinal atinge o pico, desliga-se a bomba peristáltica e, então, observa-se o desenvolvimento da cor. Escolhe-se, a partir deste resultado, o tempo de residência necessário para se obter a sensibilidade necessária. A Figura 34 mostra o resultado desta operação para o caso da determinação de Boro para a qual seleccionou-se o tempo de residência mínimo igual a 167 s.

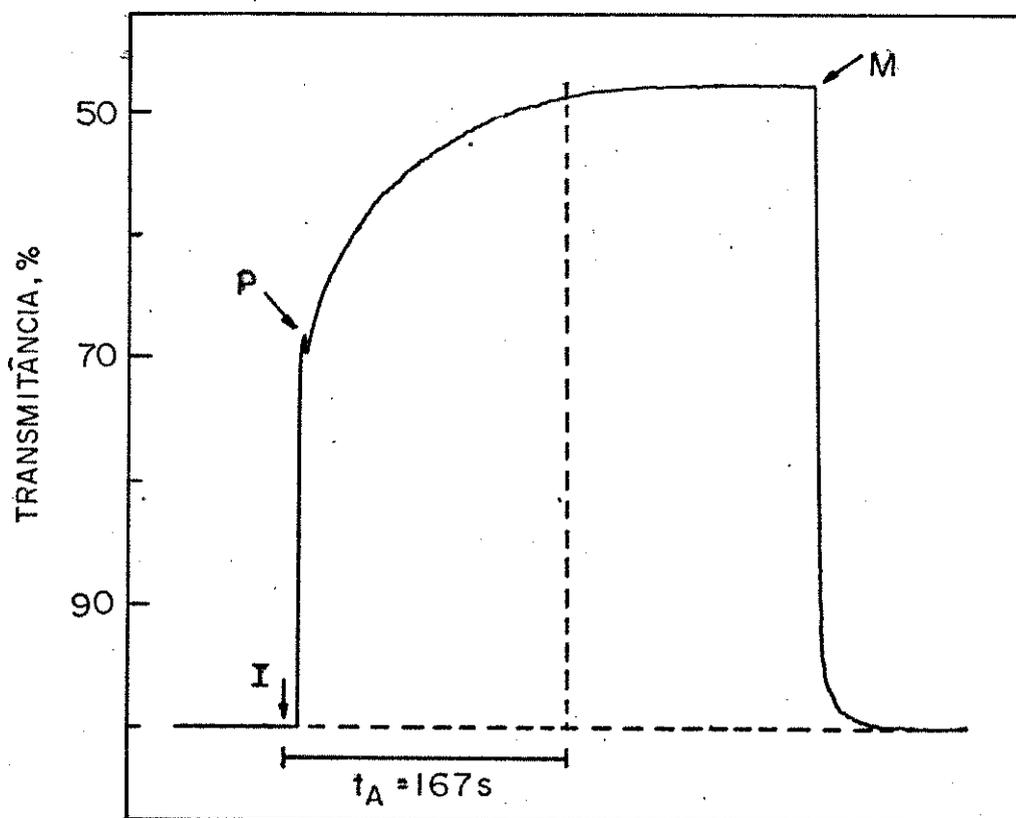


Figura 34. Determinação do Tempo de Residência Mínimo para Determinação de Boro. I, instante da introdução da amostra. P, parada do fluido carregador. M, reinício da vazão do fluido carregador. Concentração de Boro igual a  $2,0 \mu\text{g}.\text{ml}^{-1}$ .

A Figura 35 mostra os sinais de uma calibração obtida com padrões de Boro na faixa de 0 a 5  $\mu\text{g}.\text{ml}^{-1}$ . Como o reagente, neste caso, absorve fortemente no comprimento de onda de obtenção das medidas, um alto valor para uma prova em branco foi ob

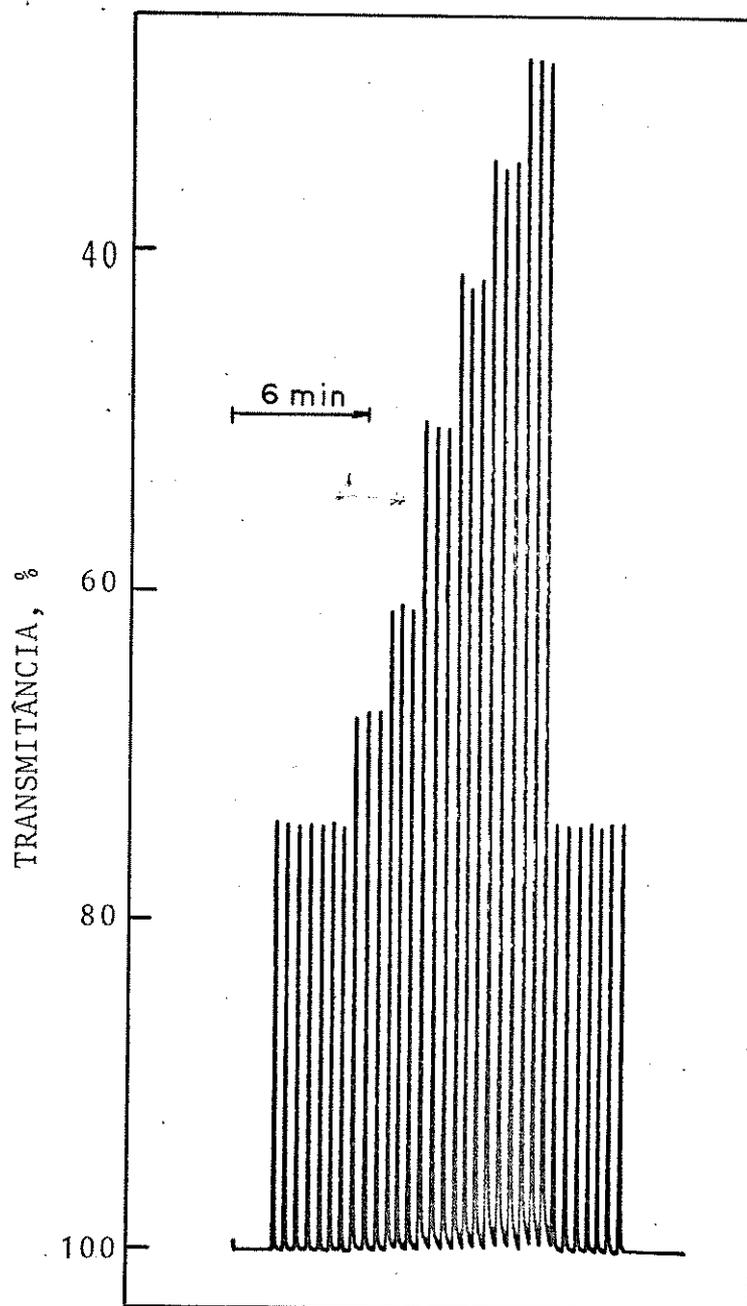


Figura 35. Sinais de Calibração para Determinação de Boro. Da esquerda para a direita foram introduzidos: sete provas em branco, padrões de 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 e 5,0  $\mu\text{g}.\text{ml}^{-1}$  (todos em triplicata) seguida de outras sete provas em branco. Fluido carregador =  $\text{H}_2\text{O}$ .

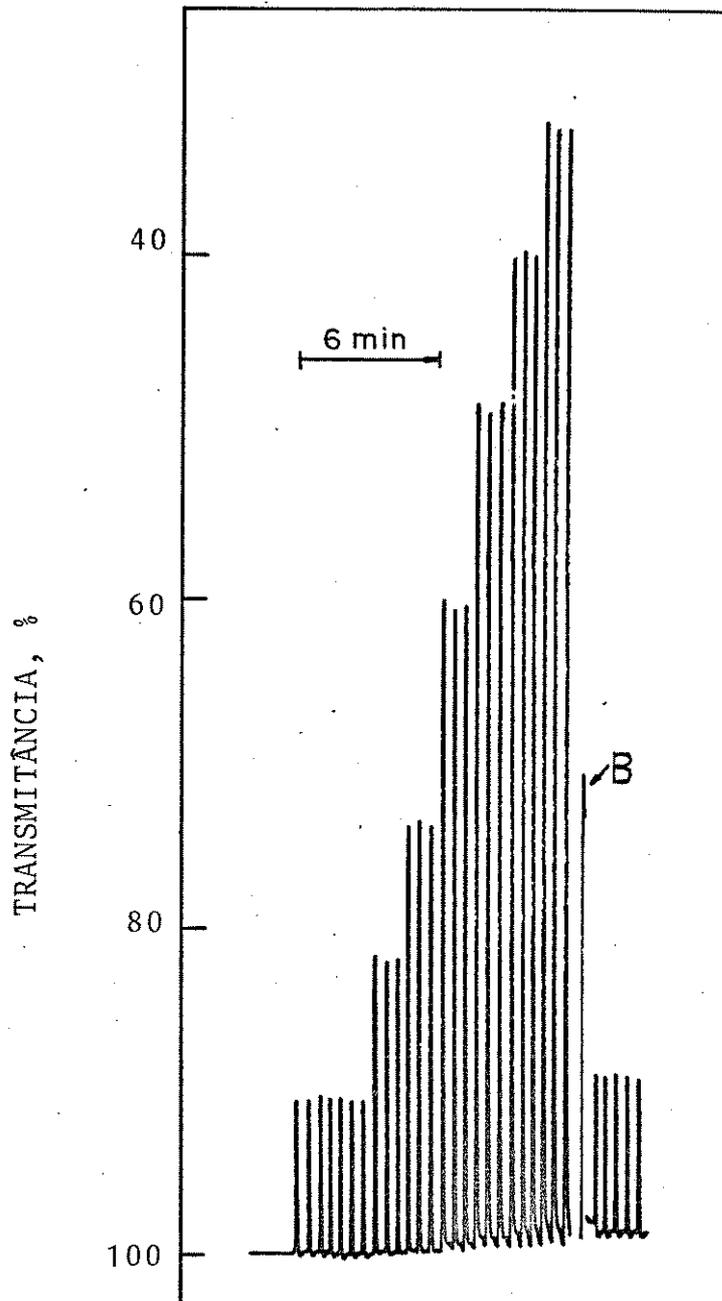


Figura 36. Sinais de Calibração para Determinação de Boro. Da esquerda para a direita foram introduzidos: sete provas em branco, padrões com 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 e 5,0  $\mu\text{g}.\text{ml}^{-1}$  seguidos de mais cinco provas em branco. B, indica a entrada de uma bolha de ar no detector. Todos os padrões foram inseridos em triplicata. Fluido carregador = solução de metilorange.

observado. Embora as medidas possam ser efetuadas desta forma, o valor excessivo da prova em branco desloca as alturas dos sinais

dos padrões de maior concentração (4 e 5  $\mu\text{g}.\text{ml}^{-1}$ ) para regiões onde a medida tem menor precisão. Para se minimizar este efeito, substituiu-se o fluido carregador inicialmente usado ( $\text{H}_2\text{O}$ ) por uma solução aquosa de alaranjado de metila. Este indicador absorve no comprimento de onda utilizado e permite que o espectrofotômetro tenha sua saída colocada em 100% de transmitância quando este flui pela cela de detecção. A Figura 36 mostra os sinais obtidos com esta correção parcial do branco.

A análise dos resultados da Figura 36 mostra que a curva de calibração para determinação de Boro é linear para concentrações até 5  $\mu\text{g}.\text{ml}^{-1}$ . A equação que relaciona a absorvância (A) e a concentração de Boro ( $C_B$ ) expressa em  $\mu\text{g}.\text{ml}^{-1}$  é a seguinte

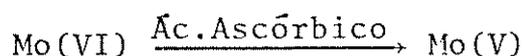
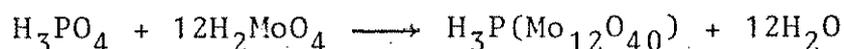
$$A = -3,0 \times 10^{-4} + 0,08657 C_B \quad (\text{V.7})$$

com coeficiente de correlação igual a 0,9999. A estimativa do desvio padrão da prova em branco corrigida (12 determinações) é de  $5 \times 10^{-4}$  Unidades de Absorvância, o que permite predizer um limite de detecção para Boro de 0,02  $\mu\text{g}.\text{ml}^{-1}$  ao nível de confiança de 99,7%. A precisão dos sinais permite a determinação de Boro com incerteza entre  $\pm 0,01$  e  $\pm 0,03 \mu\text{g}.\text{ml}^{-1}$  calculada respectivamente ao nível de 1 e 2 ppm e expressa pela estimativa do desvio padrão de 8 determinações em cada caso. A velocidade de determinação é de 120 amostras por hora e as Figuras 35 e 36 permitem afirmar que a esta velocidade a intercontaminação é desprezível. O consumo de Azometina-H é de 1,25 mg por determinação se forem empregadas as vazões da Figura 32C, porém, como foi discutido anteriormente, este consumo pode ser otimizado para 0,62 mg por determinação.

Comparando-se estes resultados com aqueles obtidos anteriormente<sup>(65,69-71)</sup> observa-se que se pode conseguir, com o sistema monosegmentado, o dobro da velocidade de determinação com a mesma sensibilidade e com consumo duas ou quatro vezes menor do reagente. O volume de amostra introduzido (300  $\mu\text{l}$ ) é cerca de três vezes menor que o empregado na AIF<sup>(65)</sup>.

### V.5.2.2. Determinação Espectrofotométrica de Fósforo

A metodologia de determinação de Fósforo na forma de fosfato, automatizada no sistema monosegmentado, faz uso das seguintes reações



O fosfato forma um heteropoliácido com o molibdato no qual o molibdênio pode ser reduzido do estado de oxidação VI para V pelo ácido ascórbico, formando um complexo azul intenso. A primeira reação é rápida porém a redução é lenta. Se a sensibilidade for o fator limitante da aplicação desta reação em Análise em Fluxo Contínuo, necessita-se estabelecer condições nas quais a redução se complete.

Foram adotados os mesmos reagentes e comprimento de onda de detecção (660 nm) empregados por RUZICKA e HANSEN<sup>(66)</sup> com o objetivo de estabelecer uma comparação com a Análise por Injeção em Fluxo. O tempo de residência mínimo foi determinado como descrito anteriormente (V.5.2.1) sendo encontrado o valor de 84 s. Com este intervalo de tempo, a reação completa-se totalmente. A configuração de fluxo empregada se encontra descrita na Figura 32B (vazão do carregador e da aspiração da amostra iguais a 4,0 ml. min<sup>-1</sup>).

Sinais obtidos para uma corrida de calibração na faixa de concentração de Fósforo de 0 a 5 µg.ml<sup>-1</sup> são mostrados na Figura 37. Os resultados demonstram uma linearidade da resposta para concentração até 8 µg.ml<sup>-1</sup>. A expressão que relaciona a absorbância (A) com a concentração de Fósforo (C<sub>P</sub>) é

$$A = -4,1 \times 10^{-3} + 0,07670 C_P \quad (\text{V.8})$$

com correlação igual a 0,9998. A estimativa do desvio padrão da prova em branco (15 determinações) é de 6 x 10<sup>-4</sup> Unidades de Ab-

sorvância permitindo estimar o limite de detecção em  $0,02 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$  ao nível de confiança de 99,7%. As incertezas na determinação foram estimadas ao nível de 1 e  $4 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$  tendo sido obtido o valor de  $\pm 0,01 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ , em ambos os casos, para a estimativa do desvio padrão de 6 determinações. A velocidade de determinação é de 120 amostras por hora sendo que a Figura 37 mostra que não há

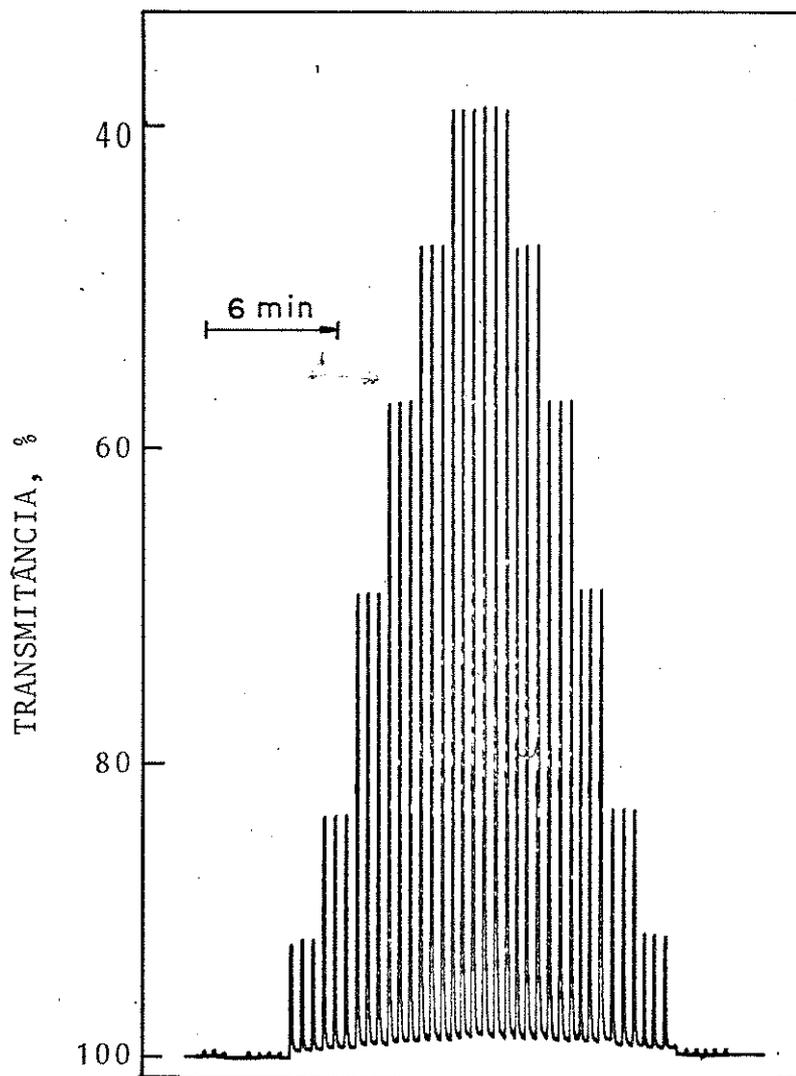


Figura 37. Sinais de Calibração para Determinação de Fósforo. Da esquerda para a direita foram introduzidos: sete provas em branco, padrões com 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 e  $5,0 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$  (em triplicata) seguidos dos mesmos padrões em ordem inversa (também em triplicata) e cinco provas em branco.

intercontaminação a esta velocidade. A mesma figura permite observar uma ligeira alteração da linha base em função da concentração de Fósforo. Esta alteração pode ser atribuída a absorção do heteropoliácido insolúvel, não reduzido, na parede da cela de detecção. RUZICKA e HANSEN<sup>(66)</sup> sugerem o uso de glicerina para minimizar este efeito porém, a sua utilização no sistema monosegmentado em conjunto com um dos reagentes aumenta o valor da prova em branco, devido a diferença de índice de refração e causa problemas hidrodinâmicos de movimentação das bolhas.

Na determinação de Fósforo como fosfato pelo sistema monosegmentado obteve-se uma sensibilidade cerca de 65% maior que aquela obtida por RUZICKA e HANSEN<sup>(66)</sup>, sendo que o sistema aqui proposto não necessita de banho termostaticado (37 °C) empregado na AIF para acelerar a reação de redução do Mo(VI). A velocidade de determinação é 50% maior do que no sistema AIF. As comparações acima foram efetuadas considerando-se volumes de amostra introduzidos próximos em ambos os casos (320 µl para referência 66 e 300 µl para este trabalho).

#### V.5.2.3. Determinação Espectrofotométrica de Cromo(VI)

A reação entre 1,5 difenilcarbazida(DFC) e Cromo(VI) é empregada com frequência na determinação desta espécie devido a sua alta sensibilidade e seletividade<sup>(72)</sup>. Esta reação sob condições de acidez adequadas, se processa rapidamente originando um produto estável cor violeta que absorve fortemente em 545 nm. A sua adaptação ao sistema monosegmentado objetivou demonstrar que, para reações rápidas, este sistema pode fornecer alta sensibilidade e velocidade de determinação.

JØRGENSEN e REGITANO<sup>(73)</sup> descreveram um sistema de Linha Única da AIF para determinação de Cr(VI) em solos, empregando DFC como reagente colorimétrico. Posteriormente, ANDRADE et al.<sup>(74)</sup> verificaram que a velocidade de desenvolvimento da cor poderia ser aumentada com o uso de acidez mais elevada, contribuindo significativamente para melhorar a sensibilidade do método. Estes autores mostraram que, em condições de acidez adequa-

da, a reação se processa completamente em cerca de 10 s.

No presente trabalho, o tempo de residência mínimo foi fixado em 30 s. A observação do sinal pela técnica de parada do fluido carregador mostrou que a reação se processa completamente neste intervalo de tempo e que o produto formado é estável nas condições empregadas. A Figura 32B descreve o sistema de fluxo utilizado (vazão do carregador igual a  $6,0 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$  e da aspiração da amostra igual a  $7,0 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ ). Na Figura 38, estão os sinais obtidos para padrões de Cr(VI) na faixa de concentração de 0 a  $0,5 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ . Resultados obtidos estendendo-se esta faixa até  $1,0 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$  mostram que a resposta é linear no intervalo de 0 a  $0,7 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ . A equação

$$A = -3,5 \times 10^{-3} + 0,6684 C_{\text{Cr}} \quad (\text{V.9})$$

relaciona a absorvância (A) com a concentração de Cr(VI) expressa em  $\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ . O coeficiente de correlação é de 0,9999. A estimativa do desvio padrão de 10 medidas de provas em branco é de  $5 \times 10^{-4}$  Unidades de Absorvância, fornecendo um limite de detecção de  $3 \text{ ng}\cdot\text{ml}^{-1}$  ao nível de confiança de 99,7%. A incerteza absoluta na determinação é constante no intervalo de 0,025 a  $0,5 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$  e igual a  $\pm 2 \text{ ng}\cdot\text{ml}^{-1}$  sendo expressa pela estimativa do desvio padrão de 10 determinações de padrões com 0,025; 0,1 e  $0,5 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ . A velocidade de determinação é de 210 amostras por hora com intercontaminação desprezível.

Os resultados desta aplicação do sistema monosegmentado permitem contestar duas críticas feitas aos sistemas segmentados. A primeira delas é que a obtenção das medidas passa pela entrada do analisador em regime de trabalho o que pode ser demorado. De fato, o uso de reações lentas e a necessidade de alta sensibilidade e tempos de residência longos fazem com que esta crítica tenha fundamento, embora os sistemas não-segmentados não forneçam outra alternativa. Para reações rápidas, porém, como aquelas freqüentemente empregadas em sistemas AIF, o sistema monosegmentado pode fornecer respostas após 30 s da introdução da primeira amostra. A segunda crítica é que os sistemas segmenta-

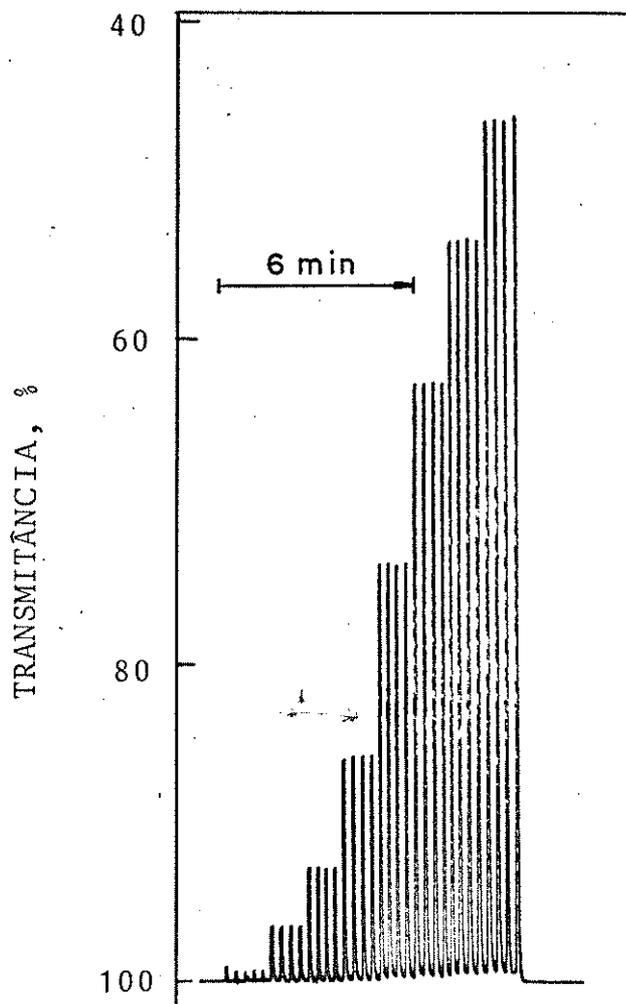


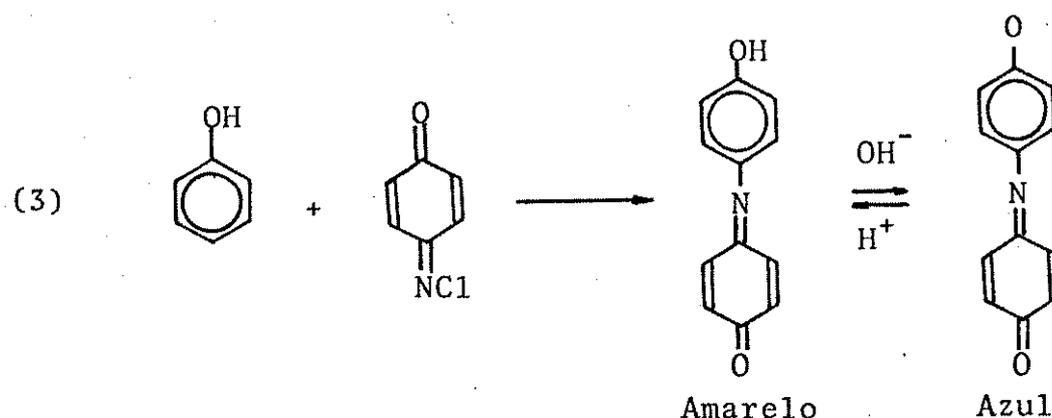
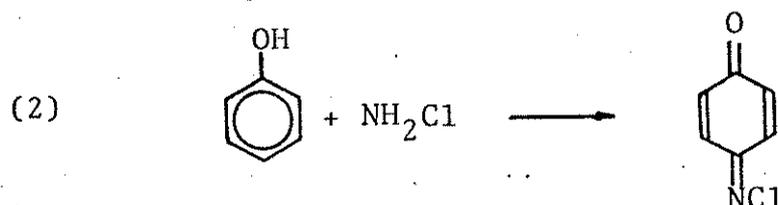
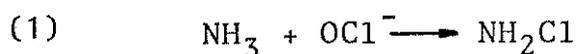
Figura 38. Sinais de Calibração para Determinação de Cromo(VI). Da esquerda para a direita foram introduzidos: cinco provas em branco, padrões com 0,025; 0,05; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4 e 0,5  $\mu\text{g}.\text{ml}^{-1}$  (em quadruplicata).

dos são considerados mais lentos. Novamente, a crítica perde o fundamento para reações rápidas como a utilizada na determinação de Cr(VI). Na verdade, a velocidade de determinação com o sistema monosegmentado é 75% superior a do sistema AIF-Linha Única descrito anteriormente<sup>(74)</sup> e a sensibilidade é 3,3 vezes mais alta. O aumento de sensibilidade em sistemas AIF pode ser obtido atra-

vês da introdução de volumes maiores de amostra. Porém, certos limites são impostos para os sistemas de Linha Única<sup>(73,74)</sup> nos quais a introdução de volumes grandes pode gerar uma mistura deficiente entre o reagente e a amostra causando a obtenção de picos duplos. Outra opção para o sistema não-segmentado seria o de adicionar o reagente por confluência após a introdução da amostra<sup>(75)</sup>. Esta sistemática permite o uso de volumes grandes de amostra porém exige um alto consumo de reagentes para manter a velocidade de determinação alta. Sensibilidade semelhante a do sistema monosegmentado foi obtida com a introdução de 500 µl de amostra a velocidade de 120 amostra por hora<sup>(75)</sup>. Desta forma, a interdependência entre a velocidade de determinação e a sensibilidade se faz notar, mais uma vez, nos sistemas não-segmentados.

#### V.5.2.4. Determinação Espectrofotométrica de Amônia

A reação entre Amônia e fenol que, em condições oxidantes produz um corante indofenol, é conhecida pelo nome do seu descobridor: Berthelot. Esta reação é empregada na determinação de Amônia devido sua alta sensibilidade e seletividade. O mecanismo da reação é complexo e ainda não foi completamente esclarecido<sup>(76)</sup>. BOLLETER et al.<sup>(77)</sup> sugerem a seguinte seqüência de reações quando se utiliza hipoclorito de sódio como oxidante



A presença de nitrosopentacianoferrato(III) de sódio (nitroprussiato de sódio) catalisa a reação de formação do indofenol, embora o mecanismo pelo qual isto ocorre não seja conhecido completamente<sup>(76)</sup>. Além de aumentar a velocidade de desenvolvimento da cor, a presença do nitroprussiato estabiliza a cor formada e torna a reação menos sensível a variações de pH<sup>(76)</sup>.

Esta reação é empregada em sistemas automáticos multisegmentados<sup>(78)</sup> e não-segmentados<sup>(79,80)</sup>. KRUG et al.<sup>(80)</sup> descreveram uma técnica de aprisionamento da zona da amostra proposta para contornar o problema da interdependência entre sensibilidade e tempo de residência em sistemas de Análise por Injeção em Fluxo. Nesta técnica a amostra contendo Amônia é introduzida, recebe os reagentes em um caminho curto e preenche outro segmento de tubo que a retira do fluido carregador por comutação da válvula de introdução de amostra. Este segmento contendo grande parte da zona de amostra estática é colocado dentro de um banho termostaticado a 38 °C aguardando-se tempo suficiente para que a reação se processe. Em seguida, a amostra é reintroduzida na corrente de fluido carregador que a leva ao detector. O volume inicial de amostra introduzido é de 1 ml, a velocidade de determinação é de 90 amostras por hora. A sensibilidade obtida para determinação de Amônia com a reação de Berthelot modificada pode ser considerada a melhor entre os sistemas não-segmentados sendo aproximadamente igual a 0,42 Unidades de Absorvância por 1  $\mu\text{g}.\text{ml}^{-1}$ .

A Figura 39 mostra os resultados da determinação do tempo de residência mínimo da amostra no sistema segmentado. Na Figura 39B pode-se observar que o valor de 167 s selecionado permite a realização quase completa da reação. A configuração de fluxo empregada é descrita na Figura 32D. Na Figura 40 são mostrados sinais de uma corrida de calibração para concentração de Amônia de 0,05 a 0,5  $\mu\text{g}.\text{ml}^{-1}$ . Resultados obtidos na faixa de 0,05 a 1  $\mu\text{g}.\text{ml}^{-1}$  mostraram que a resposta é linear neste intervalo. A equação que relaciona a absorvância (A) e a concentração de Amônia ( $C_{\text{NH}_3}$ ) expressa em  $\mu\text{g}.\text{ml}^{-1}$  neste caso é

$$A = -8,0 \times 10^{-3} + 0,5879 C_{\text{NH}_3} \quad (\text{V.10})$$

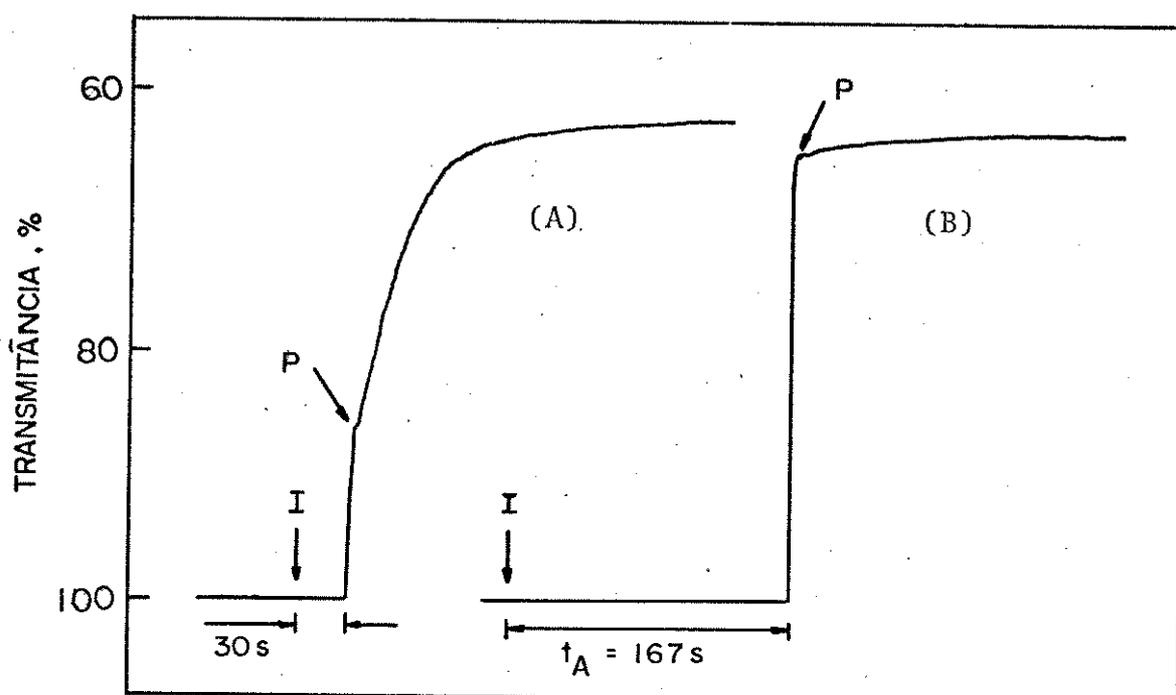


Figura 39. Determinação do Tempo de Residência Mínimo para Determinação de Amônia. A, sinal obtido para  $t_A$  pequeno e parada do fluido carregador. B, sinal obtido com o valor de  $t_A$  escolhido. I, instante da introdução da amostra. P, instante da parada do fluido carregador. Concentração de Amônia igual a  $0,3 \mu\text{g}.\text{ml}^{-1}$ .

com coeficiente de correlação igual a 0,9998. A estimativa do desvio padrão das medidas de 14 provas em branco é de  $9 \times 10^{-4}$  Unidades de Absorvância, o que fornece um limite de detecção de  $5 \text{ ng}.\text{ml}^{-1}$  ao nível de confiança de 99,7%. A precisão expressa pela estimativa do desvio padrão de 10 determinações é de  $\pm 5$  e  $\pm 1 \text{ ng}.\text{ml}^{-1}$  respectivamente para padrões de  $1$  e  $0,05 \mu\text{g}.\text{ml}^{-1}$ . A velocidade de determinação é de 120 amostras por hora com intercon-taminação desprezível, como mostra a Figura 40.

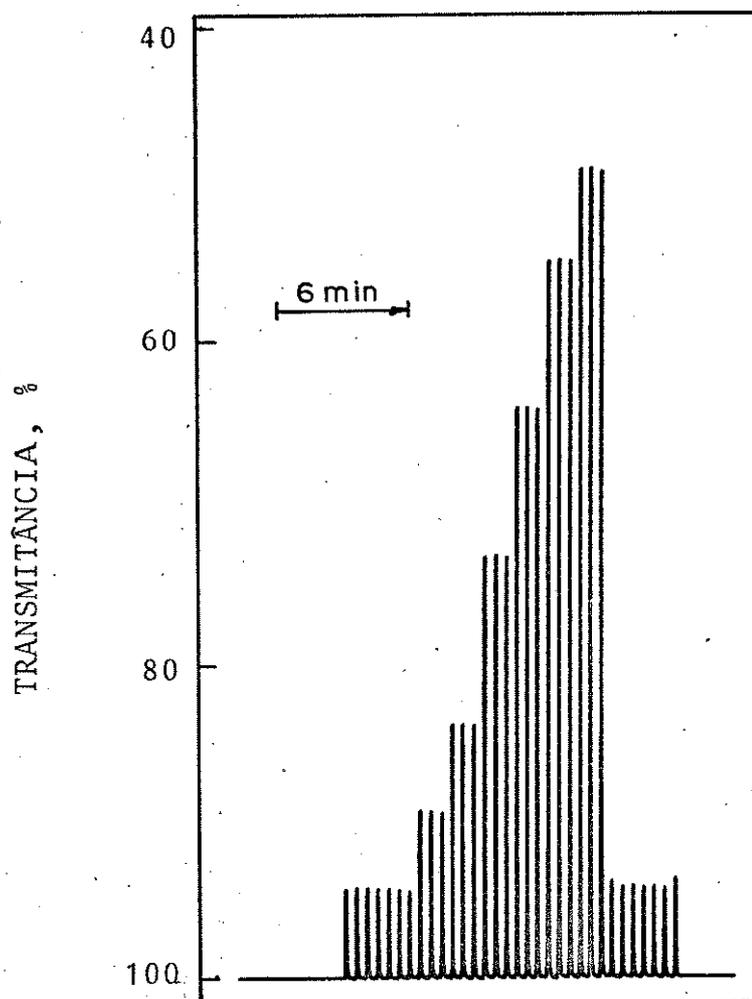


Figura 40. Sinais de Calibração para Determinação de Amônia. Da esquerda para a direita foram introduzidos: sete provas em branco, padrões com 0,05; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4 e 0,5  $\mu\text{g}.\text{ml}^{-1}$  seguidos de mais sete provas em branco.

A comparação dos resultados obtidos com aqueles do sistema multisegmentado<sup>(78)</sup> permite afirmar uma sensibilidade cerca de 2 vezes maior do que o AutoAnalyzer I e II, respectivamente. Comparado com o sistema não-segmentado de aprisionamento da zona da amostra<sup>(80)</sup>, o sistema monosegmentado obtém uma sensibilidade cerca de 40% maior com velocidade de determinação cerca de

30% superior, sendo que o volume de amostra introduzida é cerca de 3 vezes menor. O sistema monosegmentado dispensa o banho termostático, o que pode contribuir para minimizar interferências provenientes da hidrólise de compostos nitrogenados com o aumento da temperatura<sup>(76)</sup>.

É importante ressaltar que, embora em todas as aplicações efetuadas neste trabalho um temporizador eletrônico foi empregado no controle da VIAM, o sistema monosegmentado pode ser operado manualmente. Para isto, deve-se colocar marcas ao longo do tubo reator que indicarão, pela passagem da primeira ou segunda bolha de ar, o instante de introdução de outra amostra. Como a reação se processa completamente no percurso até o detector, não é necessário um controle rigoroso do tempo. Ao contrário, o sistema de aprisionamento da zona de amostra exige um rigoroso controle de tempo.

O método automatizado monosegmentado de determinação da Amônia foi comparado com o procedimento manual<sup>(81)</sup> na determinação de Amônia em águas naturais. Os resultados se encontram na Tabela XV e apresentam coeficiente de correlação igual a 0,997 estando relacionados por  $C_{MP} = -3,0 + 1,007 C_{MR}$  onde  $C_{MP}$  e  $C_{MR}$  representam a concentração de amônia encontrada pelo método proposto e pelo método de referência, respectivamente. Não se pode afirmar a existência de uma diferença significativa entre os resultados ao nível de significância de 0,05.

Tabela XV. Comparação dos Métodos de Determinação de  $NH_3$  em Águas Naturais

| Amostra | $C_{NH_3}$ , $\mu g \cdot ml^{-1}$ |                                      |
|---------|------------------------------------|--------------------------------------|
|         | Método Proposto                    | Método de Referência <sup>(81)</sup> |
| 1*      | 629                                | 620                                  |
| 2       | 168                                | 192                                  |
| 3       | 238                                | 238                                  |
| 4       | 108                                | 118                                  |
| 5       | 281                                | 292                                  |
| 6       | 179                                | 180                                  |
| 7       | 35                                 | 27                                   |
| 8       | 157                                | 139                                  |

\* Amostra analisada após ter sido diluída duas vezes.

### V.5.3. Comparação entre os Sistemas Monosegmentado , Multisegmentado e Não-Segmentado

A comparação entre os três sistemas de Análise em Fluxo Contínuo será feita empregando-se as características operacionais selecionadas por ROCKS e RILEY<sup>(82)</sup> quando estes autores compararam o sistema não-segmentado com o multisegmentado. A Tabela XVI contém valores representativos para os três sistemas. Porém, em certos itens, é necessário estabelecer algumas condições para que a comparação possa ser feita de forma imparcial. Por exemplo, o tempo necessário para a entrada do analisador em operação é comandada, no sistema monosegmentado, pela velocidade da reação empregada ou pela necessidade, ou não, que a reação se processe completamente. É claro que se não for necessário que a reação seja completa, a determinação não exige alta sensibilidade e, neste caso, a melhor opção é o sistema não-segmentado.

O volume de amostra introduzido é outra característica polêmica. Sempre que a sensibilidade for crítica, volumes ao redor de 200  $\mu$ l deverão ser empregados no sistema monosegmentado. O sistema não-segmentado não conseguirá a mesma sensibilidade mesmo com volumes desta ordem sendo que existirá, por parte deste último, uma queda na velocidade de determinação, principalmente se a reação for lenta.

A velocidade de determinação do sistema não-segmentado pode ser maior que a do multisegmentado ou monosegmentado somente se a reação de determinação for rápida, mesmo assim, se for requerida alta sensibilidade, o sistema monosegmentado pode ser mais rápido (ver determinação de Cr(VI)).

O estado estacionário não é necessariamente requerido no sistema monosegmentado devido a forma reprodutível de inserção da amostra e da retirada das bolhas, que é feita com o mínimo de alteração na zona da amostra. Contudo, se for necessário obtê-lo para aumentar a sensibilidade da determinação, o sistema monosegmentado exigirá um menor volume de amostra do que o multisegmentado.

As configurações de fluxo monosegmentadas mantêm o mesmo nível de complexidade dos sistemas não-segmentados quando se necessita trabalhar com adição de reagentes por confluência. No sistema não-segmentado isto ocorre quando volumes grandes devem ser introduzidos com finalidade de se obter maior sensibilidade. Comparado com o sistema multisegmentado, o monosegmentado é muito mais simples. Este último não necessita de bandeja amostradora, a retirada do ar não exige outros cabos de bombeamento; não emprega os circuitos eletrônicos complexos dos sistemas que permitem a passagem das bolhas pela cela de detecção e, além disso, permite a operação manual. Isto torna possível o seu uso mesmo em pequenos laboratórios.

Certas características operacionais necessitam ainda serem avaliadas no sistema monosegmentado. Por exemplo, a possibilidade de efetuar uma diálise passa somente pela dificuldade de desenho de uma cela que permita o escoamento da amostra monosegmentada sem dividir as duas bolhas de segmentação. Por outro lado, a extração por solventes dificilmente poderá ser adaptada ao sistema proposto.

A miniaturização do sistema monosegmentado com o uso de cabos de condução de diâmetro interno igual ou menor a 1 mm poderá melhorar o seu desempenho. É certo que, se for empregado um conjunto de partes pelas quais a amostra flui sem segmentação (cela de permeação, cabo de ligação com a cela de detecção e a própria cela de detecção) de menor volume total, volumes tão pequenos como 50  $\mu$ l poderão fornecer sinais próximos ao estado estacionário e, portanto, mais precisos que os obtidos neste trabalho. Neste caso, a velocidade de determinação poderá ser aumentada consideravelmente.

Concluindo, os resultados obtidos na avaliação do sistema monosegmentado permitem afirmar que este sistema tem uma performance superior ao não-segmentado quando a sensibilidade da determinação espectrofotométrica for crítica, principalmente se o método fizer uso de uma reação lenta. Neste caso, em relação ao multisegmentado, poderá ser obtida uma velocidade de determi-

nação maior (com conseqüente economia de reagente) mantendo-se a simplicidade de operação do sistema não-segmentado e possibilitando o uso de equipamentos comuns, disponíveis em muitos laboratórios.

Tabela XVI. Comparação entre os Sistemas Monosegmentados, Multisegmentados e Não-Segmentados de Análise em Fluxo Contínuo.

|  | Multisegmentado  | Não-Segmentado                                  | Monosegmentado                                      |
|--|--|---|---|
| -Tempo para entrar em Operação                           | 20 min   | 20 s  | 30 s - 5 min  |
| -Corrente de Reagente                                    | Segmentada   | Não-segmentada                                  | Não-segmentada                                      |
| -Consumo de Reagente                                     | Alto   | Baixo   | Baixo   |
| -Configuração de Fluxo                                   | Relativamente complicada   | Simples   | Simples   |
| -Diâmetro Interno dos Condutores                         | 2 mm   | 0,5 mm  | 2 mm  |
| -Modo de Introdução da Amostra                           | Aspiração  | Inserção por Válvula                            | Inserção por Válvula                                |
| -Volume de Amostra                                       | Grande   | Pequeno   | Pequeno   |
| -Velocidade de Determinação (Amostra por hora)           | Tipicamente-60 Máxima - 150  | 150 ou mais                                     | 120 ou mais   |
| -Mistura entre Reagente e Amostra                        | Através de fluxo turbulento gerado pelas bolhas e pela fricção nas paredes dos tubos | Através de dispersão controlada                 | Prévia com coluna empacotada e por fluxo turbulento |
| -Estado Estacionário                                     | Usualmente é Requerido   | Não é atingido                                  | Não é requerido                                     |
| -Ciclo de Limpeza  | Essencial  | Não é requerido                                 | Não é requerido                                     |
| -Precisão  | Melhor que 1%  | Melhor que 1%                                   | Melhor que 1%                                       |
| -Possibilidade de Longos Tempos de Residência da Amostra | Possível   | Não é possível                                  | Possível  |
| -Diálise e Extração por Solventes                        | Possível   | Possível  | Necessita ser avaliado                              |
| -Titulação   | Não permite  | Permite   | Não permite   |
| -Determinações Cinéticas                                 | Não é possível   | Possível com parada de fluido                   | Necessita ser avaliado                              |
| -Dado Adquirido  | Altura de pico   | Altura de pico (largura de pico para titulação) | Altura de pico                                      |

## CAPÍTULO VI

CONSTRUÇÃO E AVALIAÇÃO DE UM CIRCUITO RETENTOR DE  
PICOS PARA UTILIZAÇÃO NA ANÁLISE EM FLUXO CONTÍNUO

Nos capítulos precedentes pôde-se verificar que os sinais obtidos na Análise em Fluxo Contínuo (AFC) se apresentam na forma de picos cuja altura é associada à concentração da espécie a ser determinada. A maior parte dos detectores empregados na AFC gera uma diferença de potencial proporcional à grandeza físico-química medida. Essa diferença de potencial, em forma de pico, pode ser registrada potenciométrica e mecanicamente ou convertida do domínio analógico para o digital e lida por um microcomputador. Os picos registrados potenciometricamente são posteriormente medidos através de uma operação lenta e subjetiva, portanto, sujeita a erros devido à falha humana e incompatível com a velocidade de obtenção dos resultados da técnica de AFC. O emprego do microcomputador elimina as desvantagens do registrador potenciométrico e permite que os dados sejam tratados e convertidos em resultados finais expressos em concentração.

Os circuitos retentores de picos são capazes de acompanhar uma variação de potencial em forma de pico, guardando o seu valor máximo e apresentando-o na sua saída por um certo período de tempo. Tais circuitos, descritos na literatura eletrônica<sup>(83)</sup>, foram utilizados para compatibilizar a ligação de instrumentos analógicos a conversores analógicos/digitais na técnica de AFC-segmentada<sup>(84)</sup> e de Análise por Injeção em Fluxo (AIF)<sup>(85)</sup>. As principais vantagens deste tipo de circuito são a sua simplicidade, baixo custo e a possibilidade de utilização de componentes facilmente encontrados no mercado nacional.

Neste capítulo, descreve-se a construção de um circuito retentor de picos, projetado com componentes nacionais, pa

ra permitir a leitura direta dos sinais obtidos na AFC com opção para apresentação dos resultados diretamente em unidades de concentração. A performance do circuito foi verificada empregando-o na obtenção dos sinais provenientes da AIF e comparando os resultados com aqueles obtidos com um registrador potenciométrico.

### VI.1. Parte Experimental

O sistema de AIF empregado para avaliar o desempenho do circuito retentor de picos se encontra descrito na Figura 41. Empregaram-se cabos de condução de polietileno de 0,8 mm de diâmetro interno, bomba peristáltica (Ismatec, mini S-8), válvula de inserção de modelo previamente descrito<sup>(26)</sup> e uma cela de

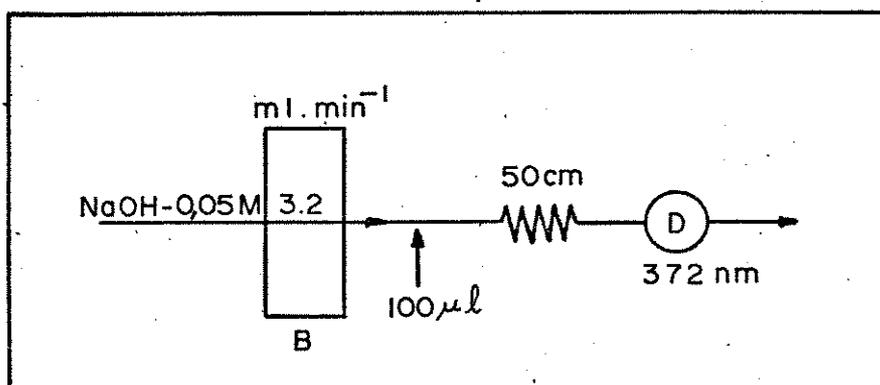


Figura 41. Diagrama de Fluxo Empregado na Avaliação do Circuito Retentor de Picos. B, bomba peristáltica. D, detector.

fluxo de 35 µl construída em acrílico, neste laboratório. Volumes de 100 µl de soluções foram inseridos em um fluido carregador constituído de solução de hidróxido de sódio fluindo a 3,2 ml.min<sup>-1</sup>.

As soluções de dicromato de potássio foram obtidas por diluição de uma solução estoque, a 100 µg.ml<sup>-1</sup> deste sal. Todas as soluções foram preparadas em meio 0,050 M de hidróxido de

sódio com a finalidade de se preservar somente a existência da espécie  $\text{CrO}_4^{2-}$  em solução. Cinco soluções padrão de dicromato de potássio foram escolhidas para a calibração e seis outras simularam amostras.

As medidas das absorvâncias foram obtidas a 372 nm com um espectrofotômetro Carl Zeiss, PMQ II. Para permitir a comparação, obteve-se as medidas simultaneamente em um registrador potenciométrico e através do circuito proposto, acoplado a um multímetro eletrônico de 3 e 1/2 dígitos (NE, MD 3 1/2L) operando em fundo de escala de 20 V. O circuito retentor de picos foi alimentado por uma fonte de  $\pm 12$  V; 1,0 A, construída neste laboratório.

#### VI.1.1. Descrição do Circuito Retentor de Picos

O circuito retentor de picos descrito na Figura 42 baseia-se na carga de um capacitor pelo sinal obtido na AFC. O primeiro estágio, formado por  $\text{CI}_1$ , apenas amplifica o sinal de entrada elevando-o a um nível adequado para o funcionamento dos demais estágios. Com os componentes empregados pode-se trabalhar com sinais de entrada com intensidade máximas de 5, 15 e 50

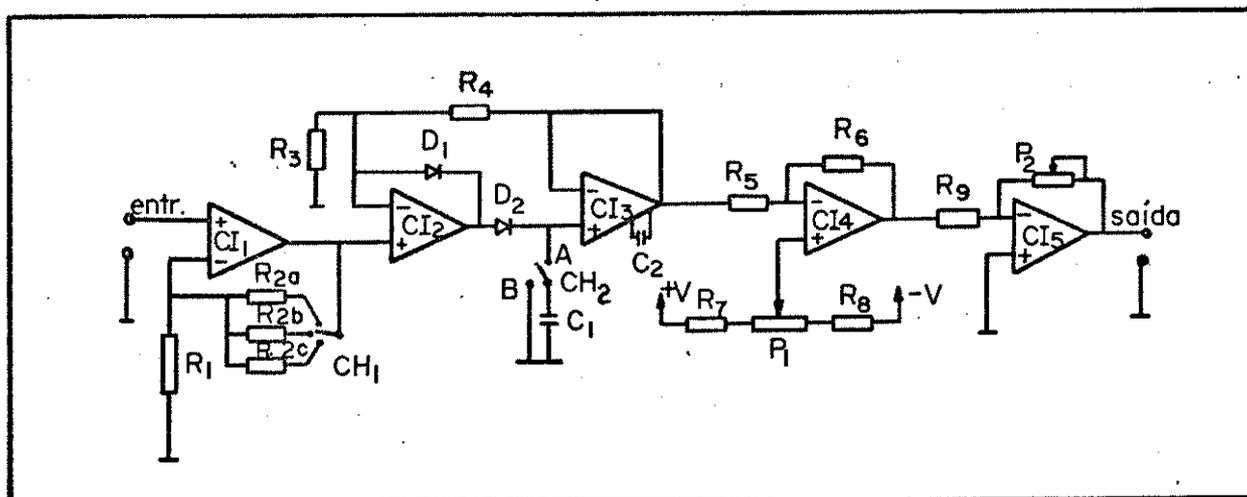


Figura 42. Circuito Retentor de Picos.  $\text{CI}_1$ ,  $\text{CI}_2$ ,  $\text{CI}_4$  e  $\text{CI}_5$ , amplificadores operacionais compensados em frequência, 741.  $\text{CI}_3$ , amplificador operacional com entrada FET, CA-3140.  $C_1$ , capacitor de baixas perdas de 4,4  $\mu\text{F}$  de poliéster.  $C_2$ , capacitor para compensação em frequência de  $\text{CI}_3$ , tipo plate de 120 pF.  $D_1$  e  $D_2$ , diodos de sinal, BAX-13.  $R_1$ ,  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$ ,  $R_6$ ,  $R_7$ ,  $R_8$ ,  $R_9$ ,  $R_{2a}$ ,  $R_{2b}$  e  $R_{2c}$  são resistores de 1, 1, 33, 22, 33, 22, 22, 10, 33, 10 e 3 k $\Omega$ , respectivamente.  $P_1$  e  $P_2$ , potenciômetros de fio de (20+1) k $\Omega$ .

mV selecionados pela chave  $CH_1$ . O capacitor de baixas perdas,  $C_1$ , é carregado através de  $CI_2$  que nesta configuração funciona como um diodo com tensão direta desprezível. Desta forma, o capacitor é carregado enquanto o sinal estiver aumentando sua intensidade, mas não perde sua carga quando aquela diminui.  $CI_3$  é um amplificador operacional com entrada "FET"\* cuja função é isolar  $C_1$  dos estágios seguintes, impedindo a sua descarga. A realimentação por  $R_3$  e  $R_4$  define o ganho deste estágio e elimina o problema de "off-set" dos amplificadores operacionais. O estágio seguinte composto por  $CI_4$ ,  $R_5$ ,  $R_6$ ,  $R_7$ ,  $R_8$  e  $P_1$  permite o ajuste de uma tensão nula na saída do circuito para um valor qualquer na sua entrada. O último estágio é um amplificador com ganho ajustável através de  $P_2$ , que juntamente com o anterior permite a calibração do circuito para uma leitura direta em unidades de concentração.

#### VI.1.2. Operação do Circuito

Com a chave  $CH_2$  na posição A (Figura 42) aplica-se na entrada do circuito um sinal de referência proveniente de uma prova em branco, ajustando-se a saída para o valor zero. A seguir, aplica-se ao circuito o sinal originado por um padrão e através de  $P_2$  ajusta-se a leitura desejada. Desta forma, define-se uma relação linear entre o valor de pico da entrada e a leitura final. Se a relação entre a concentração e o sinal for linear pode-se ajustar a leitura de forma a expressar diretamente a concentração da espécie determinada. Caso contrário, as leituras poderão ser empregadas diretamente na construção de uma curva de calibração. Ao se trocar a chave  $CH_2$  para a posição B o capacitor  $C_1$  descarrega-se e a leitura do multímetro acompanha a volta do sinal ao valor de base. Ao se atingir este valor, pode-se iniciar um novo ciclo de operação conectando-se a chave  $CH_2$  à posição A.

---

\* "FET" - do inglês "Field Effect Transistor".

## VI.2. Resultados e Discussão

A Figura 43 mostra o desempenho do circuito retentor de picos. Esta figura foi obtida conectando-se a saída do circuito ao registrador potenciométrico. Pode-se observar os sinais que são obtidos com a chave  $CH_2$  na posição A (a) e na posição B (b). A comparação entre os dois sinais mostra que o tempo de resposta do circuito é compatível com a velocidade de obtenção dos sinais.

O sinal obtido no registrador potenciométrico com o capacitor conectado ao circuito é de intensidade maior que aquele obtido com  $CH_2$  na posição B. Este fato pode ser decorrente da constante de tempo do registrador potenciométrico que influi na medida dinâmica obtida com a passagem da zona da amostra pelo detector, mas deixa de ter importância quando a medida tomada é manti

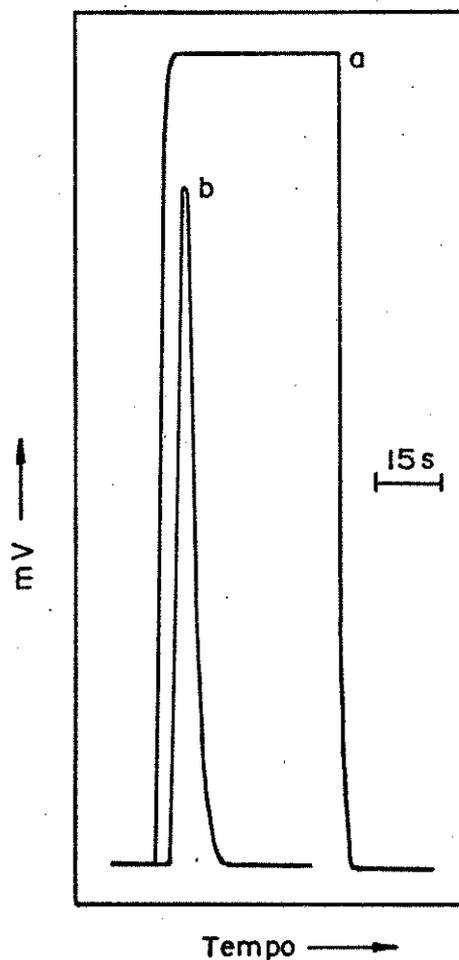


Figura 43. Sinais Obtidos em Registrador Potenciométrico com o Circuito Retentor de Picos Ligado (a) e Desligado (b).

da constante pelo circuito retentor.

O tempo de confiabilidade na retenção da tensão de pico também pode ser observada na Figura 43. Os resultados mostram que o sinal obtido pode ser lido dentro de um intervalo máximo de um minuto e trinta segundos. No sistema de fluxo empregado, a tensão de pico do sinal é atingida cinco segundos após a introdução da amostra e a volta do sinal à posição de base se faz em quinze segundos, permitindo a obtenção de até 240 sinais em uma hora. Um operador leva, em média, cinco segundos para anotar o valor mostrado no multímetro e desacionar a chave  $CH_2$  restando, portanto, cinco segundos de espera no acompanhamento da volta do sinal à posição de base. Os valores assim obtidos estão prontos para serem tratados e convertidos em concentração, evitando-se a operação lenta e menos precisa de leitura do papel do registrador.

Resultados obtidos com soluções padrão de dicromato de potássio a 2, 5, 8, 10 e 15  $\mu\text{g}.\text{ml}^{-1}$  forneceram por regressão linear as seguintes equações:

$$A = -3,05 + 10,32 C \quad (\text{VI.1})$$

$$L = -0,140 + 51,59 C \quad (\text{VI.2})$$

nas quais A é a altura do registro gráfico em mm, L é a leitura obtida através do circuito em centivolts e C é a concentração de dicromato de potássio expressa em  $\mu\text{g}.\text{ml}^{-1}$ . O coeficiente de correlação para os dados em ambos os casos é igual a 0,9999.

Valores médios de medidas obtidas em triplicata de seis outras soluções padrão foram inseridos nas equações (VI.1) e (VI.2) e os resultados de C obtidos são comparados na Tabela XVII.

As concentrações encontradas como registrador ( $C_R$ ) e com o circuito ( $C_C$ ) estão relacionados por  $C_C = -0,076 + 1,015C_R$  com coeficiente de correlação igual a 0,9999. Não se pode afirmar a existência de uma diferença significativa entre os resulta

Tabela XVIII. Resultados Obtidos com a Utilização da Leitura Direta em Concentração de  $K_2Cr_2O_7$  com o Circuito Proposto.

| Amostra<br>$\mu\text{g.ml}^{-1}$ | Solução padrão de ajuste ( $\mu\text{g.ml}^{-1}$ ) |      |      |      |
|----------------------------------|--|------|------|------|
|                                  | 15,00  | 9,00 | 6,00 | 4,00 |
| 15,00                            | 15,0   | -    | -    | -    |
| 13,00                            | 13,0   | -    | -    | -    |
| 12,00                            | 12,2   | 11,7 | -    | -    |
| 10,00                            | 10,1   | 9,9  | -    | -    |
| 9,00                             | 9,3  | 9,0  | 8,81 | -    |
| 8,00                             | 8,3  | 8,0  | 7,98 | 7,94 |
| 6,00                             | -  | 6,1  | 6,00 | 5,88 |
| 5,00                             | -  | -    | 5,04 | 5,03 |
| 4,00                             | -  | -    | 4,02 | 4,00 |
| 3,00                             | -  | -    | 3,10 | 3,07 |
| 2,00                             | -  | -    | -    | 2,08 |

-ã, com o valor aproximado obtido, recorrer-se a um outro padrão de calibração efetuando-se, a seguir, uma leitura mais exata.

O circuito retentor de picos descrito neste capítulo é simples, de fácil construção e emprega somente componentes eletrônicos facilmente encontrados no mercado nacional. O preço aproximado dos componentes (em 25.08.84) é de Cr\$ 30.000. O seu baixo consumo pode prever o uso em instrumentos de medida de campo operados por bateria de 12 V. Por estas razões pode-se concluir que o circuito proposto pode substituir o registrador potenciométrico, com vantagens, em aplicações rotineiras da Análise em Fluxo Contínuo.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. FOREMAN, J.K. and STOCKWELL, P.B., "Automatic Chemical Analysis", Ellis Horwood Ltda., London, 1975, p.ix-xi.
2. WESTLAKE, G., MCKAY, D.K., SURH, P., and SELINSOON, D., *Clin. Chem.*, 1969, 7, 600-610.
3. ANDERSON, N.G., *Anal. Biochem.*, 1968, 23, 207-218.
4. SKEGGS Jr., L.T., *Am. J. Clin. Path.*, 1957, 28, 311-322.
5. RUZICKA, J. and HANSEN, E.H., *Anal. Chim. Acta*, 1975, 78, 145-157.
6. STEWART, K.K., BEECHER, G.R., and HARE, P.E., *Anal. Biochem.*, 1976, 70, 167-173.
7. RUZICKA, J., *Anal. Chem.*, 1983, 55, 1040A-1042A, 1044A, 1046A, 1046A-1048A, 1050A, 1052A-1053A.
8. BERGAMIN, H., ZAGATTO, E., KRUG, F., and REIS, B.F., *Anal. Chim. Acta*, 1978, 101, 17-23.
9. JOHNSON, K.S. and PETTY, R.L., *Anal. Chem.*, 1982, 54, 1185-1187.
10. RUZICKA, J. and HANSEN, E.H., "Flow Injection Analysis", John Wiley & Sons, New York, 1981, p.116-122.
11. SAJÓ, I. and SIPOS, B., *Talanta*, 1967, 14, 203-213.
12. HANSEN, L.D., RICHTER, B.E., and EATOUGH, J., *Anal. Chem.*, 1977, 49, 1779-1781.
13. WASILENWSKI, J.C., PEI, P.T.S., and JORDAN, J., *Anal. Chem.*, 1964, 36, 2131-2133.

14. JORDAN, J., GRIME, J.K., WAUGH, D.H., MILLER, C.D., CULLIS, H.M., and LOHR, D., *Anal. Chem.*, 1976, 48, 427A-439A.
15. CARR, P.W., *Crit. Rev. Anal. Chem.*, 1972, 2, 491-557.
16. PRIESTLEY, P.T., SEBBORN, W.S., and SELMAN, R.F.W., *Analyst*, 1965, 90, 589-593.
17. CHRISTENSEN, J.J., HANSEN, L.D., EATOUGH, D.J., IZATT, R.M., and HART, R.M., *Rev. Sci. Instrum.*, 1976, 47, 730-735.
18. STRAJELDA, F.S., and KROFTOVA, J., *Colln. Czech. Chem. Commun.*, 1968, 33, 3694-3702. [Analytical Abstracts, 1970, 18, nº 2181].
19. McLEAM, W.R. and PENKETH, G.E., *Talanta*, 1968, 15, 1185-1197.
20. PEUSCHEL, G. und HAGEDORN, F., *Z. Anal. Chem.*, 1975, 277, 177-182.
21. CENSULLO, A.C., LYNCH, J.A., WAUCH, D.H., JORDAN, J. in "Analytical Calorimetry", PORT, R.S., and JOHNSON, J.F., Eds. Plenum Press, New York, 1974. [Citado na referência 14].
22. RANGER, C., *Anal. Chem.*, 1981, 53, 20A-22A, 24A, 26A, 28A, 30A, 32A.
23. SCHIFREEN, R.S., HANNA, D.A., BOWERS, L.D., and CARR, P.W., *Anal. Chem.*, 1977, 49, 1929-1939.
24. SCHIFREEN, R.S., MILLER, C.S., and CARR, P.W., *Anal. Chem.*, 1979, 51, 280-283.
25. RUZICKA, J. and HANSEN, E.H., *Anal. Chim. Acta*, 1980, 114, 19-44.
26. BERGAMIN Fº, H., MEDEIROS, J.X., REIS, B.F., and ZAGATTO, E. A.G., *Anal. Chim. Acta*, 1978, 101, 9-16.
27. MOSBACH, K. and DANIELSSON, B., *Anal. Chem.*, 1981, 53, 83A, 84A, 86A, 89A-92A, 94A.

28. AU-GAYON, J.R. e PEYNAUD, E., "Analisi e Controllo dei Vini", Edizione Agricole, Bologna, 1966, p. 31-35.
29. LIDZEY, R.G., SAWYER, R. and STOCKWELL, P.B., *Lab. Pract.*, 1971, 20, 213-220. [Citado da referência 1].
30. BUNTING, W. and STOCKWELL, P.B., *Analyst*, 1978, 103, 72-78.
31. TÈP, Y. et BRUN, S., *Ann. Nutr. Alim.*, 1978, 32, 899-904.
32. DUPONT, P., *Ann. Nutr. Alim.*, 1978, 32, 905-914.
33. PASQUINI, C., "Uso Analítico do Calor de Diluição", Tese de Mestrado, 1981, UNICAMP.
34. de Oliveira, W.A. and PASQUINI, C., *Talanta*, 1984, 31, 82-84.
35. RUZICKA, J. and HANSEN, E.H., "Flow Injection Analysis", John Wiley & Sons, New York, 1981, p. 103.
36. TAYLOR, J.K., "Density and Specific Gravity", in "Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis", SNELL, F.D. and HILTON, C.L., Eds., Interscience, New York, 1966, v.1, p. 546-560.
37. Conselho Nacional do Petróleo, Resolução nº 8/79, Ministério das Minas e Energia, Brasília, 6 de março, 1979, p. 29-30.
38. LLANES, H.P., "Fabricacion del Alcohol", Salvat, Barcelone, 1956, p. 10-16.
39. WALDEN Jr., G.H., HAMMETT, L.P., and EDMONDS, S.M., *J. Am. Chem. Soc.*, 1934, 56, 350-353.
40. BHARGAVA, O.P., ALEIXIOU, A. and HINES, W.G., *Talanta*, 1978, 25, 357-358.
41. BANERJEE, S. and DUTTA, R.K., *Talanta*, 1980, 27, 448.

42. BHARGAVA, O.P., *Analyst*, 1976, 101, 125-127.
43. VAUGHAN, G.A., "Thermometric and Enthalpimetric Titrimetry", Van Nostrand Reinhold Co. Ltda., London, 1973, p, 132-136.
44. BARTHEL, J. und SCHMALL, N.G., *Z. Anal. Chem.*, 1965, 207, 81-90.
45. LIMA, C.M.P., FERREIRA, J.D., POMPERMAYER, P.C. e HEIDENREICH, R., *CVRD-revista*, 1983, 4, 39-60.
46. SNYDER, L.R., LEVINE, J., STOY, R., and CONETTA, A., *Anal. Chem.*, 1976, 48, 942A-944A, 946A, 948A, 950A, 952A-956A.
47. SNYDER, L.R. and ADLER, H.J., *Anal. Chem.*, 1976, 48, 1017-1022.
48. SNYDER, L.R. and ADLER, H.J., *Anal. Chem.*, 1976, 48, 1022-1027.
49. SNYDER, L.R., *Anal. Chim. Acta*, 1980, 114, 3-18.
50. WALLACE, V., *Anal. Biochem.*, 1967, 20, 517-524.
51. BENNET, A., GARTELMANN, D., MASON, J.I., and OWEN, J.A., *Clin. Chim. Acta*, 1970, 29, 161-180.
52. WALKER, W.H.C., *Clin. Chim. Acta*, 1971, 32, 305-306.
53. VARLEY, J.A. and BAKER, K.F., *Analyst*, 1971, 96, 734-738.
54. NEELEY, W.E., WARDLAW, S., and SWINEEN, M.E.T., *Clin. Chem.*, 1974, 20, 78-80.
55. VOGT, W., BRAUN, S.L., WILHELM, S., and SCHWAB, H., *Anal. Chem.*, 1982, 54, 596-598.
56. PATTON, C.J., RABB, M., and CROUCH, S.R., *Anal. Chem.*, 1982, 54, 1113-1118.

57. VANDERSLICE, J.T., STEWART, K.K., ROSENFELD, A.G., and HIGGS, D.J., *Talanta*, 1981, 28, 11-18.
58. TIJSSSEN, R., *Anal. Chim. Acta*, 1980, 114, 71-89.
59. van der BERG, J.H.M., DEELDER, R.S., and EGBERINK, H.G.M., *Anal. Chim. Acta*, 1980, 114, 91-104.
60. REIJN, J.M., van der LINDEN, W.E., and POPPE, H., *Anal. Chim. Acta*, 1981, 123, 229-237.
61. REIJN, J.M., van der LINDEN, W.E., and POPPE, H., *Anal. Chim. Acta*, 1981, 126, 1-13.
62. BERGAMIN F<sup>o</sup>, H., REIS, B.F., JACINTHO, A.O., and ZAGATTO, E.A. G., *Anal. Chim. Acta*, 1980, 117, 81-89.
63. ANDRADE, J.C., ROCHA, J.C., PASQUINI, C., and BACCAN, N., *Analyst*, 1983, 108, 621-625.
64. KRUG, F.J., REIS, B.F., GINÉ, M.F., ZAGATTO, E.A.G., FERREIRA, J.R., and JACINTHO, A.P., *Anal. Chim. Acta*, 1983, 151, 39-48.
65. KRUG, F.J., MORTATTI, J., PESSENDA, L.C.R., ZAGATTO, E.A.G., and BERGAMIN F<sup>o</sup>, H., *Anal. Chim. Acta*, 1981, 125, 29-35.
66. RUZICKA, J. and HANSEN, E.H., "Flow Injection Analysis", John Wiley & Sons, New York, 1981, p. 133-135.
67. WALMSLEY, T.A., ABERNETHY, M.H., and FOWLER, R.T., *Clin. Chem.*, 1980, 26, 530-531.
68. PASQUINI, C. e RAIMUNDO Jr., I.M., *Química Nova*, 1984, 7, 24-28.
69. BASSON, W.D., BOHMER, R.G., and STANTON, D.A., *Analyst*, 1969, 94, 1135-1141.

70. EDWARDS, R.A., *Analyst*, 1980, 105, 139-146.
71. BASSON, W.D., PILLE, P.P., and PREEZ, A.L., *Analyst*, 1974, 99, 168-170.
72. MARCZENKO, Z., "Spectrophotometric Determination of Elements", Ellis Horwood, Chischester, 1976, p. 215-217.
73. JØRGENSEN, S.S. and REGITAND, M.A.B., *Analyst*, 1980, 105, 292-295.
74. ANDRADE, J.C., ROCHA, J.C., and BACCAN, N., *Analyst*, 1984, 109, 000 [aceito para publicação].
75. PESCIM, A.E., BRANDÃO, F., PIACENTINI Jr., O. e AMÂNCIO, S. S., "Determinação Colorimétrica de Cr(VI) em Águas Naturais por Análise em Sistema de Injeção em Fluxo", Relatório apresentado à seção de radioquímica e química analítica do Centro de Energia Nuclear na Agricultura, CENA, Piracicaba, 1982.
76. SEARLE, P.L., *Analyst*, 1984, 109, 549-568.
77. BOLLETER, W.T., BUSHMAN, C.J., and TIDWELL, P.W., *Anal. Chem.*, 1961, 33, 592-594.
78. American Public Health Association, American Water Works Association and Water Pollution Control Federation, "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater", 14<sup>th</sup> ed., American Public Health Association, New York, 1975, p. 618-619.
79. HANSEN, E.H., KRUG, F.J., GHOSE, A.K., and RUZICKA, J., *Analyst*, 1977, 102, 714-722.
80. KRUG, F.J., REIS, B.F., GINÉ, M.F., and ZAGATTO, E.A.G., *Anal. Chim. Acta*, 1983, 151, 39-48.
81. American Public Health Association, American Water Works Association and Water Pollution Control Federation, "Standard

Methods for the Examination of Water and Wastewater", 14<sup>th</sup> ed., American Public Health Association, New York, 1975, p. 416-417.

82. ROCKS, B. and RILEY, C., *Clin. Chem.*, 1982, 28, 409-421.
83. KALVODA, R., "Operational Amplifiers in Chemical Instrumentation", Ellis Horwood Ltda., New York, 1975, p. 64-67.
84. BLANCHFLOWER, W.J., *Clin Chem.*, 1978, 24, 344-347.
85. STROHL, A.N. and CURRAN, D.J., *Anal. Chem.*, 1979, 51, 1045-1049.