

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
CENTRO DE ENERGIA NUCLEAR NA AGRICULTURA

TACIANA FIGUEIREDO GOMES

Determinação espectrofotométrica de sulfato em águas de chuva em um sistema de análises químicas em fluxo envolvendo troca-iônica

Piracicaba

2013

TACIANA FIGUEIREDO GOMES

Determinação espectrofotométrica de sulfato em águas de chuva em um sistema de análises químicas em fluxo envolvendo troca-iônica

Dissertação apresentada ao Centro de Energia Nuclear na Agricultura da Universidade de São Paulo para obtenção de título de Mestre em Ciências

Área de Concentração: Química na Agricultura e no Ambiente

Orientador: Prof. Elias Ayres Guidetti Zagatto

Piracicaba

2013

AUTORIZO A DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

Seção Técnica de Biblioteca - CENA/USP

Gomes, Taciana Figueiredo

Determinação espectrofotométrica de sulfato em águas de chuva em um sistema de análises químicas em fluxo envolvendo troca-iônica / Taciana Figueiredo Gomes; orientador Elias Ayres Guidetti Zagatto. - - Piracicaba, 2013.

54 p.: il.

Dissertação (Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Ciências. Área de Concentração: Química na Agricultura e no Ambiente) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura da Universidade de São Paulo.

1. Análise por injeção em fluxo 2. Espectrofotometria 3. Método de separação 4. Resina 5. Tensoativos I. Título

CDU 543.068.3 : 543.422.3

À minha família, especialmente aos meus queridos pais, Sirley e Jair, sem os quais eu nada seria.

DEDICO

AGRADECIMENTOS

A Deus, por ter me dado a oportunidade de chegar até aqui;

Aos meus pais Jair Figueiredo Gomes e Sirley Luzia Bragagnolle Gomes, e meus irmãos Leandro Figueiredo Gomes e Fernando Figueiredo Gomes, pelo carinho e apoio sempre presentes e por toda a dedicação para que eu me mantivesse nos estudos;

À toda minha família, pelo carinho e incentivo sempre presentes;

Ao querido João Vitor Dezuó Packer e aos seus pais, por todo o carinho a mim oferecido;

À Universidade de São Paulo e ao Centro de Energia Nuclear na Agricultura pela infraestrutura e apoio institucional oferecidos para consecução deste trabalho.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico e à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior pelos apoios financeiros, sob forma de bolsa e/ou auxílios.

Ao querido prof. Elias Ayres Guidetti Zagatto, pela orientação e pela amizade.

Aos pesquisadores do Laboratório Henrique Bergamin Filho: Prof. Boaventura Reis, Prof. Fábio Rocha, Prof. Francisco Krug, José Ferreira e Prof^a. Maria Fernanda Giné, pela grata convivência proporcionada.

Aos funcionários deste mesmo Laboratório: Valdemir Barros (querido Milão), Fátima Patreze, Iolanda Rufini (Tatinha), Otávio Matsumoto e Sheila Perdigão, pelos apoios em laboratório e pessoal.

A todos os outros funcionários deste Centro que, de forma direta ou indireta, também tiveram contribuições.

Aos companheiros de laboratório: Milton Katsumi Sasaki, Claudineia Rodrigues da Silva, Ana Clara Felix Vida e Maria Amália da Silva, com quem pude trabalhar e conviver de forma muito agradável.

Aos demais amigos que afortunadamente colecionei durante o período do mestrado: Lidiane Nunes, Sheila Santos, Rejane Mara Frizzarin, Marcos Gomes, Gabriel Carvalho, Dário Santos, Flávio Leme, Paulino Souza, Paula Packer, Tuanne Dias, Andréia Pereira, Alessandra Felix, Carla Kamogawa, Gláucia Vieira, Alex Domingues, Diogo Rocha, Andressa Adame e Carina Nascimento.

A todas as pessoas que contribuíram de alguma maneira para a realização deste trabalho.

“Agir, eis a inteligência verdadeira. Serei o que quiser. Mas tenho que querer o que for. O êxito está em ter êxito, e não em ter condições de êxito. Condições de palácio tem qualquer terra larga, mas onde estará o palácio se não o fizerem ali?”

Fernando Pessoa

RESUMO

GOMES, T. F. **Determinação espectrofotométrica de sulfato em águas de chuva em um sistema de análises químicas em fluxo envolvendo troca-iônica.** 2013. 54 f. Dissertação (Mestrado) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2013.

Um sistema de análises químicas por injeção em fluxo foi desenvolvido e aplicado à determinação espectrofotométrica de baixas concentrações de sulfato em águas de chuva. O método explora a reação de deslocamento entre o ânion sulfato e o complexo dimetilsulfonazo (III) de bário, Ba-DMSA, com conseqüente formação do sal pouco solúvel BaSO₄. A solução com o complexo Ba-DMSA apresenta alta absorvidade molar a 656 nm, e uma diminuição pronunciada na absorvância ocorre na presença de sulfato. Desta forma, o sinal analítico é registrado como pico invertido proporcional à concentração de sulfato na amostra. A presença de altas concentrações de dimetilsulfóxido, DMSO, no reagente favorece a intensidade do sinal analítico, por coordenar as moléculas de água, melhorando a sensibilidade do método. A utilização do tensoativo dodecilsulfato de sódio, SDS, determina também uma melhoria considerável na sensibilidade analítica, pois sua presença no ambiente reacional altera as condições de supersaturação. A sensibilidade e seletividade do procedimento são melhoradas incluindo-se uma etapa de troca iônica em linha, com resina aniônica Dowex 1-X8, para concentração do sulfato e separação dos íons interferentes em potencial. O sistema proposto é robusto e fornece resultados precisos (d.p.r. < 0,01) com frequência analítica de 30 determinações por hora. O consumo de DMSA é de 0,17 µmol por determinação. A curva analítica se apresenta linear até 2,0 mg L⁻¹ SO₄²⁻ e os limites de detecção e de quantificação foram estimados em 0,01 mg L⁻¹ SO₄²⁻ e 0,04 mg L⁻¹ SO₄²⁻.

Palavras-chave: Análises químicas por injeção em fluxo. Espectrofotometria UV-Vis. Sulfato. Resina de troca iônica.

ABSTRACT

Gomes, T. F. **Spectrophotometric determination of sulphate in rain waters using a flow injection system with ion-exchange**. 2013. 54 p. Dissertação (Mestrado) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2013.

A flow injection system was developed and applied to the spectrophotometric determination of low concentrations of sulphate in rain waters. The method exploits the displacement reaction involving the sulphate anion and the barium dimethylsulfonazo (III) complex, Ba-DMSA, with consequent formation of the slightly soluble BaSO_4 salt. As the Ba-DMSA solution is characterized by a high molar absorptivity at 656 nm, a pronounced absorbance lessening is observed in the presence of sulphate. The analytical signal is then recorded as an inverted peak proportional to the sulphate content in the sample. Presence of dimethylsulphoxide, DMSO, at high concentrations in the reaction medium leads to an enhancement of the analytical signals, coordinating water molecules, thus improving the sensitivity of the method. Addition of the surfactant sodium dodecylsulphate, SDS, results also in a pronounced improvement in sensitivity, as its presence in the reaction medium alters the supersaturation conditions. The sensitivity and selectivity of the method were improved by including an in-line ion exchange mini-column with the anionic resin Dowex 1-X8 into the manifold, for sulphate concentration and separation from potential interfering ions. The proposed system is robust and provides accurate results (R.S.D. <0.01) at an analytical frequency of 30 determinations per hour. About $0.17 \mu\text{mol}$ DMSA are consumed per determination. The analytical curve is linear up to $2.0 \text{ mg L}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$ and the detection and quantification limits were estimated as $0.01 \text{ mg L}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$ and $0.04 \text{ mg L}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$.

Keywords: Flow injection analysis. UV-Vis spectrophotometry. Sulfate. Ion exchange resin.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Reação química envolvida.....	25
Figura 2	Diagrama de fluxos do sistema modelo.....	26
Figura 3	Diagrama de fluxos para determinação de concentrações de sulfato abaixo de 2mg L^{-1} , envolvendo SPE	29
Figura 4	Espectros de absorção.....	35
Figura 5	Registro dos sinais analíticos em diferentes comprimentos de onda, para as mesmas soluções padrão.....	36
Figura 6	Influência da concentração de ácido acético – acetato de sódio.....	38
Figura 7	Influência da concentração de BaCl_2	39
Figura 8	Influência da concentração do tensoativo SDS	40
Figura 9	Influência da concentração de DMSO.....	41
Figura 10	Influência da concentração do eluente.....	42
Figura 11	Influência do comprimento da alça de amostragem	43
Figura 12	Registro dos sinais obtidos com bobina ou coluna de reação	43
Figura 13	Procedimento de parada de fluxo.....	46

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Influência das espécies químicas potencialmente interferentes.....	47
Tabela 2	Resultados comparativos.....	48

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	12
2. REVISÃO DA LITERATURA	14
2.1. Métodos para a determinação de sulfato	14
2.2. Análises por injeção em fluxo para a determinação de sulfato	15
3. MATERIAIS	22
3.1. Instrumentos e acessórios	22
3.2. Soluções	23
3.3. Resina de troca iônica	24
3.4. Amostras	24
4. MÉTODOS	25
4.1. Sistema inicial de análises por injeção em fluxo	25
4.2. Definição do comprimento de onda (λ)	26
4.3. Avaliação da turvação	27
4.4. Definição do pH da reação	27
4.5. Adição de tensoativo	27
4.6. Concentrações dos reagentes	28
4.7. Sistema de análises por injeção em fluxo envolvendo SPE	29
4.8. Eluentes	30
4.9. Coluna de reação / mistura	30
4.10. Adição de sulfato	31
4.11. Capacidade tamponante	31
4.12. Temporização do injetor para concentração em linha	31
4.13. Vazões	31

4.14. Intervalo de tempo disponível para o desenvolvimento da reação	32
4.15. Comprimento da alça de amostragem	32
4.16. Espécies interferentes	33
4.17. Figuras de mérito	33
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	34
5.1. Influência dos principais parâmetros envolvidos	34
5.1.1. Definição do comprimento de onda (λ)	34
5.1.2. Avaliação da turvação	36
5.1.3. pH e capacidade tamponante	37
5.1.4. Concentrações dos reagentes	38
5.1.5. Eluente	41
5.1.6. Comprimento da alça de amostragem	42
5.1.7. Coluna de reação / mistura	43
5.1.8. Adição de sulfato	44
5.1.9. Temporização do injetor para concentração em linha	44
5.1.10. Concentração do sulfato	45
5.1.11. Vazões	45
5.1.12. Parada de fluxo	45
5.1.13. Influência da presença de interferentes em potencial	46
5.1.14. Resultados comparativos	47
6. CONCLUSÕES	49
REFERENCIAS	50

1. INTRODUÇÃO

Sulfato e seus compostos são amplamente distribuídos no ambiente como consequência de sua intensiva liberação pelas atividades industriais, agronômicas e também por fenômenos naturais. A principal fonte de sulfato em águas naturais é proveniente do processo de oxidação do sulfeto, abundante na crosta terrestre, formado durante erupções vulcânicas e presente na precipitação atmosférica. Ainda, processos de decomposição e oxidação de substâncias de origem vegetal e de matéria orgânica contendo enxofre, influenciam o teor de sulfato em corpos de água⁽¹⁾.

O conhecimento da concentração de sulfato na precipitação atmosférica é relevante para o gerenciamento agronômico e ambiental^(2,3), uma vez que esta espécie química pode acidificar solos e corpos d'água, causar problemas de deterioração de florestas e colheitas, afetar a saúde humana e animal, e liberar alumínio das rochas para solos e corpos aquáticos⁽⁴⁾. Tal conhecimento é também importante para os estudos das geleiras, fornecendo informações sobre ocorrência de erupções vulcânicas e das concentrações naturais do sulfato antes e depois de atividades antropogênicas, como a revolução industrial⁽⁵⁾.

Particularmente para estudos envolvendo geleiras, existe a necessidade de determinação de concentrações inferiores a $70 \mu\text{g L}^{-1} \text{SO}_4^{2-}$. Neste contexto, uma determinação rápida e simples de baixas concentrações de sulfato em águas naturais, *e.g.* águas de chuva e de geleiras se faz necessária. Entretanto, métodos para determinação de baixas concentrações do analito são relativamente escassos, especialmente para concentrações abaixo de $0,5 \text{ mg L}^{-1}$.

Determinações turbidimétricas de sulfato em águas naturais têm sido frequentemente relatadas e apresentam características favoráveis de simplicidade, velocidade analítica e robustez. Geralmente, o método envolve a adição de um sal de bário para formar uma suspensão estável e reprodutível, que possa ser quantificada. Condições uniformes devem ser estabelecidas, e isso pode ser obtido com a melhoria da mistura amostra / reagente, com a aceleração da formação de turvação e/ou com a adição de colóides protetores⁽⁶⁾. Por controlar o tempo com precisão, ser relativamente simples, minimizar a necessidade de automação e ser miniaturizável e versátil, o sistema de análises em fluxo é um excelente gerenciador de soluções⁽⁷⁾. A amostra é tratada em um ambiente fechado, de forma reprodutível e os equilíbrios químicos envolvidos não precisam ser necessariamente atingidos devido ao preciso controle da temporização. Estas características abrem a possibilidade de se

estabelecerem condições favoráveis à determinação turbidimétrica de sulfato⁽⁸⁾. Resultados confiáveis são obtidos utilizando sistema de análises por injeção em fluxo⁽⁹⁾, como foi observado na aplicação original datada de 1977⁽¹⁰⁾.

Alternativamente à turbidimetria, procedimentos espectrofotométricos podem ser utilizados por suas características em sensibilidade e seletividade analíticas. Além disso, a turvação é evitada e tende a afetar as medições em menor grau. Reagentes do tipo BaL_n (bário - ligante) são comumente utilizados, e a variação na absorbância reflete a concentração de sulfato na amostra, que é proporcional à liberação de L_n como consequência da reação de formação do sal pouco solúvel de sulfato de bário. Diferentes ligantes, tais como, cloroanilato⁽¹²⁾, cromato⁽¹³⁾, sulfonazo (III)⁽¹¹⁾, azul de metiltimol⁽¹⁴⁾ e dimetilsulfonazo (III)⁽¹¹⁾ têm sido usados como L_n , sendo que os dois últimos apresentaram características analíticas superiores, especialmente no que se refere à sensibilidade^(14, 43).

O principal objetivo deste trabalho foi, então, desenvolver um sistema de análises por injeção em fluxo para a determinação espectrofotométrica de sulfato em águas naturais, utilizando etapa de extração em fase sólida (SPE, do inglês “Solid Phase Extraction”), visando remoção de espécies químicas potencialmente interferentes e melhoria em sensibilidade.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1. Métodos para a determinação de sulfato

Em química analítica, métodos para a determinação de compostos de enxofre tem sido frequentemente estudados e aprimorados, fazendo-se uso das mais variadas técnicas, e fornecendo um número considerável de propostas. Neste sentido, Szekeres⁽¹⁵⁾ compilou em 1974 perto de novecentas referências bibliográficas onde são descritos e avaliados os métodos para determinação dos ácidos derivados do enxofre e seus sais correspondentes.

Descritos como sensíveis para a determinação de enxofre, os métodos espectrofotométricos do azul de metileno e da pararosanilina, bem como o método turbidimétrico clássico baseado na formação de suspensão de sulfato de bário, são discutidos⁽¹⁶⁾ e considerados como altamente seletivos para análises de diversas amostras (*e.g.* água, solos, plantas, ar, aços).

Buscando definir métodos adequados para a determinação de sulfato em águas de mar, uma revisão sobre os métodos analíticos para determinação do analito foi apresentada, dividindo-os em volumétricos, gravimétricos, espectrofotométricos, eletroanalíticos e cromatográficos, além dos métodos de separação por precipitação, destilação e troca iônica, utilizados para melhoria em seletividade e sensibilidade⁽¹⁷⁾.

Dentre as metodologias existentes para determinação de sulfato, não envolvendo sistemas de análise em fluxo, podem se citar a titulação clássica com detecção potenciométrica⁽¹⁸⁾, a cromatografia com detecção espectrofotométrica⁽¹⁹⁾, a determinação em batelada com detecção espectrofotométrica⁽²⁰⁾, a cromatografia com detecção eletroanalítica^(21, 22), a espectrometria de massas com fonte de plasma⁽²³⁾, a potenciometria envolvendo sensor polimérico contendo Ba(II)⁽²⁴⁾, a espectroscopia do infravermelho⁽²⁵⁾ e a isotacoforese capilar⁽²⁶⁾, dentre outros.

2.2. Análises por injeção em fluxo para determinação de sulfato

Visando a determinação de sulfato em diversas matrizes, vários métodos tem sido desenvolvidos e, neste contexto, destacam-se os sistemas de análises por injeção em fluxo (FIA, do inglês “Flow Injection Analysis”), que são reconhecidos por sua facilidade no gerenciamento de soluções⁽⁷⁾, por sua robustez e versatilidade na execução dos procedimentos analíticos e por sua simplicidade, facilidade de automação e baixo consumo de reagentes^(9, 27) quando comparados aos métodos manuais. Nesse sentido, a exploração de métodos baseados em FIA tem sido crescente⁽²⁸⁾ para diversos analitos, dentre eles, sulfato.

Dependendo da amostra a ser analisada, aprimoramentos de diferentes figuras de mérito analíticas, *e.g.* limite de detecção, sensibilidade, linearidade da curva analítica e supressão de interferentes em potencial são requeridos. Sendo assim, diversos procedimentos analíticos de análises por injeção em fluxo tem sido desenvolvidos para determinação de sulfato em águas, conforme descritos abaixo.

O primeiro sistema turbidimétrico de análises por injeção em fluxo foi proposto por Krug e colaboradores⁽¹⁰⁾ em 1977, utilizando como reagente o cloreto de bário, para determinação de sulfato em amostras de águas naturais e digeridos de plantas. Neste trabalho, efeitos da concentração dos reagentes, vazões, fluxos e comprimento da bobina de reação foram investigados. A frequência analítica foi de 180 amostras por hora, a faixa linear de 20 – 140 mg L⁻¹ SO₄²⁻ e os resultados foram concordantes com o método turbidimétrico tradicional.

Três anos depois, foi relatado que o método desenvolvido por Krug em 1977⁽¹⁰⁾ apresentava problemas de adsorção de sulfato de bário nas paredes da cubeta de fluxo, o que causava instabilidade na linha base e comprometia a precisão e a exatidão do método. Visando contornar esse problema, propuseram um sistema FIA em linha única, para análises de águas de rio e de mar, no qual as amostras eram acidificadas manualmente, e posteriormente, eram injetadas em um fluxo transportador alcalino composto por bário e EDTA⁽²⁹⁾. Os efeitos da adsorção foram minimizados, porém a frequência analítica foi de 30 amostras por hora, a faixa linear de 40 – 160 mg L⁻¹ SO₄²⁻.

Em 1981, foi adaptado para o sistema FIA com detecção espectrofotométrica, o método para determinação de sulfato que utilizava azul de metiltimol como reagente, aplicando-o em amostras de águas de chuva⁽³⁰⁾. As mesmas eram previamente tratadas com resina de troca catiônica na forma H⁺ para remoção de interferentes em potencial como Ca²⁺,

Mg^{2+} , etc. O limite de detecção foi estimado como $0,1 \text{ mg L}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$, a curva analítica apresentou linearidade na faixa de $0,6 - 6 \text{ mg L}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$ e a frequência analítica foi de 20 amostras por hora.

Em 1982, o método inicialmente desenvolvido por Krug⁽¹⁰⁾ foi novamente adaptado⁽⁸⁾, empregando-se uma válvula de duas vias na etapa de amostragem. A primeira realizava a injeção da amostra no sistema, e a segunda injetava uma solução alcalina de EDTA para limpeza, o que evitava a adsorção de sulfato de bário nas paredes da cubeta de fluxo. O método tinha capacidade de 120 injeções por hora, significando frequência analítica de 60 amostras por hora, com linearidade entre $50 - 200 \text{ mg L}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$.

Um método de análise por injeção em fluxo indireto, baseado em descolorimetria com detecção espectrofotométrica, para análise de sulfato em águas de rios foi proposto em 1982⁽¹¹⁾. O método explorava a reação entre o íon sulfato e o quelato formado por dimetilsulfonazo (III) e bário em etanol a 70% (v/v). Neste sistema, o fluxo transportador era uma solução saturada de sulfato de bário. As amostras eram previamente filtradas e tratadas em uma resina de troca catiônica. A curva analítica foi linear de $1 - 30 \text{ mg L}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$ e a frequência analítica foi de 30 amostras por hora.

Em 1983, Krug e colaboradores⁽³¹⁾ introduziram modificações no sistema de análises em fluxo originalmente desenvolvido por eles em 1977. A sensibilidade do método foi melhorada com a adição de sulfato no fluxo transportador da amostra. Ainda, fluxos de reagente e solução alcalina de EDTA eram alternados para que a adsorção de sulfato de bário nas paredes da cubeta de fluxo fosse evitada, por meio de um injetor-comutador operado manualmente. As curvas analíticas eram lineares entre $1 - 30 \text{ mg L}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$ para águas naturais e entre $5 - 200 \text{ mg L}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$ para digeridos de plantas e a frequência analítica foi de 120 amostras por hora.

Em 1984, foi proposto um sistema FIA com detecção espectrofotométrica para determinação de sulfato em águas naturais⁽³²⁾ com utilização do dimetilsulfonazo (III) de bário como reagente. A etapa de pré-tratamento para separação dos cátions interferentes que antes era feita “off-line”, foi realizada em linha, inserindo-se uma mini-coluna empacotada com resina catiônica logo após a injeção da amostra. O fluxo transportador era saturado com sulfato de bário para melhorias em sensibilidade e reprodutibilidade. O limite de detecção foi estimado em $0,2 \text{ mg L}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$, a curva analítica mostrou-se linear de $1 - 30 \text{ mg L}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$, e a frequência analítica foi estimada em 20 a 30 amostras por hora.

Em 1990, um método para determinação de sulfato em águas naturais baseado no monitoramento da absorvância do complexo formado pelo cátion $[\text{FeSO}_4]^+$ com detecção

espectrofotométrica em 335 nm foi proposto⁽³³⁾. A principal interferência, causada por compostos orgânicos presentes nas amostras e absorvendo na região do ultravioleta, foi eliminada utilizando-se agentes mascarantes. Para este método, foram definidas duas estratégias: na primeira, a amostra era injetada em um fluxo transportador e o reagente era adicionado por confluência: a amostra sofria acentuada diluição, diminuindo a sensibilidade analítica; na segunda, o reagente era injetado no fluxo transportador e a amostra por confluência, o que conferiu melhoria em sensibilidade. As curvas analíticas se mostraram lineares entre 25 – 600 e 10 – 150 mg L⁻¹ SO₄²⁻ respectivamente e a frequência analítica foi estimada entre 10 e 30 amostras, dependendo do pré-tratamento realizado com as amostras.

Para determinar sulfato em águas de chuva, foi proposto, em 1990 um sistema de análises em fluxo com detecção espectrofotométrica⁽³⁴⁾, fazendo uso de uma mini-coluna recheada com cloroanilato de bário sólido e de uma solução de cloreto de amônio a 0,5% (v/v) em etanol 50% (v/v) como fluxo transportador. A concentração do íon cloroanilato liberado era monitorada a 350 nm. A amostra recebia tratamento prévio em coluna de troca catiônica para eliminação de interferentes. A curva analítica foi linear entre 4 - 100 mg L⁻¹ SO₄²⁻ e a frequência analítica, de 60 amostras por hora.

Buscando determinações de concentrações ainda mais baixas de sulfato em águas naturais, em 1991, fizeram-se uso do reagente azul de metilimol e bário, e resina de troca iônica em linha⁽¹⁴⁾. Neste sistema, a amostra fluía pela resina e seguia para descarte, sendo que o analito era concentrado e os cátions interferentes em potencial eram descartados. O sistema FIA desenvolvido com detecção espectrofotométrica apresentava linearidade de resposta entre 0,25 - 10 mg L⁻¹ SO₄²⁻, frequência analítica de 30 amostras por hora e limite de detecção de 0,03 mg L⁻¹ SO₄²⁻.

Em 1992, um sistema FIA foi empregado para determinação de sulfato em águas naturais, o qual incluía duas mini-colunas em série. A primeira com resina catiônica para remoção dos cátions interferentes em potencial e a segunda, com esferas de celulose ancorada com partículas de cloroanilato de bário, que reagiam com o sulfato e liberavam o íon cloroanilato intensamente colorido. O monitoramento espectrofotométrico era realizado a 530 nm. O uso da mini-coluna com reagente sólido proporcionou maior estabilidade na linha base e melhor repetibilidade dos sinais analíticos⁽¹²⁾. A linearidade da curva analítica foi obtida entre 5 – 50 mg L⁻¹ SO₄²⁻ e a frequência analítica foi de 15 amostras por hora.

Procedimentos de concentração em linha para determinação turbidimétrica de sulfato também foram utilizados em 1993, em amostras de águas de chuva⁽³⁵⁾. Cloreto de bário foi utilizado como reagente e uma mini-coluna de troca aniônica em linha foi incluída no sistema.

Após estabelecimento das condições de concentração e eluição, foi obtida uma curva analítica linear entre 0,1 – 2,0 mg L⁻¹ SO₄²⁻, e a frequência analítica foi de 50 amostras por hora.

Em 1994, um sistema FIA com detecção espectrofotométrica foi proposto para determinar sulfato em águas de chuva, de poço e de mar, utilizando cromato de bário como reagente⁽¹³⁾. A amostra era injetada em um fluxo transportador que a conduzia através de uma coluna de aço inoxidável contendo o reagente imobilizado. A formação de sulfato de bário resultava na liberação do íon cromato, o qual era monitorado a 370 nm, e sua concentração era proporcional à de sulfato da amostra. Este método mostrou-se linear de 0,5 – 5,0 mg L⁻¹ SO₄²⁻ e a frequência analítica foi de 24 amostras por hora.

Um método espectrofotométrico de análises por injeção em fluxo explorando a habilidade do sulfato em catalizar a complexação de formas polimerizadas de zircônio por azul de metiltimol foi proposto em 1995 para a análise de águas naturais⁽³⁶⁾. Uma mini-coluna de troca aniônica foi utilizada para concentração em linha do analito e eliminação de cátions potencialmente interferentes. A curva analítica apresentou-se linear de 5 - 30 mg L⁻¹ SO₄²⁻, a frequência analítica foi de 40 determinações por hora e limite de detecção foi estimado em 0,5 mg L⁻¹ SO₄²⁻.

Ainda em 1995, foi proposto um método turbidimétrico de análises em fluxo baseado na formação de sulfato de chumbo para determinação de sulfato em águas naturais⁽³⁷⁾. A mistura etanol – água foi utilizada para manter a estabilidade da suspensão, o que promoveu melhoria na sensibilidade do método. O limite de detecção foi estimado como 0,3 mg L⁻¹ SO₄²⁻, a linearidade da curva analítica foi observada entre 2 – 20 mg L⁻¹ SO₄²⁻ e a frequência analítica foi de 35 amostras por hora.

Em 1996 empregaram um sistema de análises por injeção sequencial totalmente computadorizado para determinação de sulfato em águas naturais e efluentes industriais, utilizando cloreto de bário como reagente⁽³⁸⁾. O sistema forneceu uma curva analítica linear de 10 – 200 mg L⁻¹ SO₄²⁻ e a frequência analítica foi de 26 amostras por hora.

Em 1997, com o intuito de determinar dióxido de enxofre no ar, foi desenvolvido um sistema FIA com detecção espectrofotométrica, que determinava o dióxido de enxofre presente no ambiente através da oxidação do mesmo com peróxido de hidrogênio e posterior determinação do íon sulfato⁽³⁹⁾. O método utilizava dimetilsulfonazo (III) de bário como reagente. A amostra passava por uma mini-coluna preenchida com resina catiônica na forma H⁺ para remoção dos interferentes em potencial, e após, para melhoria em sensibilidade e reprodutibilidade, por uma coluna de reação com sulfato de bário imobilizado e seguia para

detecção. O limite de detecção foi estimado em $0,08 \text{ mg L}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$, a curva analítica mostrou-se linear até $10 \text{ mg L}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$ e a frequência analítica foi de 15 amostras por hora.

Em 1998 foi realizada a comparação entre os solventes dimetilsulfóxido (DMSO) e etanol no ambiente reacional, utilizando o mesmo sistema proposto por Kondo em 1982⁽¹¹⁾. Após o término dos estudos, concluiu-se que, para baixas concentrações de sulfato, o uso do DMSO levou à melhor sensibilidade analítica⁽⁴⁰⁾. sendo o limite de detecção estimado em $0,1 \text{ mg L}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$, a curva analítica linear entre $0,1 - 7 \text{ mg L}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$ e a frequência analítica foi de 12 amostras por hora. Para este sistema, porém, ainda foi utilizada etapa de pré-tratamento das amostras em coluna com resina catiônica.

Um sistema de análises por injeção sequencial foi proposto⁽⁴¹⁾ em 2000 para a determinação de sulfato em águas residuais. O método se baseava na formação do complexo $[\text{FeSO}_4]^+$ com detecção espectrofotométrica a 355 nm. O sistema era totalmente automático, os principais interferentes foram avaliados e agentes mascarantes foram utilizados. A curva analítica foi linear entre $10 - 1000 \text{ mg L}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$ e a frequência analítica foi de 72 amostras por hora.

Foi proposto em 2002, um procedimento envolvendo reagente em suspensão para a determinação de sulfato em águas naturais, utilizando como reagente o cloroanilato de bário⁽⁴²⁾. A reação ocorria em meio alcóolico, o que contribuía para o decréscimo na solubilidade do reagente. Etapa de filtração em linha era necessária para remoção do excesso de reagente. Uma mini-coluna com resina catiônica era utilizada para remoção de espécies interferentes em potencial. A curva analítica foi linear de $5 - 40 \text{ mg L}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$ e a frequência analítica foi de 30 amostras por hora.

Em 2004, o método desenvolvido por Yang⁽³⁹⁾ (que determinava dióxido de enxofre no ar), foi adaptado para determinação de sulfato em águas naturais⁽⁴³⁾. Para remoção dos interferentes em potencial, foi utilizada uma mini-coluna preenchida com resina catiônica, na forma Na^+ , para melhoria em sensibilidade e reprodutibilidade, uma coluna de reação recheada com sulfato de bário, e após a zona de amostra seguia para detecção. O limite de detecção foi estimado em $0,03 \text{ mg L}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$.

Em 2005, foi proposto um sistema FIA com detecção espectrofotométrica para determinação de sulfato em extratos de solos⁽⁴⁴⁾ utilizando a reação entre o íon sulfato e o quelato formado por dimetilsulfonazo (III) de bário em DMSO a 80% (v/v). Neste sistema, a remoção dos cátions interferentes em potencial foi realizada em linha, com resina catiônica Dowex 50W-X8. O limite de detecção foi estimado em $0,1 \text{ mg L}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$, a curva analítica foi linear até $5 \text{ mg L}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$ e a frequência analítica foi de 30 amostras por hora.

Em 2007 foi desenvolvido um sistema FIA, utilizando como detector um sensor piezoelétrico com cristal de quartzo, para determinação de sulfato em amostras de águas⁽⁴⁵⁾. O método se baseava na alteração da frequência de oscilação do piezoelemento devido ao decréscimo da condutividade causado pela precipitação do sulfato de bário. A curva analítica foi linear de 0,5 - 50 mg L⁻¹ SO₄²⁻, a frequência analítica foi de 50 amostras por hora e o limite de detecção foi estimado em 0,3 mg L⁻¹ SO₄²⁻.

Foi desenvolvido em 2008 um procedimento turbidimétrico de análises por injeção em fluxo, utilizando multicomutação, para determinação de sulfato em águas⁽²⁾. Neste procedimento, devido aos fluxos pulsados gerados por válvulas solenóide, a etapa de limpeza foi desnecessária. Adição de sulfato não foi utilizada devido ao uso do procedimento de parada da amostra na bobina de reação, o qual fornecia tempo suficiente para nucleação. O limite de detecção foi estimado em 0,15 mg L⁻¹ SO₄²⁻, a curva analítica foi linear entre 7 - 16 mg L⁻¹ SO₄²⁻ e a frequência analítica foi de 25 amostras por hora.

Ainda em 2008, foi desenvolvido um sistema FIA para determinações turbidimétricas de sulfato e de cloreto em águas estuarinas⁽⁴⁶⁾. O método, totalmente automatizado, envolvia tomada de decisão em tempo real: primeiro era determinado cloreto, e se o resultado fosse igual ou superior a um valor pré-estabelecido, o sistema reprocessava a amostra e determinava sulfato, ganhando em frequência analítica, em economia de reagentes e em menor geração de resíduos caso a análise de sulfato fosse desnecessária. O sistema era caracterizado por uma frequência analítica de aproximadamente 60 amostras por hora, e limites de detecção de 0,7 mg L⁻¹ para cloreto e 1,3 mg L⁻¹ para sulfato.

Em 2010, foi proposto um sistema de análises por injeção sequencial para determinação de sulfato em águas naturais, residuais e em biodiesel, com detecção espectrofotométrica por arranjo de diodos⁽³⁾. A reação envolvia sulfato e o complexo dimetilsulfonazo (III) de bário e a quantificação era realizada utilizando ferramenta quimiométrica. O limite de detecção foi estimado em 1,4 mg L⁻¹ SO₄²⁻, a curva analítica foi linear até 15 mg L⁻¹ SO₄²⁻ e a frequência analítica foi de 15 amostras por hora.

Em 2011 propuseram um sistema FIA para a determinação turbidimétrica de sulfato em águas naturais, utilizando pré-concentração em linha, multicomutação, detecção fotométrica com LED, cela de longo caminho óptico (100 mm) e um fotodiodo⁽⁴⁷⁾. Solução de cloreto de bário contendo o agente estabilizante Tween-80 foi empregada como agente precipitante, solução de hidróxido de sódio foi utilizada para limpeza do sistema, evitando a adsorção de sulfato de bário nas paredes da cela, e o eluente consistia de 1,0 mol L⁻¹ de nitrato de sódio em 0,01 mol L⁻¹ de ácido nítrico. O limite de detecção foi estimado em 0,04 mg L⁻¹

SO_4^{2-} , a curva analítica foi linear de $0,1 - 2 \text{ mg L}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$, e a frequência analítica foi de 13 determinações por hora.

Para determinar sulfato em águas de rios e de lagos, propuseram em 2011, um sistema de análises em fluxo com determinação espectrofotométrica, explorando multicomutação, cela de longo caminho óptico e imobilização de cloroanilato de bário em resina de poliéster (reator em fase sólida)⁽⁴⁸⁾. A curva analítica mostrou-se linear entre $2,5 - 40 \text{ mg L}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$, o limite de detecção foi estimado em $0,1 \text{ mg L}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$ e a frequência analítica foi de 50 amostras por hora.

Como pode ser observado, a maioria dos procedimentos propostos, nos quais os limites de quantificação estão acima de $0,1 \text{ mg L}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$ não se adequam às análises de águas de chuva. Tal fato se torna ainda mais limitante para determinação de sulfato em amostras de água de geleiras, cujo limite de detecção precisa ser abaixo de $70 \text{ } \mu\text{g L}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$.

3. MATERIAIS

3.1. Instrumentos e acessórios

O módulo de análises era constituído por:

- bomba peristáltica Ismatec[®] IPC-8 V 2.00, provida de tubos de bombeamento de Tygon[®] com diferentes diâmetros internos;
- injetor⁽⁷⁾ fabricado no CENA-USP, para inserção das alíquotas de amostras no percurso analítico;
- sistema de detecção Ocean Optics Inc., compreendendo uma cubeta de fluxo tipo Z de 18 μ L de volume interno e 10 mm de caminho óptico, uma fonte de luz (lâmpada de tungstênio) e um espectrofotômetro modelo USB 2000. Estas unidades eram conectadas entre si através de fibras ópticas, e o espectrofotômetro, diretamente a um computador via USB, para transferência de dados. O monitoramento dos produtos formados era feito a 656 nm. Foram utilizados 6 ms como tempo de integração dos sinais e médias de 80 leituras, além de alisamento (do inglês “smoothing”) dos sinais obtidos baseado na média móvel de 30 pontos;
- linhas de transmissão, alças de amostragem e reatores tubulares helicoidais, fabricados com tubos de polietileno com diâmetro interno de 0,8 mm.

Demais acessórios e vidraria de uso rotineiro em laboratórios de química foram também utilizados.

3.2. Soluções

Todas as soluções utilizadas neste trabalho foram preparadas com água destilada-deionizada ($>18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$) e com reagentes de grau analítico.

Solução-padrão estoque de sulfato, $1000,0 \text{ mg L}^{-1} \text{ SO}_4$: preparada a partir de $1,376 \text{ g}$ $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ dissolvidos em 1000 mL de água.

DMSA a $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ (dimetilsulfonazo III): preparada a partir de $0,19 \text{ g}$ do sal DMSA dissolvidos em 25 mL de água.

Ba^{2+} a $0,01 \text{ mol L}^{-1}$: preparada a partir de $0,244 \text{ g}$ $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dissolvidos em 100 mL de água.

SDS a $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (dodecilsulfato de sódio): preparada a partir de $2,88 \text{ g}$ do sal em 100 mL de água.

Tampão ácido acético-acetato de sódio a $1,6 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 4,7): preparada a partir de $6,8 \text{ g}$ de acetato de sódio e $5,0 \text{ mL}$ de ácido acético glacial em 100 mL de água.

DMSO (Dimetilsulfóxido).

Reagente cromogênico: preparado misturando-se $6,0 \text{ mL}$ de solução de DMSA; $5,0 \text{ mL}$ da solução de Ba^{2+} ; $6,0 \text{ mL}$ da solução de SDS, $20,0 \text{ mL}$ da solução tampão; $80,0 \text{ mL}$ de DMSO e completando-se volume para 100 mL com água.

Li^+ a $1,0 \text{ mol L}^{-1}$: preparada a partir de $21,2 \text{ g}$ LiCl dissolvidos em 500 mL de água.

HCl a $1,0 \text{ mol L}^{-1}$: preparada a partir de $41,7 \text{ mL}$ de HCl a 37% (m/v) diluídos em 500 mL de água.

Solução eluente: preparada a partir de $5,0 \text{ mL}$ da solução de HCl e $80,0 \text{ mL}$ da solução de Li^+ diluídos em 200 mL de água.

Fluxo transportador das amostras: água.

As soluções contendo 1000 mg L^{-1} dos íons potencialmente interferentes foram preparadas a partir de:

Cloreto: NaCl

Amônio: NH_4Cl

Nitrato: NaNO_3

Carbonato: Na_2CO_3

Acetato: CH_3COONa

Potássio: KCl

Magnésio: MgO

Cálcio: CaCO_3

3.3. Resina de troca iônica

Para a etapa de separação dos cátions potencialmente interferentes / concentração de sulfato, foram testadas três resinas aniônicas, de granulação 200 – 400 “mesh”: AG1-X8, Dowex 1-X8 e Dowex 2-X8.

As mini-colunas foram confeccionadas em tubos de Tygon com diâmetro interno de 3 mm, variando-se de 2,0 a 4,0 cm o comprimento; a resina foi inserida utilizando-se uma seringa. Lã de vidro foi colocada nas extremidades das mini-colunas para se evitar perdas de material durante a operação do sistema. Os tubos de conexão, tão curtos quanto possíveis (2,0 cm), foram fixados na parte central do injetor (Figura 3).

3.4. Amostras

As amostras de águas de chuva foram cedidas pelo Laboratório de Isótopos Estáveis do CENA. As mesmas foram coletadas, processadas (filtradas em Millipore $0,45 \mu\text{m}$, 25,0 mm) e armazenadas em frascos de polietileno conforme recomendado⁽⁴⁹⁾.

4. MÉTODOS

O método empregado neste trabalho fundamenta-se na reação de deslocamento entre o anion sulfato e o complexo colorido dimetilsulfonazo III de bário (Figura 1). Quando em contato com a amostra contendo sulfato, ocorre o deslocamento do bário, formando-se BaSO_4 , com conseqüente diminuição na absorbância. Desta forma, o sinal analítico é o decréscimo na absorbância, proporcional à concentração de sulfato na amostra⁽⁵⁰⁾.

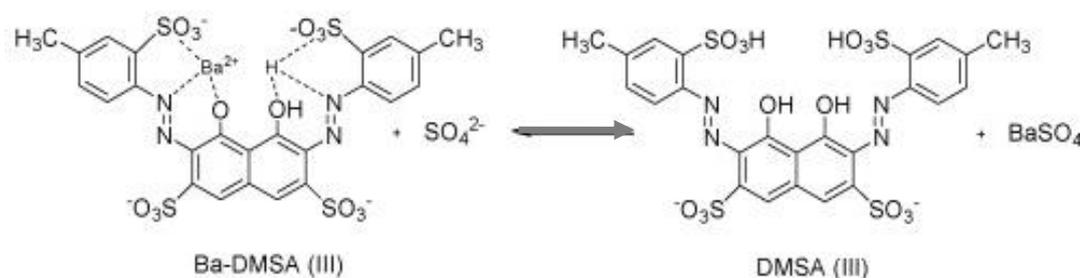


Figura 1 - Reação química envolvida

É importante ressaltar que o método envolve a formação do sal pouco solúvel sulfato de bário ($K_{ps} = 1 \times 10^{-10}$ ⁽⁵¹⁾), e que o crescimento de cristais de BaSO_4 com conseqüente turvação do ambiente reacional é indesejável, pois pode causar diminuição do sinal analítico. Atenção então deve ser dada às condições de supersaturação do meio reacional.

Uma maneira de obter uniformidade e, por conseqüência, reprodutibilidade na formação dos cristais de BaSO_4 é através da adição de tensoativo⁽⁴⁴⁾.

Ainda, alterações no ambiente reacional causadas pela presença do solvente orgânico favorecem a determinação de baixas concentrações de sulfato^(11, 32).

4.1. Sistema inicial de análises por injeção em fluxo

Inicialmente, foi projetado um sistema FIA modelo (Figura 2) para se avaliar a influência dos principais parâmetros envolvidos. Durante a permanência do injetor na posição de amostragem, a amostra era aspirada para preencher a alça de amostragem, cujo volume

interno definia o volume de amostra a ser inserido no sistema. O excedente da amostra era encaminhado para descarte. Alternando a posição do injetor, a amostra era inserida no fluxo transportador da amostra (água). O fluxo reagente (DMSA a $6,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, BaCl_2 a $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, SDS a $6,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, ácido acético / acetato a $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ (pH = 4,7), DMSO a 80% v/v) era adicionado no ponto de confluência, permitindo a interação amostra / reagente no reator. A zona de amostra seguia para o sistema detector. Durante sua passagem pela cubeta de fluxo, a absorbância monitorada decrescia, sendo registrada como um pico invertido, idealmente proporcional à concentração de sulfato presente na amostra.

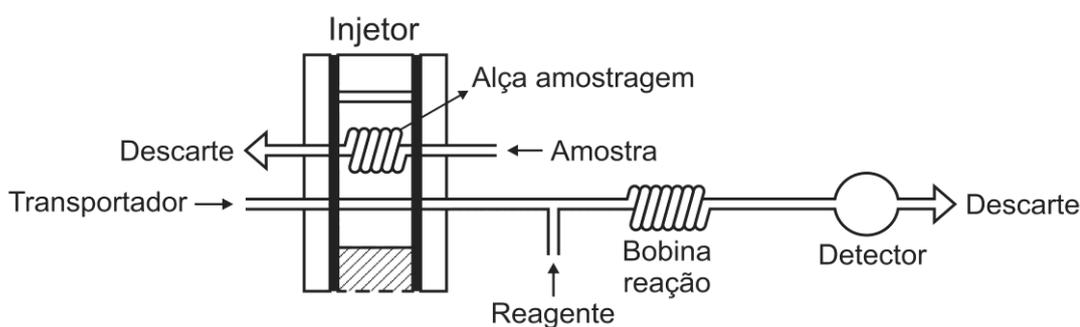


Figura 2 - Diagrama de fluxos do sistema modelo. Amostra = 500 μL ; Alça de amostragem = 100 cm; Fluxo transportador da amostra = $0,8 \text{ mL min}^{-1}$; Reagente = $2,0 \text{ mL min}^{-1}$; Bobina de reação = 250 cm; Detector 656 nm; Área hachurada = posição alternativa do injetor.

4.2. Definição do comprimento de onda (λ)

O comprimento de onda recomendado^(11, 44) como o mais adequado relativamente às espécies envolvidas ($[\text{Ba-DMSA}]$ e $[\text{DMSA}]^{2-}$) é 662 nm. Para confirmação deste parâmetro, foram obtidos os espectros de absorção referentes às espécies envolvidas no ambiente reacional (Figura 4). Uma varredura espectral, na faixa de 350 a 750 nm foi realizada a fim de se verificar a maior distinção da absorvidade molar do $[\text{Ba-DMSA}]$ com o $[\text{DMSA}]^{2-}$ nas mesmas condições reacionais.

4.3. Avaliação da turvação

A avaliação da turvação foi possível observando-se os espectros de absorção das espécies envolvidas no ambiente reacional. Para comprimentos de onda nos quais as espécies apresentam valores de absorbância distintos, os sinais analíticos eram referentes à diminuição da coloração do reagente Ba-DMSA, proporcional à concentração de sulfato na amostra. Por outro lado, para o ponto isobéstico, 595 nm, os sinais analíticos seriam resultado exclusivo da turvação do ambiente reacional.

A avaliação dos sinais transitórios em dois comprimentos de onda, 595 nm (ponto isobéstico) e 656 nm (maior distinção entre os coeficientes de absorvidade para as espécies envolvidas) foi realizada, com soluções padrão variando entre 0,00 e 2,00 mg L⁻¹ SO₄²⁻.

4.4. Definição do pH da reação

A influência do pH reacional nos sinais analíticos foi avaliada em trabalhos anteriores deste grupo de investigação⁽⁴⁴⁾ e também de outros centros⁽¹¹⁾, entre 3,0 e 5,5, sendo que para essa determinação, o melhor pH para a solução tampão ácido acético – acetato de sódio é 4,7, o qual foi mantido nesse trabalho. Deve-se aqui salientar que os valores de pH são referentes à solução-tampão. A adição de DMSO altera os valores de pKa dos ácidos orgânicos⁽⁵²⁾. Sendo assim, estudou-se a capacidade tamponante, conforme item 4.11.

4.5. Adição de tensoativo

O uso de tensoativos como modificadores do ambiente reacional foi avaliado tomando-se como base o trabalho preliminar do grupo⁽⁴⁴⁾. Os tensoativos testados e suas respectivas concentrações foram: cloreto de cetilpiridina (CPC) a 2,5 x 10⁻⁵ mol L⁻¹ / 5,0 x 10⁻⁵ mol L⁻¹ / 1,0 x 10⁻⁴ mol L⁻¹ / 3,0 x 10⁻⁴ mol L⁻¹ / 6,0 x 10⁻⁴ mol L⁻¹, e dodecilsulfato de sódio (SDS) a 4,0 x 10⁻⁴ mol L⁻¹ / 6,0 x 10⁻⁴ mol L⁻¹ / 8,0 x 10⁻⁴ mol L⁻¹.

A vantagem do uso do tensoativo decorre da sua própria característica, no que tange à melhoria na homogeneização dos cristais formados, na organização dos núcleos cristalinos formados e na sua interação com a micela, evitando-se dessa forma a deposição dos mesmos no percurso analítico, auxiliando a limpeza do sistema e, conseqüentemente, melhorando a estabilidade da linha base.

4.6. Concentrações dos reagentes

Para estudar a influência da concentração dos reagentes, utilizou-se o sistema FIA da Figura 2, com as vazões nela especificadas, variando-se independentemente suas concentrações.

DMSA: foram avaliadas as concentrações $5,0 \times 10^{-5}$ / $6,0 \times 10^{-5}$ / $7,0 \times 10^{-5}$ / $8,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹.

BaCl₂: foram avaliadas as concentrações $4,0 \times 10^{-5}$ / $5,0 \times 10^{-5}$ / $6,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹.

SDS: foram avaliadas as concentrações $4,0 \times 10^{-4}$ / $6,0 \times 10^{-4}$ / $8,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹.

Tampão ácido acético – acetato de sódio: foram avaliadas as concentrações $6,0 \times 10^{-3}$ / $3,2 \times 10^{-2}$ / $6,0 \times 10^{-2}$ mol L⁻¹.

DMSO: foram avaliadas as concentrações 20, 30, 40, 50, 60, 70 e 80% v/v.

4.7. Sistema de análises por injeção em fluxo envolvendo SPE

Após a definição das concentrações dos reagentes, do tensoativo a ser adicionado, do sistema tampão e do comprimento de onda, o sistema FIA da Figura 3 foi projetado para a determinação espectrofotométrica de baixas concentrações de sulfato em águas naturais, envolvendo SPE para a separação / concentração em linha do analito.

A amostra inserida era dirigida para a mini-coluna contendo a resina, que concentrava o sulfato e eliminava os cátions interferentes em potencial e demais elementos não aniônicos, que eram enviados para descarte. Alternando-se a posição do injetor, o eluente fluía pela mini-coluna, liberando o analito para reação e posterior detecção, enquanto a alça de amostragem era novamente preenchida com a amostra seguinte. O analito eluído originava uma zona de amostra mais concentrada do que aquela sem a etapa de concentração (sistema da Figura 2), a qual era similarmente processada.

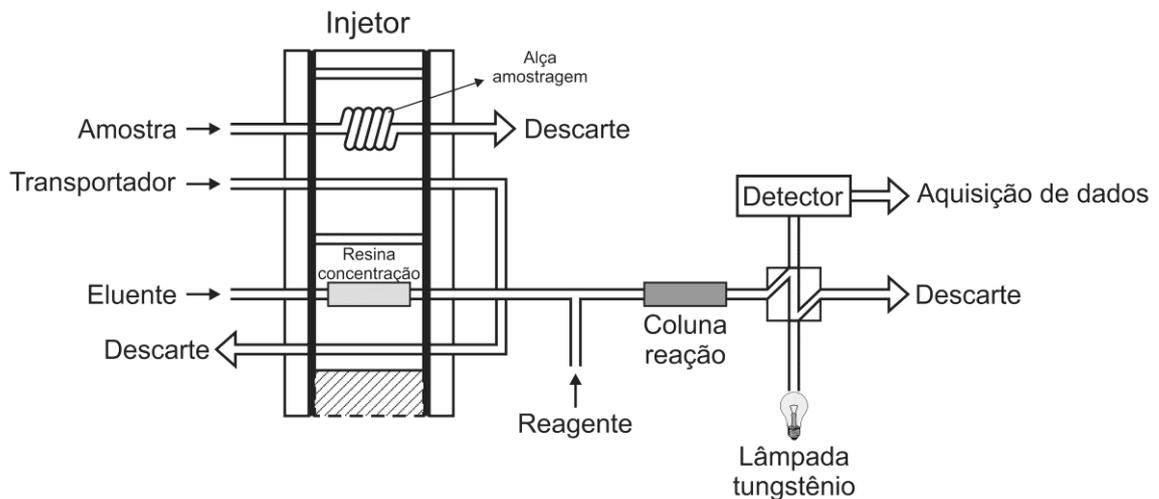


Figura 3 - Diagrama de fluxos para determinação de concentrações de sulfato abaixo de 2 mg L^{-1} , envolvendo SPE. Amostra = 2 mL ; Alça de amostragem = 400 cm ; Transportador da amostra = $2,5 \text{ mL min}^{-1}$; Reagente = $2,0 \text{ mL min}^{-1}$; Coluna de reação = esferas de vidro; Detector = 656 nm ; Resina de concentração = Dowex 1-X8; Eluente = $0,6 \text{ mL min}^{-1}$; Área hachureada = posição alternativa do injetor.

4.8. Eluentes

Para selecionar o eluente, foram testadas diferentes soluções de ácidos, bases, sais e a mistura de ácidos e sais.

O tempo para eluição e o registro dos sinais obtidos para soluções-padrão entre 2,0 – 10,0 mg L⁻¹ SO₄²⁻ foram estudados para os seguintes eluentes:

NaOH a 0,05 mol L⁻¹

CH₃COOH a 0,5 e 0,1 mol L⁻¹

HCl a 0,025; 0,05 e 0,1 mol L⁻¹

LiCl a 0,05; 0,1, 0,2 mol L⁻¹

HCl a 0,025 mol L⁻¹ + LiCl 0,05 mol L⁻¹

HCl a 0,025 mol L⁻¹ + LiCl 0,025 mol L⁻¹

HNO₃ a 0,025; 0,05 e 0,1 mol L⁻¹

KNO₃ a 0,05; 0,1; 0,2 mol L⁻¹

HNO₃ a 0,025 mol L⁻¹ + KNO₃ a 0,5 mol L⁻¹

HNO₃ a 0,025 mol L⁻¹ + KNO₃ a 0,025 mol L⁻¹

HNO₃ a 0,025 mol L⁻¹ + KNO₃ a 0,01 mol L⁻¹

HNO₃ a 0,025 mol L⁻¹ + KNO₃ a 0,005 mol L⁻¹

4.9. Coluna de reação / mistura

Por se tratar de uma reação ocorrendo em solvente orgânico / água cuja mistura é difícil, optou-se pela utilização de uma coluna preenchida com esferas de vidro, quimicamente inertes como reator, no intuito de se melhorar a homogeneidade da solução, a sensibilidade analítica e estabilidade da linha base. Sem esta coluna, era necessário se utilizar grandes bobinas de reação (> 250 cm) para que as condições reacionais e a linha base fossem estáveis^(11, 40, 44).

Nestes experimentos, foram testadas colunas de vidro com 3,0 mm de diâmetro e de 7,0 e 12,0 cm de comprimento, preenchidas com esferas também de vidro com diâmetros, variando de 0,5 a 1,7 mm de diâmetro.

4.10. Adição de sulfato

A adição de sulfato não é necessária quando não se faz uso da etapa de concentração em linha através da resina de troca iônica⁽⁴⁴⁾. Porém, verificou-se no presente trabalho que esta se faz necessária para dar o “start” na resina, para que esta realize a concentração do analito.

Foram adicionadas soluções a 2,5 - 25,0 mg L⁻¹ SO₄²⁻, adicionados em confluência com a amostra. O fluxo da solução a ser adicionada adição era de 0,16 mL min⁻¹ e o da amostra, de 2,0 mL min⁻¹.

4.11. Capacidade tamponante

A melhor concentração para a solução tampão, com a inserção do eluente de caráter ácido, foi avaliada entre 0,3 – 3,0 mol L⁻¹ para que o pH ótimo da reação fosse assegurado, sem que houvesse interferência no ambiente reacional.

4.12. Temporização do injetor para concentração em linha

Com o intuito de se verificar o tempo necessário para que o volume total da amostra fluísse pela resina, o intervalo de tempo foi estudado entre 40 e 90 segundos. Após, alternava-se a posição do injetor, o analito era eluído e as absorbâncias registradas.

4.13. Vazões

A vazão do reagente foi mantida em 1,4 mL min⁻¹ e as demais foram variadas. A vazão do fluxo transportador da amostra foi variada de 1,0 a 2,9 mL min⁻¹. Valores mais baixos não foram utilizados, pois prejudicariam sobremaneira a frequência analítica, ao passo

que vazões mais altas prejudicariam a concentração do sulfato na resina, bem como poderia resultar em excessiva pressão hidrodinâmica do sistema.

A vazão do eluente foi variada de 0,42 a 0,8 mL min⁻¹ objetivando-se a melhor razão entre volume de amostra e de reagente.

4.14. Intervalo de tempo disponível para o desenvolvimento da reação

A influência do tempo médio de residência da amostra no percurso analítico, proporcional ao intervalo de tempo disponível para a interação amostra / reagente, foi avaliado variando-se a rotação da bomba peristáltica de 50, 100, 150 e 200% da rotação nominal. Deve-se salientar que a velocidade nominal da bomba em questão era de 10 unidades arbitrárias.

Ainda, para se avaliar o progresso da reação em função do tempo de residência da amostra no sistema, foi utilizado o procedimento de parada de fluxo. O bombeamento era interrompido no instante em que o espectrofotômetro indicava a leitura de absorvância mínima (devido ao procedimento em questão ser de descolorimetria), deixando-se a zona da amostra parada na cubeta de fluxo até a reação se completar, e analisando-se o registro obtido.

4.15. Comprimento da alça de amostragem

Para se avaliar a influência deste parâmetro visando principalmente melhoria em sensibilidade, foram empregadas alças de amostragem de comprimentos 100, 200, 300, 400 e 500 cm (ca 0,5; 1,0; 1,5; 2,0 e 2,5 mL, respectivamente).

4.16. Espécies interferentes

Espécies iônicas potencialmente interferentes (Cl^- , NO_3^- , HCO_3^- , CO_3^{2-} , CH_3COO^- , NH_4^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} e K^+) foram estudadas, sendo adicionadas em concentrações usuais, dez e cem vezes superiores às comumente encontradas nas águas de chuva da região de São Paulo e Piracicaba^(53, 54), à solução-padrão contendo $0,8 \text{ mg L}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$.

4.17. Figuras de mérito

Após o dimensionamento do sistema, foram avaliadas as suas principais características analíticas:

- a) a estabilidade do módulo de análises e da linha base foram verificadas mantendo-se o sistema em operação por cerca de quatro horas;
- b) a frequência analítica foi calculada através da equação⁽⁵⁵⁾:

$$F = 3600 \times (t_C + t_E)^{-1}$$

onde: F = frequência analítica (h^{-1}); t_C = intervalo de tempo para concentração do analito; t_L = tempo de eluição;

- c) o consumo de reagentes foi estimado através da frequência analítica, considerando-se a vazão e as concentrações utilizadas;
- d) a precisão dos sinais obtidos foi estimada inserindo-se vinte vezes consecutivas uma mesma amostra e estimando-se os desvios-padrão das leituras;
- e) a exatidão foi avaliada em função da comparação entre os resultados das amostras analisadas pelo método proposto e por cromatografia iônica⁽⁵⁶⁾;
- f) o limite de detecção foi calculado multiplicando-se por três o desvio padrão do sinal referente ao branco e dividindo-se pelo coeficiente angular da curva analítica⁽⁵⁷⁾;
- g) o limite de quantificação foi calculado multiplicando-se por dez o desvio padrão do branco e dividindo-se pelo coeficiente angular da curva analítica⁽⁵⁷⁾.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O tempo de integração dos sinais foi selecionado como 6 ms como um compromisso entre a intensidade da fonte de luz, a possibilidade de saturação dos sinais e a faixa operacional do detector. Visando uma razão sinal / ruído adequada, utilizaram-se médias de 80 leituras (sinais integrados) em conjunto com “alisamento” dos sinais, baseado em médias móveis de 30 pontos. Valores maiores que os acima especificados não foram utilizados buscando-se manter um maior nível de fidelidade às informações que chegavam ao detector.

No sistema de análises em fluxo inicialmente projetado (Figura 2), soluções-padrão de sulfato 0,0 a 50,0 mg L⁻¹ foram processadas em triplicata, e foram definidos o comprimento de onda, a adição de tensoativo, a concentração dos reagentes e a troca da bobina de reação pela coluna de reação. Após a inserção da etapa de separação / concentração em linha com a resina Dowex 1-X8 e os estudos e alterações no ambiente reacional visando melhoria em sensibilidade, soluções-padrão sulfato 0,05 a 2,0 mg L⁻¹ passaram a ser utilizadas nos estudos de concentração, eluição, adição de sulfato, capacidade tampão e interferentes.

Após obtenção da curva analítica, estimou-se a precisão, o limite de detecção e o limite de quantificação. Ressalta-se ainda que o sistema não apresentou problemas de limpeza e nem derivas da linha base, sendo então adequado para o desenvolvimento desse trabalho.

5.1. Influência dos principais parâmetros envolvidos

5.1.1. Definição do comprimento de onda

Após realizar a varredura espectral na faixa de 350 – 750 nm foi possível inferir (conforme observado na Figura 4), que a 656 nm as absorvidades molares para as duas espécies envolvidas são mais distintas entre si, sendo este o comprimento de onda adequado para obtenção de melhor sensibilidade para este método, o qual foi selecionado para este trabalho.

A ligeira discordância relativamente ao valor descrito na literatura é provavelmente decorrente da variação nos procedimentos empregados, bem como dos equipamentos utilizados.

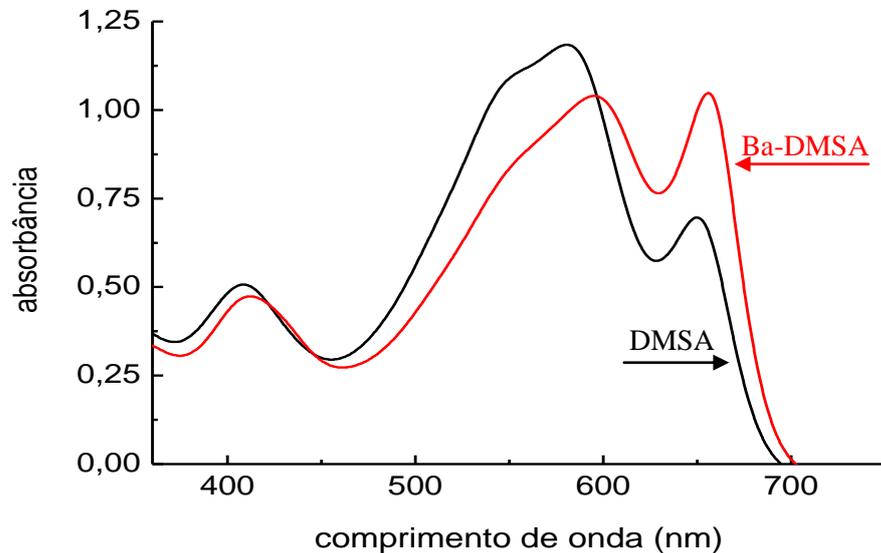


Figura 4 - Espectros de absorção. Ba-DMSA (DMSA a $6,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, BaCl_2 a $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, SDS a $6,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, ácido acético / acetato a $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ (pH = 4,7), DMSO a 80% v/v); DMSA (todas as soluções, exceto BaCl_2).

No intuito de se obter a melhor diferenciação possível dos sinais com as diferentes soluções-padrão, testes também foram realizados a 550 nm, mas neste caso os sinais eram positivos, resultado já esperado, como pode ser observado pelos espectros de absorção da Figura 4, e também a 680 nm, onde os sinais eram negativos. Porém, a diferenciação entre os sinais analíticos referentes a diferentes soluções-padrão era menos pronunciada nos dois comprimentos de onda citados acima, pela menor diferença entre os espectros das espécies envolvidas na reação, como pode ser observado na Figura 5.

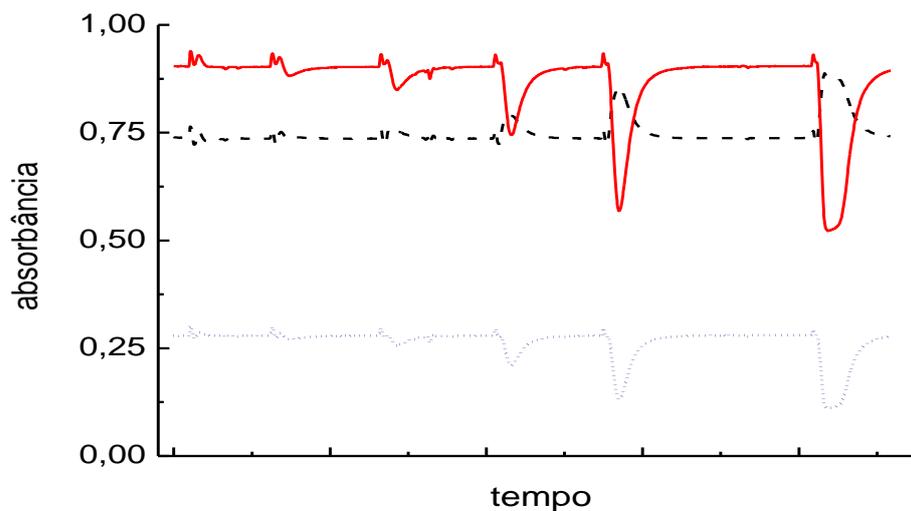


Figura 5 - Registro dos sinais analíticos em diferentes comprimentos de onda, para as mesmas soluções-padrão. As linhas correspondem a — 656 nm, - - 550 nm, 680 nm.

5.1.2. Avaliação da turvação

A reação do íon sulfato com o complexo [Ba-DMSA], com liberação de $[DMSA]^{2-}$ e simultânea formação de sulfato de bário e conseqüente crescimento dos cristais de $BaSO_4$ é imediata, conforme observado a olho nú. A turvação do ambiente reacional, entretanto, é relativamente lenta em função da baixa taxa de nucleação e de irregularidades na formação dos cristais. A formação de precipitado está relacionada com as condições de supersaturação do meio, que são dependentes da concentração dos reagentes, do produto de solubilidade do precipitado e das características do meio reacional, *e.g.* temperatura, viscosidade e agitação⁽⁵⁸⁾.

A avaliação da turvação foi possível através do monitoramento dos sinais transientes obtidos para soluções padrão ($0,00 - 2,00 \text{ mg L}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$) referentes a dois comprimentos de onda distintos, 595 nm (ponto isobéptico) e 656 nm (sinal analítico). Tais comprimentos de onda foram obtidos através da observação dos espectros de absorção das espécies envolvidas (Figura 4). O ponto de encontro dos espectros é o ponto isobéptico, o qual não varia com o desenvolvimento da reação de deslocamento envolvida. Desta forma, a absorvância medida a

este comprimento de onda somente pode variar se houver formação de turvação. A partir dos resultados obtidos, pode-se concluir que não ocorre turvação.

A formação de sulfato de bário ocorre sob condições de baixa supersaturação relativa, onde o número de núcleos formados é pequeno e, em geral, o precipitado é composto de poucas partículas de cristais bem definidos. O tamanho das partículas depende da relação entre a taxa de precipitação e a de crescimento destes núcleos, e pode ser calculada através da equação: ⁽⁵¹⁾:

$$v_{pp} = k (Q - S) / S$$

onde:

v_{pp} = taxa de precipitação

k = constante de proporcionalidade

Q = concentração dos íons em solução no instante anterior ao da precipitação

S = solubilidade do precipitado no estado de equilíbrio

$(Q - S)$ = grau de supersaturação

O crescimento dos cristais de $BaSO_4$ é relativamente lento e a formação de turvação demanda um intervalo de tempo maior do que o tempo médio de residência da amostra no sistema. Portanto, este fenômeno não interfere na exatidão e na sensibilidade do método. Deve-se aqui mencionar que o tamanho dos cristais eventualmente formados é também influenciado pela presença de protetores de colóides (tensoativos) no ambiente reacional.

5.1.3. pH e capacidade tamponante

Optou-se pela utilização de solução-tampão ácido acético / acetato, cujo ácido constituinte (CH_3COOH) possibilita a condição de $pH = pK_a = 4,7$ que é o valor de pH que confere a maior capacidade tamponante à mesma.

Avaliou-se também a concentração, outro parâmetro que condiciona a capacidade tampão. Para isso, foram preparadas soluções-tampão de 0,3; 1,6 e 3,0 mol L^{-1} CH_3COOH / CH_3COONa e, após adição de 20 mL destas soluções ao reagente final, as concentrações

passaram a ser $6,0 \times 10^{-3}$ / $3,2 \times 10^{-2}$ / $6,0 \times 10^{-2}$ mol L⁻¹ respectivamente. De acordo com a Figura 6, verificou-se que a solução de 1,6 mol L⁻¹ CH₃COOH / CH₃COONa, cuja concentração final equivale a $3,2 \times 10^{-2}$ mol L⁻¹, apresenta boa capacidade tamponante, sendo adequada para evitar delta pH das amostras.

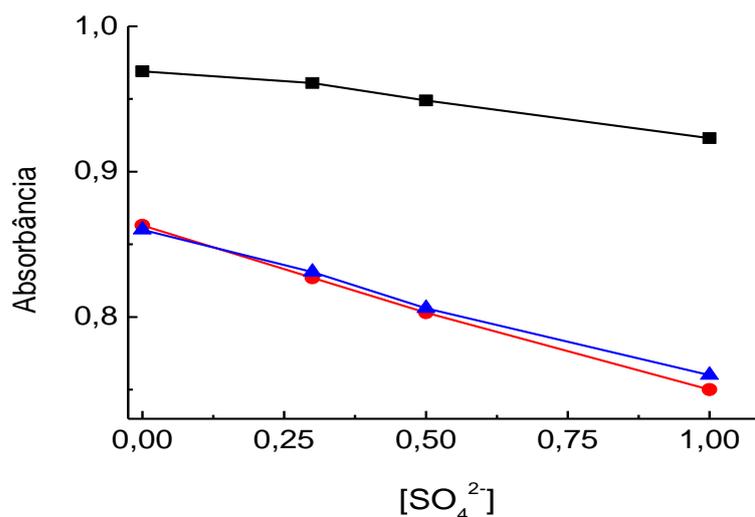


Figura 6 - Influência da concentração de ácido acético – acetato de sódio a ■ 0,3 mol L⁻¹, ● 1,6 mol L⁻¹, ▲ 3,0 mol L⁻¹. Os valores se referem a alturas de pico, em absorvância.

Deve-se aqui salientar, que os valores de pH são referentes à solução-tampão. A adição de DMSO altera os valores de pKa dos ácidos orgânicos⁽⁵²⁾.

5.1.4. Concentrações dos reagentes

A influência da concentração de DMSA foi avaliada estudando-se as concentrações $5,0 \times 10^{-5}$ / $6,0 \times 10^{-5}$ / $7,0 \times 10^{-5}$ / $8,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ no reagente. Nestes experimentos, foram utilizadas soluções-padrão com 0,00 – 0,50 – 1,00 – 5,00 – 10,0 mg L⁻¹ SO₄²⁻. A concentração foi definida em $6,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ DMSA, em razão da linha base (absorvância) próxima a 1,0. Para concentrações mais baixas, observou-se menor sensibilidade e, para

concentrações mais altas, a quantidade de fótons é menor do que 10% da luz incidente, tornando as medidas mais imprecisas. Como o objetivo desse trabalho é a sensibilidade, definiu-se a absorvância próximo a 1,0 no intuito de minimizar possíveis desvios devido à imprecisão das medidas.

A influência da concentração de BaCl_2 foi avaliada empregando-se as concentrações $4,0 \times 10^{-5}$ / $5,0 \times 10^{-5}$ / $6,0 \times 10^{-5}$ no reagente. Nestes experimentos, foram utilizadas soluções-padrão com 0,00 – 0,25 – 0,50 – 1,00 $\text{mg L}^{-1} \text{SO}_4^{2-}$. Como o íon bário reage com o dimetilsulfonazo III na razão molar 1:1 ⁽⁵⁹⁾, a concentração foi fixada em $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1} \text{BaCl}_2$, para que não houvesse excesso do íon bário livre em solução, o que prejudicaria o processo de descolorimetria. Ainda, os experimentos realizados (Figura 7) demonstram que essa é a melhor proporção para o método em questão.

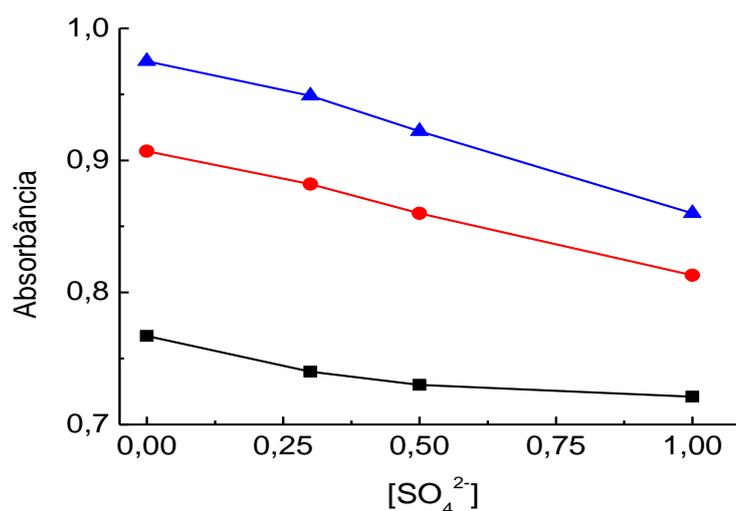


Figura 7 - Influência da concentração BaCl_2 a ■ $4,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, ● $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, ▲ $6,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. Os valores se referem a alturas de pico, em absorvância.

A influência da adição dos tensoativos CPC e SDS foi avaliada. Nestes experimentos, foram utilizadas soluções-padrão com 0,00 – 0,25 – 0,50 – 1,00 $\text{mg L}^{-1} \text{SO}_4^{2-}$ e as concentrações de CPC e SDS foram: $2,5 \times 10^{-5}$ – $5,0 \times 10^{-5}$ – $1,0 \times 10^{-4}$ – $3,0 \times 10^{-4}$ – $6,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ CPC e $4,0 \times 10^{-4}$ – $6,0 \times 10^{-4}$ – $8,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ SDS no reagente. SDS mostrou-se mais eficiente quanto à discriminação dos picos e à limpeza do sistema, sendo $6,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ a concentração escolhida por proporcionar a melhor diferenciação dos sinais analíticos (Figura 8), provavelmente por já ter atingido a concentração micelar crítica.

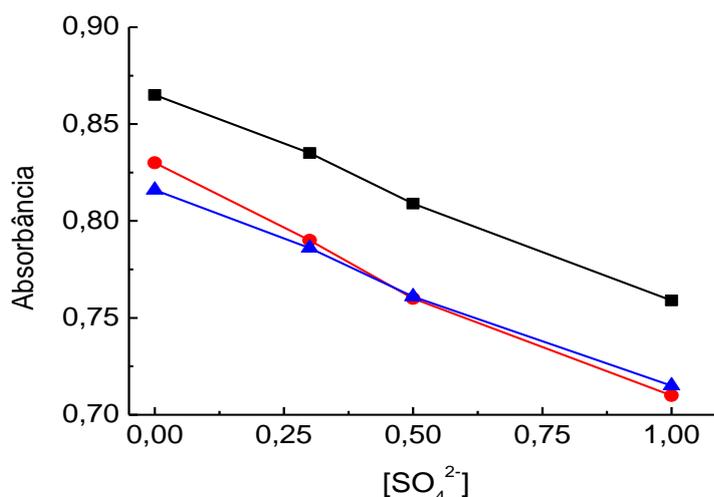


Figura 8 - Influência da concentração do tensoativo SDS a ■ 4,0 x 10⁻⁴ mol L⁻¹, ● 6,0 x 10⁻⁴ mol L⁻¹, ▲ 8,0 x 10⁻⁴ mol L⁻¹. Os valores se referem a alturas de pico, em absorbância.

O teor de DMSO foi definido a partir de estudo envolvendo o emprego de 20, 40, 60 e 80% (v/v) DMSO no reagente. Emprego de concentrações abaixo de 60% (v/v) DMSO limitou a diferenciação nos sinais analíticos, tornando-os imperceptíveis para concentrações abaixo de 10,0 mg L⁻¹ SO₄²⁻. Com adição de 80% (v/v) DMSO, a sensibilidade do método melhorou muito (Figura 9). Isso se deve ao fato de o solvente orgânico coordenar as moléculas de água, favorecendo a formação do sulfato de bário, o que resulta no deslocamento do equilíbrio da reação no sentido de formação dos produtos^(60, 61), diminuindo a solubilidade e aumentando, desta forma, a sensibilidade do método.

Ressalte-se que não foram testadas concentrações de DMSO superiores a 80% (v/v), pois este era adicionado ao reagente principal e o volume era aferido com a adição de diminuta quantidade de água desionizada, dificultando a adição de maior volume do solvente orgânico.

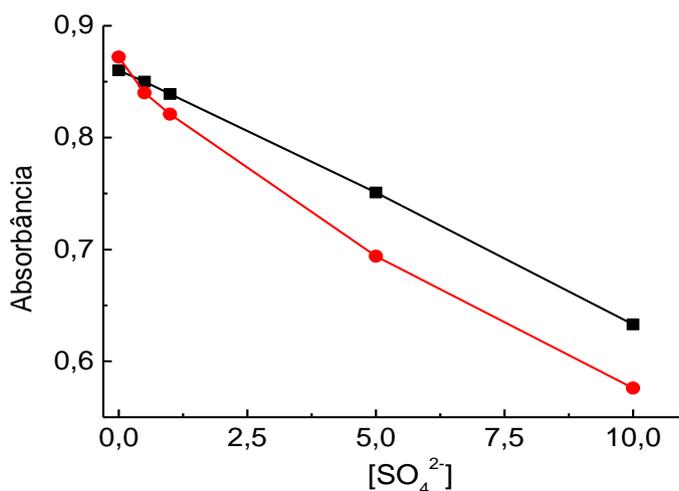


Figura 9 - Influência da concentração de DMSO ■ 60% (v/v) e ● 80% (v/v) no reagente. Os valores se referem a alturas de pico, em absorbância.

5.1.5. Eluente

Nos estudos conduzidos visando a seleção do eluente, a solução HCl a 0,025 mol L⁻¹ + LiCl a 0,05 mol L⁻¹ forneceu registro semelhante ao da solução HNO₃ a 0,025 mol L⁻¹ + KNO₃ a 0,005 mol L⁻¹, porém o intervalo de tempo para eluição foi ligeiramente menor. Ainda, segundo KRUG⁽⁶²⁾, o efeito da acidez sobre a solubilidade do sulfato de bário do ácido clorídrico é menor do que o efeito do ácido nítrico. Sendo assim, a solução HCl a 0,025 mol L⁻¹ + LiCl a 0,05 mol L⁻¹ foi escolhida para a continuidade dos estudos, porém com soluções-padrão de SO₄²⁻ de 0,00 até 2,00 mg L⁻¹, uma vez que o método em questão seria empregado em amostras com baixas concentrações de sulfato. Foram avaliadas as concentrações na faixa de HCl 0,025 mol L⁻¹ + LiCl 0,15 mol L⁻¹ - HCl 0,025 mol L⁻¹ + LiCl 0,30 mol L⁻¹. Os resultados mostraram que a melhor constituição para o eluente era HCl a 0,025 mol L⁻¹ + LiCl a 0,20 mol L⁻¹, conforme pode ser observado na Figura 10.

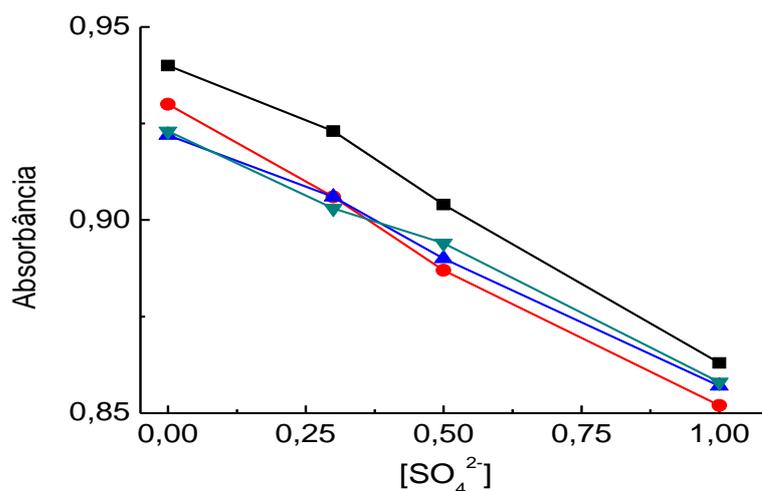


Figura 10 - Influência da concentração do eluente ■ HCl 0,025 mol L⁻¹ + LiCl 0,15 mol L⁻¹, ● HCl 0,025 mol L⁻¹ + LiCl 0,20 mol L⁻¹, ▲ HCl 0,025 mol L⁻¹ + LiCl 0,25 mol L⁻¹, ▼ HCl 0,025 mol L⁻¹ + LiCl 0,30 mol L⁻¹. Os valores se referem a alturas de pico, em absorbância.

5.1.6. Comprimento da alça de amostragem

Por se tratar de um sistema envolvendo separação / concentração em linha de sulfato, quando a amostra flui para a resina, esta está preenchida pelo eluente, de forma que a porção frontal da amostra inserida irá “limpar” a resina. Esse inconveniente pode ser mitigado de duas formas: aumentando-se o volume de amostra inserido ou aumentando-se o percurso entre a amostra e a resina. A primeira opção consome maior volume de amostra, e a segunda opção ocasiona diluição da mesma.

Como nesta determinação o volume de amostra não se afigurava como um fator limitante, e visando a um ganho em sensibilidade, optou-se pelo aumento da alça de amostragem, que passou de 0,5 para 2,0 mL (400 cm), conforme pode ser observado na Figura 11.

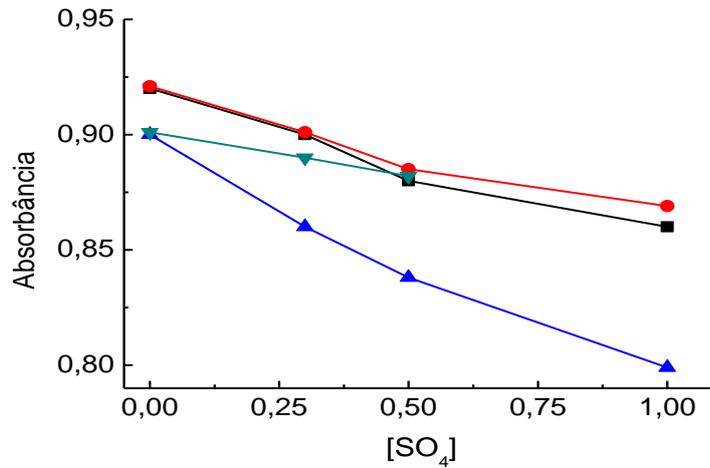


Figura 11 - Influência do comprimento da alça de amostragem. ● 200 cm; ■ 300cm; ▲ 400cm, ▼ 500cm. Os valores se referem a alturas de pico, em absorbância.

5.1.7. Coluna de reação / mistura

O estudo com a utilização das colunas de reação/mistura demonstrou sua viabilidade em relação à utilização da bobina de reação. A estabilidade da linha base e a eficiência da mistura quando do uso da coluna foi evidenciada em relação à utilização de bobinas de reação, conforme pode ser observado na Figura 12.

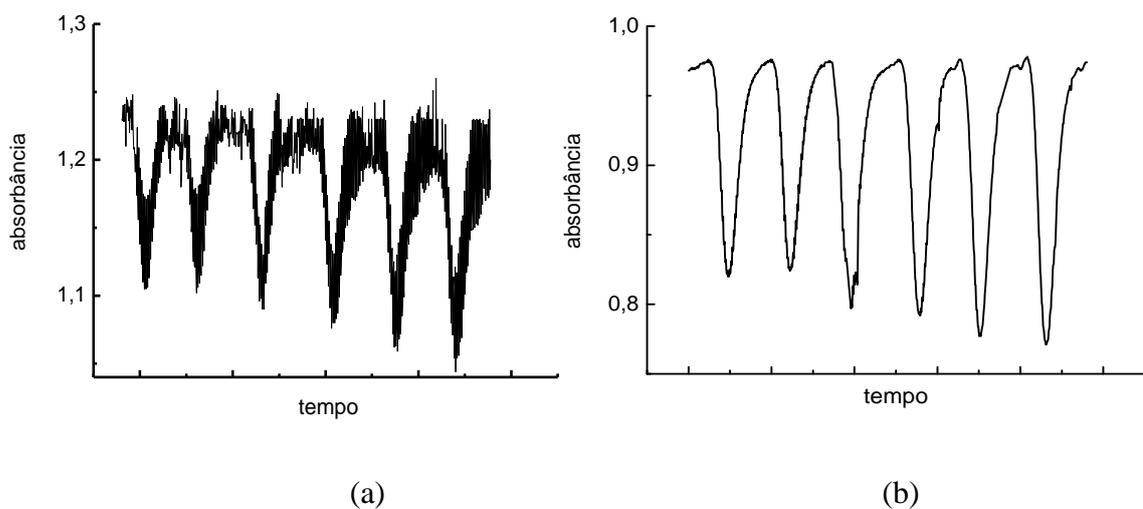


Figura 12 - Registro dos sinais obtidos. (a) bobina de reação de 250,0 cm (b) coluna de reação preenchida com esferas de vidro. Os sinais analíticos, obtidos em duplicata, correspondem a 0,0 - 0,3 - 0,5 mg L⁻¹ SO₄²⁻ com adição de 25 mg L⁻¹ SO₄²⁻.

A partir deste estudo, foram estudadas colunas de vidro, com 3,0 mm de diâmetro e de 7,0 e 12,0 cm de comprimento e esferas também de vidro, variando de 0,5 a 1,7 mm de diâmetro.

Foi escolhida a maior coluna para desenvolvimento do trabalho, e preenchimento com esferas de 1,4 - 1,7 mm nas extremidades e de 0,5 - 0,8 mm na parte central da coluna, condições estas, que forneceram melhor mistura da amostra / reagente e menor aumento de pressão do sistema.

5.1.8. Adição de sulfato

Experimentos preliminares evidenciaram a necessidade de se adicionar sulfato à amostra, para facilitar a etapa de concentração em linha do analito. A concentração escolhida para adição foi de $5,0 \text{ mg L}^{-1} \text{ SO}_4^{-2}$. Uso de concentrações menores não permitia uma clara distinção entre os sinais do branco e os da solução-padrão menos concentrada utilizada neste estudo. Concentrações maiores forneciam a mesma distinção entre os sinais, porém tornavam os sinais do branco muito altos, conforme evidenciado na Figura 12, uma vez que a adição refere-se ao analito em questão.

5.1.9. Temporização do injetor para concentração em linha do sulfato

No intuito de se verificar o intervalo de tempo necessário para que todo o volume de amostra fluísse pela resina, este foi variado entre 40 - 90 s. Após, alternava-se a posição do injetor, o analito era eluído e as absorvâncias registradas.

Os resultados desse estudo mostraram que o intervalo de tempo para que toda a amostra injetada fluísse pela resina é de 60 s. Como compromisso entre a frequência analítica e a sensibilidade, 60 s foi o tempo escolhido para a posição de injeção do injetor.

5.1.10. Concentração do sulfato

A implementação da mini-coluna de troca iônica com resina aniônica teve como objetivo concentrar o sulfato da amostra e eliminar cátions e matéria orgânica possivelmente interferentes^(35, 47). Na configuração adotada (Figura 3), a etapa de eluição também recondia a resina. O analito participava da etapa de troca iônica enquanto os interferentes eram encaminhados para descarte. Aumento excessivo da pressão hidrodinâmica do sistema não foi notado.

As mini-colunas empregadas, em três tamanhos diferentes, apresentaram resultados semelhantes. Sendo assim, optou-se por utilizar a de 3,0 cm de comprimento, 3,0 mm de diâmetro com resina Dowex 1-X8, 200 - 400 mesh.

5.1.11. Vazões

A variação da rotação da bomba peristáltica e, conseqüentemente, das vazões não promoveu grandes alterações em sensibilidade, causando maior instabilidade da linha base devido à redução do tempo disponível para homogeneização da zona de amostra. Sendo assim, a maior rotação possível da bomba peristáltica foi de 15 (unidade arbitrária - 150% da rotação nominal), sendo escolhida como compromisso entre a frequência analítica, a estabilidade da linha base e a sensibilidade do método.

5.1.12. Parada de fluxo

Para se avaliar o progresso da reação em função do tempo de residência da amostra no sistema, foi utilizado o procedimento de parada de fluxo. O bombeamento era interrompido no instante em que o espectrofotômetro indicava a leitura de absorvância mínima, deixando-se a zona da amostra parada na cubeta de fluxo até a reação se completar.

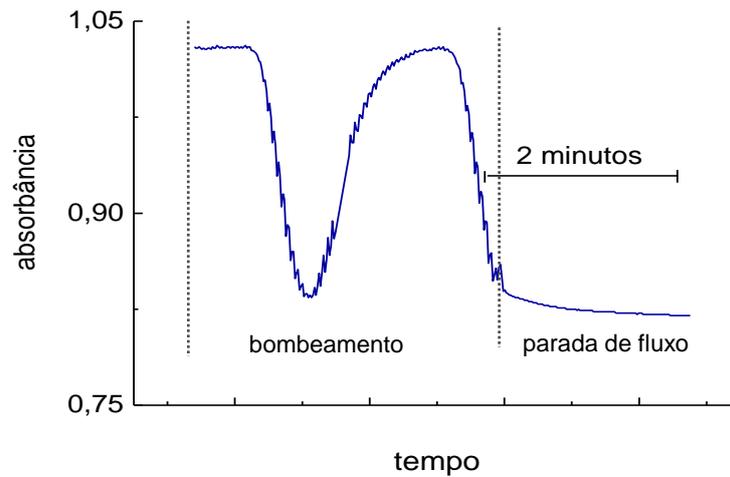


Figura 13 - Procedimento de parada de fluxo

Após o procedimento de parada de fluxos não se observaram incrementos significativos no sinal analítico, mesmo após 2 min de parada da unidade propulsora de fluxos, conforme pode ser observado na Figura 13. Isto permite concluir que para o procedimento em questão, tempo adicional não era necessário, o que é especialmente interessante para que a turvação também seja evitada.

5.1.13. Influência da presença de interferentes em potencial

A partir da análise da Tabela 1, pode-se concluir que dentre os íons encontrados na matriz de água de chuva, apenas os ânions cloreto e nitrato causaram interferência, de 9 e 13% respectivamente, porém em concentração 100 vezes acima do normalmente encontrado em amostras de água de chuva⁽⁵⁴⁾. Este efeito pode ser devido à etapa de concentração em linha, em que os ânions cloreto e nitrato, por estarem presentes em altas concentrações, podem ter se ligado a alguns sítios da resina e limitado a concentração do sulfato na mesma. Isso acontece pela afinidade da resina, cuja ordem decrescente de afinidade é SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- ...⁽⁶³⁾.

Ainda, nos trabalhos realizados por outros autores^(11,44), os cátions eram os principais causadores de interferência. Neste trabalho isso não ocorreu, e isso se deve ao fato de a resina concentrar apenas os ânions, fazendo com que os cátions fossem dirigidos diretamente para descarte, não fazendo parte das reações químicas envolvidas.

Tabela 1 - Influência das espécies químicas potencialmente interferentes.

Valores referem-se às concentrações em $\text{mg L}^{-1} \text{SO}_4^{2-}$.

Interferente	Concentração usual*	x 10	x 100
Nenhum	$0,82 \pm 0,008$	-	-
Potássio	$0,83 \pm 0,006$	$0,82 \pm 0,008$	$0,82 \pm 0,01$
Magnésio	$0,82 \pm 0,01$	$0,82 \pm 0,008$	$0,83 \pm 0,01$
Cálcio	$0,82 \pm 0,01$	$0,83 \pm 0,01$	$0,82 \pm 0,01$
Amônio	$0,83 \pm 0,006$	$0,82 \pm 0,008$	$0,82 \pm 0,008$
Bicarbonato	$0,82 \pm 0,008$	$0,83 \pm 0,008$	$0,82 \pm 0,008$
Cloreto	$0,83 \pm 0,008$	$0,80 \pm 0,01$	$0,73 \pm 0,02$
Nitrato	$0,83 \pm 0,008$	$0,80 \pm 0,008$	$0,69 \pm 0,01$
Acetato	$0,82 \pm 0,008$	$0,82 \pm 0,008$	$0,82 \pm 0,008$
Todos interferentes	$0,83 \pm 0,01$	-	-

* Definiu-se como concentração usual, as concentrações normalmente encontradas em águas de chuva da região central de São Paulo e de Piracicaba^(53, 54).

5.1.14. Resultados comparativos

Amostras de água de chuva foram analisadas pelo método proposto e por cromatografia iônica⁽⁵⁶⁾. Os resultados podem ser observados na Tabela 2.

Tabela 2 - Resultados comparativos. Os valores referem-se às concentrações em $\text{mg L}^{-1} \text{SO}_4^{2-}$.

Água de chuva	Sistema proposto	Cromatografia iônica
Amostra 1	$0,34 \pm 0,01$	$0,30 \pm 0,03$
Amostra 2	$0,22 \pm 0,008$	$0,19 \pm 0,01$
Amostra 3	$0,81 \pm 0,006$	$0,79 \pm 0,02$
Amostra 4	$1,39 \pm 0,008$	$1,36 \pm 0,03$
Amostra 5	$0,85 \pm 0,01$	$0,82 \pm 0,01$
Amostra 6	$0,51 \pm 0,008$	$0,52 \pm 0,01$
Amostra 7	$0,10 \pm 0,01$	$0,09 \pm 0,01$
Amostra 8	$0,62 \pm 0,01$	$0,60 \pm 0,03$

Após aplicação do teste t independente, pode-se concluir que o método proposto apresenta resultados concordantes com aqueles obtidos por cromatografia iônica, ao nível de confiança de 95%, já que o valor de t experimental foi de 2,199 e o valor de t tabelado é 2,36.

6. CONCLUSÕES

O método proposto é uma alternativa viável para se determinar baixas concentrações de sulfato em amostras de águas naturais em função, principalmente, da simplicidade operacional, praticidade e sensibilidade analítica.

O método é pouco susceptível às interferências dos íons estudados, mesmo em concentrações cem vezes superiores às usualmente encontradas em amostras de águas de chuva (Tabela 1).

Após o dimensionamento do sistema, foram avaliadas as principais características analíticas.

a) O sistema proposto mostrou-se fisicamente robusto, pois quando mantido em operação por cerca de quatro horas, não foram observadas derivas na linha base ou mal-funcionamentos em nenhum dos componentes;

b) através do tempo de concentração (60 s) e de limpeza (60 s), estimou-se uma frequência de 30 determinações por hora;

c) foram consumidos 0,17 μmol DMSA, o que equivale a 0,12 mg por determinação;

d) A repetibilidade do método foi calculada em termos da estimativa de desvio padrão das medidas de absorbância obtidas após 20 inserções consecutivas de uma mesma solução com 0,54 mg L^{-1} SO_4^{2-} . Estes valores foram inferiores a 0,01 salientando a boa repetibilidade analítica;

e) A exatidão do método proposto foi confirmada comparando-se os valores de concentrações obtidas pelo sistema proposto com aqueles determinados por cromatografia iônica, após aplicação do teste t independente, ao nível de confiança de 95%;

f) O limite de detecção foi estimado em 0,01 mg L^{-1} SO_4^{2-} ;

g) O limite de quantificação foi estimado em 0,04 mg L^{-1} SO_4^{2-} ;

h) A curva analítica se mostrou linear entre 0,05 a 2,00 mg L^{-1} SO_4^{2-} ($r = 0,9987$; $n=7$).

REFERÊNCIAS

1. NIKANOROV, A. M.; BRAZHNIKOVA, L. V. Water chemical composition of rivers, lakes and wetlands. In: *ENCYCLOPEDIA OF LIFE SUPPORT SYSTEM*. Paris: UNESCO – EOLSS, s.d. p. 42-79. (Types and properties of water, 2). Disponível em: <http://www.eolss.net/>.
2. MELCHERT, W. R.; ROCHA, F. R. P. An improved procedure for flow-based turbidimetric sulphate determination based on a liquid core waveguide and pulsed flows. *Analytica Chimica Acta*, Amsterdam, v. 616, p. 56-62, 2008.
3. RIO, V.; LARRECHI, M. S.; CALLAO, M. P. Determination of sulphate in water and biodiesel samples by a sequential injection analysis – Multivariate curve resolution method. *Analytica Chimica Acta*, Amsterdam, v. 676, p. 28-33, 2010.
4. BAIRD, C.; CANN, M. **Química ambiental**. 4. ed. Porto Alegre: Ed. Bookman, 2011.
5. BIGLER, M.; WAGENBACH, D.; FISCHER, H.; KIPFSTUHL, J.; MILLER, H.; SOMMER, S.; STAUFFER, B. Sulphate record from a northeast Greenland ice core over the last 1200 years based on continuous flow analysis. *Annals of Glaciology*, Cambridge, v. 35, p. 250-256, 2002.
6. KOLTHOFF, I. M.; SANDELL, E. B.; MEEHAN, E. J. **Quantitative chemical analysis**. New York: Ed. MacMillan Co, 1989.
7. KRUG, F. J.; BERGAMIM-FILHO, H.; ZAGATTO, E. A. G. Commutation in flow injection analysis. *Analytica Chimica Acta*, Amsterdam, v. 179, p. 103-118, 1986.
8. van STADEN, J.F. Automated turbidimetric determination of sulphate in surface, ground and domestic water by flow injection analysis. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, Berlin, v. 310 p. 239-242, 1982.
9. ZAGATTO, E. A. G.; OLIVEIRA, C. C.; TOWNSHEND, A.; WORSFOLD, P. J. **Flow analysis with spectrophotometric and luminometric detection**. Amsterdam: Elsevier, 2012.
10. KRUG, F. J.; BERGAMIM-FILHO, H.; ZAGATTO, E. A. G.; JØRGENSEN, S. S. Rapid determination of sulphate in natural waters and plant digests by continuous flow injection turbidimetry. *The Analyst*, London, v. 102, p. 503-508, 1977.
11. KONDO, O.; MIYATA, H.; TOEI, K. Determination of sulfate in river water by flow injection analysis. *Analytica Chimica Acta*, Amsterdam, v. 134, p. 353-358, 1982.
12. UENO, K.; SAGARA, F.; HIGASHI, K.; YAKATA, K.; YOSHIDA, L.; ISHII, D. Flow-injection spectrophotometric determination of sulphate ion with a barium chloranilate cellulose reaction column. *Analytica Chimica Acta*, Amsterdam, v. 261, p. 241-245, 1992.
13. SAKURAGAWA, A.; NAKAYAMA, S.; OKUTANI, T. Flow-injection spectrophotometric determination of micro-amounts of sulfate ion in surface-water and sea-water samples with a barium chromate reaction column. *Analytical Sciences*, Tokyo, v. 10, p. 77-81, 1994.

14. KARLSSON, M.; PERSSON, J. A.; MOELLER, J. Determination of trace levels of sulphate in water using flow-injection and in-line preconcentration. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 244, p. 109-113, 1991.
15. SZEKERES, L. Analytical chemistry of sulfur acids. **Talanta**, London, v. 21, p. 1-44, 1974.
16. MARCZENKO, Z. **Separation and spectrophotometric determination of elements**. 1. ed. Chichester: Ellis Horwood, 1986.
17. ALVES, J. C. **Determinação indireta de íons sulfato em água do mar através das técnicas: espectrofotometria e titulação potenciométrica**. 1992. 124 p. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1992.
18. ROSS, J. W.; FRANT, M. S. Potentiometric titrations of sulfate using an ion-selective lead electrode. **Analytical Chemistry**, Washington, DC, v. 41, p. 967-969, 1969.
19. DASGUPTA, P. K.; HANLEY-JUNIOR, L. G.; WEST, P. W. Spectrophotometric determination of trace sulfate in water. **Analytical Chemistry**, Washington, DC, v. 50, p. 1793-1795, 1978.
20. SHIDA, J.; SATAKE, H.; ONO, N.; FUJIKURA, T. Spectrophotometric determination of trace sulphate in rain and snow after preconcentration with 2-aminoperimidine on a membrane filter. **Talanta**, London, v. 37, p. 633-636, 1990.
21. ROBERTS, K. M.; GJERDE, D. T.; FRITZ, J. S. Single-column ion chromatography for the determination of chloride and sulfate in steam condensate and boiler feed water. **Analytical Chemistry**, Washington, DC, v. 53, p. 1691-1695, 1981.
22. SINGH, R. P.; PAMBID, E. R.; ABBAS, N. M. Determination of sulfate in deep subsurface waters by suppressed ion chromatography. **Analytical Chemistry**, Washington, DC, v. 63, p. 1897-1901, 1991.
23. GINÉ, M. F.; MENEGÁRIO, A. A. Determinações multi-elementares de metais, sulfato e cloreto em amostras de águas por espectrometria de massas com fonte de plasma, **Química Nova**, São Paulo, v. 21, p. 414-417, 1998.
24. OTHMAN, A. M.; EL-SHAHAWI, M. S.; ABDEL-AZEEM, M. A novel barium polymeric sensor for selective determination of barium and sulphate ions based on the complex ion associate barium (II) – Rose Bengal as neutral ionophore. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 555, p. 322-328, 2006.
25. VERMA, S. K.; DEB, M. K. Direct and rapid determination of sulfate in environmental samples with diffuse reflectance Fourier transform infrared spectroscopy using KBr substrate. **Talanta**, London, v. 71, p. 1546-1552, 2007.
26. PREST, J. E.; FIELDEN, P. R. The simultaneous determination of chloride, nitrate and sulphate by isotachopheresis using bromide as a leading ion. **Talanta**, London, v. 75, p. 841-845, 2008.
27. RUZICKA, J.; HANSEN, E. H. **Flow injection analysis**. 2. ed. New York: Wiley-Interscience, 1988.

28. UEDA, H. FIA Bibliography (57). **Journal of Flow Injection Analysis**, Toyota, v. 29, p. 34-44, 2011.
29. BABAN, S.; BEETLESTONE, D.; SWEET, P. The determination of sulphate by flow injection analysis with exploration of pH gradients and EDTA. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 114, p. 319-323, 1980.
30. MADSEN, B. C.; MURPHY, R. J. Flow injection photometric determination of sulfate with metiltimol blue. **Analytical Chemistry**, Washington, DC, v. 53, p. 1924-1926, 1981.
31. KRUG, F. J.; ZAGATTO, E. A. G.; REIS, B. F.; BAHIA FILHO, O.; JACINTO, A. O.; JØRGENSEN, S. S. Turbidimetric determination of sulphate in plant digests and natural waters and by flow injection analysis with alternating streams. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 145, p. 179-187, 1983.
32. NAKASHIMA, S.; YAGI, M.; ZENKI, M.; DOI, M.; TÔEI, K. Determination of sulphate in natural water by flow-injection analysis. **Fresenius Zeitschrift fuer Analytische Chemie**, Berlin, v. 317 p. 29-31, 1984.
33. KOJLO, A.; MICKALOWSKI, J. Flow injection ultraviolet spectrophotometric determination of sulphate in natural waters. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 228, p. 287-292, 1990.
34. YAKATA, K.; SAGARA, F.; YOSHIDA, I.; UENO, K. Determination of sulfate ion concentration in rain water by flow injection analysis. **Analytical Sciences**, Tokyo, v. 6, p. 711-714, 1990.
35. SANTOS-FILHA, M. M.; REIS, B. F.; KRUG, F. J.; COLLINS, C. H.; BACCAN, N. Sulphate preconcentration by anion exchange resin in flow injection and its turbidimetric determination in water. **Talanta**, London, v. 40, p. 1529-1534, 1993.
36. MANIASSO, N.; JACINTHO, A. O.; GINE, M. F. Catalytic spectrophotometric determination of sulfate in natural waters using flow-injection systems. **Química Nova**, São Paulo, v. 18, p. 147-150, 1995.
37. SANTELLI, R. E.; LOPES, P. R. S.; SANTELLI, R. C. L.; WAGENER, A. D. R. Turbidimetric determination of sulfate in waters employing flow-injection and lead sulfate formation. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 300, p. 149-153, 1995.
38. van STADEN, J. F.; TALJAARD, R. E. Determination of sulphate in natural waters and industrial effluents by sequential injection analysis. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 331, p. 271-280, 1996.
39. YANG, Y.; ZHANG, X.; KORENAGA, K.; HIGUCHI, K. Determination of passive-sampled sulphur dioxide in ambient air as sulphate ion by flow injection analysis with an in-line reaction column. **Talanta**, London, v. 45, p. 445-450, 1997.
40. KORENAGA, T.; YANG, Y.; SHIBATA, K.; MOTONAKA, J.; IKEDA, S. Determination of sulfate in environment water by spectrophotometric flow injection analysis. **Japanese Journal of Toxicology and Environmental Health**, Tokyo, v. 44, p. 49-53, 1998.

41. LAPA, R. A. S.; LIMA, J. L.; PINTO, I. V. O. S. Sequential injection analysis determination of sulphate in wastewater by ultraviolet-spectrophotometry. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, São Paulo, v. 11, p. 170-174, 2000.
42. CRNKOVIC, P. M.; JACINTHO, A. O. Emprego de reagente em suspensão em sistema de injeção em fluxo. Determinação espectrofotométrica de sulfato em águas naturais. **Química Nova**, São Paulo, v. 25, p. 254-258, 2002.
43. BURAKHAN, R.; HIGUCHI, K.; OSHIMA, M.; GRUDPAN, K.; MOTOMIZU, S. Flow injection spectrophotometry coupled with a crushed barium sulfate reactor column for the determination of sulfate ion in water samples. **Talanta**, London, v. 64, p. 1147-1150, 2004.
44. MENESES, S. R. P.; MANIASSO, N.; ZAGATTO, E. A. G. Spectrophotometric determination of sulphate in soil solutions. **Talanta**, London, v. 65, p. 1313-1317, 2005.
45. FUNG, Y. S.; WONG, C. C. W.; CHOY, J. T. S.; SZE, K. L. Determination of sulphate in water by flow-injection analysis with electrode-separated piezoelectric quartz crystal sensor. **Sensors and Actuators B**, Lausanne, v. 130, p. 551-560, 2008.
46. FORTES, P. R.; FERES, M. A.; ZAGATTO, E. A.; G. An expert flow system involving in-line prior assay for turbidimetric determination of chloride and sulphate in natural waters. **Talanta**, London, v. 77, p. 571-575, 2008.
47. ZARATE, N.; OLMOS, R. P.; REIS, B. F. Turbidimetric determination of sulfate in rain water employing a LED based photometer and multicommutated flow analysis system with in-line preconcentration. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, São Paulo, v. 22, p. 1009-1014, 2011.
48. BONIFACIO, V. G.; SALAMI, F. H.; MARCOLINO-JUNIOR, L. H.; FATIBELLO-FILHO, O. Use of barium chloranilate solid-phase reactor for the determination of sulfate in natural water samples exploiting long pathlength spectrophotometry and multicommutation. **Analytical Letters**, New York, v. 44, p. 298-309, 2011.
49. KARLSSON, S.; WOLRATH, H.; DAHLÉN, J. Influence of filtration, preservation and storing on the analysis of low molecular weight organic acids in natural water. **Water Research**, New York, v. 33, n. 11, p. 2569-2578, 1999.
50. HARRIS, D. C. Análise química quantitativa. 5. ed. Rio de Janeiro: LTC – Livros Técnicos e Científicos, 1999. cap. 20, p. 465-492.
51. BACCAN, N.; ANDRADE, J. C.; GODINHO, O. E. S.; BARONE, J. S. **Química analítica quantitativa elementar**. 3. ed. São Paulo: Edgard Blücher, 2001.
52. MUKERJEE, P.; OSTROW, J. D. Effects of added dimethylsulfoxide on pKa values of uncharged organic acids and pH values of aqueous buffers. **Tetrahedron Letters**, Oxford, v. 39, p. 423-426, 1998.
53. LARA, L. B. L. S.; ARTAXO-NETO, P.; MARTINELLI, L. A.; VICTORIA, R. L.; CAMARGO, P. B.; KRUSCHE, A.; AYERS, G. P.; FERRAZ, E. S. B.; BALLESTER, M.; V. Chemical composition of rainwater and anthropogenic influences in the Piracicaba River Basin, Southeast Brazil. **Atmospheric Environment**, Oxford, v. 35, p. 4937-4945, 2001.

54. LEAL, T. F. M.; FONTENELE, A. P. G.; PEDROTTI, J. J.; FORNARO, A. Composição iônica majoritária de águas de chuva no centro da cidade de São Paulo. **Química Nova**, São Paulo, v. 27, p. 855-861, 2004.
55. VIDA, A. C. F.; SASAKI, M. K.; GOMES, T. F.; SILVA, C. R.; FERES, M. A.; ZAGATTO, E. A. G. Zone trapping/merging zones in flow analysis: A novel approach for rapid assays involving relatively slow chemical reactions. **Talanta**, London, v. 85, p. 259–263, 2011.
56. DING, M. Y.; CHEN, P. R.; LUO, C. A. Simultaneous determination of organic acids and inorganic anions in tea by ion chromatography. **Journal of Chromatography A**, Amsterdam, v. 764, p. 341-345, 1997.
57. LONG, G. L.; WINEFORDNER, J. D. Limit of detection, a closer look at the IUPAC definition. **Analytical Chemistry**, Washington, DC, v. 55, p. 712-724, 1983.
58. BRIENZA, S. M. B.; SARTINI, R. P.; GOMES NETO, J. A.; ZAGATTO, E. A. G. Crystal seeding in flow-injection turbidimetry: determination of total sulfur in plants. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 308, p. 269-274, 1995.
59. ZENKI, M. The color reactions of sulfonazo III isomers with lanthanum and alkaline earth metal ions. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 83, p. 267-274, 1976.
60. BORIN, I. A.; SKAF, M. S. Molecular association between water and dimethylsulfoxide in solution: the librational dynamics of water. **Chemical Physics Letters**, Amsterdam, v. 296, p. 125-130, 1998.
61. BORIN, I. A., SKAF, M. S., Molecular association between water and dimethylsulfoxide in solution: a molecular dynamics simulation study. **Chemical Physics Letters**, Amsterdam, v. 110, p. 6412-6420, 1999.
62. KRUG, F. J. **A determinação indireta de sulfato em águas naturais e digeridos de vegetais por turbidimetria empregando sistema de injeção em fluxo**. 1984. 97 p. Tese (Doutorado em Agronomia) – Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 1984.
63. MENEGÁRIO, A. A.; GINÉ, M. F. Determinações multi-elementares de metais, sulfato e cloreto em amostras de águas por espectrometria de massas com fonte de plasma (ICP-MS). **Química Nova**, São Paulo, v. 21, p. 414-417, 1998.