

LEITURA DIRETA DOS SINAIS OBTIDOS NA ANÁLISE POR INJEÇÃO EM FLUXO

Celio Pasquini, Wallace A. de Oliveira e Celso Pasquini

Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas,  
Caixa Postal 6154, 13.100 Campinas, S.P. - Brasil  
(Recebido em 24/2/82)

O sistema de análise por injeção em fluxo (AIF)<sup>1</sup> tem sido amplamente aceito como método analítico automático em trabalhos de rotina devido à sua versatilidade, simplicidade, rapidez e precisão.

De maneira usual, em AIF utiliza-se como parâmetro analítico a altura do pico obtido pela passagem da zona da amostra no detector. Diversos tipos de sensores são utilizados<sup>2</sup> e na maioria destes os sinais são traduzidos em uma diferença de potencial proporcional à grandeza físico-química que a gerou. A partir daí pode seguir-se dois caminhos: serem registrados graficamente em um registrador potenciométrico e os picos assim obtidos serem posteriormente lidos, em uma operação subjetiva e que demanda um tempo demasiado longo; ou serem introduzidos, através de uma interface apropriada, em um microprocessador que tratará os dados e emitirá os resultados diretamente em concentração da espécie desejada.

Este trabalho descreve uma outra possibilidade de leitura dos sinais analíticos, de uma maneira não dispendiosa como a utilização de um microprocessador mas com a rapidez inerente ao método analítico por injeção em fluxo. Esta possibilidade foi encontrada com a utilização de um circuito analógico de construção simples, de baixo custo e que é empregado na detecção da tensão do pico do sinal analítico. Com a finalidade de se observar o desempenho deste circuito, soluções de dicromato de potássio em meio alcalino foram utilizadas para se obter sinais típicos da técnica de AIF através da medida de suas absorvâncias. Os resultados

obtidos com a utilização do circuito e de um registrador potenciométrico foram então comparados.

PARTE EXPERIMENTAL

As soluções de dicromato de potássio foram obtidas através da diluição de uma solução estoque de 100 ppm deste sal. Todas as soluções foram preparadas em meio 0,050 M de hidróxido de sódio com a finalidade de preservar a existência somente da espécie  $\text{CrO}_4^{2-}$  em solução.

A determinação das absorvâncias foi feita a 372 nm usando-se um espectrofotômetro (Carl Zeiss, mod. PMQ II) com a utilização de um sistema de injeção em fluxo de linha única, constituído de uma bomba peristáltica (Ismatec, mod. mini S), injetor e uma cela de fluxo (35  $\mu\text{l}$ ) construída neste laboratório. Foram utilizados cabos de condução de polietileno com 0,8 mm de diâmetro interno. Volumes de 100  $\mu\text{l}$  de amostras foram injetados em um fluxo carregador constituído de uma solução 0,050 M de hidróxido de sódio fluindo a 3,2 ml/min, que levava as amostras através de um caminho de 50 cm até a cela de fluxo. Seis soluções padrões de dicromato de potássio foram selecionadas para a obtenção de curvas de calibração e cinco simularam amostras. De maneira simultânea obteve-se as medidas de absorvância em um registrador potenciométrico (Sargent-Welch, mod. SRG) e através do circuito da Figura 1, acoplado a um multímetro eletrônico de 3 e 1/2 dígitos (Nova Eletrônica, mod. MD 3 1/2 L) operando em fundo de escala de 20 V.

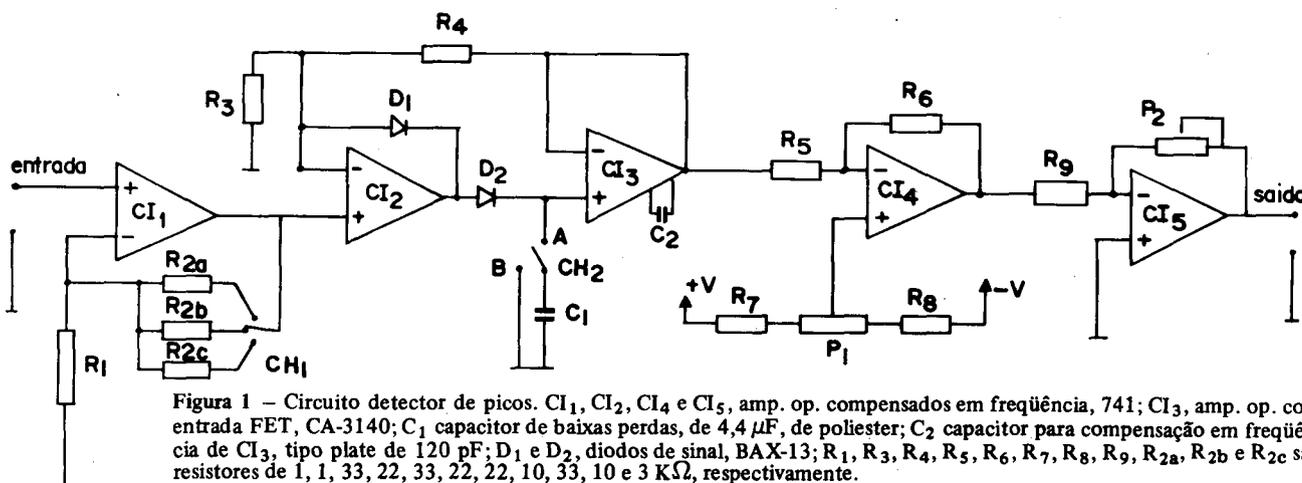


Figura 1 - Circuito detector de picos. CI<sub>1</sub>, CI<sub>2</sub>, CI<sub>4</sub> e CI<sub>5</sub>, amp. op. compensados em frequência, 741; CI<sub>3</sub>, amp. op. com entrada FET, CA-3140; C<sub>1</sub> capacitor de baixas perdas, de 4,4  $\mu\text{F}$ , de poliéster; C<sub>2</sub> capacitor para compensação em frequência de CI<sub>3</sub>, tipo plate de 120 pF; D<sub>1</sub> e D<sub>2</sub>, diodos de sinal, BAX-13; R<sub>1</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub>, R<sub>8</sub>, R<sub>9</sub>, R<sub>2a</sub>, R<sub>2b</sub> e R<sub>2c</sub> são resistores de 1, 1, 33, 22, 33, 22, 22, 10, 33, 10 e 3 K $\Omega$ , respectivamente.

O circuito detector de picos (Fig. 1) baseia-se na carga de

um capacitor pelo sinal obtido na AIF. O primeiro estágio

apenas amplifica o sinal elevando-o a um nível adequado para o funcionamento dos demais. O capacitor de baixas perdas  $C_1$  é carregado através de  $CI_2$  que nesta configuração funciona como um diodo com tensão direta desprezível. Assim, 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 do "offset" 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 para um valor qualquer (dentro de uma certa faixa) na sua entrada. O último estágio é apenas um amplificador com ganho ajustável através de  $P_2$ , que juntamente com o anterior permite a calibração do aparelho para uma leitura direta em unidades de concentração. Com  $CH_2$  na posição A aplica-se na entrada do circuito o sinal de referência e através de  $P_1$  ajusta-se uma saída nula. Aplica-se depois o sinal obtido de um padrão e através de  $P_2$  ajusta-se a leitura desejada. Com isto define-se uma relação linear entre o valor de pico da entrada e a leitura final. O valor se manterá fixo por aproximadamente 1 minuto, tempo suficiente para a leitura e para a calibração. Ao se comutar  $CH_2$  para a posição B a leitura acompanha a queda do sinal e permite verificar a volta ao valor de base, enquanto que o capacitor  $C_1$  conectado à terra se descarrega permitindo um novo ciclo de operação.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 2 mostra o desempenho da instrumentação proposta e foi obtida conectando-se a saída do circuito ao registrador potenciométrico. Esta figura permite observar os sinais que são obtidos com a chave  $CH_2$  na posição B (a) e com a chave em A (b), além de mostrar o tempo de resposta do circuito, o sinal típico da técnica AIF (a) e o tempo de confiabilidade na detecção do pico. Observe-se que o ganho do circuito é maior com a conexão do capacitor.

Resultados obtidos com soluções padrões de dicromato de potássio de 2, 5, 8, 10 e 15 ppm forneceram, por meio de regressão linear, as seguintes equações:

$$A = -3,05 + 10,32 C \quad (1)$$

$$L = -0,140 + 51,59 C \quad (2)$$

onde A é a altura do registro gráfico em mm, L é a leitura obtida através do circuito e C é a concentração em ppm. Os coeficientes de correlação calculados para as duas curvas foram iguais a 0,9999.

Valores médios de medidas, feitas em triplicata, de cinco outras soluções padrões foram inseridas nas equações (1) e (2) e os resultados de C obtidos com o registrador e com o circuito são comparados na Tabela 1. A observação dos resultados da Tabela 1 e dos coeficientes de correlação das equações (1) e (2) permite dizer que o circuito proposto pode substituir o registrador potenciométrico na detecção

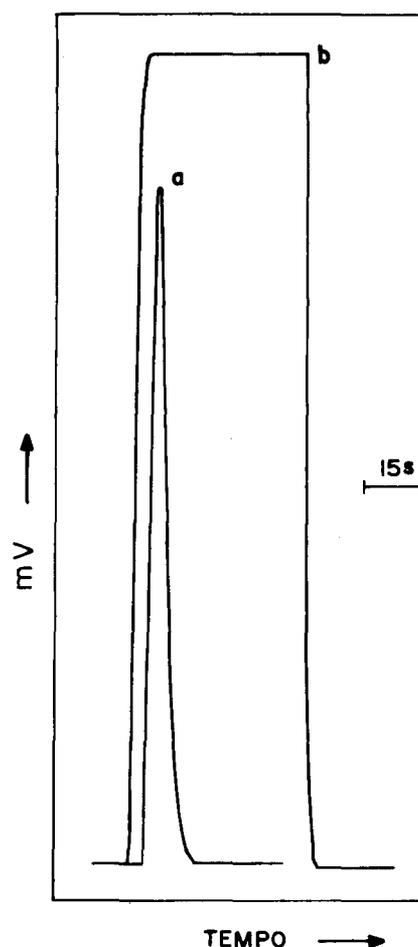


Figura 2 – Comparação de sinais. (a) sinal obtido para um padrão de 12 ppm de  $K_2Cr_2O_7$  com a chave  $CH_2$  na posição B; (b) sinal obtido para o mesmo padrão com a chave  $CH_2$  na posição A. Fundo de escala do registrador, 50 mV.

de sinais analíticos provenientes do emprego da técnica de AIF, com vantagens em relação ao custo, a velocidade e a precisão na obtenção dos dados. Após a injeção da amostra, a tensão de pico do sinal é atingida em 5 s e a volta do sinal à posição da base se faz em 15 s na configuração do sistema de fluxo utilizado, permitindo a obtenção de até 240 sinais em uma hora. Um operador leva, em média, 5 s para anotar o valor do pico mostrado no voltímetro e desconectar a chave  $CH_2$ , restando, portanto, 5 s de espera no acompanhamento da volta do sinal à posição de base, para se poder efetuar, então, nova injeção. Os valores assim obtidos estão

Tabela 1 – Resultados comparativos da concentração de  $K_2Cr_2O_7$  obtida com o registrador e com o circuito propostos.

Colocado (ppm)	Encontrado registrador (ppm)	Erro registrador (%)	Leitura circuito (u.a.)	Encontrado circuito (ppm)	Erro circuito (%)
3,00	3,09	3,00	162	3,14	4,67
4,00	3,96	-1,00	203	3,94	-1,50
6,00	5,98	-0,33	307	5,95	-0,83
7,00	7,06	0,86	365	7,07	1,00
9,00	9,06	0,67	467	9,05	0,55
13,00	12,80	-1,54	670	12,99	-0,08

prontos para serem tratados e convertidos em concentração, evitando-se a operação lenta e menos precisa de leitura do papel do registrador.

A Tabela 2 mostra os resultados obtidos com o ajuste do circuito para possibilitar leituras em unidades de concentração. A utilização deste recurso mostra que os resultados obtidos no intervalo de  $\pm 2$  ppm em torno do valor da concentração do padrão empregado na calibração apresentam um desvio médio relativo de 1,1%. Considerando-se o fato de que a calibração é efetuada com um só padrão e pressupondo um comportamento de acordo com a lei de Beer para o sistema, pode-se explicar a pequena faixa ( $\sim 4$  ppm) como desvios desta lei, tais como a não passagem da curva sinal-concentração pela origem e a ausência de tratamento estatístico que minimizaria eventuais erros indeterminados. Contudo, este recurso não deve ser desprezado, principalmente em se tratando de análises de rotina nas quais os valores das amostras se encontram muitas vezes em um intervalo de concentração conhecido e estreito. Convém lembrar, também, que quando o valor de uma amostra estiver além da faixa de confiabilidade, em relação ao padrão de ajuste, poder-se-á, com o valor aproximado que será obtido, recorrer-se a um outro padrão mais próximo do seu valor e se efetuar, em seguida, uma leitura com maior exatidão.

A instrumentação descrita nesta nota é simples e de fácil construção. O preço calculado para os componentes do circuito (em 03/02/82) está em torno de Cr\$ 3.000,00 e o

Tabela 2 – Resultados obtidos com a utilização da leitura direta em concentração de  $K_2Cr_2O_7$  com o circuito proposto.

Amostra (ppm)	Solução padrão de ajuste (ppm)			
	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

multímetro usado custa cerca de Cr\$ 20.000,00, sendo todos os seus componentes encontrados no mercado nacional. Por estas razões, parece-nos poder concluir que o sistema pode substituir o registrador potenciométrico, com vantagens, em muitas aplicações da AIF.

## REFERÊNCIAS

- 1 J. Ruzicka e E. H. Hansen, Flow Injection Analysis, John Wiley & Sons, Nova York, 1981.
- 2 R. Craig, *Anal. Chem.*, 53, 20A, 1981.

## EDUCAÇÃO

### O BIRIBA DE RESSONÂNCIA

David E. Nicodem

*Instituto de Química*  
*Universidade Federal do Rio de Janeiro*  
 Cx. Postal 1573 – Ilha do Fundão – 21910  
 (Recebido em 29/10/81)

A experiência tem-nos mostrado que os alunos encontram dificuldades com o conceito de ressonância aplicada à química orgânica. Como utilização e análise de formas canônicas de ressonância são necessárias para que o aluno possa rapidamente distinguir entre estruturas alternativas em substituição eletrofílica aromática, substituição nucleofílica aromática, adição a enonas, adição a dienos, acidez de cetonas, etc. torna-se importante uma familiaridade com o uso de ressonância. As dificuldades principais são: 1) distinção entre formas de ressonância e outras estruturas isoméricas ou incorretas e 2) gerar todas as possíveis formas canônicas de ressonância sem duplicação ou exclusão.

Para ajudá-lo desenvolvemos um jogo simples e de fácil assimilação pois assemelha-se em muito com o popular “buraco ou biriba”. O baralho consiste de 32 cartas distribuídas entre cinco formas diferentes de ressonância de fenantreno (números 1 – 5), cinco de di-hidrofenantrenos, (números

6 – 10), cinco estruturas erradas do fenantreno (porque tem carbono pentavalente) (números 11 – 15) e um coringa (número 16). Cada carta é duplicada para dar o total de trinta e duas. As estruturas usadas são mostradas nas figuras.

As regras do jogo são:

- 1) Do baralho misturado, cada jogador (o jogo é para 2 jogadores) recebe cinco cartas, e uma é virada sobre a mesa, constituindo a 1ª do descarte.
- 2) Cada jogador, alternadamente, pega uma carta do restante (face para baixo), ou do descarte (face para cima) e descarta uma.
- 3) O coringa serve em lugar de qualquer outra carta, mas só um coringa pode ser usado para “bater”.
- 4) “Bate” quem tiver cinco formas canônicas diferentes corretas de fenantreno (valem 100 pontos).