

DETERMINAÇÃO DE SILÍCIO EM ÁGUAS NATURAIS PELO MÉTODO DO AZUL DE MOLIBDÊNIO, ATRAVÉS DE SISTEMAS DE ANÁLISE POR INJEÇÃO EM FLUXO

J.R. Ferreira

Instituto de Pesca – CPRN – Secretaria da Agricultura do Est. de S. Paulo.
Av. Francisco Matarazzo 455; 05001 – São Paulo (SP).

E.A.M. Kronka e A.O. Jacintho

Centro de Energia Nuclear na Agricultura – USP
C. Postal 96; 13400 – Piracicaba (SP).

(Recebido em 8/4/87)

ABSTRACT

An automated method for the determination of soluble silicon in waters by molybdenum blue method is proposed. The FIA system design was based on the formation of B molybdosilicate and reduction of this compound by stannous chloride. The presence of potential interferents (P, Fe, Ca, Mg) was overcome by adequate adjustment of the analytical path and by the addition of oxalic acid. A linear relationship between absorbance and silicon concentrations in the range 0,5 – 15 mg Si/l was achieved. The influence of the acidity on the reaction was investigated and the accuracy of the obtained results on acid preserved samples and on untreated samples was discussed. With a rate of 60 determinations per hour and a relative standard deviations (r.s.d.) less than 1%, the proposed procedure compares favorably to that obtained by the inductively coupled argon plasma atomic emission spectrometry (ICP – AES).

RESUMO

Um procedimento automatizado para a determinação de silício solúvel em águas baseado no método do azul de molibdênio é proposto. O diagrama de fluxos foi projetado com base no desenvolvimento da reação de formação do composto silicomolibdato e subsequente redução do mesmo com cloreto estanoso. As interferências de Fe, Ca, Mg e P foram contornadas pelo ajustamento adequado do percurso analítico e pela adição de ácido oxálico. Conseguiu-se uma relação linear com as absorvâncias para concentrações de 0,5 a 15 mg Si/l. Estudou-se a influência da acidez na reação e discutiu-se a exatidão dos resultados obtidos quando da análise de amostras preservadas e não preservadas com ácido. Com uma velocidade analítica de 60 determinações por hora e com um desvio padrão relativo (r.s.d.) menor do que 1%, o método apresentou resultados comparáveis aos obtidos por espectrometria de emissão com plasma induzido em argônio (ICP – AES).

1. INTRODUÇÃO

A quantificação do teor de silício solúvel em águas naturais é de grande utilidade em estudos ambientais¹, sendo o método colorimétrico do azul de molibdênio um dos mais utilizados para esta determinação². Sabe-se que o produto final da reação é um composto azul produto da redução do heteropoliácido cujo desenvolvimento ocorre em duas etapas, a de formação do ácido silicomolibdico e a de redução por um agente orgânico ou inorgânico³. Em sistemas automatizados, a primeira fase é, em geral fator limitante na sensibilidade e velocidade analítica do método por se constituir em uma etapa relativamente lenta. A cinética de redução depende do agente redutor empregado e pode ser praticamente instantânea quando se utiliza cloreto estanoso¹. Este método é muito dependente de acidez do meio, parâmetro este capaz de minimizar a influência de espécies interferentes^{4,5}. No caso de interferência devida a fosfato, o ácido oxálico tem sido frequentemente empregado como agente mascarante¹. Outro aspecto de importância se relaciona à acidez da amostra, pois existem situações em que a preservação ácida é necessária⁶ e outras em que a adição de ácido não é recomendada⁷.

O objetivo do presente trabalho foi desenvolver um método espectrofotométrico automatizado simples para a determinação de silício solúvel em águas naturais.

2. EXPERIMENTAL

2.1. Instrumentos e acessórios

Utilizou-se um espectrofotômetro Beckman modelo 25 equipado com célula de fluxo Hellma tipo 178 (volume interno = 80 μ l, passo ótico = 10 mm) e conectado a um registrador Radiometer REC 61 dotado de unidade de alta sensibilidade REA 112. A propulsão dos fluidos foi conseguida com emprego de uma bomba peristáltica Ismatec modelo mp 13 GJ4, através de tubos de TYGON. O mó-

dulo de análise era constituído de reatores tubulares helicoidais (diâmetro de enrolamento = 2 cm), linhas de transmissão de tubos de polietileno de diâmetro interno = 0,8 mm, injetor proporcional⁸ e conectores de acrílico.

2.2. Reagentes, padrões, amostras

Todos os reagentes utilizados foram de qualidade analítica, sendo sempre empregada, para o preparo das soluções, água destilada e deionizada. As soluções, incluindo amostras e padrões, foram acondicionadas em frascos de polietileno. Quando necessário, a preservação das amostras era procedida pela adição de 1 ml de ácido sulfúrico concentrado por litro de amostra⁶.

Molibdato de amônio, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ – Foram preparadas soluções aquosas de molibdato de amônio 1, 2 e 3% m/v. A solução 3% foi também preparada em H_2SO_4 0,28 M e 0,2 M.

Ácido oxálico – solução aquosa a 10% m/v.

Ácido ascórbico – solução aquosa a 1,3 e 5% m/v. Preparada diariamente.

Cloreto estanoso – uma solução estoque foi preparada dissolvendo-se 5,0 g de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ em 20 ml de ácido clorídrico concentrado e completando-se a seguir o volume até 100 ml com água. Esta solução era mantida na geladeira em presença de estanho metálico. As soluções de trabalho, 0,3 – 0,2 e 0,1% m/v em $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, eram preparadas diariamente a partir de diluições da solução estoque.

Solução padrão estoque de silício 1000 mg Si/l – preparada dissolvendo-se 5,0595 g de $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ em 500 ml de água. As soluções padrão de trabalho (0,5 – 1,0 – 2,0 – 5,0 – 10,0 e 15,0 mg Si/l) eram preparadas diariamente por diluições em água da solução estoque.

Interferentes – A partir de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, Na_2HPO_4 , CaCO_3 e $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, foram preparadas soluções estoque de 1000 mg/l de Ferro, Fósforo, Cálcio e Magnésio respectivamente. Através de diluições adequadas da solução estoque em água, foram preparadas soluções de trabalho.

Amostras – as amostras (Tab. I) foram coletadas no Rio Piracicaba, S. Paulo (n^{os} 1, 3, 4 e 6) e na Represa do Riacho Grande – Complexo Billings, S. Paulo (n^{os} 2, 5 e 7). Naquelas coletadas em Piracicaba procederam-se as determinações num intervalo de tempo menor do que 24 horas, não sendo preservadas. As demais amostras, porque preservadas conforme descrito anteriormente.

3. DIAGRAMA DE FLUXOS

A fig. 1 mostra o diagrama de fluxos do analisador FIA empregado para a determinação de silício solúvel. Nesta disposição, com o comutador na posição indicada, a alça de amostragem (L) é preenchida, com a solução da amostra (s), o excesso sendo descartado (W).

Quando o injetor proporcional (I) é comutado para a posição de inserção da amostra, a alça de amostragem é inserida no percurso analítico. O fluido carregador (Cs), que pode ser H_2O ou H_2SO_4 , transporta a amostra em direção ao detector.

No ponto de confluência x, recebe o reagente R1 (molibdato de amônio), e a formação do complexo silico-molibdato, ocorre no reator B1 (150 cm). No ponto y, pela adição do reagente R2 (ácido oxálico), inicia-se o processo de mascaramento, o que é continuado ao longo da bobina B2 (200 cm).

No ponto de confluência z, a amostra recebe o agente redutor (R3), havendo a formação do composto hetero-

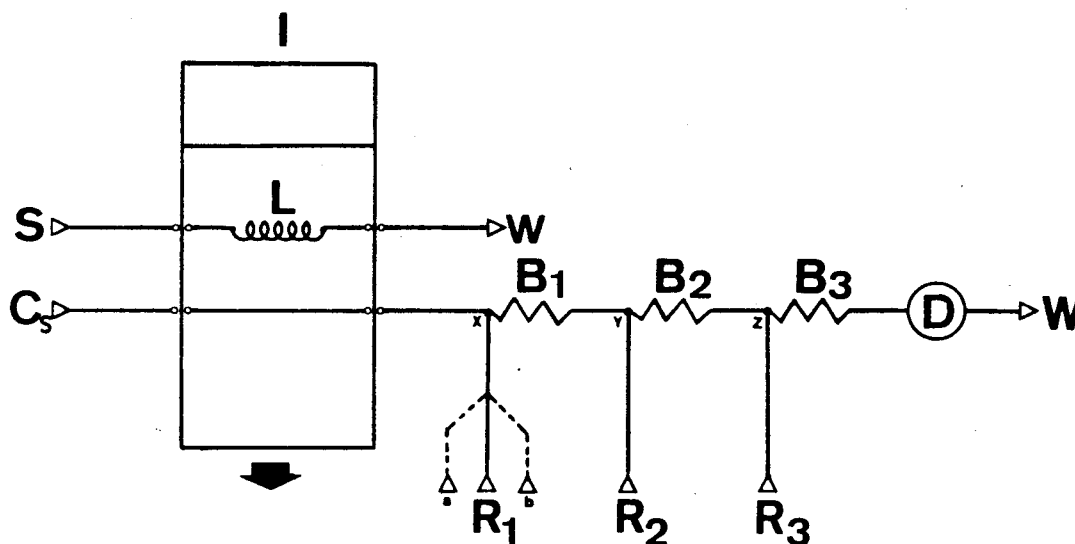


Figura 1. Diagrama de fluxos dos sistemas utilizados para a determinação de silício em águas. I – injetor proporcional; L – alça de amostragem (50 cm); S – amostra (taxa de aspiração de $3,9 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$); Cs – carregador de amostra ($3,9 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$); R₁ – molibdato de amônio, 3,0% m/v ($1,0 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$); R₂ – ácido oxálico 10% m/v ($0,60 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$); R₃ – cloreto estanoso 0,3% m/v ($1,0 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$). B₁, B₂, B₃, bobinas de formação (150 cm), bobina de mascaramento (200 cm) e bobina de redução (50 cm) respectivamente; x, y, z, pontos de confluência; D – detector (735 nm). As linhas achuradas a e b são relativas ao molibdato em solução aquosa (a) e ao ácido sulfúrico em diferentes normalidades (b). Para detalhes veja o texto.

pólco azul na bobina B3 (50 cm). A absorvância, medida a 735 nm, reflete o teor de silício solúvel na amostra.

Neste trabalho, a altura do pico registrado se constitui na base da medida.

Mesmo não havendo diferenças significativas no sinal medido quando do emprego de soluções de cloreto estano- so a 0,1, 0,2 e 0,3 m/V, utilizou-se a de concentração igual a 0,3% de forma a manter-se um excesso do redutor no sistema. Foi verificado que substituindo-se este redutor pelo ácido ascórbico a 5% m/V, não se obteve os mesmos níveis de sensibilidade, face a cinética de redução mais lenta.

O método é linear na faixa de 0,5 a 15 mg Si/l que correspondem aos valores mais comumente encontrados em águas naturais³

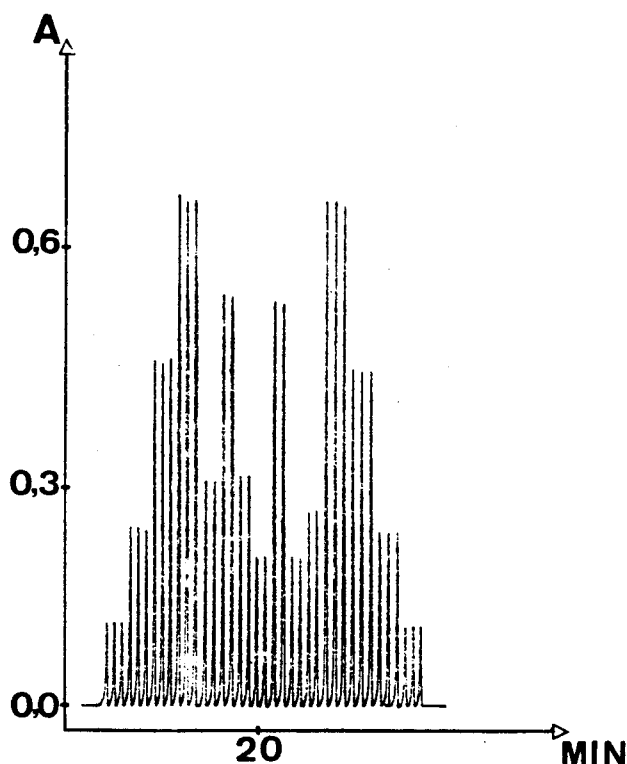


Figura 2. Resultados obtidos em análises de rotina. Da esquerda para direita, cinco padrões (0,0; 2,5; 5,0; 10,0; 15,0 mg Si - SiO₂ . l⁻¹), sete amostras e novamente os padrões. Todas as medidas foram feitas em duplicata.

4. PROCEDIMENTO

A partir do sistema inicialmente proposto foram testadas diferentes condições de acidez devido a sua importância na reação. Praticamente o mesmo diagrama de fluxos utilizado neste estudo foi mantido no sistema definitivo (fig. 1). Faz-se excessão ao fluxo de R1, que foi subdividido para tornar mais simples a realização dos experimentos de variação da normalidade do ácido (fig. 1-linha achuriada). Nestes testes o fluxo de molibdato (Mo) foi mantido em 0,6 ml/min e o fluxo do ácido em 0,4 ml/min.

Portanto R1 no sistema proposto totalizou uma vazão de 1,0 ml/min.

O molibdato foi testado nas concentrações de 1,2 e 3%, combinando-se cada um desses valores com as normalidades de 1,4 - 0,7 - 0,14 e 0,014 M do ácido sulfúrico. Para cada condição estudada mediu-se o pH no ponto y. Em seguida fez-se variar alternadamente os comprimentos das bobinas B1, B2, B3 e da alça de amostragem.

Foram também estudados o ácido ascórbico e o cloreto estano- so como agentes redutores.

Verificou-se ainda o efeito de Fe, P, Ca e Mg sobre a determinação de silício. Ca foi testado em concentrações de até 100 mg/l; Mg 30; Fe 20 e P 10 mg/l.

Definido os sistemas e as concentrações dos reagentes, foram efetuadas determinações de silício em amostras de água preservadas e não preservadas com ácido.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O sistema FIA (fig. 1) foi desenvolvido principalmente com base na reação definida pela formação do ácido silicomolibdato e redução ao composto azul.

Pode-se verificar que as melhores condições para o desenvolvimento desta reação foram obtidas para os valores de pH compreendidos entre 1,6 e 1,8 e que pequenas variações na acidez do meio podem resultar muitas vezes, em diferenças significativas na absorvância. Assim torna-se necessário manter as mesmas condições de acidez do meio para qualquer tipo de amostra, o que foi conseguido empregando-se solução 3% m/V de molibdato em H₂SO₄ 0,28 M (R1) para as amostras não preservadas, sendo água o carregador e molibdato a 3% m/V em H₂SO₄ 0,20 M (R1) para amostras preservadas com H₂SO₄ 0,18 M no carregador. Entre as bobinas B1 e B3 intercalou-se a B2 com a finalidade de suprimir a interferência do fósforo, através da entrada por confluência do ácido oxálico (ponto y). Para a bobina B1, notou-se que um comprimento menor do que 150 cm, além de comprometer a sensibilidade, favorecia a referida interferência devido ao fato de o composto fosfomolibdato formar-se mais rapidamente do que o composto silicomolibdato. Foi conseguido o mascaramento de até 5 mg/l de fósforo, quando o comprimento de B2 foi de 200 cm. Acima desta concentração interferência era verificada. O uso de bobinas mais longas levou a uma redução do sinal medido, tanto pelo aumento do percurso analítico⁹ como pela ação do ácido oxálico sobre o composto silicomolibdato¹. Soluções mais concentradas de ácido oxálico não foram utilizadas, uma vez que a 10% m/V era praticamente saturada. Optou-se em manter a concentração do mascarante em 10% m/V e não aumentar a vazão de R2, para não causar maior dispersão da zona da amostra⁹. Não foi observada interferência de Fe III, Ca e Mg nos níveis testados.

A principal razão em se utilizar cloreto estano- so predeu-se às características da redução à qual permite que se proceda esta etapa na bobina B3 com apenas 50 cm, contribuindo para um menor percurso analítico. Apesar de o SnCl₂ reduzir o composto silicomolibdato de forma prati-

camente instantânea¹, a diminuição de B3 levou a perda do sinal analítico, devido a uma interação deficiente do reagente com a zona da amostra.

Através da fig. 2 pode-se observar a estabilidade do sistema proposto, que possui uma velocidade analítica de 60 determinações por hora.

Tabela I. Resultados comparativos de determinações de silício em amostras de água, pelo método proposto (FIA) e por espectrometria de emissão atômica com plasma induzido em argônio (ICP-AES). Os dados são expressos em mg Si.l⁻¹.

Amostra	FIA	ICP-AES	Diferença %
1	6,15 ± 0,047	6,31	-2,5
2	12,91 ± 0,081	12,99	-0,6
3	7,09 ± 0,080	6,51	+8,9
4	4,46 ± 0,050	4,58	-2,6
5	13,18 ± 0,081	13,33	-1,1
6	4,53 ± 0,082	4,53	0,0
7	5,71 ± 0,082	5,76	-0,8

*r = 0,999

Pela tabela I pode ser observado que, com exceção da amostra nº 3, os demais resultados obtidos indicam que o método proposto (FIA) apresenta exatidão satisfatória

quando comparado à espectrometria de emissão atômica com plasma induzido em argônio (ICP-AES). As medidas efetuadas em triplicata indicaram uma boa precisão do método o que pode ser observado através dos valores dos desvios padrão da média. A correlação linear (r = 0,999) obtida para os padrões, evidencia que o método segue a lei de Beer na faixa de concentração utilizada.

BIBLIOGRAFIA

- 1 Thonsen, J.; Johnson, K.S.; Petty, R.L.; *Anal. Chem.* (1983) 55, 2378.
- 2 Harris, L.G.; *Anal. Chem.* (1970) 42, 1494.
- 3 Borggaard, O.K.; Jorgensen, S.S.; *Analyst* (1985) 110, 177.
- 4 Ingle, Jr. J.D.; Crouch, S.R.; *Anal. Chem.* (1971) 43 (1), 7.
- 5 Ohishi, K.; Kawaguchi, H.; Yamamoto, K.; *Anal. Chim. Acta* (1979) 111, 301.
- 6 Osborne, A.C.; Brooker, M.P.; Edwards, R.W.; *J. Hydrol.* (1980) 45, 233.
- 7 Souza, H.B.; Derisio, T.C.; "Guia Técnico de coleta de amostra de água". São Paulo. CETESB (1977), 165pp.
- 8 Reis, B.F.; Jacintho, A.O.; Mortatti, J.; Krug, F.J.; Zagatto, E.A.G.; Bergamin, H.F.; Pessenda, L.C.R.; *Anal. Chim. Acta* (1981) 123, 221.
- 9 Zagatto, E.A.G.; Reis, B.F.; Martinelli, M.; Krug, F.J.; Bergamin, H.F.; Gine, M.F.; *Anal. Chim. Acta* (Submetido para publicação).

ARTIGO

MONITORAMENTO CONDUTIVIMÉTRICO DA DEGRADAÇÃO ISOTÉRMICA DO PVC

Valmir F, Juliano, Antonio Justino Filho* e Marco-Aurélio De Paoli

Instituto de Química - UNICAMP; C. Postal 6154; 13.081 - Campinas (SP).

(Recebido em 25/3/87)

ABSTRACT

In this note we describe a conductivimetric method to follow the evolution of HCl during the isothermal degradation of poly (vinylchloride), PVC, used as insulator in telephonic and electric cables. This is a simple and inexpensive method to study the thermal degradation of PVC and can be used to correlate its degradability to other parameters, such as: stabilizer concentration and environmental ageing.

* Endereço atual: Departamento de Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, PB.

RESUMO

Nesta nota descrevemos um método condutivimétrico para acompanhar a evolução de HCl durante a degradação isotérmica do poli (cloreto de vinila), PVC, usado como isolante em cabos elétricos e telefônicos. Este é um método simples e de baixo custo para estudar a degradação térmica do PVC e pode ser usado para correlacionar a sua degradabilidade com outros parâmetros, tais como: concentração de estabilizante e envelhecimento ambiental.