

DETERMINAÇÃO ESPECTROFOTOMÉTRICA DE ALUMÍNIO SOLÚVEL EM ÁGUAS NATURAIS EMPREGANDO SISTEMAS DE INJEÇÃO EM FLUXO

A.O. Jacintho, I.A. Rufini e R.F. Antonio

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

Recebido em 28/7/88

ABSTRACT

FLOW-INJECTION SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF SOLUBLE ALUMINUM IN NATURAL WATERS

A flow-injection system is proposed for the spectrophotometric determination of soluble aluminum in natural waters with eriochrome cyanine R. In order to exploit the sensitivity of this method, the system was designed to achieve a detection limit of 0.005 mg Al/l with a dispersion factor of 0.80% and 75% of reaction completion.

The proposed confluence system is simple and manually operated. Effects of the interferences from iron (III), phosphate, fluoride, calcium, magnesium, sulphate and manganese and of the acidity variations of the samples were investigated. The samples were preserved by nitric acid addition (0.1% V/V) and analysed at a sampling rate of up to 80 samples per hour. Linearity between absorbance and aluminium concentration was verified within the 0.025 – 0.500 mg/l range. For samples with soluble aluminium contents higher than 0,100 mg/l, relative standard deviations of results were < 1%. The results agree with those obtained by the corresponding manual procedure.

RESUMO

Um sistema de análise por injeção em fluxo é proposto para a determinação espectrofotométrica de alumínio solúvel em águas naturais, empregando o reagente cianina eriocromo R. Explorando a sensibilidade do método, foi projetado um sistema para a detecção de até 0,005 mg Al/l com um fator de dispersão de 0,80 e 75% de completção da reação.

O diagrama proposto, baseado no emprego de fluxos confluentes, tomou viável um sistema simples e operado manualmente. Efeitos da presença de ferro, fósforo, fluoreto, cálcio, magnésio, sulfato e manganês, e da variação da acidez das amostras foram investigados. As amostras preservadas pela adição de ácido nítrico (0,1%V/V) foram analisadas a uma velocidade de até 80 amostras por hora. Linearidade entre absorvância e concentração foi observada na faixa de 0,025 a 0,500 mg Al/l. Para amostras apresentando níveis de alumínio solúvel acima de 0,100 mg/l, os desvios-

padrão dos resultados foram inferiores a 1%. Os resultados foram comparáveis áqueles obtidos pelo método manual correspondente.

1. INTRODUÇÃO

A determinação do alumínio dissolvido das águas naturais assume papel de importância devido principalmente à sua participação nas reações de intemperismo¹, na diagênese de sedimentos², no tratamento das águas para o consumo humano³, além de sua toxidez para as plantas⁴.

Em função da baixa concentração do alumínio solúvel nas águas naturais⁵, os métodos disponíveis para a sua determinação tem seu emprego limitado, exigindo em geral etapas de pré-concentração e separação ou necessitando de equipamentos mais sofisticados.

Diversos reagentes tem sido propostos para a determinação espectrofotométrica de alumínio em águas^{3,6}, associados ou não a surfactantes catiônicos^{7,8}. Dentre eles, o violeta de pirocatecol⁹, a cianina eriocromo R com cetiltrimetilamônio¹⁰ e o cromoazurol S com cetilpiridina¹¹ foram empregados em sistemas FIA, tendo sido reportadas dificuldades para superação das interferências. Com cianina eriocromo R, foram propostos sistemas FIA para a determinação de alumínio em digeridos de plantas e extratos de solos^{12,13}.

O presente trabalho teve por objetivo o desenvolvimento de um sistema automatizado empregando cianina eriocromo R, para a determinação de baixas concentrações de alumínio em águas. A escolha deste reagente deveu-se a alta absorvidade molar do complexo e a sua maior especificidade para o alumínio.

2. EXPERIMENTAL

2.1. Instrumentos e acessórios

Bomba peristáltica, injetor, reatores, linhas de transmissão, conectores e espectrofotômetro com periféricos foram descritos anteriormente¹⁴. A câmara de mistura (M – Fig. 1) era semelhante àquela já utilizada^{13,15}.

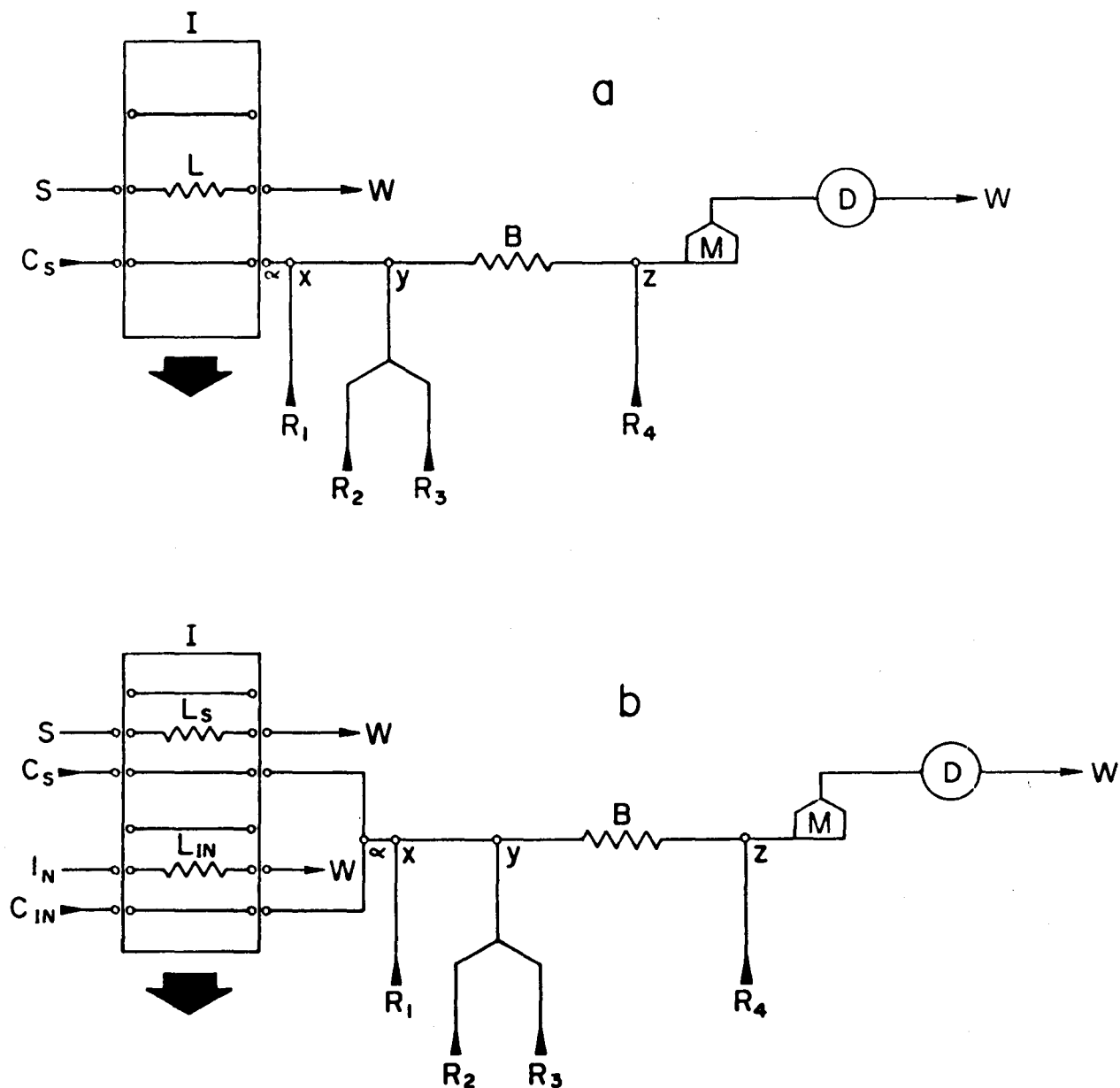


Figura 1. Diagrama de fluxos dos sistemas utilizados.

a) Proposto para a determinação de alumínio em águas naturais.

b) Utilizado para estudos de interferências e definição dos parâmetros físicos e químicos do sistema.

Os símbolos, as dimensões e o modo de operar, acham-se descritos no texto.

2.2. Padrões, reagentes, amostras

Todas as soluções foram preparadas com reagentes de qualidade analítica e água destilada-deionizada.

Solução-padrão estoque, 500 mg Al/l – preparada dissolvendo-se 4,396 g $KAl(SO_4) \cdot 2 \cdot 12H_2O$ em 50 ml de HNO_3 0,014 M.

Soluções-padrão de trabalho, 5 a 500 μg Al/l – preparados através de diluições da solução estoque em HNO_3 0,014 M.

R1: solução 0,25 M em hidróxido de sódio.

R2: solução 5% m/V em ácido ascórbico – recém preparada.

R3: solução 0,15% m/V em cianina ericromo R – preparada dissolvendo-se 0,30 g do reativo em aproximadamente 190 ml de água, ajustando-se o pH a 3,0 com ácido acético e completando-se o volume a 2000 ml com água.

R4: solução 10 M em acetato de amônio – preparada dissolvendo-se 154 g de sal em aproximadamente 190 ml de água, ajustando-se o pH a 8,0 com hidróxido de amônio e completando-se o volume a 200 ml com água.

Amostras: águas naturais foram coletadas em frascos de polietileno de 500 ml, filtradas através de membranas de acetato de celulose (0,45 μ m) e preservadas pela adição de 1,0 ml de ácido nítrico concentrado por litro.

2.3. Diagrama de fluxos

Os sistemas FIA utilizados acham-se esquematizados na Fig. 1 que indica os injetores posição de amostragem. Na disposição da Fig. 1a, a alça (L) está sendo preenchida com a amostra (S) e o excesso descartado (W). Pela comutação do corpo central do injetor (I), o volume selecionado de amostra é introduzido no percurso analítico, sendo transportado pelo fluido carregador (Cs) originando uma zona de amostra reprodutiva a cada ciclo. No ponto *x*, o reagente R1 (hidróxido de sódio) encontra a amostra, neutralizando-a parcialmente. No ponto *y*, pela confluência com os reagentes R2 (ácido ascórbico) e R3 (cianina) já misturados, tem início a redução dos íons férricos e a formação do complexo com o alumínio que se processam ao longo do reator B. Na próxima confluência, *z*, a zona da amostra recebe o reagente R4 (acetato de amônio) para tamponização, sendo homogeneizada na câmara M antes de atingir a unidade de detecção (D). A absorbância medida a 535 nm, refletida pela altura do pico registrado durante a passagem da amostra através da cubeta de fluxo, corresponde ao teor de alumínio. Considerações sobre os processos químicos envolvidos já foram apresentadas^{12,17}.

O sistema da Fig. 1b, empregado para estudos de interferências, é operado de forma similar. A solução da espécie química potencialmente interferente (In) é aspirada simultaneamente com a amostra, de forma a preencher a sua alça (CIn). Após comutação, o volume introduzido em seu carregador (CIn) é adicionado à zona de amostra no ponto α onde os dois fluxos carregadores convergem.

2.4. Procedimento

O sistema inicialmente utilizado apresentava algumas modificações com relação àquele representado na Fig. 1a. O fluxo R1 não era empregado e um reator helicoidal B1 substituí a câmara M. Nestas condições, foram investigados os efeitos do comprimento da alça L (20 a 250 cm), dos reatores B e B1 (20 a 300 cm) e da vazão de R4 (0,23 a 1,0 ml/min). Compatível com a natureza da amostra, empregou-se como carregador Cs uma solução 0,014 M em ácido nítrico. A sua vazão foi fixada em 5,0 ml/min e dos reagentes R1, R2 e R3, em 0,23 ml/min. O comprimento da linha de transmissão *xy* foi de 25 cm e a taxa de aspiração de amostra foi selecionada como 7,8 ml/min.

A seguir, foi investigada a adição de um fluxo auxiliar de hidróxido de sódio (0,23 ml/min) confluindo no ponto *x* situado a 5 cm do injetor. A substituição do reator B1 por uma câmara de mistura M ou de um reator empacotado foi também avaliada.

Após o dimensionamento físico do sistema, foram estudados os efeitos das concentrações de cianina eriocromo R

(0,05 a 0,20% m/V) e de ácido ascórbico (5 a 10% m/V), assim como das condições de pH nos reatores B e B1. Como tampões (R4), foram testados a hexametileno tetramina (hexamina – 10 a 24% m/V), o tris (hidroximetil) – amino metano (tris – 0,5 e 1,0 M), o acetato de sódio (4 a 10 M) e o acetato de amônio (4 a 10 M). Em todas as situações, a alcalinidade de R4 era ajustada com hidróxido de amônia de forma a prover pH em torno de 2,2 na cubeta de fluxo.

Para avaliação dos efeitos da presença de ferro (III), fósforo (1,0 a 10,0 mg/l), manganês (0,25 a 1,0 mg/l), fluoreto (0,1 a 1,0 mg/l), cálcio, sulfato (50 a 100 mg/l) e magnésio (25 a 50 mg/l) e da variação da acidez da amostra (0,012 a 0,016 M em HNO₃), foi empregado o sistema com coalescência de zonas cujo diagrama consta da Fig. 1b. Neste sistema, as vazões de ambos os carregadores foram definidas como 2,5 ml/min, e os comprimentos das alças de amostragem, como 100 cm. Assim, as concentrações das soluções injetadas eram exatamente o dobro das concentrações referentes ao sistema da Fig. 1a. Com o objetivo de melhorar a sensibilidade do método, foram efetuadas tentativas de se incluir brometo de cetiltrimetilamônio (surfactante catiônico – 0,002 a 0,004 M) no reagente R3.

Finalmente, as características do sistema tais como velocidade, estabilidade, dispersão e consumo de reagentes foram avaliadas. A precisão e exatidão dos resultados foram estimadas analisando-se amostras de águas de rio com teores de alumínio previamente determinados¹⁸.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para o dimensionamento do sistema da Fig. 1a, foram consideradas as características da reação Al/cianina^{17,19}, bem como a necessidade de se preservar a integridade da amostra, minimizando-se a sua dispersão e diluição. Assim, as vazões definidas para o carregador da amostra (Cs) e para os reagentes (R1, R2 e R3) foram consequência do baixo teor de alumínio a ser determinado. O comprimento da alça de amostragem foi selecionado como 200 cm, uma vez que acima deste valor, o seu aumento não determinava crescimento significativo em sinal, prejudicando ainda a velocidade analítica. A vazão de 0,42 ml/min foi escolhida experimentalmente para o tampão R4.

Alterações no comprimento do reator B não produziam diferenças pronunciadas no sinal analítico. Entretanto, este reator deve ser suficiente para garantir boas condições de homogeneização entre amostra e reagentes, o que determina melhoria na reprodutibilidade²⁰. Desta forma, 50 cm foi definido para o seu comprimento.

O comprimento do reator B1 se constituiu em fator limitante. Mesmo quando este era igual a 300 cm, o ruído da linha de base causado pela dificuldade de mistura do tampão R4 com a zona de amostra não havia ainda sido eliminado. Para contornar este problema, agravado ainda pela necessidade de se empregar concentração elevada do tampão, o reator B1 foi substituído pela câmara de mistura (M), a qual foi mais eficiente do que o reator empacotado. Saliente-se que o desempenho superior das câmaras de mistura em relação aos reatores tubulares já foi demonstra-

do²¹. Ainda, quando reatores maiores foram empregados, observou-se, além da redução em velocidade analítica, uma excessiva pressão hidrodinâmica, a qual causava frequentes rompimentos nas conexões.

Muito embora o sinal analítico cresça com a concentração da cianina, optou-se por empregá-la a 0,15% m/V, uma vez que, para concentrações maiores, a absorvância referente à linha de base atingia valores inadequados, prejudicando a sensibilidade. O ácido ascórbico foi empregado a uma concentração de 5% m/V, suficiente para superar a interferência de até 10 mg Fe (III)/l.

A complexação de alumínio ocorre quando o pH se situa entre 1 e 3, sendo mais rápida sob pH 3¹⁹. Estas condições foram atingidas empregando-se o reagente cianina com pH ajustado para 3 e confluindo-se o fluxo de hidróxido de sódio (0,25 M) no ponto x. O pH adequado para as medidas de absorvância se situa ao redor de 6,2^{3,17,19}. Dentre os tampões investigados, o que se mostrou mais eficiente para manter o pH final ao redor de 6,2 sem deprimir o sinal analítico foi o acetato de amônio (10 M, pH = 8). Nesta situação, o sinal analítico não era afetado pelas variações na acidez das amostras (0,012 – 0,016 M HNO₃). Dada a importância do controle de pH neste método, recomenda-se medir estes valores na saída do reator B e na saída da câmara de mistura M antes de se proceder às análises de rotina. Nas condições ideais, a absorvância da linha de base não deve exceder a 0,3 A.

Não foram observadas interferências de ferro (III), cálcio, sulfato, magnésio e manganês nas quantidades testadas. O fósforo (como ortofosfato) provocou um ligeiro decréscimo (ca 5%) no sinal analítico de alumínio quando adicionado em concentração de 5,0 mg P/l. O fluoreto se constitui em interferente mais sério quando ocorre em concentrações maiores do que 0,3 mg F/l. Quando a sua concentração era de 0,5 mg/l, um decréscimo de aproximadamente 10% no sinal analítico correspondente ao alumínio foi observado. Saliente-se que estes teores de fosfato e fluoreto não são usualmente encontrados em águas naturais.

O aumento em sinal analítico conseguido ao se empregar surfactante associado à cianina^{6,8} não compensou os problemas de seletividade surgidos. Na presença de surfactante, concentrações de ferro (III) e de fósforo tão baixas como 2 mg/l já provocavam interferência.

Com o sistema proposto (Fig. 1a), o sinal analítico correspondente a 300 mg Al/l era 80% do sinal estacionário obtido após substituição do fluxo carregador pela referida solução-padrão. A porcentagem de completção da reação foi determinada como 75%, em experimento envolvendo a introdução de volume infinito de amostra e posterior desligamento da bomba peristáltica²⁰. Desta forma, a sensibilidade pode ser melhorada diminuindo-se a dispersão da amostra ou aumentando-se o seu tempo médio de residência no sistema. Com relação ao aumento deste tempo, observaram-se aumentos em sinal analítico de 8 e de 24% quando a velocidade da bomba peristáltica foi reduzida a 75 e 50% do seu valor nominal, correspondente às vazões especificadas na Fig. 1a. Estes experimentos demonstraram que, para melhoria de sensibilidade, a diminuição proporcional das vazões, apesar de comprometer a velocidade

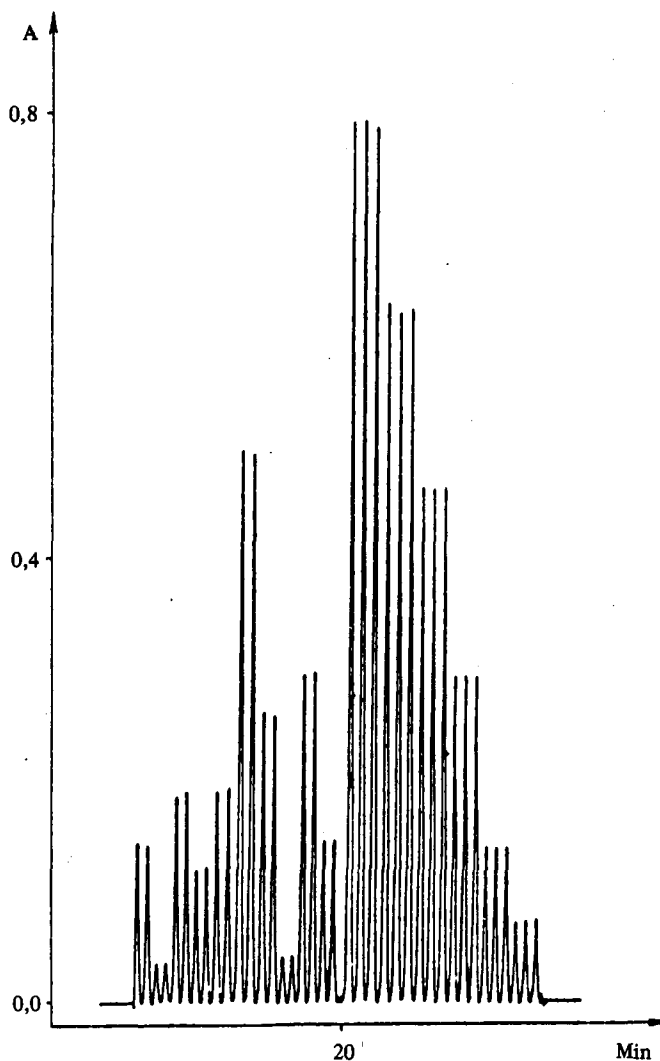


Figura 2. Registro das análises de rotina de águas de rio. Seis padrões (0,050; 0,100; 0,200; 0,300; 0,400; 0,500 mg Al/l) em triplicata e dez amostras de águas de rios (das regiões de Piracicaba e Rondônia) em duplicata.

de analítica, se constitui em alternativa superior àquelas envolvendo aumento de volume injetado ou de percurso analítico. De fato, adicionando-se um reator de 250 cm imediatamente após a câmara de mistura, houve um aumento de sinal de apenas 15%.

O sistema proposto é bastante estável e permite a análise de até 80 amostras por hora. Esta velocidade analítica é menor (ao redor de 60/h) quando o sistema é manualmente operado, em virtude da tendência do operador em esperar pela restauração da linha de base. Resultados precisos (r.s.d. < 1%) e concordantes com aqueles obtidos pelo método manual correspondente²⁰ são obtidos (Tab. 1). O limite de detecção, baseado na relação sinal/ruído = 2,5, foi determinado como 0,005 mg Al/l. Outras características analíticas tais como linearidade da curva de calibração, faixa de concentrações e estabilidade do sistema podem ser depreendidas da Fig. 2 que constitui parte do registro de análises rotineiras de águas de rios.

Tabela 1. Resultados da determinação de alumínio solúvel em águas de rio, obtidos com o sistema proposto (FIA) e com o método descrito no "Standard Methods" (APHA - Ref. 18).

Amostras	Al ($\mu\text{g/l}$)	
	FIA	APHA
1	107,5	106,2
2	202,5	201,1
3	38,5	38,5
4	181,6	184,1
5	314,1	323,8
6	136,4	136,3
7	92,5	98,9
8	135,0	132,4
9	31,8	36,7
10	106,1	111,0

Os autores agradecem ao CNPq, FINEP e FAPESP pelo apoio oferecido e aos Drs F.J.Krug, E.A.G. Zagatto e B.F. Reis pelas sugestões e críticas construtivas.

BIBLIOGRAFIA

- ¹ May, H.M.; Helmke, P.A.; Jackson, *Chem. Geol.*, (1979), 24, 259.
- ² Soffiyn-Egli, P.; *Geochim. Cosmochim. Acta.* (1981), 45, 1421.
- ³ Dougan, W.K.; Wilson, A.L.; *Analyst*, (1974), 99, 413.
- ⁴ Foy, C.D.; *Iowa State J. Res.*, (1983), 57, 355.
- ⁵ Holland, H.D.; *The Chemistry of the Atmosphere and Oceans*, John Wiley & Sons Ed, (1978), 136 p.

- ⁶ Royset, O.; *Anal. Chim. Acta.* (1985), 178, 223.
- ⁷ Chester, J.E.; Dagnall, R.M.; West, T.S.; *Talanta*, (1970), 17, 13.
- ⁸ Marczenko, Z.; Jaroz, M.; *Analyst*, (1982), 107, 1431.
- ⁹ Royset, O.; *Anal. Chim. Acta.*, (1986), 185, 75.
- ¹⁰ Royset, O.; *Anal. Chem.*, (1987), 59, 899.
- ¹¹ Bousid, B.; Macdonald, A.M.G.; *Anal. Chim. Acta.*, (1988), 207, 337.
- ¹² Reis, B.F.; Bergamin Fo, H.; Zagatto, E.A.G.; Kru, F.R.; *Anal. Chim. Acta.* (1979), 107, 309.
- ¹³ Zagatto, E.A.G.; Jacintho, A.O.; Pessenda, L.C.R.; Krug, F.J.; Reis, B.F.; Bergamin Fo, H.; *Anal. Chim. Acta.*, (1981), 125, 37.
- ¹⁴ Ferreira, J.R.; Kronka, E.A.M.; Jacintho, A.O.; *Quim. Nova*, (1987), 10, 270.
- ¹⁵ Jacintho, A.O.; Zagatto, E.A.G.; Reis, B.F.; Pessenda, L.C.R.; Krug, F.J.; *Anal. Chim. Acta.*, (1981), 130, 361.
- ¹⁶ Krug, F.J.; Fernandes, E.A.N., Rufini, I.A.; Pessenda, L.C.R.; Jacintho, A.O.; *Quim. Nova*, (1987), 10, 165.
- ¹⁷ Marczenko, Z.; *Spectrophotometric Determination of Elements*, Ellis Horwood, Chichester, (1976), 643 p.
- ¹⁸ American Public Health Association; American Water Works Association; Water Pollution Control Federation, *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater*, 14th Ed, American Public Health Association, New York, (1975), 1193 p.
- ¹⁹ Reis, B.F., *Determinação colorimétrica de alumínio em águas naturais, plantas e solos, por injeção em fluxo contínuo*, Dissertação de mestrado apresentada a ESA "Luiz de Queiróz", Universidade de S. Paulo, Piracicaba, SP, (1978), 64 p.
- ²⁰ Ruzicka, J.; Hansen, E.H.; *Flow Injection Analysis*, Wiley Interscience, New York, (1988), 488 p.
- ²¹ Gam, M.B.; Gisin, M.; Gross, H.; King, P.; Schimidt, W.; Thommen, G.; *Anal. Chim. Acta.*, (1988), 207, 225.

ARTIGO

EXTRAÇÃO SELETIVA DE CÁDMIO, CHUMBO, COBRE E ZINCO PRÉ-ADSORVIDOS POR ÁCIDOS HÚMICOS*

Raimundo N.B. Siqueira^a, Cláudio P. Jordão^b, Antonio T. Goulart^b e Walter Brune^b.

^aDepartamento de Solo e Água - Faculdade de Agronomia do Médio São Francisco; 48900 - Juazeiro (BA).

^bDepartamento de Química - Universidade Federal de Viçosa; 36570 - Viçosa (MG).

(Recebido em 25/5/88; Cópia revisada em 20/10/88)

ABSTRACT

A series of extractants were applied to investigate their ability to release metal ions (Cd, Pb, Cu, Zn) pressorbed

on humic acids. Experimental conditions such as different pH values affect the amount of each metal retained by humic acids. Their recoveries according to the extractants ranged from 21 to 100%, being ascribed to the nature of bonding, i.e., ion-exchange or chelation.

* Parte da dissertação de Mestrado em Agroquímica Analítica apresentada pelo primeiro autor ao Departamento de Química da Universidade Federal de Viçosa (MG).