

DETERMINAÇÃO ESPECTROFOTOMÉTRICA CATALÍTICA DE SULFATO EM ÁGUAS NATURAIS EMPREGANDO SISTEMAS DE INJEÇÃO EM FLUXO

Nelson Maniasso

Instituto de Química de São Carlos (IQSC/USP)

Antonio Octavio Jacintho e Maria Fernanda Giné

Centro de Energia Nuclear na Agricultura (CENA/USP) - Cx. P. 96 - 13400-970 - Piracicaba - SP

Recebido em 25/3/94; aceito em 11/10/94

This paper reports the spectrophotometric determination of sulphate in natural waters by flow-injection analysis (FIA). The reaction exploiting the sulphate ability to catalyse the slow reaction between Methylthymol Blue and zirconium aquocomplexes. The AG 1-X8 anionic resin was employed for sulphate pre-concentration and the sequential elution process allowed to separate other interferent anions such as phosphates and fluorides. The precision was characterized by a r.s.d. of less than 2% for a typical sample containing between 10 to 20 mg $\text{SO}_4^{2-}/\text{l}$. The detection limit was 0.5 mg/l. The results with this method presented no statistical difference (99.5% confidence level) when compared with those employing the flow injection turbidimetric method.

Keywords: catalytic method; sulphate in waters; UV-visible spectrophotometry; flow injection analysis.

INTRODUÇÃO

O enxofre das águas naturais normalmente ocorre quase que exclusivamente como SO_4^{2-} , muito embora quando as condições do meio forem oxidantes e o pH inferior a 4,0, a concentração de íons HSO_4^- das mesmas pode tornar-se significativa¹. O enxofre tem papel fundamental na estrutura das proteínas, através dos aminoácidos cisteína, cistina, metionina, etc, na atividade de certas enzimas proteólicas, na síntese de certas vitaminas, coenzimas, ésteres e polissacarídeos. Por consequência atua como ativador de processos como fotossíntese, respiração e síntese de gorduras. Tal importância biológica do enxofre está ligada à nutrição de plantas e animais, onde as funções vitais de seus compostos parecem ser as mesmas^{2,3}.

O enxofre quando não é determinado na forma de sulfato, apresenta uma dificuldade inerente aos métodos de determinação ou seja, a necessidade de se efetuar sua prévia redução⁴. O ânion sulfato, geralmente é analisado pelo método turbidimétrico oficialmente recomendado para análises de águas⁵, porém inúmeros outros métodos (volumétricos, eletroanalíticos, espectroscópico, etc) são descritos para determinar o referido ânion⁶. O presente trabalho tem como objetivo a proposta de um método catalítico para a determinação de SO_4^{2-} em águas naturais. Empregando sistema de análise por injeção em fluxo (FIA)^{7,8}, foi desenvolvido um procedimento automatizado que explora a habilidade do sulfato em agir sobre as formas polimerizadas (aquo-complexos) de soluções de zircônio, produzindo um efeito catalítico sobre a reação de complexação do zircônio pelo azul de metiltimol (MTB)^{9,10}.

EXPERIMENTAL

Instrumentos e acessórios

Utilizou-se um espectrofotômetro Femto modelo 432, equipado com cela de fluxo de 14 mm de passo ótico. Bomba peristáltica Ismatec modelo mp13 Gj4, tubos de tygon para bombeamento e tubos de polietileno (0,8 mm d.i.) para as linhas de transmissão e reatores.

Um injetor automático Micronal modelo B352 foi utilizado para o controle temporal da pré-concentração e eluição do analito.

Um registrador potenciométrico Micronal modelo B292.

A coluna de resina aniônica AG 1-X8 (100-200 mesh) foi construída em tubo de polietileno com d.i. de 3 mm e 2 cm de comprimento, acomodando 56,6 mg de resina seca, sendo a vedação dos extremos feita com lã de vidro.

Reagentes e soluções

Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico e preparados com água destilada deionizada.

Solução estoque de zircônio (10^{-2} M) foi preparada dissolvendo 0,3222 g de $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, em 100 ml de HCl 0,0125 M⁹. Esta solução necessita de um mínimo de 24 h para polimerização (repouso) e pode ser utilizada durante 6 dias após o seu preparo.

Solução trabalho de zircônio ($2,5 \cdot 10^{-3}$ M) preparada diariamente por diluição da solução estoque e com acidez final 0,05 M em HCl (R_3).

Solução azul de metiltimol ($2,5 \cdot 10^{-4}$ M) preparada dissolvendo 0,04223g do composto em água, acidificando com HCl de forma a serem obtidos 200 ml 1,000 M em HCl (R_2).

Solução-estoque de sulfato (1000mg/l) foi preparada dissolvendo 1,814g de K_2SO_4 em 1000 ml de água.

Soluções-padrão de sulfato de 0,5 - 30,0 mg $\text{SO}_4^{2-}/\text{l}$ 0,014 M em HNO_3 . Preparadas a partir de diluições da solução estoque.

Eluente solução aquosa 0,3 M em NaNO_3 (E).

Eluente seletivo solução aquosa 0,001 M em NaCl (Es).

Demais soluções empregadas (0,014 M em HNO_3): **Fósforo.** De 1 a 8 mg/l a partir de KH_2PO_4 . **Fluor.** De 0,1 a 1 mg/l a partir de NaF. **Silício.** 25 mg/l a partir de Na_2SiO_3 . **Cálcio.** 40 mg/l a partir de CaCO_3 . **Sódio.** 50 mg/l a partir de NaCl. **Magnésio.** 15 mg/l a partir de MgO. **Manganês.** 1 mg/l a partir de MnCl_2 . **Alumínio.** 50 mg/l a partir de $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. **Ferro.** 1 mg/l a partir de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$.

Resina: A resina aniônica AG1-X8 na forma cloreto, foi convertida para forma nitrato. Inicialmente passou-se pela coluna uma solução de NaOH 1,0 M, até que testes qualitativos realizados com nitrato de prata 0,1 M no efluente, indicassem que todos os íons cloreto haviam sido deslocados da resina. A seguir, a resina foi lavada com água deionizada até pH neutro,

evitando assim, possíveis reações paralelas. Posteriormente, procedeu-se à troca $\text{OH}^-/\text{NO}_3^-$, mediante o bombeamento através da coluna, de uma solução de HNO_3 1,0 M. Para garantir a completa conversão da resina à forma NO_3^- , o volume de solução de ácido nítrico utilizado foi o dobro da solução de hidróxido de sódio consumido para o deslocamento dos íons cloreto^{11,12}.

Amostras: As amostras de águas naturais foram coletadas em rios e poços da região de Piracicaba - SP em frascos de polietileno de um litro. As amostras sofreram duas etapas de filtração, a primeira em filtro de papel Whatman nº 1 e posteriormente por filtro de membrana de acetato de celulose e preservadas em ácido nítrico 0,014 M seguindo recomendação da APHA⁵.

Sistemas de análises por injeção em fluxo

A ordem de confluência dos reagentes e o acoplamento da coluna de resina do sistema inicialmente proposto para o estudo do método, está representado no diagrama de fluxos da Fig. 1.

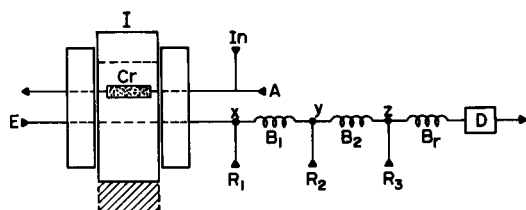


Figura 1. Diagrama do sistema FIA empregado. Soluções contendo o analito (A) e/ou interferente potencial (In) com vazão de 3 ml/min; o eluente (E) (2,9 ml/min), reagentes R_1 , 4 mg P/l, R_2 MTB e R_3 Zr (0,6 ml/min). Coluna de resina (Cr), detector (D) (588 nm), reatores B_1 , B_2 e B_r e pontos de confluência x, y e z.

Na Fig. 1, o injetor encontra-se na posição de amostragem, onde a amostra (A) e o possível interferente (In) são bombeados através da coluna de resina. Na posição alternativa, a coluna de resina (Cr) que está contida no corpo móvel do injetor (I) é inserida no fluxo do eluente (E). No ponto de confluência x a solução R_1 é adicionada à amostra passando para o reator B_1 . O reagente colorimétrico R_2 é adicionado no ponto y misturado-se com a solução da amostra em B_2 e recebendo no ponto z o reagente R_3 . A zona de amostra com os reagentes passam pelo reator B_r em direção ao detector (D) onde o sinal transiente é monitorado em 588 nm.

Empregando o sistema da Fig. 1, foram testados três tamanhos de colunas de resina (1, 2, e 4 cm) nas formas de cloreto e de nitrato, utilizando como eluentes NaCl 0,3 M e NaNO_3 0,3 M para suas respectivas formas. A influência do tempo de amostragem na pré-concentração foi avaliada variando-se o mesmo entre 20 e 80 s. Para a definição do eluente (E) foram testadas concentrações de NaNO_3 entre 0,1 e 1,0 M com vazões que variaram de 2,0 a 3,9 ml/min. A influência do pH na reação foi avaliada confluindo-se soluções de HCl e NaOH com diferentes concentrações em R_1 . Para definição do reator B_r , o seu comprimento foi variado entre 100 e 500 cm.

A natureza da influência que certos íons poderiam exercer sobre a reação catalítica, foi aferida empregando-se padrões de sulfato em ausência ou em presença dos cátions Al^{3+} , Na^+ , Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+} , Fe^{3+} e Mn^{2+} e dos ânions HPO_4^{2-} , F^- e SiO_3^{2-} . As soluções com o dobro das concentrações eram introduzidas, simultaneamente, em A (padrões) e In (interferentes) do sistema da Fig. 1.

Soluções de fosfato (2 a 8 mg P/l) e de fluoreto (0,1 a 0,5 mg F/l) foram introduzidas em R_1 com o objetivo de atenuar seus próprios efeitos interferentes.

A eluição seletiva, foi testada com o objetivo de remover da resina, primeiramente o fluoreto e o fosfato, uma vez que por

questão de seletividade¹¹ estes íons estariam mais fracamente retidos. Assim, o sistema da Fig. 1 foi modificado de forma a permitir que um eluente menos energético entrasse antes do eluidor principal, através da alça L (Fig. 2). Foram testados como eluentes seletivos, NaCl e NaNO_3 nas concentrações de 0,001 a 0,01 M e H_2O . O comprimento da alça L variou de 50 a 200cm.

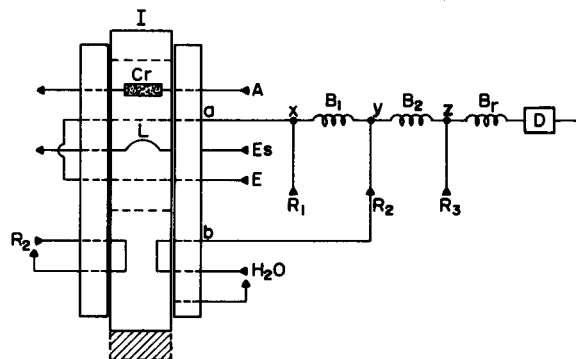


Figura 2. Diagrama do sistema FIA com fluxo intermitente para determinação de sulfato em águas; amostra (A) (6ml/min), coluna de resina (Cr) (2 cm), alça do eluente seletivo (L) (100 cm), eluente seletivo (Es) (1 ml/min), eluente (E) (2,9 ml/min), solução contendo P (R_1) (0,6 ml/min), MTB (R_2) (0,6 ml/min), zircônio (R_3) (0,6 ml/min) e intermitência com água. Distâncias ax = 15 cm e by = 10 cm.

Foram testadas concentrações da solução de zircônio que variaram entre $0,94 \cdot 10^{-3}$ a $2,5 \cdot 10^{-3}$ M, mantendo-se em excesso o reagente cromogênico ($2,5 \cdot 10^{-4}$ M). Uma vez definida a concentração da solução que conferiu maior sensibilidade, diferentes condições de acidez foram avaliadas empregando-se HCl entre 0,025 e 0,075 M.

Optou-se a seguir, por um sistema intermitente (Fig. 2) onde o reagente cromogênico foi injetado simultaneamente com a amostra, com os objetivos de atenuar os efeitos decorrentes da reação não catalítica e proporcionar economia do reagente.

Na Fig.2, observa-se o injetor (I) colocado na posição de amostragem, enquanto o reagente MTB em R_2 recicla para o frasco. Em seu lugar entra água deionizada com uma vazão de 2,5 ml/min. Na posição alternativa do injetor o reagente MTB (R_2) entra por confluência no percurso, com sua vazão normal (0,6 ml/min).

A precisão do método foi avaliada em termos de desvio-padrão relativo (n=11) das medidas de absorvância de duas amostras de águas, Fig.4, contendo entre 10 e 20 mg $\text{SO}_4^{2-}/\text{l}$. A exatidão foi aferida comparando-se os resultados com aqueles obtidos pelo método turbidimétrico, também em sistema de injeção em fluxo^{13,14}.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A coluna de resina de 2 cm e o tempo de pré-concentração de 40 segundos, foram escolhidos de forma a permitir uma adequada sensibilidade sem prejudicar a velocidade analítica. O emprego da resina na forma de nitrato apresentou-se mais adequado na presença de íons interferentes, uma vez que na forma cloreto ocorreu uma maior adsorção dos íons fosfato e fluoreto decorrentes de suas próprias características de seletividade¹¹.

A eluição foi mais eficiente quando se empregou a solução de NaNO_3 0,3 M. É importante salientar que a forma ou natureza do eluente, sempre esteve dependente do fato de que o mesmo não poderia alterar as condições de pH, tanto na resina como na reação propriamente dita, visto que o emprego de soluções ácidas, poderia provocar a protonação dos íons sulfato (HSO_4^-), os quais seriam mais fracamente adsorvidos pela resina com conseqüente perda de sinal analítico. Sendo assim,

somente solução de nitrato foi empregada, a qual também serviria para o condicionamento da resina. Verificou-se que para concentrações mais baixas que 0,3 M em NaNO_3 , os sinais analíticos foram irreprodutíveis por causa do acúmulo de íons sulfato da amostragem anterior decorrente da eluição incompleta. Soluções com concentrações acima de 0,3 M produziram uma perda de sensibilidade provavelmente devido ao efeito de aumento da força iônica.

A vazão de 2,9 ml/min utilizada para o eluidor (E), foi a que permitiu melhor sensibilidade e reprodutibilidade. Vazões menores proporcionaram aumento do tempo de residência, permitindo um crescimento maior do sinal da reação não catalítica em relação à catalítica e para vazões acima de 2,9 ml/min ocorreu perda de sensibilidade e reprodutibilidade em função do menor tempo disponível para a reação.

A influência do pH na reação é mostrada na Fig. 3. Observa-se que o pH mais favorável para a mesma esteve na faixa entre 0,85 e 0,95, valores inferiores ou superiores produziram perda de sensibilidade e reprodutibilidade. A dificuldade em se obter um tampão nessa faixa de pH, determinou o emprego de soluções padronizadas de ácidos no preparo dos reagentes, as quais associadas ao emprego de resina e a utilização de um eluente aprótico, permitiram o controle do pH meio.

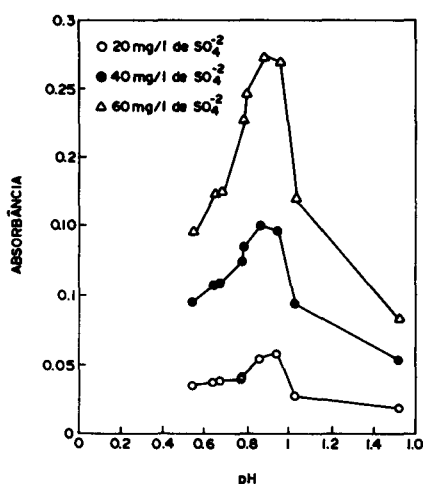


Figura 3. Efeito do pH sobre a formação do complexo [Zr-MTB]. Padrões de 20, 40 e 60 mg $\text{SO}_4^{2-}/\text{l}$. As absorbâncias correspondem aos valores líquidos, já deduzidos daqueles do branco.

A definição do tamanho da bobina de reação (Br) em 300 cm foi determinada como compromisso entre a sensibilidade, reprodutibilidade e velocidade analítica. A melhor condição de sensibilidade e reprodutibilidade foi obtida quando a entrada dos reagentes seguiu a seguinte ordem de confluência: R1 (4 mg P/l), R2 (MTB) e R3 (zircônio). A ausência da interferência dos cátions reportada anteriormente⁸ e comprovada neste experimento, foi resultante do emprego da resina aniônica em lugar da alça de amostragem, condição esta que permite ao método trabalhar em várias faixas de concentração enquanto o método turbidimétrico explora apenas uma¹⁵. Contudo, conforme pode ser observado na tabela 1, os ânions fosfato e fluoreto provocaram um significativo efeito aditivo nos sinais analíticos.

O emprego de uma solução contendo 4 mg P/l (HPO_4^{2-}) em confluência (R1), além de atenuar as interferências do próprio fosfato e do fluoreto, produziu um certo efeito ativador provocando um acréscimo nos valores de absorbância, principalmente naqueles obtidos com as concentrações mais baixas de sulfato. O referido efeito permitiu a linearização da curva analítica, sendo então obtida uma relação linear com a concentração, enquanto que o turbidimétrico tende a uma curva sigmóide,

Tabela 1. Efeito de diversos íons sobre o método catalítico de determinação de sulfato empregando sistema da Fig 1. Em R1 solução 0,014 M em HNO_3 ou contendo 4 mg P/l.

Íons em solução	(I)	(mg/l)	Absorbância do complexo [Zr-MTB]					
			R1 sol. 0,014 M			R1 sol. 4 mg P/l		
			0,0	15,0	30,0	0,0	15,0	30,0
			mg $\text{SO}_4^{2-}/\text{l}$					
—			0,090	0,130	0,274	0,500	0,798	1,109
K^+	(20)			0,130	0,273		0,799	1,106
Mg^{2+}	(15)			0,131	0,275		0,803	1,112
Na^+	(50)			0,131	0,274		0,797	1,109
Ca^{2+}	(40)			0,130	0,274		0,790	1,110
Fe^{3+}	(2)			0,132	0,276		0,804	1,112
Mn^{2+}	(1)			0,131	0,275		0,800	1,110
Al^{3+}	(50)			0,132	0,275		0,803	1,113
H_2PO_4^-	(0,5 como P)			0,153	0,346		0,828	1,127
F^-	(0,5)			0,167	0,424		0,842	1,142
SiO_3^{2-}	(25)			0,130	0,274		0,798	1,110

exigindo diagrama mais complexo para compensar tal efeito¹⁶.

A eluição seletiva, obtida com a introdução da solução 0,001 M em NaCl por meio de uma alça (L), na frente do eluente principal (E), permitiu juntamente com 4 mg P/l em R1, a eliminação das interferências. Entretanto, a adição da solução do eluente seletivo provoca uma pequena instabilidade na subida do sinal analítico, não afetando a absorbância máxima. Este efeito foi observado para as soluções-padrão e para as amostras.

O sistema intermitente (Fig.2), proporcionou uma economia de reagente ao redor de 40%, foram consumidos 0,3 ml de reagente cromogênico (MTB) por determinação, resultando também uma maior estabilidade da linha de base do sistema.

O efeito produzido pelo sistema intermitente pode ser claramente evidenciado na Fig. 4, pois o mesmo produz a falsa impressão de um sinal de branco elevado, uma vez que a reação não catalisada se processa normalmente produzindo coloração característica do complexo Zr-MTB. Desta forma, retirando-se um dos reagentes (intermitência) a reação não catalisada não se processa, explicando assim um falso efeito do branco.

O sistema proposto (Fig.2), apresenta um diagrama de fluxo

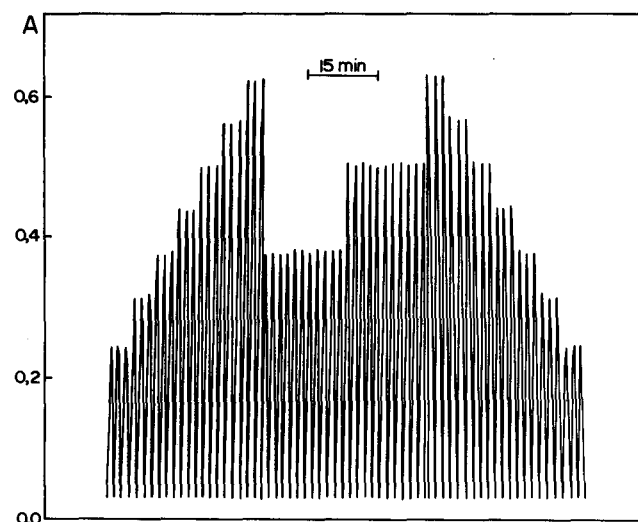


Figura 4. Curva analítica para determinação de sulfato. Os sinais da esquerda para direita se referem a 6 soluções padrão (30,0; 25,0; 20,0; 15,0; 10,0; 5,0 e 0,0 mg $\text{SO}_4^{2-}/\text{l}$) seguidos dos sinais com 11 repetições de duas amostras de águas.

mais simplificado do que o turbidimétrico.

Empregando-se um tempo de pré-concentração de 40 s e tempo de eluição de 50 s quando foi utilizado o sistema da Fig. 2, obteve-se uma velocidade analítica de 40 determinações por hora com desvio-padrão relativo inferior a 2% e um limite de detecção de 0,5 mg SO₄²⁻/l.

O método proposto, quando comparado ao FIA - turbidimétrico¹³ para análise de amostras em águas de rios (Tabela 2), mostrou que as variâncias não diferiram ao nível de 95% (teste F) e ambos métodos mostraram concordância ao nível de 99,5% aplicando o teste t.

Considera-se oportuno salientar que em casos de amostras com elevado teor de matéria orgânica (ácidos húmicos, ácidos fúvicos, etc) que geralmente são caracterizadas por apresentarem pH inferior a 5,0 e coloração escura¹⁷, as mesmas devem ser passadas também, através de colunas Sep-Pak previamente ativadas por metanol ou colunas de carvão ativado⁵ para remoção da maior parte dos compostos orgânicos polares, aumentando assim o tempo de vida útil da coluna de resina de troca iônica.

Tabela 2. Comparação dos resultados obtidos para a determinação do ânion sulfato em águas naturais pelo método catalítico (sistema da Fig. 2) e pelo método turbidimétrico.

Amostra	mg SO ₄ ²⁻ /l	
	catalítico	turbidimétrico
Águas de Rio		
1	23,9	24,3
2	20,3	19,9
3	29,0	28,5
4	20,6	20,5
5	19,9	20,2
6	15,5	15,8
7	18,6	18,7
8	19,6	19,1
Águas de Poço		
1	5,9	6,2
2	1,5	1,7
3	4,3	4,0

AGRADECIMENTOS

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, CNPq, pela Bolsa de Mestrado de N. Maniasso.

REFERÊNCIAS

1. Miles, D. L.; Cook, J. M.; *Anal. Chim. Acta*, (1982), **141**, 207.
2. Malavolta, E.; Haag, H. P.; Mello, F. A. P.; Brasil Sobr., M. O. C.; *Nutrição Mineral e Adubação de Plantas Cultivadas*, Ed. Pioneira, SP, 1974, 570 p.
3. Allaway, W. H.; Thompson, J. F.; *Soil Science*, (1966), **101**, 240.
4. Gloria, N. A.; Tese de Livre-Docência - Escola Superior de Agronomia Luiz de Queiroz/Universidade de São Paulo, (1968), 134 p.
5. APHA; American Public Health Association; American Water Works Association and Water Pollution Control Federation. *Standard methods for examination of water and wastewater*. 14th Ed. New York, American Public Health Association, 1975, 496 p.
6. Alves, J. C.; Tese de Doutorado - Instituto de Química - Universidade de São Paulo, (1992), 124 p.
7. Ruzicka, J.; Hansen, E. H.; *Anal. Chim. Acta*, (1975), **18**, 145.
8. Stewart, K. K.; Becher, G. R.; Hare, P. E.; *Anal. Biochem.* (1976), **10**, 167.
9. Hems, R. V.; Kirkbright, G. F.; West, T. S.; *Talanta*, (1969), **16**, 789.
10. Jones, E. A.; *Anal. Chim. Acta*, (1984), **156**, 313.
11. BIO-RAD, 1989. AG.1, AG.2 and BIO-REX MS21. Strong anion exchange resin instruction manual. Bio-Rad laboratories, 1414 Harbour Way South, Richmond, CA94804.
12. Santos F^a, M. M.; Tese de Doutorado - Instituto de Química - Universidade Estadual de Campinas, (1991), 109 p.
13. Krug, F. J.; Zagatto, E. A. G.; Reis, B. F.; Bahia, F. O.; Jacintho, A. O.; Jorgensen, S. S.; *Anal. Chim. Acta*, (1983), **145**, 179.
14. Krug, F. J.; Tese de Doutorado - Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz - Universidade de São Paulo, (1984), 97 p.
15. Kondo, O.; Miyata, H.; Tōei, K.; *Anal. Chim. Acta*, (1982), **134**, 353.
16. Morante, C.; *Anal. Chim. Acta*, (1991), **249**, 479.
17. Berner, E. K.; Berner, R. A.; *The water cycle. Geochemistry and Environment*. Prentice - Hall. Inc. A division of Simon & Shuster, Englewood Cliffs, New Jersey, 1987, 489 p.

Publicação financiada pela FAPESP