

APLICAÇÃO DE UMA REAÇÃO DE NEUTRALIZAÇÃO COMO FONTE DE CALOR EM SISTEMA DE INJEÇÃO EM FLUXO

Pedro O. Luccas, Alex V. Krusche, Joaquim A. Nóbrega e Antonio A. Mozeto

Departamento de Química - Universidade Federal de São Carlos - Cx. P. 676 - 13565-905 - São Carlos - SP

Recebido em 21/7/94; aceito em 27/10/94

The feasibility of the use of a neutralization reaction as heat source in a flow injection system was investigated. Berthelot's reaction was used to test the proposal. The confluence of 1.8 M H₂SO₄ and 4.0 M NaOH solutions resulted in a mixture heated up to 49°C, measured by collecting it in a becker containing a mercury thermometer. The procedure was employed to determine ammonium in water samples preserved with sulfuric acid and total nitrogen in sulfuric acid soil digests. Analytical frequency was 30 samples.h⁻¹ and detection limit was estimated as 0.019 mg NH₄.L⁻¹. Results are in agreement (r > 0,9970) with those obtained with the use of zone trapping in flow injection analysis or Kjeldahl's digestion followed by distillation/titration.

Keywords: neutralization reaction; in-line heat source; flow injection analysis; ammonium ion.

INTRODUÇÃO

A determinação de amônio em materiais biológicos geralmente é executada aplicando-se o método proposto por Kjeldahl¹, no qual utiliza-se ácido sulfúrico para a digestão e uma titulação ácido-base para a determinação da amônia destilada. Um procedimento alternativo envolve a digestão sulfúrica e posterior determinação colorimétrica de amônio. Quando essa etapa é efetuada em sistemas de injeção em fluxo, frequentemente emprega-se a reação de Berthelot².

Adotando-se esta metodologia, a amostra deve ser alcalinizada para a formação do produto colorido e o sistema de fluxo projetado precisa proporcionar um tempo de residência compatível com a baixa velocidade reacional. O tempo disponível para a ocorrência de reações químicas em sistemas de injeção em fluxo geralmente é inferior a 60 s. Para medidas espectrofotométricas que envolvem reações lentas esse intervalo de tempo é insuficiente para gerar concentrações mensuráveis de produtos coloridos. Assim, para implementar reações lentas em sistemas de injeção em fluxo é preciso aumentar o tempo médio de residência e/ou elevar a temperatura do meio reacional.

Em primeira análise, o tempo de residência poderia ser aumentado por incremento do percurso analítico. Entretanto, em sistemas de fluxo não-segmentado por ar, essa estratégia seria inviabilizada pelo aumento da dispersão e consequente perda de sinal analítico. Krug *et al.*² propuseram um sistema de injeção em fluxo com aprisionamento da zona de amostra em um reator tubular helicoidal aquecido a 38°C. Dessa forma, o tempo de residência foi aumentado sem que ocorresse nenhum efeito indesejável sobre o processo de dispersão.

O aumento da velocidade reacional através de aquecimento geralmente é executado imergindo-se o reator em um banho termicamente controlado². Atualmente, fontes de calor mais energéticas são empregadas para aumentar a velocidade de digestão de sólidos em suspensão no interior do reator. Gluodenis Jr. *et al.* utilizaram um forno aquecido resistivamente³ e um forno de microondas⁴ para a dissolução de chocolate em pó e carvão.

O calor liberado por uma reação ácido-base também poderia ser utilizado para o aquecimento do meio reacional em sistemas de injeção em fluxo. Reações de neutralização envolvendo ácidos e bases fortes são exotérmicas e liberam 57,3 kJ mol⁻¹. Para ácidos e bases fracos, o calor liberado é menor devido a dissociação incompleta desses eletrólitos⁵.

No trabalho efetuado, utilizou-se a reação de Berthelot para a determinação de amônio substituindo-se fenol por ácido salicílico no reagente colorimétrico e, para aumentar a velocidade da reação, o meio reacional foi aquecido pelo calor liberado pela reação de neutralização envolvendo ácido sulfúrico e hidróxido de sódio. Além disso, a liberação do calor de diluição desses eletrólitos, particularmente para o ácido sulfúrico, também eleva a temperatura do meio reacional. Usando-se esse procedimento, a solução atingiu uma temperatura de 49°C e não foi necessário utilizar nenhuma fonte externa de calor para a formação do produto colorido em um tempo de residência de 120 s. O procedimento proposto foi aplicado para a determinação de amônio em águas coletadas em diferentes ambientes aquáticos que circundam a Universidade Federal de São Carlos, variando desde ambientes não afetados por ação antrópica até ambientes contaminados por rejeitos de um frigorífico. Adicionalmente, três amostras de uma bacia de drenagem de um lago foram digeridas com ácido sulfúrico e o teor de nitrogênio total foi determinado.

PARTE EXPERIMENTAL

Instrumentação

Para a montagem do sistema, esquematizado na Figura 1, utilizou-se tubulação de polietileno com 0,8 mm de diâmetro externo. Conforme representado na Figura 1, os reatores helicoidais foram sobrepostos concentricamente, visando proporcionar uma melhor transferência de calor de RT₁ (100 cm, reação de neutralização) para RT₂ (200 cm, reação colorimétrica). Envolveu-se, ao longo de um eixo cilíndrico de 10 cm de comprimento e 1 cm de diâmetro externo, 100 cm de tubulação de RT₂ e, sobre esta, os 100 cm de RT₁, que foram recobertos pelos restantes 100 cm de RT₂ (ver detalhe na Figura 1). Desta maneira, a liberação de calor pela reação de neutralização ocorria na porção interna dos reatores combinados, que também foram externamente revestidos por uma manta de amianto. Alternativamente, os reatores poderiam ser acoplados pela inserção do tubo no qual ocorre a reação colorimétrica em outro de diâmetro maior, onde ocorre a reação de neutralização.

A propulsão das soluções foi executada empregando-se uma bomba peristáltica Ismatec com 8 canais provida com tubos de

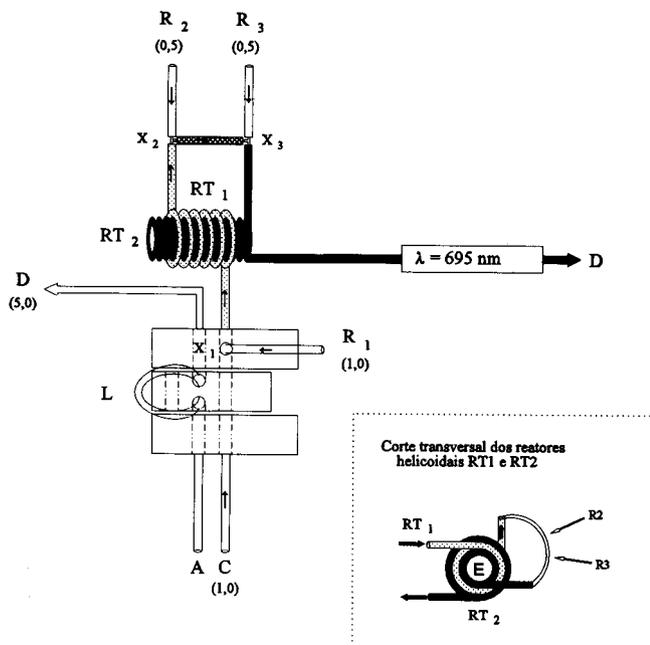


Figura 1. Diagrama de fluxo. Os números indicados entre parênteses representam as vazões em mL.min⁻¹ e L é uma alça de amostragem com 100 cm. No detalhe, esquematiza-se a montagem dos reatores tubulares helicoidais RT₁ e RT₂, onde E é um cilindro de 10 cm de comprimento e 1 cm de diâmetro externo. O funcionamento do sistema é descrito na Parte Experimental.

Tygon® com diferentes diâmetros internos. A introdução de amostras no percurso analítico foi feita utilizando-se um injetor-comutador de acrílico (Figura 1).

As medidas de temperatura foram feitas pela coleta da solução resultante em um béquer contendo um termômetro de mercúrio, após a desconexão temporária da tubulação do sistema no ponto de confluência x₂ ou pré-cubeta de fluxo. Os sinais transientes de absorbância foram monitorizados com um espectrofotômetro visível Femto (modelo 435) equipado com uma cubeta de fluxo com 1,0 cm de caminho ótico e conectado a um registrador potenciométrico X-t (Cole Parmer).

Amostras, reagentes e soluções

As amostras de águas foram filtradas imediatamente após a coleta com papel de filtro de 0,45 μm de porosidade e, em seguida, introduziu-se um volume de ácido sulfúrico concentrado suficiente para gerar uma solução 1,8 M, visando obter uma solução com características similares àquelas encontradas em digeridos sulfúricos.

As amostras da bacia de drenagem de um lago foram digeridas de acordo com o procedimento clássico recomendado⁶ que envolve o uso de mistura digestora composta por ácido sulfúrico, sulfato de lítio e selênio. Os digeridos foram diluídos e a concentração final de ácido sulfúrico foi 1,8 M.

Para o preparo das soluções utilizaram-se reagentes com pureza analítica e água destilada-deionizada. As soluções de referência continham de 0,10 a 1,00 mg NH₄⁺.L⁻¹. Prepararam-se soluções contendo 1,8 M H₂SO₄ e 4,0 M NaOH. Para promover a reação colorimétrica dois reagentes mistos foram preparados: (1) 1,25% m/v ácido salicílico + 5% m/v citrato de sódio + 1% m/v nitroprussiato de sódio; (2) 0,10% v/v Cl₂ disponível, preparada a partir da diluição de água sanitária comercial em solução 0,15 M NaOH. Nesta solução o constituinte ativo é o hipoclorito e o teor de cloro disponível é aquele liberado pela ação de ácidos diluídos⁷. A função de cada reagente foi discutida por Searle⁶.

Procedimento

Conforme previamente mencionado, a reação de Berthelot é lenta e requer uma fonte externa de calor para ser promovida em sistemas de injeção em fluxo. Considerando-se esses aspectos relacionados com a determinação de amônio, decidiu-se projetar um diagrama de fluxo que possibilitasse a determinação desse analito em meio de ácido sulfúrico. A adição de excesso de solução de hidróxido de sódio por confluência teria uma dupla função nesse sistema: (1) neutralizaria o ácido presente na amostra e, conseqüentemente, liberaria calor para aquecimento do meio reacional; (2) ajustaria o pH do meio reacional para formação do composto colorido.

As amostras de água e os digeridos de solos foram preparados de tal forma que a solução final continha 1,8 M H₂SO₄. Essa mesma solução ácida foi usada como transportador e uma solução 4,0 M NaOH foi adicionada por confluência (Fig. 1).

A solução sulfúrica foi aspirada para preencher uma alça de amostragem de 0,5 mL. Essa alíquota foi inserida em uma solução 1,8 M H₂SO₄ que atuou como transportador. No ponto de confluência x₁, introduziu-se uma solução 4,0 M NaOH. Como o transportador e a solução básica fluíam na mesma vazão, ocorria alcalinização do meio através do reator tubular helicoidal 1 (RT₁). Os reagentes colorimétricos (R₂ e R₃) foram introduzidos nos pontos de confluência x₂ e x₃ (Figura 1). Em seguida, formou-se o produto colorido através do reator tubular helicoidal 2 (RT₂). O sinal transiente gerado pela passagem da zona de amostra na cubeta de fluxo foi medido em um comprimento de onda de 695 nm.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A temperatura da solução após o ponto de confluência x₂ foi de 49°C. Após fluir através de um percurso analítico de 300 cm, a solução contendo os produtos reacionais atingia a cubeta de fluxo com uma temperatura de 34°C. Esta temperatura final depende da temperatura inicial das soluções envolvidas na reação de neutralização. Ressalte-se que esta estratégia possibilita o aquecimento do meio reacional, mas não sua termostatização e o gradiente de temperatura observado está relacionado com a introdução dos reagentes (R₂ e R₃) sob temperatura ambiente.

Visando ainda favorecer a formação do produto colorido, empregaram-se baixas vazões para transportador e reagentes de tal forma a aumentar o tempo de residência sem aprisionar a zona de amostra, interromper a vazão ou segmentar o fluido. Para as vazões adotadas, o tempo de residência foi de 120 s.

A Figura 2 representa um registro obtido com o sistema proposto. A separação entre os sinais em triplicata não reflete o comportamento do sistema e foi adotada pelo experimentador apenas para permitir uma melhor visualização dos sinais. O

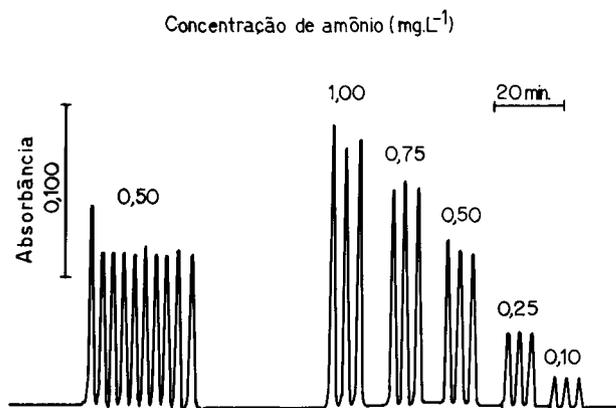


Figura 2. Registro típico para soluções analíticas contendo de 0,10 a 1,00 mg NH₄⁺.L⁻¹.

tempo de limpeza foi de 60s. Para a solução contendo 0,50 mg $\text{NH}_4^+ \cdot \text{L}^{-1}$ o desvio padrão relativo foi estimado em 1,81% ($n = 9$). Esse cálculo foi realizado desprezando-se o maior sinal de absorvância obtido. Esse sinal de absorvância afetado por um erro positivo provavelmente foi causado pela passagem de uma bolha de ar pela cubeta de fluxo. Saliente-se que em alguns experimentos observou-se que a elevação de temperatura causou evolução de gases. O desprendimento de gases foi reduzido, porém ocorria aleatoriamente. Se a evolução de gases ocorrer intensamente, torna-se necessário introduzir um desborbulador no percurso analítico. Nos experimentos realizados esse componente não se mostrou indispensável.

Um detalhe experimental importante é que devido à alta concentração de sólidos dissolvidos na solução resultante do processo de neutralização não se deve interromper a vazão do sistema enquanto existir solução na tubulação. Observou-se que quando a vazão foi interrompida, a temperatura gradativamente diminuiu e ocorreu a precipitação de sais na tubulação, o que causou bloqueio do sistema e impediu medidas posteriores. Segundo Lurie⁸ a solubilidade do sulfato de sódio decahidratado é de 408g.L⁻¹ em uma temperatura de 30°C, 194g.L⁻¹ a 20°C e 90g.L⁻¹ a 10°C. Como nas condições de trabalho misturaram-se soluções contendo 1,8 M H_2SO_4 e 4,0 M NaOH, a solução salina resultante contém uma concentração de 1,8 M ou 256g.L⁻¹ de sulfato de sódio. Portanto, se o sistema de fluxo for resfriado por troca de calor com o meio ambiente, realmente ocorrerá a precipitação do sal formado.

Outro detalhe operacional relaciona-se ao trabalho com soluções relativamente concentradas de H_2SO_4 e NaOH que requer componentes em perfeitas condições para evitar o vazamento de soluções corrosivas. O operador deve estar atento para evitar espalhamento dessas soluções na bomba peristáltica, no injetor e no compartimento de amostra. O uso de conexões adequadas também reduz a possibilidade da ocorrência de vazamentos.

Nas condições de trabalho adotadas (ver Figura 1) até 30 resultados são obtidos por hora e o limite de detecção é de 0,019 mg $\text{NH}_4^+ \cdot \text{L}^{-1}$.

As amostras de água nas quais determinou-se amônio continham teores de 0,037 a 0,174 mg $\text{NH}_4^+ \cdot \text{L}^{-1}$. Uma única amostra, coletada em um corpo d'água que recebe os rejeitos de um frigorífico avícola, apresentou um teor de 1,96 mg $\text{NH}_4^+ \cdot \text{L}^{-1}$ e teve que ser diluída previamente à injeção no sistema. Os teores de amônio medidos refletem efeitos antrópicos e os resíduos animais descartados por um parque ecológico situado na vizinhança do campus. Uma discussão sobre o significado biológico dos

teores de amônio determinados está além do objetivo deste trabalho. Os resultados obtidos são concordantes ($b = 0,007$; $m = 0,9843$; $r = 0,9978$) com aqueles determinados usando o diagrama de fluxo proposto por Krug *et al.*².

Utilizando-se o procedimento proposto, também determinou-se o teor de nitrogênio total em três amostras de solos. Após a digestão sulfúrica, o teor de nitrogênio também foi determinado empregando-se o método de Kjeldahl⁶. Com o procedimento colorimétrico, os teores determinados foram iguais a 4,28; 2,32 e 1,86 g N.kg⁻¹. O desvio padrão relativo foi estimado executando-se seis medidas consecutivas e foi inferior a 2,0%. Esses resultados foram coincidentes ($b = 0,005$; $m = 0,9830$; $r = 0,9982$) com aqueles obtidos por titulação ácido-base.

O procedimento proposto se mostrou adequado para a determinação de amônio em digeridos sulfúricos e em amostras preservadas com ácido sulfúrico. Analogamente a qualquer sistema de injeção em fluxo, é necessário conhecer o meio no qual a amostra se encontra para escolher o carregador. Por outro lado, para o sistema proposto, a solução de hidróxido de sódio adicionada por confluência deve garantir a neutralização do ácido usado como carregador e a alcalinização do meio com o intuito de promover a reação colorimétrica.

A vantagem do procedimento proposto é que não se requer o uso de fontes externas de aquecimento e injetores eletronicamente controlados para a montagem do diagrama de fluxo.

REFERÊNCIAS

1. Skoog, D. A.; West, D. A.; Fundamentals of Analytical Chemistry, Holt, Rinehart and Winston; New York (1976).
2. Krug, F. J.; Reis, B. F.; Giné, M. F.; Zagatto, E. A. G.; Ferreira, J. R.; Jacintho, A. O.; *Anal. Chim. Acta* (1983), **151**, 39.
3. Gluodenis Jr., T. J.; Tyson, J. F.; *J. Anal. At. Spectrom.* (1992), **7**, 301.
4. Gluodenis Jr., T. J.; Tyson, J. F.; *J. Anal. At. Spectrom.* (1993), **8**, 697.
5. Thompson, J. J.; An Introduction to Chemical Energetics, Longmans, London (1967).
6. Searle, P. L.; *Analyst* (1984), **109**, 549.
7. Bassett, J.; Denney, R. C.; Jeffery, G. H.; Mendham, J.; Vogel: Análise Inorgânica Quantitativa. Tradução de Aida Espinola. Ed. Guanabara, Rio de Janeiro (1981).
8. Lurie, Ju.; Handbook of Analytical Chemistry, Mir Publishers, Moscow (1975).

Publicação financiada pela FAPESP