

DETERMINAÇÃO COLORIMÉTRICA DE ALUMÍNIO EM ÁGUAS
NATURAIS, PLANTAS E SOLOS POR
INJEÇÃO EM FLUXO CONTÍNUO

BOAVENTURA FREIRE DOS REIS

Dissertação apresentada à Escola
Superior de Agricultura "Luiz de
Queiróz", da Universidade de
São Paulo, para obtenção do
título de Mestre em Energia
Nuclear na Agricultura.

PIRACICABA
Estado de São Paulo - Brasil
Maio, 1978

À minha esposa, *Aurora*
e aos meus filhos,
Eduardo
Alexandre e
Alessandra,

DEDICO

AGRADECIMENTOS

- Ao Prof. Dr. *Henrique Bergamin Filho*, pela orientação;
- Aos colegas *Elias A.G. Zagatto*, *Francisco J. Krug*, *Maria Fernanda R. Gine*, *Josemar X. de Medeiros* e *Sérgio R. Bulcão Bringel*, pelas sugestões e discussões apresentadas durante o desenvolvimento experimental e na elaboração do manuscrito;
- Ao *Centro de Energia Nuclear na Agricultura (CENA)*, na pessoa de seu Diretor Prof. Dr. *Admar Cervellini*, que possibilita trabalhos como este;
- À *Divisão de Ensino e Extensão (DEE)*, na pessoa do Prof. Dr. *Epaminondas S. de Barros Ferraz*;
- À *Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN)*, pela bolsa de estudo concedida;
- Ao Prof. *Søren S. Jørgensen*, da *Royal Veterinary and Agricultural University*, *Dinamarca*, pelas sugestões e comentários no início do trabalho;
- À *DANIDA*, por ter possibilitado a visita do Prof. *Søren* e pela doação de parte do material utilizado;
- Aos técnicos *Yolanda Aparecida Rufini*, *Maria Angela Foltran*, *Neuza Maria M. Tonin*, *Renato Eugênio Oliveira Diniz* e o estagiário, *Luiz Carlos R. Pessenda*, pela colaboração na execução dos experimentos;
- À todas as pessoas que, de uma maneira ou de outra, ajudaram no desenvolvimento deste trabalho.

Í N D I C E

	<u>Página</u>
1. RESUMO	01
2. INTRODUÇÃO	03
3. REVISÃO DA LITERATURA.	06
4. TEORIA	15
5. MATERIAL E MÉTODO	23
5.1. Instrumentos e acessórios.	23
5.2. Reagentes - Todos os produtos utilizados foram pró-análise	24
5.3. Soluções.	24
5.4. Procedimento.	26
5.5. Espectros de absorção de Eriocromo cianina R e de seus complexos com Al ^(III) e Fe ^(III) . . .	27
5.6. Efeitos do comprimento das bobinas de reação e de tamponamento sobre a sensibilidade . . .	27
5.7. Efeitos da acidez dos padrões sobre a sensibi lidade	28
5.8. Determinação dos parâmetros de tempo do sis tema	28
5.9. Determinação das concentrações de ácido ascór bico e ácido tioglicólico necessárias para o mascaramento do ferro (III).	29

	<u>Página</u>
5.10. Determinação das interferências dos íons fosfato e fluoreto	29
5.11. Determinação do volume da amostra a ser injetada, empregando uma solução de Eriocromocianina R 0,2%	30
5.12. Efeito do cloreto de potássio na sensibilidade e na precisão do método	30
5.13. Testes de recuperação de alumínio em extratos de solos e digeridos de plantas.	30
5.14. Precisão do método.	31
6. RESULTADOS	32
7. DISCUSSÃO.	44
8. CONCLUSÕES	56
9. SUMMARY.	59
10. LITERATURA CITADA.	60

LISTA DE TABELAS

<u>Tabela</u>	<u>Página</u>
I - Testes de recuperação	43

LISTA DE FIGURAS

<u>Figura</u>	<u>Página</u>
01 - Diagrama de blocos de um sistema de análise química por injeção em fluxo contínuo	15
02 - Sistema de análise por injeção em fluxo contínuo, onde o fluido carregador é o reagente	16
03 - Sistema de injeção em fluxo contínuo por confluência.	17
04 - Sistema de injeção em fluxo contínuo previsto para a determinação de alumínio.	19
05 - Características dinâmicas do sistema de fluxo	21
06 - Espectro de absorção da Eriocromo cianina R e seus complexos com alumínio e ferro.	33
07 - Efeito do comprimento da bobina de reação sobre a sensibilidade.	34
08 - Efeito do comprimento da bobina de tamponamento sobre a sensibilidade	34
09 - Efeito da acidez dos padrões sobre a absorção do complexo formado	35
10 - Diagrama do sistema de injeção em fluxo contínuo projetado para a determinação de alumínio	36
11 - Absorbância de um padrão de alumínio em função do tempo	37

<u>Figura</u>	<u>Página</u>
12 - Efeito da concentração de ácido ascórbico sobre o mascaramento do ferro	38
13 - Efeito da concentração de ácido tioglicólico sobre o mascaramento do ferro	38
14 - Efeito da concentração de fosfato sobre a sensibilidade.	39
15 - Efeito da concentração de flúor sobre a sensibilidade.	39
16 - Efeito do volume de amostra injetado sobre a sensibilidade.	40
17 - Efeito da concentração de KCl nos padrões sobre a sensibilidade.	41
18 - Absorbância de um padrão de alumínio em função do tempo	41
19 - Análise de rotina de amostras de material de plantas pré-digerido.	42

1. RESUMO

Desenvolveu-se um método para a determinação de alumínio em extratos de solos, material vegetal pré-digerido e em águas naturais empregando o reagente colorimétrico Eriocromo cianina R e a metodologia de injeção em fluxo contínuo.

Estabeleceu-se o sistema de fluxo de modo a se conseguir uma taxa de determinações de 100 a 120 amostras por hora. O consumo de reagentes é otimizado, para a determinação de alumínio no intervalo de 0,25 a 10,00 ppm.

Eliminou-se a interferência do íon férrico durante a residência da amostra no percurso analítico, mascarando-o com ácido ascórbico ou com ácido tioglicólico.

Verificaram-se os níveis de interferências do fosfato e do fluoreto, e a partir de que concentrações as respectivas interferências são significativas.

Os consumos de Eriocromo cianina R, ácido ascór

.02.

bico ou ácido tioglicólico e de acetato de amônia são respectivamente 6%, 11% e 13% em relação ao método manual. A média de recuperação pelo teste de adição controlada é de 96%, e a reprodutibilidade é da ordem de 1%.

2. INTRODUÇÃO

O alumínio tem uma grande importância na pesquisa agropecuária, principalmente devido à sua influência sobre o pH do solo, sendo um parâmetro importante nos estudos de química de solo e nutrição de plantas (BLACK, 1965, p. 978; LOCKMAN, 1972).

De acordo com BURROW (1977), o alumínio em águas pode ser altamente tóxico para uma grande variedade de organismos aquáticos. Em vista disso, torna-se um elemento importante em estudos de meio ambiente. Entretanto, devido às suas características químicas, é de difícil determinação analítica.

O alumínio é determinado, geralmente, por espectrofotometria de absorção atômica, por titulação alcalimétrica ou por colorimetria. Por espectrofotometria de absorção atômica, boa sensibilidade pode ser obtida, alcançando-se até centésimos de ppm (MARUTA et alii, 1976). Mas, esse método exige técnicas refinadas, tais como pré-aquecimento com tempo e temperatur

ra controlados, executados em equipamento sofisticado como é o atomizador de grafite.

A determinação de alumínio por titulação alcalimétrica não apresenta boa sensibilidade, e é usada para a determinação de alumínio em extratos de solo (BLACK, 1965, p.978).

A colorimetria é o processo mais usado na determinação de alumínio em extratos de solo, em digeridos de material vegetal, em águas e em ligas metálicas. Um número muito grande de reagentes têm sido usados para esse fim, e dentre eles os mais empregados são: Aluminon, Eriocromo cianina R, Cromoazurol S, Catecol violeta e Estilbazo. Dentre esses o Aluminon e a Eriocromo cianina R são os mais usados.

Embora haja uma grande variedade de reagentes analíticos para a determinação colorimétrica de alumínio, nenhum dos métodos que os utilizam, possibilita uma alta taxa de determinações, devida à morosidade própria dos métodos colorimétricos tradicionais.

Em laboratórios de rotina, na área de pesquisas agronômicas principalmente, a quantidade de amostras a ser analisada é muito grande. Na Seção de Química Analítica e Radioquímica do CENA, esse número é da ordem de 6.000 (seis mil) de determinações mensais. Isso torna fundamental a disponibilidade de métodos analíticos, que proporcionem rapidez sem comprometer a confiabilidade dos resultados.

Tem sido desenvolvida na Universidade Técnica da Dinamarca e no CENA, desde 1975, uma nova metodologia para a automatização de análises químicas, baseada na injeção da amostra em um fluxo contínuo de reagentes (RUZICKA e HANSEN, 1975; KRUG et alii, 1977; BERGAMIN et alii, 1978). Essa nova metodologia oferece os requisitos desejados para atender a uma demanda de análises como a citada.

Devido à morosidade dos métodos analíticos tradicionais, pretende-se desenvolver um método para a determinação colorimétrica de alumínio, empregando essa metodologia. Como reagente colorimétrico pretende-se usar a Eriocromo cianina R, que segundo a revisão bibliográfica realizada, foi considerado o reativo mais adequado para a finalidade proposta.

3. REVISÃO DA LITERATURA

FEIGL e GOLDSTEIN (1957) discutem o emprego da Eriocromo cianina R e outros reagentes, para a detecção de alumínio em silicatos. Segundo esses autores, o complexo formado pela Eriocromo cianina R com o alumínio em meio alcalino, é destruído por ácido clorídrico.

JONES e THURMAN (1957) estabeleceram um método para a determinação colorimétrica de alumínio, em material vegetal e extratos de solo, empregando o reagente Eriocromo cianina R. Consideram esse reagente mais adequado que o Aluminon, por ser mais estável e mais sensível, e por não exigir um controle rígido da temperatura durante o desenvolvimento da reação de complexação. Empregaram o tioglicolato de sódio para eliminar a interferência do ferro. Investigaram a concentração mais adequada desse reagente, o tempo de desenvolvimento da reação e a ordem de adição dos reagentes. A partir de seus dados, calcula-se que 88% da complexação do alumínio ocorre nos

primeiros dois minutos, caso a reação de complexação se desenvolva em pH em torno de 3.

SCHOLES e SMITH (1958) estabeleceram um método empregando a Eriocromo cianina R, para a determinação colorimétrica de alumínio em aços. Comentaram a superioridade desse reagente em relação ao Aluminon. Investigaram a influência do pH da solução na estabilidade do complexo formado, concluindo que o mesmo é estável no intervalo de pH de 5,7 a 6,1. Escolheram para a leitura da absorção do complexo o pH igual a 6,0, porque o branco apresenta absorção constante em pH no intervalo de 5,9 a 6,2.

ANTON (1960) estabeleceu um método para a determinação colorimétrica de alumínio, no intervalo de concentrações de 3 a 15 ppm, na presença de magnésio e zinco, usando o reagente Pirocatecol violeta. Segundo esse autor, o magnésio e o zinco somente interferem se o pH da solução for igual ou superior a 7. Deve-se salientar que a sensibilidade alcançada não é adequada, pois em águas, em plantas e mesmo em extratos de solo, ocorrem teores de alumínio abaixo de 3 ppm, segundo tem-se observado em análise de rotina na Seção de Química Analítica do CENA.

LINNELL e RAAB (1961) propõem um método para a determinação colorimétrica de alumínio, complexando-o com 8-Quinolinolato e extraíndo o complexo formado com clorofórmio. Nenhuma referência é feita quanto à sensibilidade e à precisão

alcançadas.

FRINK e PEECH (1962) estabeleceram métodos para a determinação colorimétrica de alumínio em extratos de solo, empregando os reagentes Aluminon e 8-Quinolinolato. Investigaram a interferência do cálcio e empregaram ácido tioglicólico para eliminar a interferência do ferro. Compararam os dois métodos e propuseram o Aluminon para análise de rotina, recomendando o emprego do 8-Hidroxiquinolina para a determinação de alumínio no intervalo de 2 a 20 ppm, quando maior precisão for desejada. Não fizeram nenhuma referência quanto à precisão obtida com o Aluminon.

HSU (1963) investigou o efeito do pH inicial sobre as interferências do fosfato e do silicato, na determinação colorimétrica de alumínio em extratos de solo, pelo método do Aluminon. Demonstrou que para cada combinação de concentrações de fosfato e alumínio, há sempre um pH inicial abaixo do qual o fosfato não interfere, sendo que em pH acima de 10, também não ocorre interferência desse íon. Conclui que se o pH da amostra for suficientemente baixo, o fosfato não interfere, pois não forma complexo com o alumínio. Essas mesmas observações são também válidas para os silicatos. Segundo os seus dados, o pH está sempre acima de 3 para as concentrações de fosfato no intervalo de 0,2 a 20,0 ppm.

BLACK (1965, p.978) descreveu a determinação de alumínio em extratos de solo, colorimetricamente empregando os

reagentes Aluminon e Eriocromo cianina R, e alcalimetricamente por titulação com hidróxido de sódio. Comentou os efeitos dos principais interferentes, quando o Aluminon ou a Eriocromo cianina R são empregados, sendo o ferro o principal interferente. A interferência do ferro é eliminada, mascarando-o com ácido tioglicólico ou com tioglicolato de sódio. Concluiu que os dois reagentes são adequados para a determinação de alumínio em extratos de solos. A titulação alcalimétrica é descrita como um método útil para a determinação de alumínio e hidrogênio trocáveis no solo.

CORBETT e GUERIN (1968) compararam 5 reagentes para a determinação colorimétrica de alumínio em aços: Alizarin vermelho S, Arsenazo, Eriocromo cianina R, Estilbazo e 8-Hidroxiquinolina. Estudaram as interferências de vários íons, o pH mais adequado para melhor desempenho de cada reagente, e os limites da concentração de alumínio que pode ser determinado em cada caso. Consideraram todos com sensibilidade adequada, mas propuseram o emprego do Alizarin vermelho S por ser estável por mais tempo, embora seja menos sensível que a Eriocromo cianina R.

HILL (1966) estabeleceu um método para a determinação colorimétrica de alumínio em aços e minério de ferro, utilizando o reagente Eriocromo cianina R. Propôs o emprego de uma cetoamina policíclica para melhorar a sensibilidade, e ácido ascórbico como agente redutor para eliminar a interferên

cia do ferro. O emprego da cetoamina policíclica desloca o máximo de absorção do complexo, de 535 para 595 nanômetros, sendo que o pH adequado para o desenvolvimento da reação situa-se no intervalo de 5,3 a 5,6.

VILLAREAL et alii (1969) propuseram um método para a determinação colorimétrica de alumínio, empregando 8-Hidroxiquinolina, a partir da extração específica do alumínio de uma mistura de complexos formados com N-Benzol-N-Fenilhidroxilamina. Consideram esse método adequado para a determinação de alumínio no intervalo de 0,5 a 3 ppm, em ligas de urânio e em aço inoxidável.

ARSHAD (1972) propôs um método para a determinação colorimétrica de alumínio em extratos de solos, empregando o reagente Metiltimol azul. Empregou ácido tioglicólico e ácido ascórbico para eliminar a interferência do ferro, observando que em pH abaixo de 3 nenhuma interferência é detectada, quando qualquer um dos dois reagentes mascarantes é empregado. Como o desenvolvimento da reação é muito lento em temperatura ambiente, o autor aconselha que se faça a determinação a uma temperatura entre 60 e 70°C, para acelerar o processo.

DOUGAN e WILSON (1974) analisaram as propriedades dos reagentes Catecol violeta, Estilbazo e Eriocromo cianina R, com o objetivo de empregá-los na determinação de alumínio em água. Levaram em conta a sensibilidade dos reagentes, a estabilidade dos complexos, os efeitos do pH e da temperatura e, tamam

bêm, os níveis das interferências do flúor e dos compostos fosfatados. Os reagentes Pirocatecol violeta e Eriocromo cianina R foram considerados mais adequados para a determinação de alumínio em água, porque apresentaram melhor sensibilidade. Propõem o emprego do Pirocatecol violeta por ser menos afetado pelo flúor, embora seja menos sensível que a Eriocromo cianina R.

Uma publicação da AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION (1975, p.171) propôs o emprego da Eriocromo cianina R para a determinação colorimétrica de alumínio em água. São comentadas as interferências do flúor, do fosfato e do ferro. A interferência do ferro é eliminada com ácido ascórbico, a do fosfato é eliminada aquecendo as amostras em meio ácido, e a interferência do flúor é quantitativamente determinada a partir da concentração de flúor na amostra, para posterior correção.

MARUTA et alii (1976) propuseram um método para a determinação de baixas concentrações de alumínio, empregando a metodologia de espectrofotometria de absorção atômica sem chama. São comentados os efeitos do ciclo de pré-aquecimento sobre a atomização, bem como os efeitos do fluxo de argônio sobre a absorbância. Em condições bem controladas, a sensibilidade é da ordem de milésimo de ppm.

BURROW (1977) fez uma análise crítica sobre os métodos empregados na determinação de alumínio em águas. Comentou as principais propriedades de vários reagentes e os principais interferentes. Comentou, também, os meios mais comu-

te usados para eliminar as interferências quando se empregam os reagentes Aluminon e Eriocromo cianina R. Segundo esse autor, a Eriocromo cianina R é superior ao Aluminon para a determinação de alumínio em água.

MARCZENCO (1976, p.110) descreveu vários métodos para a determinação de alumínio, dentre eles, os que empregam os reagentes 8-Hidroxiquinolina, Eriocromo cianina R e Cromo azurol S. Segundo o mesmo, a Eriocromo cianina R é o mais sensível reagente colorimétrico para o alumínio, destacando que embora o íon férrico seja também complexado pelo reagente, não constitui impedimento para o seu emprego, pois a interferência provocada por esse íon pode ser eliminada reduzindo-o com ácido ascórbico.

RUZICKA e HANSEN (1975) introduziram um novo conceito sobre automatização em química analítica. Este novo conceito baseia-se na injeção de amostras líquidas em um fluxo contínuo de reagentes, sendo por isso denominado Injeção em Fluxo Contínuo. Baseados nesse princípio, desenvolveram um sistema para a determinação colorimétrica de fosfato em material de planta pré-digerido, a uma taxa de 120 determinações por hora. Uma análise crítica sobre os sistemas automáticos até então existentes, foi apresentada.

RUZICKA e STEWART (1975) empregaram a metodologia de injeção em fluxo contínuo, na determinação de fosfato em material vegetal pré-digerido, pelo método do azul de molibda

to de amonia. Investigaram as influências do diâmetro interno dos tubos, do comprimento da bobina de reação e do volume de amostra injetado.

JORGENSEN et alii (1977) empregaram a metodologia de injeção em fluxo contínuo, na determinação colorimétrica de nitrito em águas naturais, no intervalo de 0,02 a 1,00 ppm. Investigaram os efeitos do comprimento da bobina de reação sobre a velocidade analítica e sobre a sensibilidade. Observaram que a absorção referente ao branco tornava-se mais acentuada à medida que aumentava a diferença entre os índices de refração dos padrões e do fluido carregador.

KRUG et alii (1977) empregaram a metodologia de injeção em fluxo contínuo, na determinação turbidimétrica de sulfato em águas naturais e em material vegetal pré-digerido. Com esse método é possível alcançar a taxa de 180 determinações por hora, sendo que a reprodutibilidade e a precisão obtidas são melhores que as obtidas pelo método manual.

BERGAMIN et alii (1978) propuseram um dispositivo para amortecer o pulso da injeção da amostra no sistema de fluxo. Com a adoção de tal dispositivo e de um sistema de fluxo com configuração em confluência, a sensibilidade dos métodos para a determinação de cloreto (RUZICKA et alii, 1976) e nitrito (JORGENSEN et alii, 1978) foram melhoradas.

BERGAMIN et alii (1978) desenvolveram um dispo

sítivo para a injeção da amostra no sistema de fluxo, o qual possibilita injetar com precisão e sem alterar o equilíbrio dinâmico do sistema, volumes de amostras no intervalo de 0,10 a 20,00 ml. Com o emprego desse dispositivo e de uma câmara de separação de pequena dimensão, desenvolveram um método para a determinação de molibdênio por extração com solvente, alcançando o limite de 0,05 ppm.

4. TEORIA

Na metodologia de análise por injeção em fluxo contínuo os reagentes são impulsionados continuamente por uma bomba peristáltica. A amostra a ser analisada é injetada por meio de um dispositivo apropriado, interposto no percurso do fluxo carregador.

Considera-se como carregador, o fluido que é usado para transportar a amostra após a injeção. O fluido carregador pode ser um dos reagentes ou, simplesmente, uma solução inerte. Na figura 1 é apresentado o diagrama de um sistema de análise química por injeção em fluxo contínuo.

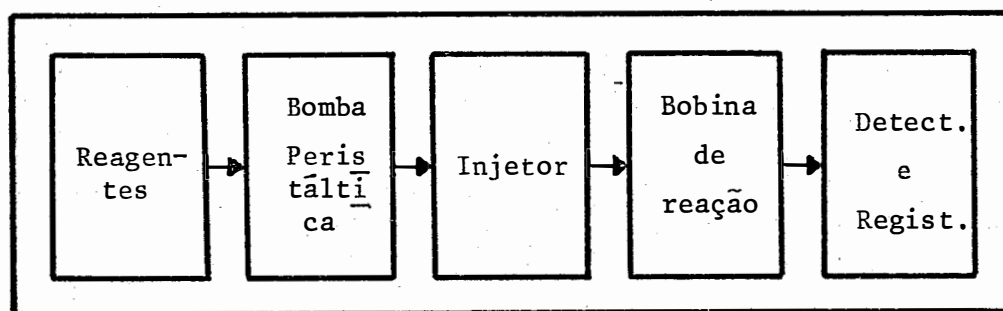


Figura 1 - Diagrama de blocos de um sistema de análise química por injeção em fluxo contínuo.

Métodos analíticos nos quais os reagentes podem ser reunidos em uma única solução, permitem que se projete um sistema de injeção com uma única linha, usando a solução de reagentes como fluido carregador. Na figura 2 está esquematizado um sistema de injeção em fluxo contínuo de uma única linha.

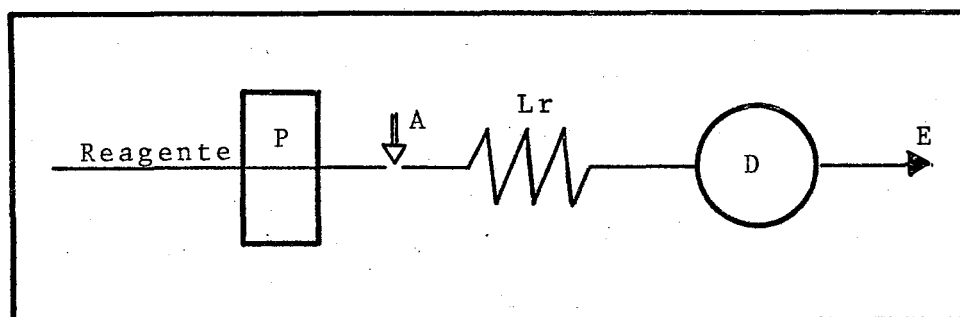


Figura 2 - Sistema de análise por injeção em fluxo contínuo, onde o fluido carregador é o reagente. P é a bomba peristáltica; A, representa o ponto de injeção da amostra; Lr é a bobina de reação; D é o detector; E é o descarte para o esgoto.

Há casos, entretanto, em que os reagentes não podem ser previamente reunidos em uma única solução, e muitas vezes precisam ser adicionados em sequência, que deve ser rigorosamente obedecida em intervalos de tempo adequados (STEWART et alii, 1976). Neste caso o sistema de injeção precisa ser projetado de modo que os reagentes possam ser adicionados ao longo do percurso. Um sistema desse tipo é o que se chama configuração em confluência (BERGAMIN et alii, 1978). A figura 3 mostra o esquema de um sistema de injeção em fluxo contínuo por confluência.

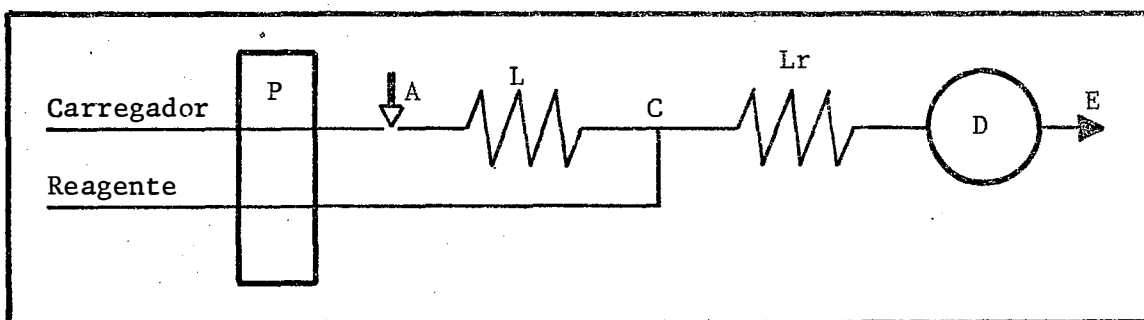


Figura 3 - Sistema de injeção em fluxo contínuo por confluência. L representa a linha de conexão entre o ponto A de injeção da amostra e o ponto C de confluência do reagente com o carregador. P, Lr, D e E estão definidos na figura 2.

A amostra ao ser injetada no fluxo carregador, forma uma zona bem definida no interior do tubo, a qual é deslocada em direção ao detector (RUZICKA e STEWART, 1975). Neste percurso a amostra tende a formar uma mistura homogênea devida à sua dispersão no fluido carregador. Isso possibilita o desenvolvimento da reação, quando o fluido carregador é uma solução de reagentes. Nota-se, portanto, que o comprimento do percurso analítico é um fator importante para o desenvolvimento da reação.

O segmento do sistema de fluxo, compreendido entre o ponto de injeção da amostra e o detector, será chamado de percurso analítico.

À medida que a amostra é transportada através dos tubos ela vai se dispersando, podendo alcançar um está-

gio no qual a sensibilidade é perdida. Este estágio depende da velocidade da reação. Isso demonstra que há sempre um compromisso entre o comprimento do percurso analítico e a sensibilidade acima do qual a mesma é afetada (RUZICKA e STEWART, 1975). Assim, quando a reação é rápida, o comprimento do percurso analítico pode ser menor do que aquele para uma reação lenta, sendo determinado em função da reprodutibilidade.

Quando em espectrofotometria o fluido carregador absorve no mesmo comprimento de onda que o complexo formado, a injeção de amostras diluídas pode provocar o aparecimento de picos negativos. Isso acontece porque, no segmento de fluxo carregador que contém a amostra, ocorre uma diluição do reagente, e a absorção do complexo formado é insuficiente para compensar efeito dessa diluição. Esse efeito além de ser indesejável, afeta a sensibilidade do método. O emprego de um sistema de injeção com configuração em confluência, e o uso de um fluido não absorvente como carregador, eliminam esse efeito (BERGAMIN et alii, 1978).

Os métodos que usam a Eriocromo cianina R, são críticos quanto à ordem de adição dos reagentes (JONES e THURMAN, 1957). Em vista disso, é necessário que se projete um sistema de fluxo de configuração em confluência, sendo que o reagente em questão, não pode ser usado como fluido carregador, pois o mesmo absorve no mesmo comprimento de onda que o complexo formado (SCHOLES e SMITH, 1958).

A reação de complexação do alumínio com esse reagente é rápida em pH em torno de 3, mas melhor sensibilidade é obtida se a detecção da absorção do complexo formado for feita em pH em torno de 6,0 (JONES e THURMAN, 1957; MARCZENCO, 1976, p. 110). Por esse motivo, o fluxo precisa ser tamponado para o pH citado, após o desenvolvimento da reação de complexação. Como a reação é lenta a pH em torno de 6, o tampão não pode ser usado como fluido carregador, e nem pode ser adicionado em solução única com a Eriocromo cianina R, pois a velocidade de complexação é o principal parâmetro para a obtenção de uma alta taxa de determinações. Levando-se em conta essas considerações, o sistema de fluxo para a determinação do alumínio deverá ter duas confluências, conforme o diagrama de fluxo esquematizado na figura 4.

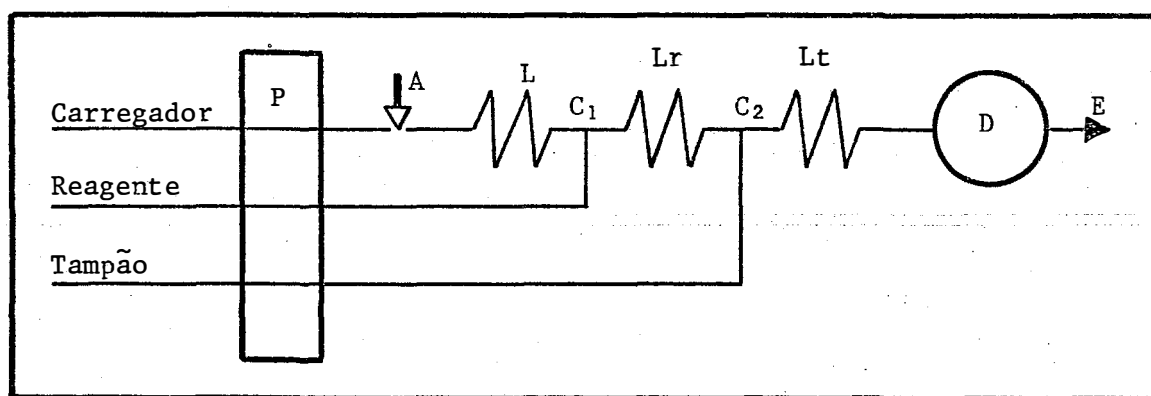


Figura 4 - Sistema de injeção em fluxo contínuo previsto para a determinação de alumínio. C_1 e C_2 representam, respectivamente, os pontos de confluência do reagente e do tampão com o carregador. L_t representa a bobina de mistura do tampão com o carregador. P, A, L, L_r , D e E estão definidos nas figuras 2 e 3.

Durante a injeção da amostra o fluxo sai abruptamente de seu equilíbrio dinâmico, provocando uma perturbação que é detectada pelo instrumento. Esse efeito é esperado no método que se pretende desenvolver, pois o Eriocromo cianina R apresenta uma absorção significativa no mesmo comprimento de onda do complexo formado, sendo que essa absorção é uma função do pH da solução. A perturbação provocada pela injeção da amostra no fluxo carregador, causa uma alteração na relação de entrada da Eriocromo cianina R e do tampão no fluxo carregador, alterando sua absorção. Essa perturbação, portanto, precisa ser minimizada pelo seu amortecimento ao longo do percurso (BERGAMIN et alii, 1978), ou pela injeção da amostra de maneira a não alterar, significativamente, o equilíbrio dinâmico do sistema de fluxo (BERGAMIN et alii, 1978b).

A sensibilidade do método depende do grau de desenvolvimento da reação quando a amostra chega ao detector, o qual dentre outros parâmetros, depende do tempo de residência da amostra no percurso analítico. Este tempo pode ser aumentado empregando-se uma bobina de reação mais longa, ou utilizando-se um fluxo carregador de menor intensidade. Esses parâmetros determinam o tempo morto do sistema.

Serão chamados, respectivamente, tempo morto (T_m) tempo de trânsito (T_t) e tempo de limpeza (T_l) do sistema, os intervalos de tempo decorridos a partir do instante em que a amostra é injetada no sistema de fluxo até o aparecimento do

sinal no detector, do instante que o sinal aparece no detector até alcançar seu valor máximo, e desse instante até voltar a situação inicial, respectivamente. Estas características da dinâmica do sistema são melhor visualizadas na figura 5.

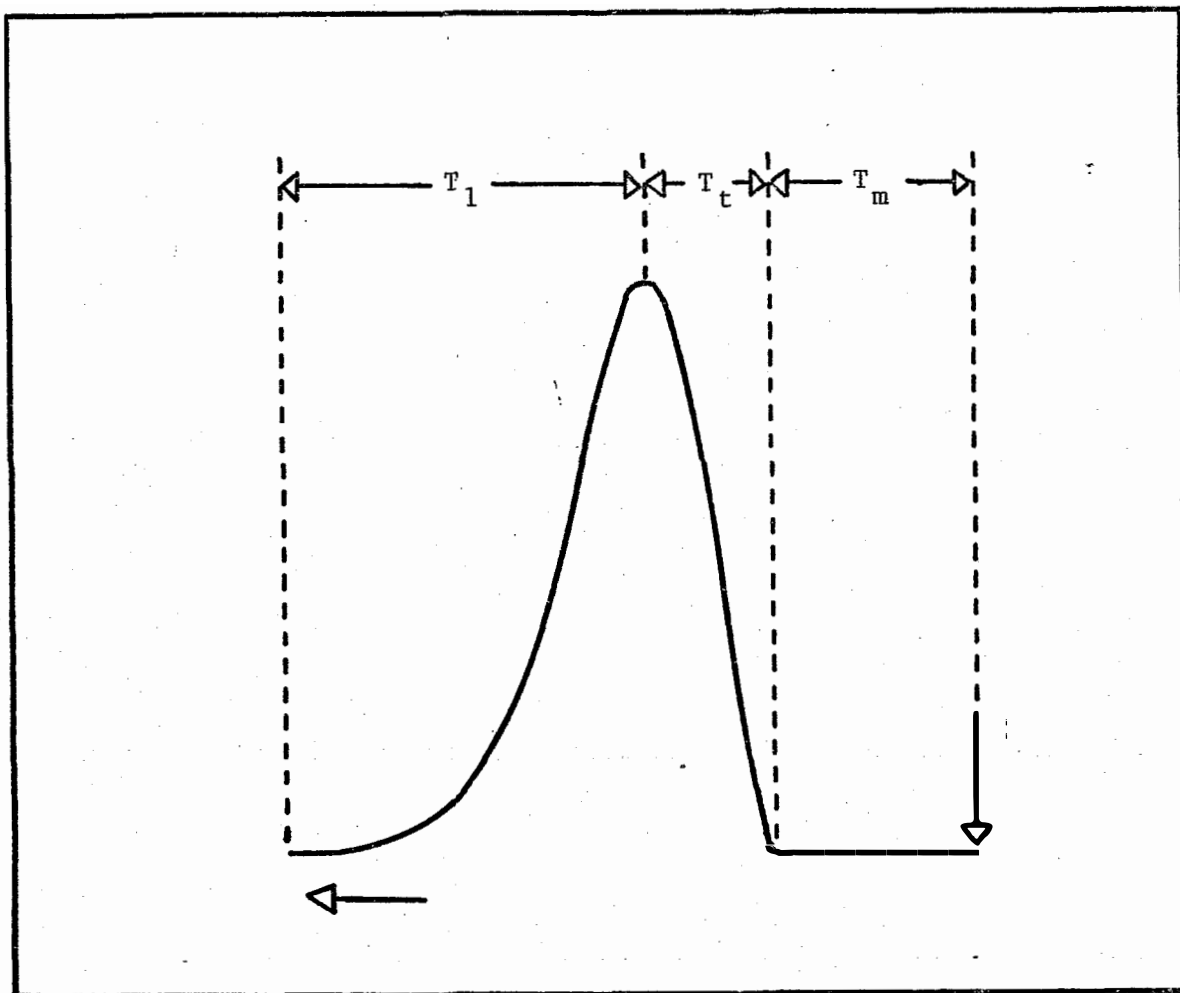


Figura 5 - Características dinâmicas do sistema de fluxo T_m , T_t e T_1 são respectivamente, o tempo morto, o tempo de trânsito e tempo de limpeza.

Igualmente como o tempo morto, os tempos de trânsito e de limpeza, dependem da intensidade do fluxo e do comprimento do percurso analítico, sendo que ambos dependem, ainda, do volume de amostra injetado. Em geral, $T_m > T_t$ e $T_l > T_m$.

Um dos objetivos que se pretende alcançar na automatização de um método analítico, é a obtenção de uma alta taxa de determinações. Se a cinética da reação é favorável, isto é, se a reação é rápida, a intensidade do fluxo carregador e o comprimento do percurso analítico podem ser otimizados, de modo a diminuir o tempo morto do sistema, e assim obter uma boa taxa de determinações.

Os tubos mais usados nos sistemas de injeção em fluxo contínuo, em operação no CENA, têm um diâmetro interno em torno de 0,10 cm. Assim, empregando-se uma vazão de 5ml/min para o fluido carregador e um percurso analítico de 150 cm, o sistema terá um tempo morto de aproximadamente 15 segundos. Comentou-se que o tempo de trânsito é menor que o tempo morto, e que o tempo de limpeza é maior. Admitindo-se que a média entre eles seja da mesma ordem de grandeza que o tempo morto, ter-se-ia um intervalo de 45 segundos entre a injeção da amostra e o final de sua passagem pelo detector, o que permitirá a obtenção de uma taxa de aproximadamente 80 determinações por hora. Essa é uma estimativa grosseira, pois para uma previsão mais elaborada, seriam necessárias maiores informações sobre a cinética da reação. Entretanto serve de base para definir o protótipo do sistema de injeção em fluxo contínuo, para o método que se pretende desenvolver.

5. MATERIAL E MÉTODO

5.1. Instrumentos e acessórios

- Um espectrofotômetro Beckman, modelo 25, equipado com uma cubeta de fluxo Hellma, modelo 178.
- Um registrador Beckman, modelo 24-25 A CC.
- Uma bomba peristáltica Technicon modelo AAI.
- Um injetor de amostras do tipo proporcional.
- Um medidor de pH.
- Uma balança analítica.
- Tubos de "Tygon" de diferentes diâmetros internos para a obtenção de várias intensidades de fluxo.
- Tubos de polietileno de diâmetro interno de 0,10 cm para a construção do sistema de fluxo.

5.2. Reagentes - Todos os produtos utilizados foram pró-análise

- Eriocromo cianina R.
- Acetato de amônia.
- Ácido ascórbico.
- Ácido clorídrico.
- Ácido perclórico.
- Ácido acético glacial.
- Hidróxido de sódio.
- Sulfato duplo de alumínio e potássio duodécuplo hidratado.
- Cloreto férrico.

5.3. Soluções

Eriocromo cianina R a 0,20% - Foram dissolvidas 2,0 gramas de Eriocromo cianina R em aproximadamente 800 ml de água destilada. O pH foi ajustado para 3 com ácido acético glacial, completando-se o volume para 1.000 ml com água destilada. Essa solução é estável por mais de um mês.

Ácido ascórbico a 5% - Foram dissolvidas 2,5 graa

mas de ácido ascórbico em 50 ml de água destilada. Essa solução foi preparada diariamente.

Tampão - Foram dissolvidas 200 gramas de acetato de amônia em aproximadamente, 800 ml de água destilada e o pH ajustado para 6,20 com ácido acético glacial e o volume completado para 1.000 ml com água destilada.

Solução estoque de 250 ppm de ferro - Foram dissolvidas 0,72 gramas de FeCl_3 , em aproximadamente 900 ml de água destilada, sendo adicionado 2 ml de ácido nítrico concentrado. A solução foi aquecida até a ebulição durante, 30 minutos, e esfriada à temperatura ambiente, sendo seu volume completado para 1.000 ml.

Solução estoque de 500 ppm de alumínio - Foram dissolvidas 8,752 gramas de $\text{Al K (SO}_4)_2 \cdot 12 \text{ H}_2\text{O}$ em 1.000 ml de água destilada.

Padrões Foram transferidos com pipeta volumétrica 50 ml da solução estoque de alumínio para um balão volumétrico de 500 ml e o volume completado com água destilada. Essa solução contém 50 microgramas de alumínio por ml. Os padrões foram preparados pipetando-se 1, 2, 3, 4, ...ml dessa solução para balões de 50 ml. Pipetou-se também, para esses balões 2ml da solução estoque de ferro e 10 ml de ácido perclórico 2M. Para

a determinação de alumínio em extratos de solo, obtidos à partir da extração com cloreto de potássio, os padrões não são acidificados.

Fluxo carregador - Foi preparado uma solução de ácido clorídrico 0,4 M. Para cada 3 horas de operação do sistema são necessários 1.000 ml dessa solução.

Fluxo de neutralização parcial - Foi preparado uma solução de hidróxido de sódio 2 M. No caso de amostras de extratos de solos, o carregador é água destilada, e não há necessidade de neutralização parcial.

5.4. Procedimento

Monta-se o sistema proposto e espera-se 10 minutos para estabilizar os fluxos. Ajusta-se o comprimento de onda do espectrofotometro para 535 nm. Coloca-se o injetor na posição de aspiração e aspira-se o branco durante 10 ou 15 segundos. Comuta-se, em seguida o injetor para a posição de injeção. Se o branco apresentar alguma absorção, o sinal aparecerá entre 10 e 12 segundos após a injeção. Repete-se a operação 3 ou 4 vezes quer o branco apresente absorção ou não. Procedese de maneira análoga para os demais padrões e para as amostras. Após a análise de 30 ou 40 amostras, repete-se a análise

lise dos padrões. Se o branco apresentar pico negativo, significa que o fluxo carregador está mais ácido do que os padrões, o que é corrigido diluindo o carregador com água destilada.

5.5. Espectros de absorção de Eriocromo cianina R e de seus complexos com $Al^{(III)}$ e $Fe^{(III)}$

Os espectros de absorção da Eriocromo cianina R e de seus complexos formados com os íons alumínio e fêrrico foram obtidos da seguinte maneira: em balão volumétrico de 25 ml, foram adicionados 5 ml de uma solução de alumínio contendo $5 \mu g Al^{3+}/ml$ e 2 ml de uma solução 0,2% de Eriocromo cianina R. Após dez minutos, para completação da reação, adicionaram-se 10 ml de uma solução tampão de acetato de amônia a pH 6,2 e o volume foi completado com água destilada. Uma alíquota dessa solução foi transferida para a cubeta do espectrofotômetro, e fez-se a varredura de 650 a 400 nanômetros, contra um branco de água destilada. Procedeu-se de maneira análoga para a obtenção dos espectros dos complexos formados com o ferro em presença ou não de alumínio.

5.6. Efeitos do comprimento das bobinas de reação e de tamponamento sobre a sensibilidade

Montou-se o sistema de fluxo proposto no capí

tulo 4, figura 4, manteve-se fixa uma bobina de tampão de 85 cm de comprimento e variou-se o comprimento da bobina de reação no intervalo de 20 a 125 cm. Para cada comprimento de bobina testado, uma série de padrões de alumínio com concentrações de 1 a 10 ppm foram injetados. Para testar o comprimento da bobina de tamponamento, foi fixado um comprimento de 46 cm para a bobina de reação, variando-se o comprimento da bobina de tamponamento de 30 a 125 cm. Quanto aos padrões, procedeu-se como no caso da bobina de reação.

5.7. Efeitos da acidez dos padrões sobre a sensibilidade

Quatro séries de padrões de alumínio, contendo 0,0; 1,0; 2,5 e 5,0 ppm, foram analisadas empregando o sistema de fluxo proposto no capítulo 4, figura 4, sendo que, em cada série desses padrões, a concentração de ácido clorídrico variou de 0,005 a 0,500 M.

5.8. Determinação dos parâmetros de tempo do sistema

Para esse fim, traçou-se em alta velocidade um pico relativo à absorção do complexo formado em função do tempo, colocando-se o papel do registrador em movimento no instante em que a amostra era injetada no sistema de fluxo proposto.

5.9. Determinação das concentrações de ácido ascórbico e ácido tioglicólico necessários para o mascaramento do ferro (III)

Foram preparadas 3 séries de padrões de ferro no intervalo de 0,0 a 30,0 ppm, contendo, respectivamente, 1,0; 5,0 e 10,0 ppm de alumínio. Esses padrões foram injetados no sistema de fluxo e o respectivos picos de absorção registrados. As 3 séries foram analisadas em presença de soluções 2,5; 5,0; 10,0 e 20% de ácido ascórbico ou de ácido tioglicólico, sendo mantido para esses reagentes, um fluxo com uma vazão de 0,23 ml/min.

5.10. Determinação das interferências dos íons fosfato e fluoreto

Foram injetadas no sistema de fluxo, 3 séries de padrões de fosfato de 0,0 a 90,0 ppm, contendo, respectivamente, 1,0; 2,5 e 5,0 ppm de alumínio em ácido clorídrico 0,1 M. Para o fluoreto foram injetadas 4 séries de padrões, abrangendo o intervalo de 0,0 a 2,0 ppm de flúor. Cada série de padrões continha 0,25; 0,50; 1,0 e 2,0 ppm de alumínio em ácido clorídrico 0,1 M. Para analisar esses padrões, empregou-se o fluxo de neutralização parcial de hidróxido de sódio.

5.11. Determinação do volume da amostra a ser injetada, empregando uma solução de Eriocromo cianina R 0,2%

Uma série de padrões, abrangendo o intervalo de 0,0 a 8,5 ppm de alumínio em ácido clorídrico 0,4 M, foram injetados em um fluxo carregador de HCl 0,4 M, parcialmente neutralizado com um fluxo de hidróxido de sódio 2 M, após o ponto de injeção da amostra. Mantendo-se constantes as concentrações dos reagentes e as respectivas intensidades de fluxo, essa série foi injetada 3 vezes, numa sequência de volumes iguais a 0,090, 0,190 e 0,260 ml.

5.12. Efeito do cloreto de potássio na sensibilidade e na precisão do método

Duas séries de padrões de alumínio, no intervalo de 0,0 a 7,5 ppm, foram preparados: uma em água destilada e a outra em cloreto de potássio 1 M. Esses padrões foram analisados, injetando-se os mesmos em um fluxo carregador de água destilada.

5.13. Testes de recuperação de alumínio em extratos de solos e digeridos de plantas

Transferiram-se com micro-pipeta 50 microlitros

de uma solução estoque contendo $1.500 \mu\text{g Al}^{3+}/\text{ml}$, para balões volumétricos de 25 ml e os respectivos volumes completados com as amostras selecionadas. Em seguida as amostras e aquelas obtidas a partir da adição controlada de alumínio, foram analisadas.

5.14. Precisão do método

Uma série de amostras de material vegetal obtidas a partir de digestão nitro-perclórica, foi analisada empregando-se como fluido carregador uma solução de ácido clorídrico 0,3 M e uma solução de hidróxido de sódio 1,5 M no fluxo de neutralização parcial. Mascarou-se o ferro (III) com uma solução de ácido ascórbico a 5% no fluxo. O volume de amostra injetado foi igual a 0,120 ml, empregando-se no sistema de fluxo proposto uma solução de Eriocromo cianina R a 0,20%.

6. RESULTADOS

As curvas da figura 6 foram obtidas através do experimento descrito em 5.5. Observa-se nessa família de curvas que o complexo da Eriocromo cianina R com o alumínio tem seu máximo de absorção em 535 nm, e o complexo do mesmo reagente com o íon férrico tem seu máximo de absorção em 555 nm.

Os resultados mostrados nas figuras 7, 8 e 9, foram obtidos empregando o sistema de fluxo proposto no capítulo 4, figura 4. Os demais resultados constantes neste capítulo foram obtidos usando o diagrama de fluxo esquematizado na figura 10.

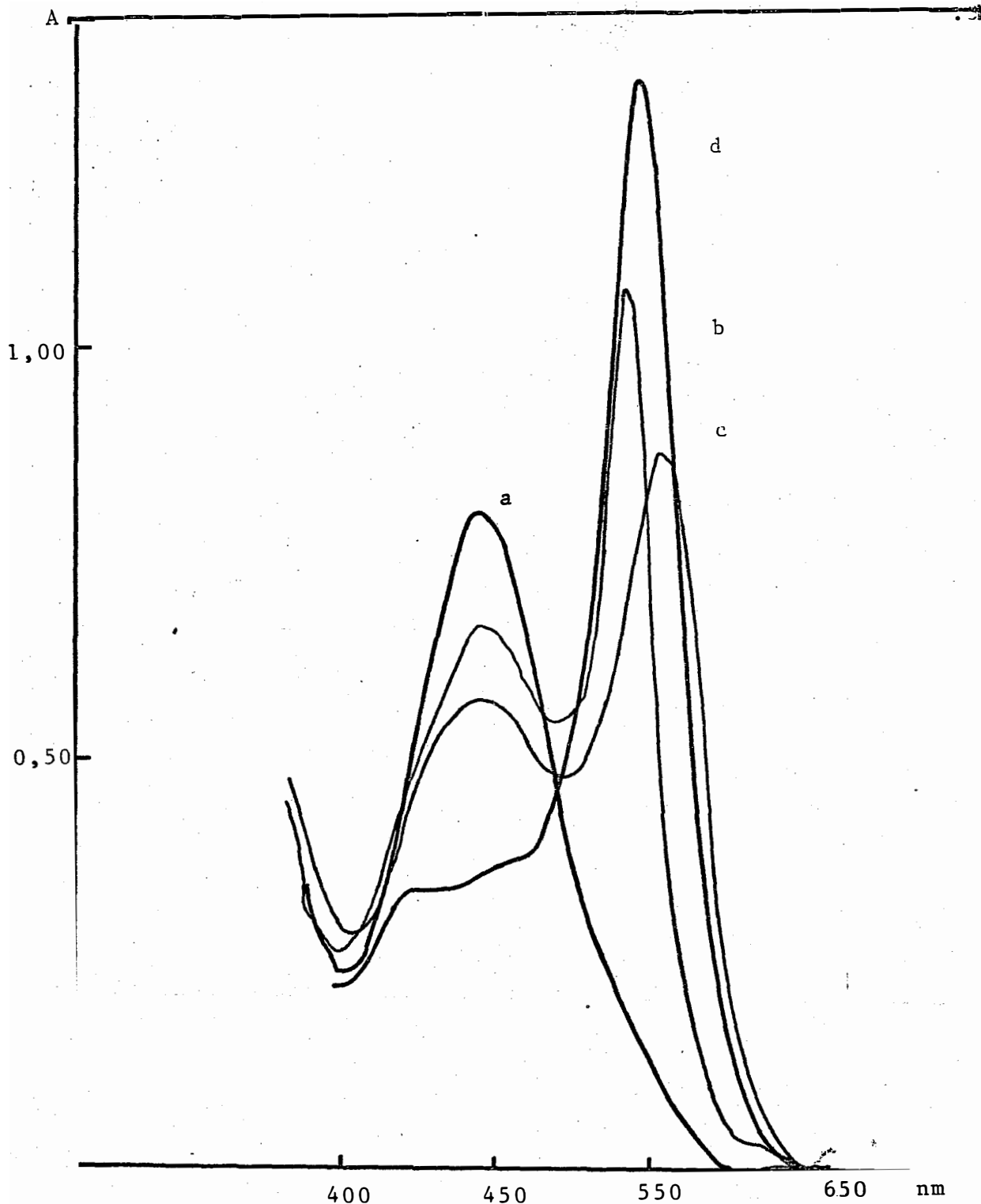


Figura 6 - Espectro de absorção da Eriocromo cianina R e seus complexos com alumínio e ferro. a, b, c e d correspondem, respectivamente, aos espectros de absorção da cianina, e de seus complexos com alumínio, ferro e uma mistura equimolar de ambos.

A influência das bobinas de reação e tamponamento é mostrado nas figuras 7 e 8, cujos dados foram obtidos no experimento descrito em 5.6.

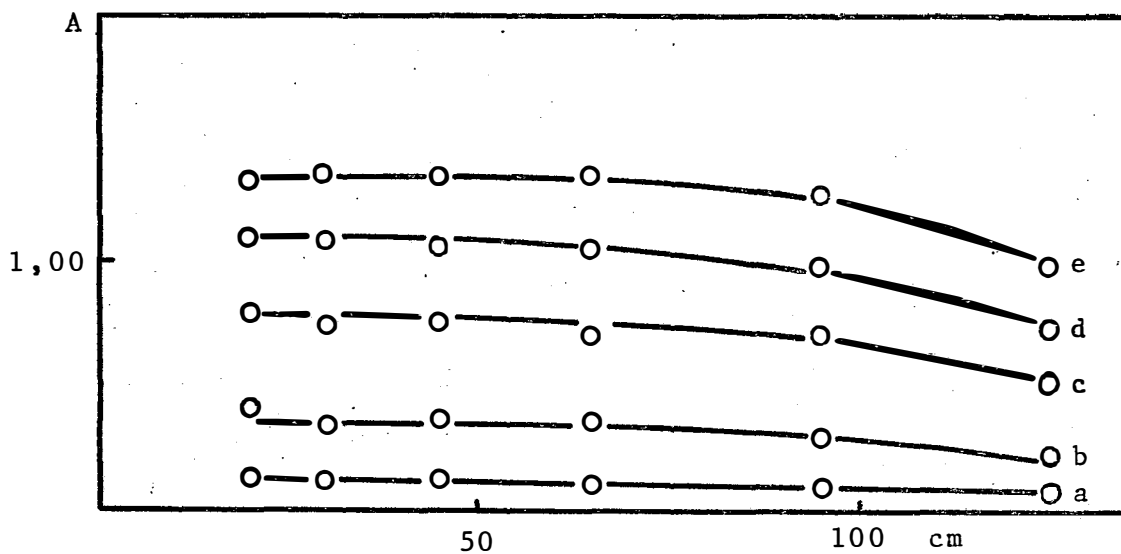


Figura 7 - Efeito do comprimento da bobina de reação sobre a sensibilidade. a, b, c, d e e, correspondem, respectivamente, às concentrações de 1,0; 2,5; 5,0; 7,5 e 10,0 ppm de alumínio.

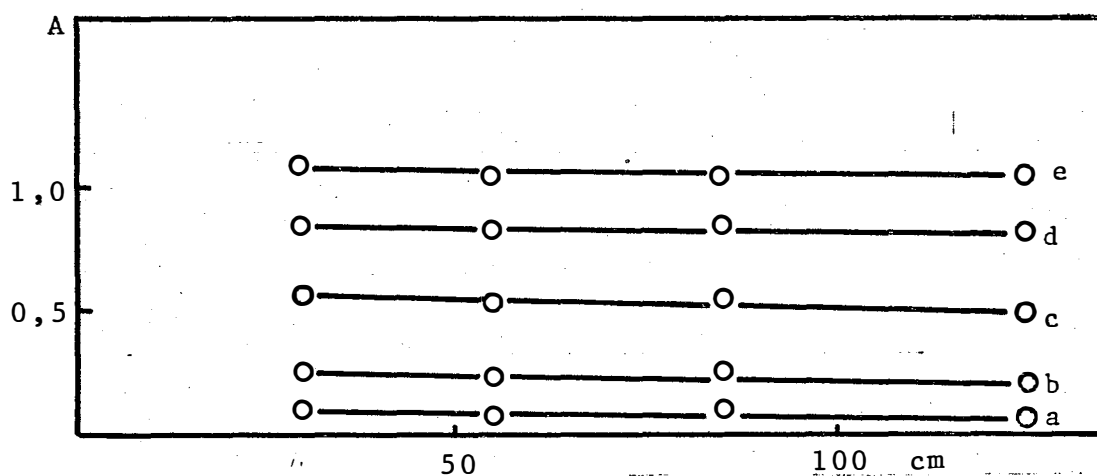


Figura 8 - Efeito do comprimento da bobina de tamponamento sobre a sensibilidade. a, b, c, d e e, correspondem, respectivamente, às concentrações de 1,0; 2,5; 5,0; 7,5 e 10,0 ppm de alumínio.

A família de curvas apresentada na Figura 9, mostra a influência da acidez dos padrões na formação do complexo Eriocromo cianina R - alumínio. Os dados foram obtidos no experimento descrito em 5.7.

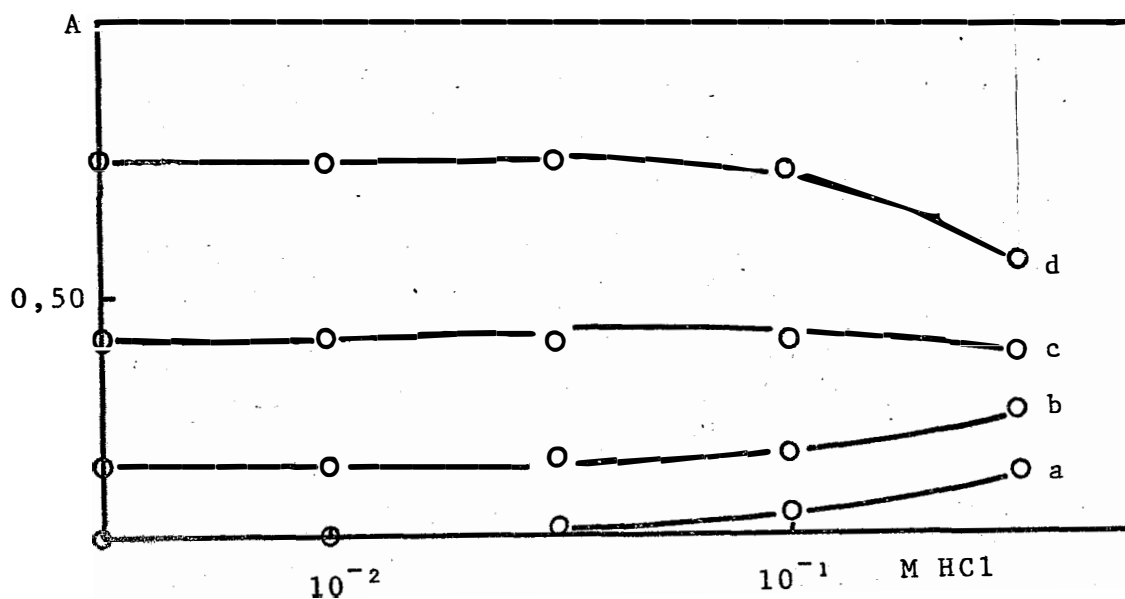


Figura 9 - Efeito da acidez dos padrões sobre a absorção do complexo formado. a, b, c e d, correspondem, respectivamente, às concentrações de 0,0; 1,0; 2,5 e 5,0 ppm de alumínio.

A partir da interpretação das famílias de curvas das figuras 7, 8 e 9, modificou-se o sistema de fluxo proposto no capítulo 4, figura 4, obtendo-se o sistema de fluxo esquematizado na figura 10. Os experimentos descritos a partir de 5.8 foram executados empregando-se este sistema de fluxo.

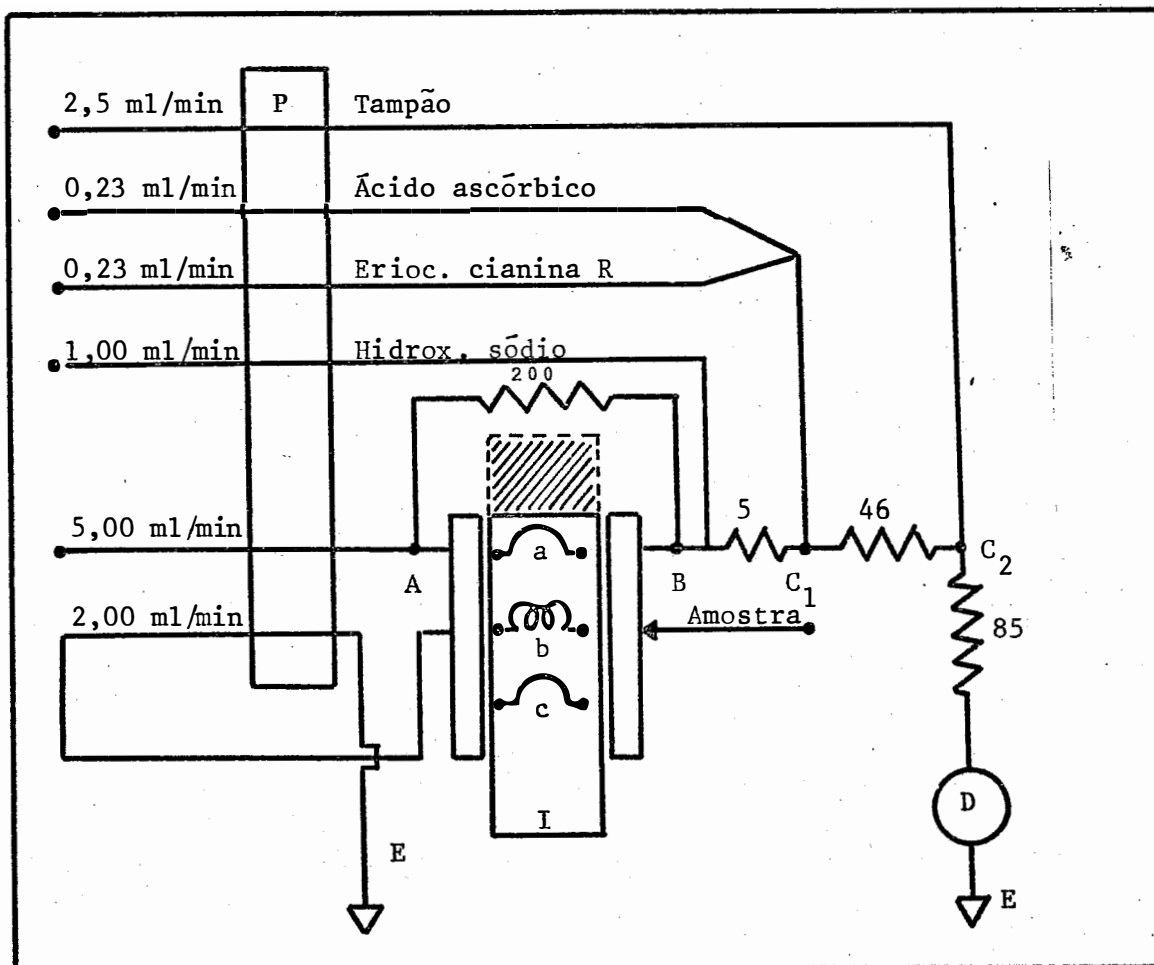


Figura 10 - Diagrama do sistema de injeção em fluxo contínuo projetado para a determinação de alumínio. Os números sobre as linhas de fluxo representam as respectivas vazões. Os números sobre as bobinas são os respectivos comprimentos em centímetros. I representa o injetor de amostras. Na posição esquematizada a amostra é aspirada e na posição achurizada a amostra é introduzida no carregador. O volume de amostra a ser injetado é determinado pelo comprimento do "loop" b. Os arcos a e c apenas dão passagem aos fluxos de amostra e do carregador. A bobina ("by pass") de 200 cm de comprimento, que contorna o injetor entre os pontos A e B, mantém a vazão do carregador durante a comutação do injetor.

A figura 11 foi obtida no experimento descrito em 5.8. A partir dessa figura deduz-se os parâmetros de tempo do sistema de fluxo esquematizado na figura 9.

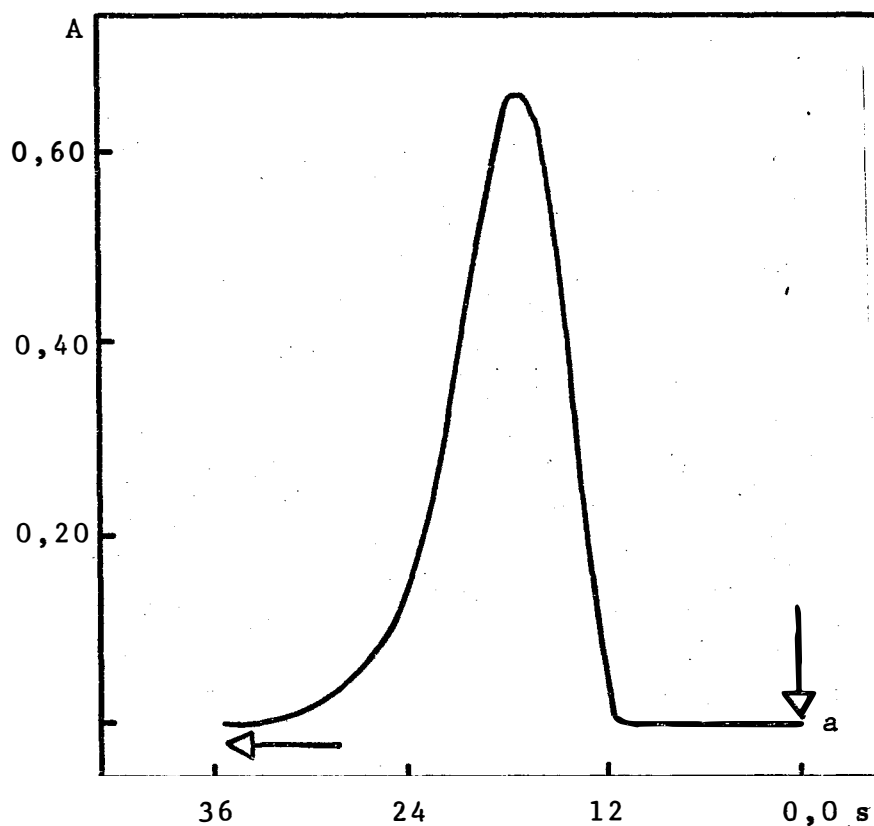


Figura 11 - Absorbância de um padrão de alumínio em função do tempo. Tempo morto (T_m) = 11 s; Tempo de trânsito (T_t) = 6,1 s; Tempo de limpeza (T_l) = 18,9 s; a - ponto de injeção da amostra.

As famílias de curvas das figuras 12 e 13 foram traçadas a partir dos dados obtidos no experimento descrito em 5.9 e mostrou o efeito das concentrações de ácido ascórbico ou ácido tioglicólico sobre o mascaramento do íon férrico.

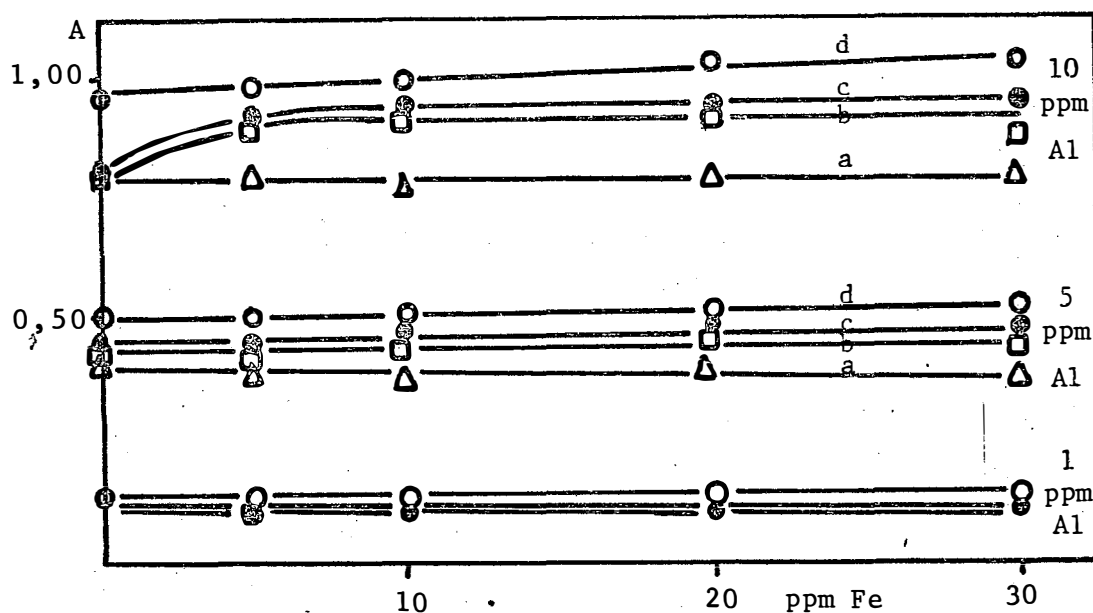


Figura 12 - Efeito da concentração de ácido ascórbico sobre o mascaramento do ferro. a, b, c e d, correspondem, respectivamente, às concentrações de 20; 10; 5 e 2,5% de ácido ascórbico.

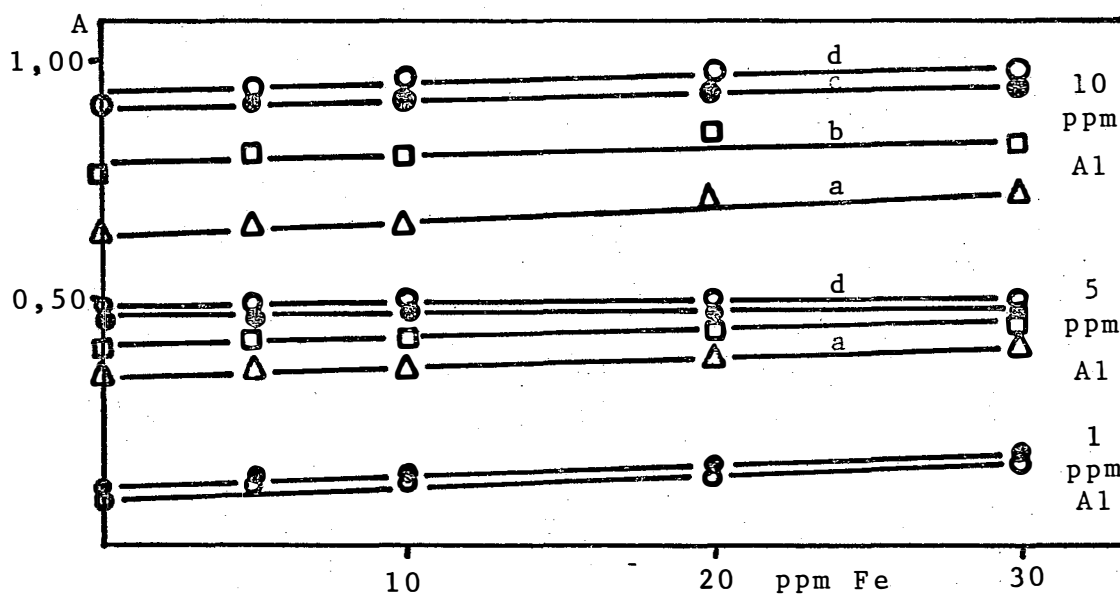


Figura 13 - Efeito da concentração de ácido tioglicólico sobre o mascaramento do ferro. a, b, c e d correspondem, respectivamente, às concentrações de 20; 10; 5 e 2,5% de ácido tioglicólico.

As famílias de curvas das figuras 14 e 15 foram traçadas a partir dos dados obtidos no experimento descrito em 5.10, e mostram as interferências dos íons fosfato e fluoreto, respectivamente.

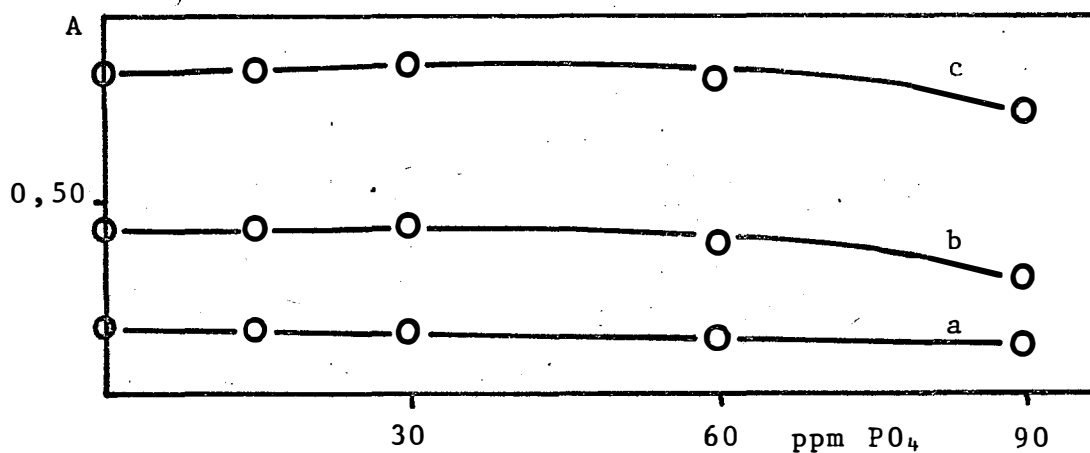


Figura 14 Efeito da concentração de fosfato sobre a sensibilidade. a, b e c correspondem, respectivamente, às concentrações de 1,0; 2,5 e 5,0 ppm de alumínio.

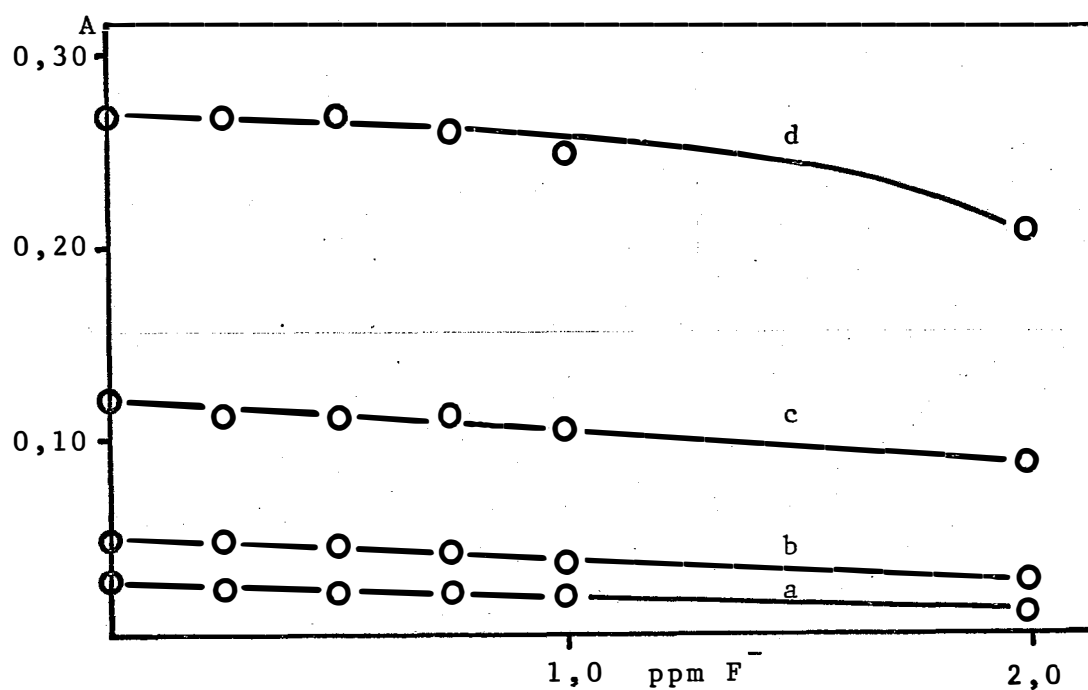


Figura 15 - Efeito da concentração de flúor sobre a sensibilidade. a, b, c e d correspondem, respectivamente, às concentrações de 0,25; 0,50; 1,00 e 2,00 ppm de alumínio.

A família de curvas da figura 15, foi traçada a partir dos dados obtidos no experimento descrito em 5.11, e mostra o efeito do volume de amostra injetado sobre a sensibilidade.

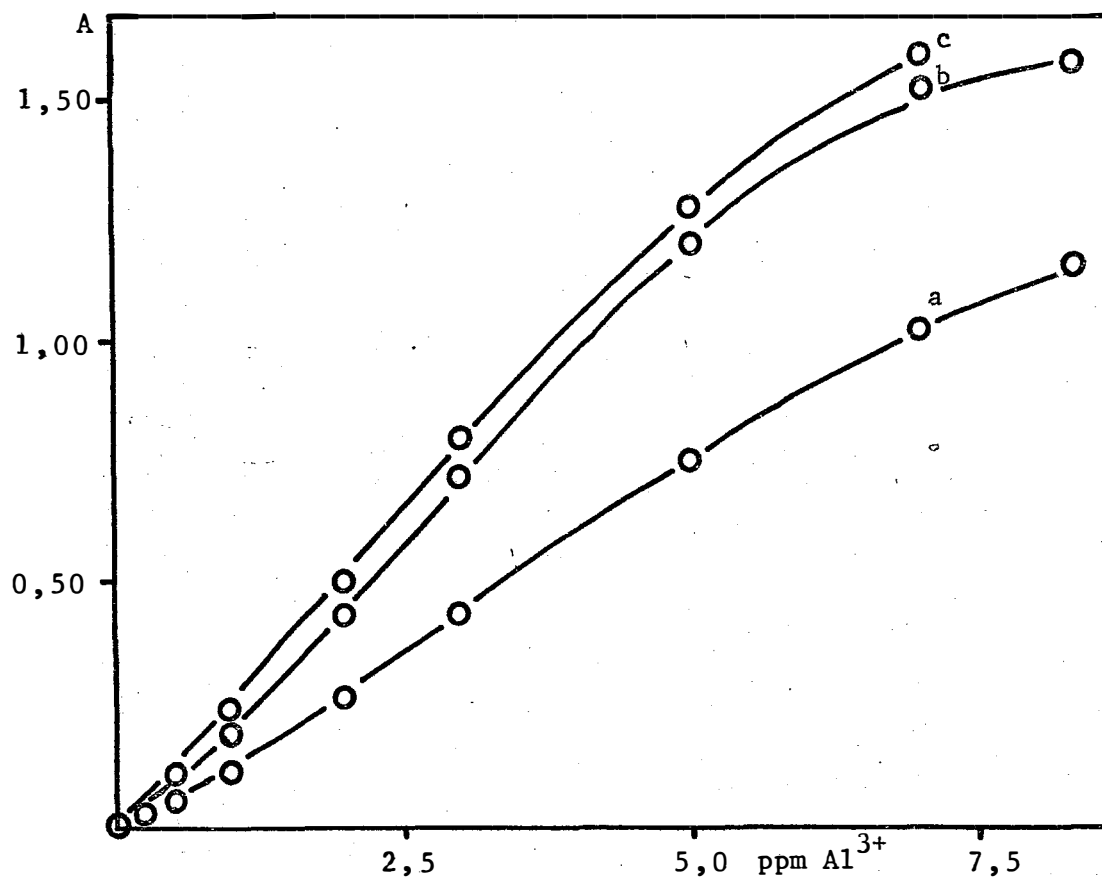


Figura 16 - Efeito do volume de amostra injetado sobre a sensibilidade. a, b e c correspondem, respectivamente, aos volumes de injeção de 0,090, 0,190 e 0,260 ml.

Os dados para traçar a curva da figura 17 foram obtidos através do experimento descrito em 5.12, e mostram o efeito da adição de KCl nos padrões.

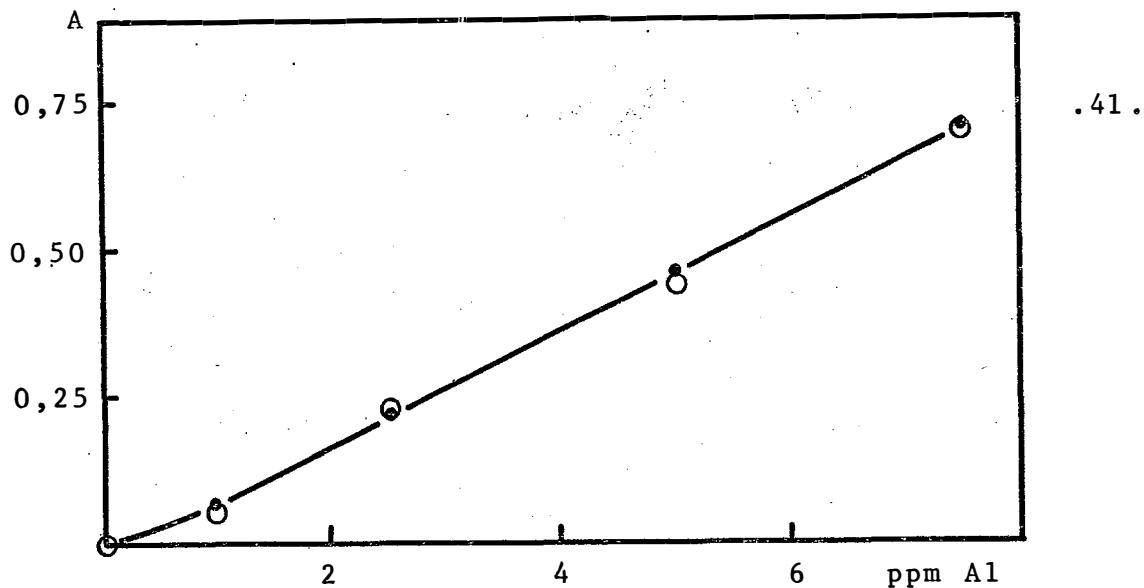


Figura 17 - Efeito da concentração de KCl nos padrões sobre a sensibilidade.

○ - padrões com 1M de KCl; ● - padrões sem KCl.

A figura 18 foi obtida de conformidade ao experimento descrito em 5.8, empregando-se um fluxo carregador com uma vazão de 7,5 ml/min. Dessa figura deduz-se $T_m = 9,6$ s, $T_t = 4,8$ s e $T_l = 15,6$ s.

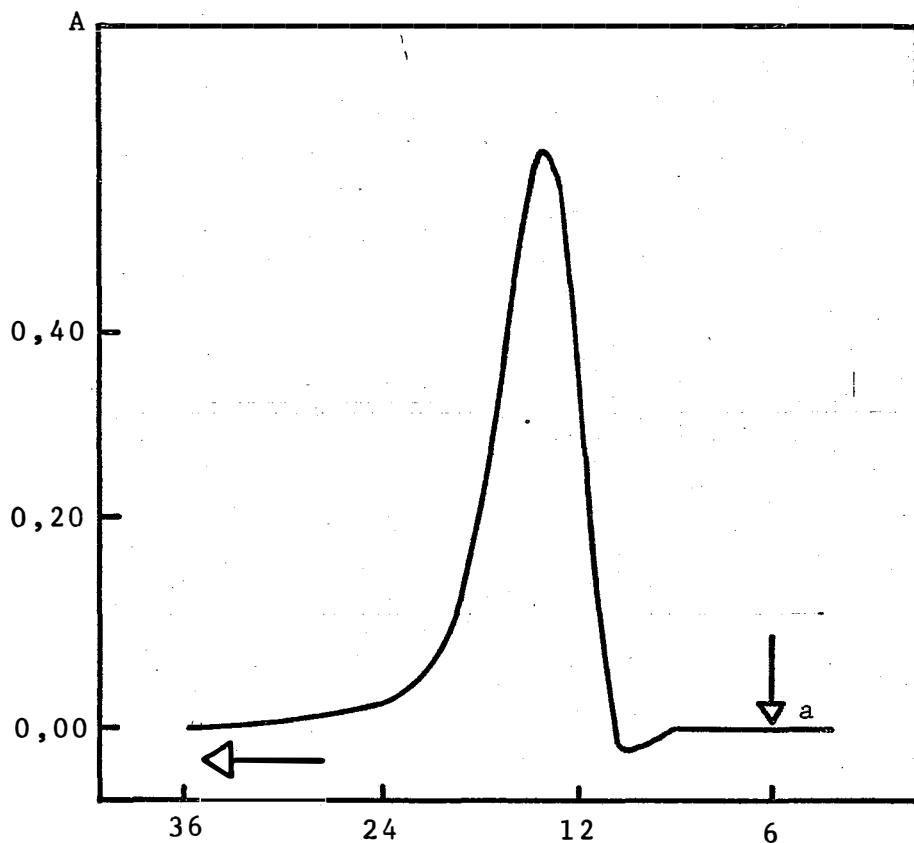


Figura 18 - Absorbância de um padrão de alumínio em função do tempo.

A figura 19 foi obtida através do experimento descrito em 5,14.

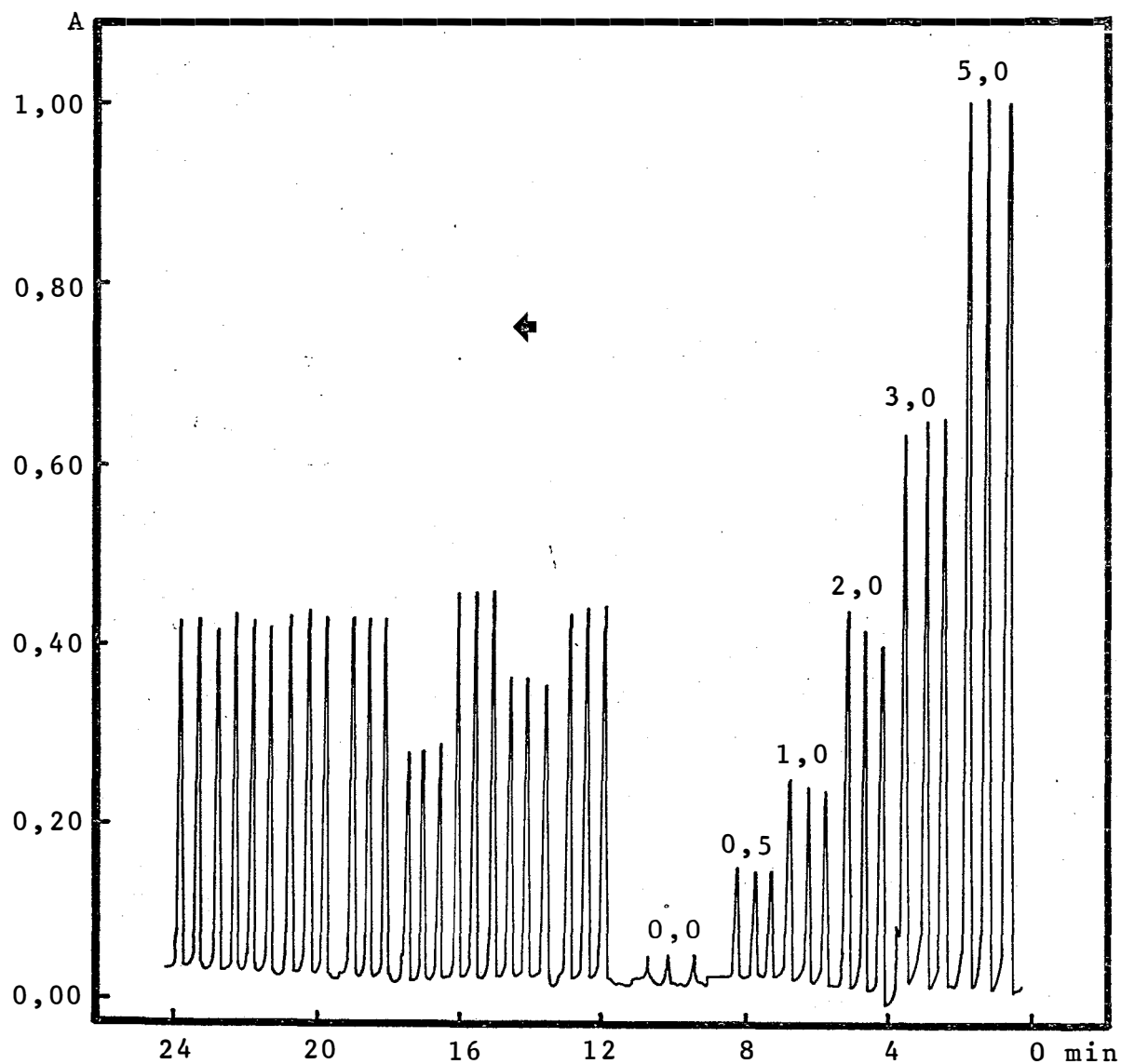


Figura 19 - Análise de rotina de amostras de material de plantas pré-digerido. Da direita para a esquerda: Padrões de 5,0 - 0,0 ppm de alumínio e material de plantas. Cada amostra foi injetado em triplicata.

A Tabela I mostra os resultados obtidos no teste de recuperação de Al^{3+} por adição controlada em extratos de solo e digeridos de planta. Esses dados foram obtidos a partir do experimento descrito em 5.13.

Tabela I - Testes de recuperação.

V e g e t a l			S o l o s		
Al^{3+} (ppm)	Após adição (ppm)	% de recu- peração	Al^{3+} (ppm)	Após adição (ppm)	% de recu- peração
9,30	12,40	100,8	3,75	6,30	93,3
1,65	4,85	104,3	10,73	13,13	95,6
3,75	6,45	95,6	6,30	8,93	96,0
8,11	11,25	101,4	4,35	7,50	102,0
3,50	6,35	97,7	3,45	6,15	95,3
4,40	7,30	98,6	5,03	7,58	94,3
6,50	9,00	94,7	11,35	13,95	97,6
			9,60	12,08	95,8

7. DISCUSSÃO

No capítulo 4 foi assinalado que existe um compromisso entre o comprimento da bobina de reação e a sensibilidade. Entretanto, analisando a família de curvas da figura 7, observa-se que a sensibilidade é praticamente a mesma para bobinas de reação compreendidas entre 20 e 65 cm de comprimento. É interessante notar que a velocidade de reação é bastante rápida, não significando porém que a reação tenha se completado totalmente. Isto porque, ao mesmo tempo em que o complexo é formado, ocorre uma dispersão do mesmo ao longo da bobina de reação. Nota-se que, para bobinas com um comprimento superior a 65 cm, há um decréscimo no sinal. Neste caso, a perda de sinal devido à dispersão é maior do que o ganho causado pelo desenvolvimento da cor do complexo. Esse resultado concorda com o previsto no capítulo 4. Devido à melhor precisão obtida e, levando-se em conta que o comprimento também afeta a velocidade analítica, considerou-se mais adequada a bobina de 45 cm. Em vista disso 65 cm é o maior comprimento que se deve empregar

para essa bobina, para níveis de alumínio no intervalo de 1 a 10 ppm. Pode-se admitir, a partir da análise das curvas relativas a 1 e 10 ppm de Al^{3+} , que esse comprimento seja, também, adequado para níveis de alumínio ligeiramente fora desse intervalo.

Na família de curvas da figura 8, observa-se que o comprimento da bobina de tamponamento não afeta de forma pronunciada a absorção do complexo formado. Em função do que foi comentado no parágrafo anterior, era esperada uma acentuada redução do sinal detectado devido à dispersão da amostra. Isso é explicado, levando-se em conta a alta diluição da amostra logo após confluência com o fluxo de tampão. Devido a essa diluição, a zona da amostra é distribuída em um segmento mais longo da bobina de tamponamento, sendo portanto dispersa em um volume maior de fluido. De acordo com BERGAMIN et alii (1978) os efeitos da dispersão podem ser diminuídos, aumentando-se o volume de amostra injetado. Portanto tem-se um amplo intervalo para se escolher o comprimento da bobina de tamponamento, tendo sido adotado uma bobina de 85 cm de comprimento face à melhor precisão obtida.

Observa-se na família de curvas da figura 9, que a partir da concentração de 0,05 M de ácido clorídrico, as curvas perdem sua linearidade e a absorção do branco acentua-se. Isso é explicável, considerando-se que a absorção da Eriocromocianina R é função da acidez do meio (SCHOLLES e SMITH, 1958).

Segundo JONES e THURMAN (1957), a reação de complexação do alumínio é mais rápida em pH em torno de 3. Em vista disso, acredita-se que a cinética da reação seja prejudicada, se as amostras forem muito ácidas, causando a perda de sensibilidade. Isso é observado na figura 9, pela análise das curvas referentes aos padrões contendo 2,5 e 5,0 ppm de alumínio. No caso dos padrões com concentração mais baixa, o aumento da absorção do branco supera a perda da sensibilidade causada pela menor formação do complexo, conforme se pode observar na curva da mesma figura, referente ao padrão contendo 1 ppm de alumínio. A amostra, ao ser injetada no fluxo carregador, forma uma zona bem definida no interior do mesmo (RUZICKA e HANSEN, 1975). Portanto, se a acidez da amostra difere da acidez do fluido carregador, a porção do fluxo que contém a amostra terá uma acidez diferente, causando, em vista disso, os efeitos observados nas curvas de isoconcentração no intervalo de 0,05 a 0,5 M HCl. Este efeito em geral não ocorre nos métodos manuais, visto que as alíquotas da amostra e dos reagentes são colocados em um balão volumétrico, e o volume é completado com água destilada, reduzindo-se desta forma a acidez da solução.

Deve-se lembrar, que os resultados constantes das figuras 7, 8 e 9 foram obtidos com o sistema de fluxo proposto no capítulo 4, figura 4. A partir da análise desses dados, foi projetado o sistema de injeção esquematizado na figura 10. Os parâmetros de tempo para o novo sistema projetado

foram determinados a partir da análise da Figura 11, de acordo com as definições apresentadas no capítulo 4. Observa nesta figura que o tempo de residência da amostra no percurso analítico é 36 s, o que já possibilita obter uma taxa de 100 determinações por hora. O tempo morto desse sistema de fluxo é 11 s, como o tempo de residência da amostra é 36 s, pode-se injetar uma amostra a cada 25 s, elevando a velocidade analítica de 100 para 144 determinações por hora.

As amostras de material vegetal são preparadas a partir da digestão do material em meio ácido, de modo que a solução final tem uma acidez relativamente alta a qual, conforme já se discutiu, é desfavorável para o desenvolvimento da reação. Para contornar esse fato, adotou-se como fluido carregador uma solução de ácido clorídrico, com uma acidez em torno da acidez das amostras, e um fluxo adicional de hidróxido de sódio, para neutralizar, parcialmente, a acidez do fluxo carregador. Estabeleceu-se uma vazão de 1,0 ml/min para o fluxo de neutralização, levando-se em conta dois aspectos: uma acentuada diluição da amostra ocorreria se esse fluxo fosse mais intenso; por outro lado, haveria necessidade de se empregar uma solução de hidróxido de sódio mais concentrada, se o fluxo fosse menos intenso, visto que as amostras obtidas a partir da digestão nitroperclórica, tem uma acidez em torno de 0,4 M em ácido perclórico. Estabelecendo-se a acidez do fluido carregador em torno da acidez das amostras, a concentração da solução de

hidróxido de sódio pode ser ajustada, de modo que a acidez da mistura dos dois fluxos permaneça na região linear da família de curvas da figura 9. Essa neutralização parcial favorece a cinética da reação de complexação do alumínio, além de facilitar uma melhor tamponação.

Não foi investigado se a mistura dos fluxos de ácido clorídrico a hidróxido sódio, provoca algum aquecimento. Observou-se entretanto que após aproximadamente 15 minutos, tempo necessário para a estabilização dos fluxos, o sistema de fluxo pode ser operado durante várias horas, continuamente, e nenhum efeito que se possa atribuir a algum aquecimento foi detectado.

A bobina que une os pontos B e C no diagrama de fluxo da figura 10, tem a finalidade de permitir que o fluxo de hidróxido de sódio se misture com o carregador, antes da confluência com o fluxo de reagente, sendo importante que a mesma seja tão pequena quanto possível, para minimizar a dispersão da amostra. Por essa razão estabeleceu-se um comprimento de 5,0 cm para a mesma. Quanto aos comprimentos das bobinas L_r e L_t , foram estabelecidos a partir da análise das famílias de curvas das figuras 7 e 8, respectivamente.

Os fluxos de Eriocromo cianina R e do mascarante de ferro, devem ser bem menores que o do carregador, para minimizar a diluição da amostra, visto que a incorporação desses

reagentes no sistema de fluxo, tem que ser por confluência, conforme foi argumentado no capítulo 4. O fluxo de tampão foi estabelecido com uma vazão de 2,5 ml/min, levando-se em conta a necessidade de manter o pH do fluxo final constante. A confluência de um fluxo com essa intensidade, ao longo do percurso do carregador, acarreta um decréscimo em torno de 28% na sensibilidade, devido à diluição que provoca. Mas em vista da baixa capacidade tampão das soluções à base de acetato de sódio ou amônia, em pH igual a 6,0, outro caminho não se encontrou, pois verificou-se em testes preliminares que o emprego de uma solução tampão mais concentrada que a estipulada, prejudica a reprodutibilidade. Uma evidência da necessidade de se empregar um fluxo intenso para o tampão, é encontrada analisando-se a curva da figura 9, referente ao branco, onde se observa que se o tamponamento fosse suficiente, não haveria mudança na absorção do reagente.

Observa-se na figura 6 que as bandas de absorção dos complexos da Eriocromo cianina R com alumínio e com o íon férrico, são comuns em um amplo intervalo dos respectivos espectros. Observa-se, ainda, que os máximos de absorção dos dois complexos ocorrem em 535 e 555 nm, para o alumínio e para o ferro respectivamente. No caso do padrão contendo quantidades equimolares de alumínio e ferro, nota-se na mesma figura, que o máximo de absorção está entre os máximos individuais. Em vista disso deve-se empregar um reagente redutor como mascara

te, visto que a Eriocromo cianina R não complexa o íon ferroso.

O ácido ascórbico é frequentemente empregado como mascarante do íon férrico e sua eficiência como redutor no sistema proposto é avaliada analisando a família de curvas da figura 12. Observa-se nessa família de curvas que quanto ao mascaramento do ferro, no intervalo de 5 a 30 ppm deste íon, não há, praticamente, diferença em se empregarem soluções de ácido ascórbico, com concentração no intervalo de 2,5% a 20%. Quanto à sensibilidade, observa-se que é diminuída com o aumento da concentração da solução de ácido ascórbico. Esse efeito é mais pronunciado à medida que aumenta a concentração de alumínio. Levando-se em consideração que os teores de alumínio e ferro encontrados em soluções de material vegetal e extratos de solo, raramente ultrapassam os valores testados, pode ser considerada adequada para o mascaramento de ferro em tais casos, soluções de ácido ascórbico com concentração no intervalo de 5% a 10%, para o sistema de fluxo proposto.

Um aspecto característico da análise química por injeção em fluxo contínuo, é que a reação de complexação não precisa se completar totalmente, afim de assegurar as qualidades analíticas desejáveis, visto que os tempos de residência dos padrões e das amostras no sistema de fluxo, são exatamente iguais. Entretanto, quando se trata de um interferente, o mascaramento não pode ser parcial, precisa ser total (BERGAMIN et alii, 1978). Analisando-se a família de curvas da figura 12,

nota-se que esse requisito é alcançado.

O ácido tioglicólico é também um dos reagentes mais usados como redutor, para eliminar a interferência do ferro. Nota-se, entretanto, observando a figura 13, que as curvas são levemente crescentes com a concentração de ferro. Observa-se também, que a concentração de ácido tioglicólico afeta a sensibilidade de maneira mais acentuada que o ácido ascórbico.

O fosfato é também um íon que apresenta interferência no método em estudo, mas conforme se observa na família de curvas da figura 14, tal interferência, somente é significativa acima de 60 ppm de fosfato. Como em soluções de material vegetal e extratos de solo, geralmente, a concentração de fosfato está abaixo desse valor, sua interferência é desprezível. Em casos em que esse limite seja ultrapassado, provavelmente, a diluição da amostra, mantendo a acidez constante, ajude a minimizar a interferência, pois segundo HSU (1963) para cada combinação de concentrações de fosfato e alumínio, há sempre um pH limiar, abaixo do qual não se forma complexo de alumínio e fosfato.

Na família de curvas da figura 15, observa-se que a interferência do flúor, começa aparecer a partir da concentração de 0,5 ppm. Portanto, amostras de águas, cujas concentrações desse íon estejam abaixo desse valor, não precisam receber tratamento prévio.

O fluxo de Eriocromo cianina R foi fixado com intensidade bem menor que a intensidade do fluxo carregador, para evitar uma alta diluição da amostra. Quando se lança mão desse recurso, a regra geral é empregar uma solução concentrada do reagente. Mas o reagente em questão, apresenta absorção no mesmo comprimento de onda usado para determinar o complexo de alumínio. Por essa razão, o emprego de uma solução concentrada desse reagente, afeta a estabilidade da linha de base, refletindo na precisão da análise. Em vista disso, escolheu-se a concentração de 0,20% para a solução de Eriocromo cianina R, visto que concentrações superiores a essa tendem a causar os efeitos citados.

Uma vez que a intensidade dos fluxos e a concentração dos reagentes foram fixados, um parâmetro que precisa ser investigado, é o volume de amostra a ser injetado. Observa-se na família de curvas da figura 16, os efeitos do volume de amostra injetado na sensibilidade. Nota-se que as curvas referentes aos volumes de 0,190 e 0,280 ml, são semelhantes e quase coincidentes. Isso significa que a injeção de um volume de amostra de 0,190 ml tende a alcançar a saturação. Entretanto, a curva relativa ao volume de 0,090 ml, distancia-se acen tuadamente das outras, o que vem mostrar que esse volume está afastado do volume de saturação. Observa-se, ainda, que para as curvas relativas aos volumes de injeção de 0,190 e 0,260 ml, a linearidade está compreendida no intervalo de 0,5 a 5,0 ppm de alumínio, enquanto que para a curva relativa a 0,090 ml, esse

intervalo estende-se de 0,5 a 7,5 ppm.

O cloreto de potássio é a substância mais usada nas soluções extratoras de alumínio em solos, geralmente em concentração 1 molar. Temia-se que a injeção de amostras com uma concentração tão alta desse sal, provocasse uma mudança brusca no índice de refração do fluido carregador, o que afetaria algumas características do método. Convém salientar que a instabilidade que surge, em casos como esse, é devido à falta de uma perfeita homogeneização entre as soluções de índices de refração diferentes, e não por o segmento do fluxo que contém a amostra ter um índice de refração diferente do carregador. Entretanto esse efeito já observado por outros autores (KRUG et alii, 1977 e BERGAMIN et alii, 1978) não ocorre, conforme se pode observar na figura 17.

Os testes de adição controlada, cujos resultados constantes da tabela I, mostram que a recuperação tanto para extratos de solos como para material vegetal pré-digerido, está no intervalo de 93 a 104%, sendo que a média de recuperação está acima de 96%. Observa-se, também, que a recuperação é boa mesmo para aquelas amostras cuja concentração é superior a 7,5 ppm de alumínio, estando, portanto, fora do intervalo linear da curva padrão.

A partir dos parâmetros de tempo do sistema, foi previsto uma taxa de 100 determinações por hora, e na figura 19

observa-se que 8 amostras, em triplicata, foram analisados em 12 minutos, mostrando, portanto, que se podem efetuar 120 determinações por hora. É possível alcançar essa taxa de determinações, visto que não há necessidade de se esperar o sinal da absorção cair a zero, para que a amostra seguinte seja injetada. Levando-se em conta que o tempo morto do sistema de fluxo é 11 segundos, e o tempo de limpeza é 18,9, pode se escolher um ponto para a injeção da amostra, depois de iniciada a fase de limpeza, de modo que sua chegada ao detector, ocorre imediatamente após a limpeza da amostra que a precedeu.

Uma taxa de 100 a 120 determinações por hora, é uma velocidade analítica, que em termos de análise por injeção em fluxo contínuo, pode ser considerada média, e pode ser alcançada por um único operador. Entretanto, maior rapidez pode ser obtida, aumentando a intensidade do fluxo carregador e conforme se pode observar na figura 18, o emprego de um fluxo carregador com uma vazão de 7,5 ml/min, diminui os tempos do sistema, de modo que a frequência de amostragem do sistema passa de $1/36 \text{ s}^{-1}$ para $1/30 \text{ s}^{-1}$, aumentando a taxa de determinações prevista de 100 para 120 amostras por hora.

A partir das vazões estabelecidas para os fluxos de Eriocromo cianina R, para o mascarante de ferro e para a solução tampão, e levando-se em conta que se podem efetuar 120 determinações por hora, deduz-se que o consumo desses reagentes é, respectivamente, 0,11; 0,11 e 1,25 ml por determina

ção, enquanto que no método manual, de acordo com o proposto por JONES e THURMAN (1957) o consumo seria, respectivamente 1,8; 1,0 e 10,0 ml por determinação, mantidas as mesmas concentrações.

8. CONCLUSÕES

- a) O método é adequado para a determinação de alumínio em extratos de solo e soluções de material vegetal sendo que o limite de sensibilidade está entre 0,10 e 0,25 ppm. Pode ser empregado para determinação de alumínio em águas, quando essas contiverem menos do que 0,5 ppm de fluoreto.
- b) A reação entre o íon alumínio e a Eriocromocianina R é rápida se o pH do fluido carregador for mantido em torno de 3, não sendo, portanto, um fator limitante na velocidade do método.
- c) A neutralização parcial das amostras é necessária e pode ser feita no próprio sistema de fluxo.

- d) O comprimento da bobina de reação não deve exceder a 65 cm. Um comprimento menor do que 25 cm diminui a reprodutibilidade do método.
- e) A bobina de tamponamento deve ter um comprimento de 50 cm, para permitir que ocorra uma perfeita homogeneização entre a solução tampão e o carregador. Não deve ser muito longa para não diminuir a velocidade analítica.
- f) A interferência do ferro pode ser eliminada, durante a residência da amostra no percurso analítico, empregando ácido ascórbico ou ácido tioglicólico. Para qualquer um dos reagentes, soluções a 5% são adequadas para os níveis de ferro encontrados em amostras de extratos de solos e soluções de material vegetal.
- g) A interferência do fosfato somente é significativa quando a concentração desse íon está acima de 60 ppm, podendo ser contornada pela diluição e controle da acidez das amostras.
- h) A interferência do flúor acentua-se a partir de 0,5 ppm desse íon sendo mais pronunciada

para padrões mais concentrados em alumínio. Amostras de água cuja concentração de flúor esteja acima desse valor precisam receber tratamento prévio.

- i) A injeção de um volume de amostras de 0,120 ml é adequado para o intervalo de concentrações de alumínio de 0,25 a 10 ppm para a concentração de Eriocromo cianina R proposta.
- j) Tanto para amostras de extratos de solos, como para amostras de digerido vegetal, a exatidão média está acima de 96%. O método apresenta uma reprodutibilidade da ordem de 1%.
- l) Como não há necessidade de se esperar o sinal cair a zero, para que a amostra seguinte seja injetada, uma taxa de determinações superior a 100 amostras por hora pode ser obtida.
- m) Uma velocidade analítica mais alta que essa pode ser obtida, aumentando-se a intensidade do fluxo carregador, sendo, porém, necessário aumentar a intensidade dos fluxos de reagentes, ou empregar soluções mais concentradas.

9. SUMMARY

The colorimetric determination of aluminium in soil extracts, plant digests and natural waters with Eriocrom cyanin R was adapted to continuous flow-injection analysis.

The proposed system presents a typical sampling rate of about 120 samples per hour, when the aluminium content is in the range between 0,25 and 10,00 ppm. Good reproducibility and accuracy associated with low consumption of sample and reagent, which are characteristics of the flow-injection approach, were also attained.

The iron (III) interference was studied and suppressed after sample injection, by using ascorbic acid or thioglycolic acid as masking agents.

The phosphate and fluoride interferences in the Al-determination by the proposed method are discussed.

10. LITERATURA CITADA

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, Washington, 1975. Standard methods for the examination of water and wastewater, 14th ed 171-176 p.

ANTON, A., 1960. Colorimetric estimation of aluminum with pyrocatechol violet. *Analytical Chemistry*, 32:725.

ARSHAD, M.A.; P.M. HUANG e R.J. ST. ARNAUD, 1972. Determination of aluminum in soil extracts by methylthymol blue. *Soil Science*, 114:115.

BERGAMIN, H.Fº.; B.F. EIS e E.A.G. ZAGATTO, 1977. A new device to improve sensitivity and stabilize the systems in flow-injection analysis. Aceito para publicação pela *Anal. Chim. Acta* em dezembro de 1977.

- BERGAMIN, H.F.; J.X. MEDEIROS; B.F. REIS e E.A.G. ZAGATTO, 1978.
Solvent-extraction in continuous flow-injection analysis.
Determination of molybdenum. Enviado para publicação pela
Anal. Chim. Acta, em janeiro de 1978.
- BLACK, C.A. ed. e E.O. MCLEMAN, 1965. Methods of Soil Analysis.
Madison, Wisconsin U.S.A., American Society of Agronomy.
978-998p. (Agronomy nº 9).
- BRAUNER, J.L., 1966. Extração de alumínio "trocável" do solo;
variação do seu teor influenciado pela aplicação de carbonato
de cálcio. ESALQ/USP (Dissertação de Mestrado).
- BURROW, W.D., 1977. Aquatic aluminum chemistry, toxicology,
and environmental prevalence. Critical Review in
Environmental Control, 7:167.
- CORBETT, J.A. e A.L. GUERIN, 1966. The determination of
aluminium in iron and steel. Analyst, 91:490.
- DOUGAN, W.K. e A.L. WILSON, 1974. The absorptiometric
determination of aluminium in water. A comparison of some
chromogenic reagents and the development of an improved
method. Analyst, 99:413.

- FEIGL, F. e D. GOLDSTEIN, 1957. Test for aluminum and hydroxytriphenylmethane dyes. *Analytical Chemistry*, 29:456.
- FRINK, C.R. e M. PEECH, 1962. Determination of aluminium in soil extracts. *Soil Sci.*, 93:317.
- HILL, U.T., 1966. New direct spectrophotometric determination of aluminium in steel, spelter, and iron ores. *Analytical Chemistry*, 38:654.
- HSU, P.H., 1963. Effect of initial pH, phosphate, and silicate on the determination of aluminium with aluminon. *Soil Sci.*, 96:230.
- JONES, L.H. e D.A. THURMAN, 1957. The determination of aluminium in soil, ash and plant materials using Eriochrome cianine R.A. *Plant and Soil*, IX n^o 2:131.
- JØRGENSEN, S.S.; H. BERGAMIN FILHO; E.A.G. ZAGATTO, F.J. KRUG e S.R.B. BRINGEL; 1977. Determinação de nitrito em águas naturais através do sistema de injeção em fluxo contínuo. Piracicaba, CENA (Boletim Científico n^o 47).

KRUG, F.J.; H. BERGAMIN FILHO; E.A.G. ZAGATTO e S.S. JØRGENSEN, 1977. Rapid determination of sulphate in natural waters and plant digest by continuous flow injection turbidimetry. Analyst, 102:503.

LINNELL, R.H. e F.H. RAAB, 1961. Colorimetric determination of aluminium 8-Quinolinolate in chloroform. Analytical Chemistry, 33:155.

LOCKMAN, R.B., 1972. Mineral composition of grain sorghum plant samples, part I, part II, part III. Soil Science and Plant Analysis, 3:271.

MARCZENCO, Z., 1976. Spectrophotometric determination of elements. Sussex, England. Ellis Horwood Ltda. 110-117p.

MARUTA, T.; K. MINEGISHI e G. SUDOH, 1976. The flameless atomic absorption spectrometric determination of aluminium with a carbon atomization system. Analytica Chimica Acta, 81:313.

RUZICKA, J. e E.H. HANSEN, 1975. Flow injection analysis. Part I A new concept of fast continuous flow analysis. Analytica Chimica Acta, 78:145.

RUZICKA, J. e J.W.B. STEWART, 1975. Flow injection analysis, Part II. Ultrafast determination of phosphorus in plant material by continuous flow spectrophotometry. *Analytica Chimica Acta*, 79:79.

RUZICKA, J.; J.W.B. STEWART e E.A.G. ZAGATTO, 1976. Flow injection analysis, Part IV. Stream sample splitting and its application to the continuous spectrophotometric determination of chloride in brackish waters. *Analytica Chimica Acta*, 81:387

SCHOLES, P.H. D.V. SMITH, 1958. The colorimetric determination of aluminium in steel with Solochrome Cyanine R. *Analyst*, 83:615.

STEWART, J.W.B.; J. RUZICKA, H; BERGAMIN FILHO e E.A.G. ZAGATTO, 1975. Flow injection analysis, Part III. Comparison of continuous flow spectrophotometry and potentiometry for the rapid determination of the total nitrogen content in plants digest. *Analytica Chimica Acta*, 81:371.