A DETERMINAÇÃO DE SULFATO EM ÁGUAS NATURAIS E DIGERIDOS DE VEGETAIS POR TURBIDIMETRIA EMPREGANDO SISTEMA DE INJEÇÃO EM FLUXO

FRANCISCO JOSÉ KRUG

Orientador: Prof. Dr. HENRIQUE BERGAMIN FILHO

Tese apresentada à Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Doutor em Agronomia. ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: *Solos e Nutrição de Plantas.*

**PIRACICABA
Estado de São Paulo - Brasil
Setembro, 1984**

.i.

Aos meus *pais, irmãos,*
esposa e filhos, com muito amor

OFEREÇO

Aos *amigos e irmãos da Seção de*
Radioquímica e Química Analítica do CENA

DEDICO

- : AGRADECIMENTOS :-

Ao Centro de Energia Nuclear na Agricultura, ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, à Financiadora de Estudos e Projetos, à Comissão Nacional de Energia Nuclear e à Agência Internacional de Energia Atômica.

A todos vocês meus amigos:

Este não foi um trabalho comum, porque a ajuda que recebi de vocês, em momento algum foi comum.

Em dado instante, uma solução de muitos amigos, fluindo com alta intensidade de boas idéias, e com muito amor, substituía meus momentos de turbidez, por momentos de maior estabilidade.

Consequentemente, um sistema de amor p^ode ser construído, cujo valor espiritual tem um significado muito especial para mim.

Obrigado, Deus Pai, por todos estes amigos e por mais este momento de felicidade.

I N D I C E

	<u>Página</u>
RESUMO	viii
SUMMARY.	x
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.	4
2.1. Análises por injeção em fluxo	4
2.1.1. O conceito FIA	4
2.1.2. Constituição dos sistemas FIA.	7
2.1.3. Principais sistemas FIA.	10
2.2. Métodos automatizados para a determinação de sulfato.	15
3. MATERIAL.	22
3.1. Instrumentação.	22
3.2. Reagentes e soluções.	23
3.3. Amostras.	24
3.3.1. Material vegetal	24
3.3.2. Águas.	26
4. MÉTODO.	27
4.1. Considerações sobre a metodologia	27
4.2. Fundamentos para o projeto do sistema.	29
4.2.1. Escolha da configuração.	29
4.2.2. Determinação das vazões, do volume de amostra injetado e das dimensões do reator tubular.	30
4.3. Protótipo do sistema.	39

	<u>Página</u>
4.4. Estudo das principais variáveis.	42
4.4.1. Efeito da acidez e de diferentes áci dos.	43
4.4.2. Efeito da concentração de bário . . .	43
4.4.3. Efeito do teor de sulfato.	43
4.4.4. Efeito da adição de sulfato.	44
4.4.5. Efeito da temperatura.	44
4.5. Análises de rotina utilizando o protótipo..	45
4.6. O sistema proposto.	46
4.6.1. Considerações preliminares	46
4.6.2. Operação do sistema com fluxos alter nativos.	46
4.6.3. Efeito do fluxo intermitente de EDTA	49
4.6.4. Efeito da acidez das amostras. . . .	51
4.6.5. Efeito de íons interferentes	51
4.6.6. Análises de águas e de digeridos de vegetais.	52
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	54
5.1. Dimensionamento do protótipo.	54
5.2. Efeito da acidez e de diferentes ácidos . .	55
5.3. Efeito das concentrações de íons bário e sulfato.	61
5.4. Efeito da adição de sulfato	67
5.5. O sistema proposto.	72
5.5.1. Lavagem do sistema	73
5.5.2. Efeito da acidez das amostras. . . .	74
5.5.3. Características analíticas	77
6. CONCLUSÕES.	83
7. BIBLIOGRAFIA	85

LISTA DAS TABELAS

<u>Tabela</u>	<u>Página</u>
1 - Efeito da acidez de digeridos de vegetais..	76
2 - Interferências químicas na determinação de sulfato.	79
3 - Comparação de procedimentos para a determinação de sulfato em digeridos de vegetais e águas naturais.	82

LISTA DAS FIGURAS

<u>Figura</u>		<u>Página</u>
1	- Diagrama de blocos de um sistema de injeção em fluxo.	8
2	- Diagramas de fluxo dos principais sistemas FIA.	10
3	- Diagrama de um sistema FIA em confluência com o injetor I na posição de amostragem (a) e sua respectiva imagem simplificada (b).	31
4	- Sistema de fluxos alternativos amostra/carregador da amostra.	36
5	- Curvas registradas para uma solução padrão em regime de volume infinito (a) e volume $V^{1/2}$ (b).	37
6	- Avaliação de reações empregando sistemas FIA.	40
7	- Diagrama de fluxos do protótipo	41
8	- Diagrama de sistemas de injeção em fluxo com zonas coalescentes em confluência (a) e zonas sequenciais (b).	47
9	- Sistema FIA com fluxos alternativos proposto para determinação de sulfato em águas e digeridos de vegetais.	48

<u>Figura</u>		<u>Página</u>
10	- Efeito do ácido perclórico.	56
11	- Efeito do ácido clorídrico.	57
12	- Efeito do ácido nítrico.	58
13	- Efeito da concentração de bário em meio de ácidos clorídrico e nítrico 0,01 M . .	62
14	- Efeito da concentração de bário em meio de ácidos clorídrico e nítrico 0,25 M . .	63
15	- Efeito da concentração de sulfato e bá- rio na cinética de nucleação.	64
16	- Efeito da adição de sulfato nas curvas de padronização.	68
17	- Efeito da adição de sulfato na estabilida- de da linha básica e no limite de detecção.	69
18	- Análise de rotina de digeridos de vege- tais empregando o protótipo da Figura 7..	71
19	- Efeito da intensidade de fluxo da solu- ção de EDTA alcalino.	75
20	- Análise de rotina de amostras de águas utilizando-se o sistema de injeção em fluxo proposto (Figura 9).	81

A DETERMINAÇÃO DE SULFATO EM ÁGUAS NATURAIS E DIGERIDOS DE VEGETAIS POR
TURBIDIMETRIA EMPREGANDO SISTEMA DE INJEÇÃO EM FLUXO

Francisco José Krug

Prof. Dr. Henrique Bergamin Filho

- Orientador -

RESUMO

Um sistema de injeção em fluxo com alternância de reagentes foi projetado para a determinação turbidimétrica de sulfato em águas naturais e em digeridos de vegetais. As concentrações dos reagentes foram definidas após um estudo detalhado enfatizando aspectos de cinética de nucleação.

A amostra é injetada em um fluido carregador não segmentado e quimicamente inerte, originando uma zona de amostra bem definida e reprodutível. Posteriormente, uma solução de bário-álcool polivinílico é adicionada. A suspensão de sulfato de bário formada em meio ácido é quantitativamente avaliada quando a zona de amostra processada atravessa a célula de fluxo de um espectrofotômetro. O sinal transiente medido, proporcional ao teor de sulfato na amostra, é registrado.

A faixa de concentrações do método pode ser estendida para menores valores se sulfato for adicionado continuamente ao fluido carregador da amostra. Após a medida, o percurso analítico é lavado, empregando-se uma solução alcalina de EDTA bombeada sob alta vazão. Durante o pe

ríodo de limpeza, a solução de cloreto de bário-álcool polivinílico é dirigida ao seu recipiente de origem. O sistema, simples e versátil, é operado manualmente e não requer funcionamento intermitente da bomba peristáltica.

Os processos propostos permitem uma velocidade analítica de 120 determinações por hora. Após análise contínua de aproximadamente 1000 amostras, mudanças na linha básica não são observáveis. Os desvios padrão relativos de sucessivas medidas referentes à mesma amostra são, em geral, menores do que 1% para faixas de concentrações de sulfato entre 1 e 25 mg.l^{-1} (águas) ou entre 5 e 100 mg.l^{-1} (digeridos de plantas). Concentrações maiores de sulfato são facilmente determinadas após redução do volume injetado de amostra. Os resultados das análises de amostras de águas e de digeridos de vegetais são comparáveis àqueles obtidos por procedimentos manuais recomendados.

SULPHATE DETERMINATION IN NATURAL WATERS AND PLANT DIGESTS BY FLOW INJECTION TURBIDIMETRY

Francisco José Krug

Prof. Dr. Henrique Bergamin Filho

- Adviser -

SUMMARY

After a detailed study involving nucleation kinetics, an improved flow injection system with alternating streams of reagents was designed for the turbidimetric determination of sulphate in natural waters and plant digests. The sample is injected into a chemically inert non segmented carrier stream originating a well defined and reproducible sample zone which is further mixed with a barium chloride - polivinyl alcohol solution. The barium sulphate suspension formed in acidic medium is quantitatively evaluated when the processed sample zone flows through a spectrophotometric sensor, the transient signal, proportional to the sulphate concentration in the sample, being recorded.

The range of the method can be extended to low concentrations by continuously adding sulphate to the sample carrier stream. After measurement, the analytical path is washed by means of an alkaline EDTA solution pumped at high flow rate. During the wash period, the barium chloride-polivinyl alcohol solution is directed towards its recovery vessel. Stoppage of the peristaltic pump is not required.

The flow injection system is very simple and can be manually operated. After routine analysis of about 1000 samples, baseline drift is not observed.

The proposed procedures are suitable for 120 samples per hour, yielding precise results, the relative standard deviations between successive measurements being often less than 1% for sulphate concentrations in the ranges 1,0 - 25 mg.l^{-1} (waters) and 5,0 - 500 mg.l^{-1} (plant digests). Higher sulphate concentrations can be easily determined after diminishing the sample injected volume. The results compare well with those obtained by standard manual procedures.

1. INTRODUÇÃO

Qualquer tentativa para solucionar o problema de sistemas dispersos é desalentadora, face à extrema dificuldade para se entender a complexidade do fenómeno. Diafanômetros, nefelômetros, turbidímetros, tyndallímetros, dispersímetros, opacímetros têm sido desenvolvidos e colocados no mercado, porém nenhum deles tem sido aceite como instrumento padrão de um laboratório... Aparentemente, as medidas de turbidez não têm aprovado satisfatoriamente, mas mesmo assim os prospectos dos fabricantes são mais otimistas do que aquilo que realmente ocorre. Quando as limitações destes métodos óticos forem compreendidas, as possibilidades reais dos mesmos poderão até ser apreciadas, mas ficaremos sem saber onde elas serão úteis.

WELLS

A crescente demanda por análises químicas em diferentes matrizes, tais como águas naturais, tecidos animais e vegetais, solos, efluentes industriais, tem exigido constantes investigações visando ao desenvolvimento e aprimoramento de métodos analíticos. Infelizmente, boa parte das técnicas propostas na literatura e disponíveis comercialmente não atende aos países menos industrializados, face ao eleva-

do custo operacional dos sistemas analíticos utilizados. Este fato pode ser ilustrado, quando se considera o sistema autoanalizador desenvolvido a partir do conceito proposto por SKEGGS (1957) e produzido comercialmente pela Technicon Instruments Co.

Em 1975, RUZICKA e HANSEN e, independentemente STEWART *et alii* em 1976, propuseram um novo conceito em automação analítica o qual deu origem aos sistemas de análise por injeção em fluxo, FIA*. O desenvolvimento demonstrou que métodos baseados neste conceito apresentam características analíticas iguais ou superiores aos métodos até então em uso, ainda com vantagens adicionais. Os sistemas FIA são em geral, simples e de fácil construção. Além do baixo custo operacional e alta versatilidade, frequentemente apresentam velocidade analítica superior a 120 amostras por hora e requerem volumes de amostras e de reagentes da ordem de microlitros por determinação. Por outro lado, métodos FIA apresentam boa precisão (desvio padrão relativo das medidas em geral inferior a 2%), sua exatidão e sensibilidade sendo comparáveis às dos métodos convencionais. Detalhes do potencial analítico dos sistemas FIA podem ser obtidos em artigos de revisão (BETTERIDGE, 1978; RUZICKA e HANSEN, 1980; STEWART, 1981; RANGER, 1981; ZHAOLUN, 1981) e em monografia (RUZICKA e HANSEN, 1981).

Deve-se salientar também que, em um período de apenas uma década, houve uma evolução significativa nas idéias ligadas ao conceito FIA, o que resultou na publicação de cerca de trezentos trabalhos científicos, cifra esta que tem crescido exponencialmente em função do tempo. Os resul

*FIA, do inglês Flow Injection Analysis.

tados das pesquisas FIA têm revelado ser esta uma das ferramentas mais versáteis visando ao desenvolvimento da química analítica.

Especialmente nas áreas de agricultura e ciências do ambiente, vários métodos FIA já foram estabelecidos, muitos dos quais sendo utilizados em análises de rotina para determinação de espécies químicas em águas naturais, digeridos* de vegetais e extratos de solos na Seção de Radioquímica e Química Analítica do Centro de Energia Nuclear na Agricultura, da Universidade de São Paulo (ZAGATTO *et alii*, 1981; RUZICKA e HANSEN, 1983) e em vários laboratórios do exterior (RUZICKA e HANSEN, 1981).

O objetivo principal do presente trabalho é apresentar, de maneira tão simples como os sistemas FIA, o projeto e desenvolvimento de um método automatizado para determinação turbidimétrica de sulfato em águas naturais e em digeridos de vegetais, com características analíticas superiores àquelas descritas na literatura. A escolha desta espécie química é justificada pela essencialidade do enxofre às plantas e pela importância da determinação de sulfato em estudos hidrológicos, aliadas à dificuldade em se determinar sulfato pelos métodos convencionais de análise usualmente recomendados, baseados em gravimetria e turbidimetria, os quais, além de extremamente morosos (cerca de dez determinações por hora com dois operadores), exigem cuidados especiais durante o procedimento analítico.

*Nesta tese, o termo digerido é sempre utilizado no sentido do termo inglês digest.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A marcha da ciência é orientada mais pelos autores de livros textos do que pelo trabalho daqueles que ganharam o Prêmio Nobel.

EINSTEIN

2.1. Análises por injeção em fluxo

2.1.1. O conceito FIA

Análise por injeção em fluxo, FIA, foi recentemente definida como um processo analítico automático ou se miautomático tendo como fundamento a inserção sequencial de volumes de soluções de amostras em um fluido não segmentado dirigido continuamente para um sensor, onde o analito de interesse é detectado (STEWART, 1981).

O conceito FIA originalmente introduzido por RUZICKA e HANSEN (1975) e por STEWART *et alii* (1976) referia-se ao termo injeção e restringia esta injeção em um fluxo contínuo de reagentes. Apesar de atualmente não serem mais utilizadas seringas e agulhas para injeção de amostras,

substituídas por válvulas rotativas, injetores proporcionais, injetores comutadores e comutadores temporizados, o termo injeção permanece por motivos históricos, mesmo considerando-se o curto período de tempo transcorrido desde a proposição do conceito FIA.

BERGAMIN *et alii* (1978a) expandiram o conceito FIA, propondo a utilização de um fluido carregador de amostras, o qual poderia ser tanto um reagente como uma solução quimicamente inerte. Apesar de esta proposição ter passado despercebida em diversas revisões posteriores (BETTERIDGE, 1978; RUZICKA e HANSEN, 1980; RANGER, 1981), a mesma apresentava uma contribuição significativa para o desenvolvimento de sistemas FIA com configuração em confluência. Enquanto o conceito FIA original limitava o volume de amostra a ser injetado, o novo conceito deixava de apresentar esta rígida condição de contorno, ou seja, o volume de amostra empregado poderia até mesmo tender ao infinito. Nesta condição, o fluido carregador apresentaria características de acidez, coloração, índice de refração, polaridade e viscosidade similar às das amostras, e os reagentes requeridos seriam adicionados por confluência de fluido.

Neste mesmo ano, o conceito FIA foi novamente ampliado, quando BERGAMIN *et alii* (1978c), e, independentemente, MINDEGAARD (1979) propuseram sistemas com zonas coalescentes*, os quais utilizam inserções simultâneas de volumes de amostras e reagentes - eventualmente soluções padrão ou soluções de íons interferentes (ZAGATTO *et alii*, 1981; HANSEN *et alii*, 1983; GINÉ *et alii*, 1983) - em fluidos carregadores. As zonas de amostra e de reagentes estabelecidas interagem parcial ou totalmente, sendo que o produto desta interação é

*Do inglês merging zones.

posteriormente quantificado na unidade de detecção. É interessante notar que, quando se consideram sistemas FIA com zonas coalescentes, a definição de STEWART (1981) precisa ser revisada, a fim de prever não só a injeção de amostras como também de outras soluções.

Nos anos seguintes, novos avanços na tecnologia FIA levaram à necessidade de expansão no conceito original. Desta forma, a idéia de *um fluido carregador escoando continuamente* deve ser reavaliada para incluir os sistemas FIA que empregam escoamentos intermitentes (RUZICKA e HANSEN, 1980; ZAGATTO *et alii*, 1980) ou aprisionamento da zona de amostra*, KRUG *et alii*, 1983). Nestes últimos sistemas, a porção central da zona da amostra é selecionada, removida do fluido carregador, mantida sem escoamento durante certo intervalo de tempo sob condições definidas e, posteriormente, reintroduzida na mesma solução carregadora que a transporta até o sensor.

Igualmente, a conotação *uma zona de amostra bem definida e reprodutível que é transportada até um detector, onde é medida*, precisa ser revista, já que em 1981, REIS *et alii* demonstraram que é possível selecionar apenas uma fração da zona dispersa de amostra (ou de quaisquer outras soluções) e introduzi-la em um outro fluido carregador dirigido ao sensor que, evidentemente, poderá quantificar apenas parte da zona da amostra. O desenvolvimento posterior confirmou as potencialidades deste processo de reamostragem da zona dispersa** (JACINTHO *et alii*, 1981a; ZAGATTO *et alii*, 1981; GINÉ *et alii*, 1983).

* Do inglês zone trapping.

**Do inglês zone sampling.

Paralelamente a estas novas propostas, foram descritos diversos métodos FIA envolvendo diferentes processos de separação ou concentração (diálise, extração líquido-líquido, troca iônica, destilação), de detecção (espectrofotometria, potenciometria, espectrometria de absorção/emissão atômica, fluorimetria, polarografia, etc.) bem como determinações simultâneas, adições padrão, cinética, quimioluminescência, etc. (RUZICKA e HANSEN, 1981).

Em função destes avanços, observa-se que o conceito FIA é muito amplo, não podendo ser considerado de maneira simplista e restrita como inicialmente formulado em 1975 e reenfatizado em 1979 e 1981 por RUZICKA e HANSEN, nem definido, como por STEWART (1981). Entretanto, o funcionamento, operação e principais variáveis envolvidas em um sistema FIA precisam ser bem compreendidos, em que pese o fato de a teoria FIA estar longe de exata e completa.

2.1.2. Constituição dos sistemas FIA

Os sistemas FIA são constituídos por uma unidade propulsora de fluidos, uma unidade de comutação e reação e uma unidade de medida, as quais podem, opcionalmente, ser comandadas por uma unidade de controle e aquisição de dados (Figura 1).

De um modo geral, a unidade propulsora é uma bomba peristáltica operando com intensidade de fluxo na faixa de $0,1$ a 10 mL min^{-1} (RUZICKA e HANSEN, 1981). O emprego de gás comprimido como propulsor de fluidos foi recentemente proposto (RUZICKA *et alii*, 1982).

A unidade de comutação e reação, de fabricação

Figura 1 - Diagrama de blocos de um sistema de injeção em fluxo. C = uma ou mais soluções carregadoras de amostras ou reagentes; R = um ou mais reagentes; S = amostra; W = descarte; V = recuperação de amostras ou reagentes.

muito simples, inclui um injetor ou comutador, bobinas* de homogeneização e/ou desenvolvimento de reações químicas e, eventualmente, conectores para a adição de fluidos confluentes. Esta unidade pode incluir, ainda, câmaras de separação de fases para extração com solventes (BERGAMIN *et alii*, 1978b; KARLBERG e THELANDER, 1978), resinas de troca iônica (BERGAMIN *et alii*, 1980; KONDO *et alii*, 1982; OLSEN *et alii*, 1983), câmaras de destilação(ZAGATTO *et alii*, 1979), membranas de diálise (HANSEN e RUZICKA, 1976), etc. A unidade de comutação e reação pode ainda promover modificações no módulo de análise** durante a inserção da amostra (GINE *et alii*, 1980), intermitência de fluxos sem parada da unidade propulsora (ZAGATTO *et alii*, 1980), aprisionamento de zonas (KRUG *et alii*, 1983), amostragem na zona dispersa(REIS *et alii*, 1981), etc. Todos os componentes desta unidade são de dimensões bastante reduzidas, especialmente aqueles situados no percurso analítico, uma vez que os volumes injetados de amostra variam, na maioria dos casos, de 5 a 500 μ l (RUZICKA e HANSEN, 1981). Assim, os tubos condutores mais empregados para as transmissões e para confecção das bobinas (teflon, polietileno, polipropileno) apresentam em geral diâmetro interno de 0,5 a 1,0 mm; volumes mortos*** no percurso analítico devem ser minimizados, de forma que a unidade de comutação e reação apresente um volume interno total em geral não excedendo 2 ml.

* O termo bobina é aqui empregado no sentido de reator tubular helicoidal. Recentemente, foi proposta a substituição de reatores tubulares por reatores empacotados, do inglês packed reactors (VAN DEN BERG *et alii*, 1980).

** Do inglês manifold.

*** Do inglês dead volumes.

Com relação à unidade de medida, têm sido empregados colorímetros, espectrofotômetros, espectrômetros de absorção/emissão atômica, potenciômetros, fluorímetros, etc.

2.1.3. Principais sistemas FIA

Os diversos sistemas FIA propostos na literatura são mostrados esquematicamente na Figura 2.

Figura 2 - Diagramas de fluxo dos principais sistemas FIA. a) linha única; b) em confluência; c) com zonas coalescentes em linha única; d) com zonas coalescentes em confluência; e) com fluxos intermitentes em confluência; f) com aprisionamento da zona da amostra; g) com reamostragem na zona dispersa; h) com fluxos intermitentes (*stopped flow*).

No sistema elementar básico, ou em linha única, conforme proposto por RUZICKA e HANSEN em 1975, a amostra (S) é injetada em um fluxo carregador reagente (R), originando uma zona de amostra muito bem definida e reprodutível, a qual sofre um processo contínuo de dispersão à medida em que é empurrada pelo carregador através do reator (L) em direção ao detector (D), com posterior descarte (W). O processo de dispersão da zona da amostra possibilita a interação entre a amostra e o reagente. Nestes sistemas, especialmente sob condições de dispersão média ou limitada (RUZICKA e HANSEN, 1978), o aproveitamento do reagente é deficiente, considerando-se a diluição causada pela zona da amostra e o tempo requerido para o reagente atingir a porção central da amostra (BERGAMIN *et alii*, 1978a). Tais sistemas são mais difíceis de serem projetados por ser imprescindível o conhecimento exato de como a zona de amostra se dispersa no reagente. Em qualquer situação, o estabelecimento de gradientes de concentração ao longo da zona da amostra é inevitável, gradientes estes que, apesar de explorados benéficamente em algumas aplicações (BETTERIDGE e FIELDS, 1978; BABAN *et alii*, 1980; REIS *et alii*, 1981), são em geral indesejáveis (BERGAMIN *et alii*, 1978a). Atualmente, os sistemas em linha única são empregados em métodos FIA com dispersão alta (RUZICKA e HANSEN, 1978) nos quais a sensibilidade analítica não é o fator limitante, sendo então negligíveis os efeitos transientes indesejáveis causados pela injeção de pequenos volumes de amostra. Sistemas em linha única têm sido ainda utilizados em métodos que não requerem dispersão de amostra e adição de reagentes (JACINTHO *et alii*, 1981b; ATTIYAT e CHRISTIAN, 1984). Nestes, a amostra é introduzida em um fluido carregador quimicamente inerte, de composição matricial similar à mesma, o qual promove o transporte das amostras até o sensor e a lava

gem do percurso analítico, minimizando problemas de interpenetração de amostras*. Diversos autores têm apresentado modelos matemáticos cada vez mais detalhados para o sistema em linha única (REIJN *et alii*, 1980, 1981a, 1981b; PAINTON e MOTTOLA, 1983) visando relacionar as diversas variáveis envolvidas no processo de dispersão da amostra e as implicações desta nas características analíticas.

No sistema elementar em confluência (Figura 2b) originalmente proposto por BERGAMIN *et alii* (1978a), a amostra é introduzida em um fluido carregador quimicamente inerte, sendo os reagentes adicionados através de pontos de confluência. Desta forma, a mesma quantidade de reagente é adicionada a cada porção da zona da amostra, evitando-se gradiantes de concentração indesejáveis bem como permitindo um melhor aproveitamento do reagente, relativamente aos sistemas FIA em linha única. Considerando-se ainda que, neste sistema, quaisquer volumes de amostra podem ser injetados, torna-se possível o estabelecimento de métodos com maior sensibilidade analítica e melhor relação sinal-ruído.

No sistema em confluência com zonas coalescentes proposto por BERGAMIN *et alii* (1978c), a amostra e o reagente são simultaneamente introduzidos nos correspondentes fluidos carregadores inertes, cuja confluência promove a interação entre as zonas estabelecidas. Este sistema apresenta, entre outras vantagens, menor consumo de reagentes (BERGAMIN *et alii*, 1978c; ZAGATTO *et alii*, 1979), maior estabilidade da linha básica com consequente aumento na precisão (REIS *et alii*, 1979; ZAGATTO *et alii*, 1979), permitindo, ainda, determinações simultâneas utilizando um único módulo de análise e um único sensor (REIS *et alii*, 1980; GINÉ *et alii*, 1980)

*Do inglês carryover.

ou sensores diferentes (ZAGATTO *et alii*, 1980), síntese de reagentes instáveis fora do percurso analítico (JACINTHO *et alii*, 1981a), automação do método das adições padrão (ZAGATTO *et alii*, 1983; GINÉ *et alii*, 1983), determinação de altas concentrações de espécies químicas sem pré-diluição manual (MINDEGAARD, 1979), etc. Recentemente, para avaliação de seletividades, foi proposto sistema FIA utilizando injeções simultâneas da espécie química a ser determinada e da solução contendo interferente(s) no mesmo fluido carregador, a coalescência entre as zonas formadas ocorrendo em consequência do processo de dispersão (HANSEN *et alii*, 1983). Tal sistema apresenta as vantagens e limitações intrínsecas dos sistemas FIA em linha única.

Métodos FIA nos quais a sensibilidade é crítica utilizam grandes volumes injetados de amostra, de forma a apresentarem fatores de dispersão (ZAGATTO *et alii*, 1979b) maiores do que 0,7 (GINÉ *et alii*, 1979; KRUG *et alii*, 1981; MORTATTI *et alii*, 1982). O tempo médio de residência da amostra no percurso analítico, que em geral determina o tempo médio disponível para as reações químicas envolvidas, pode ser aumentado empregando-se taxas de escoamento menores para os fluidos carregadores (RUZICKA e HANSEN, 1978). Assim, são frequentes os sistemas FIA que usam grandes volumes injetados de amostra e baixas vazões, os quais, se projetados empregando um dos sistemas elementares acima, ou combinações destes, apresentam invariavelmente um compromisso entre sensibilidade e velocidade analíticas, esta última intimamente relacionada com o consumo de reagentes (KRUG *et alii*, 1981). Visando minimizar este efeito, foram propostos sistemas FIA com fluxos intermitentes (RUZICKA e HANSEN, 1980) e com aprisionamento da zona da amostra (KRUG *et alii*, 1983).

No sistema FIA elementar em linha única com fluxo intermitente (*stopped-flow*) proposto por RUZICKA e HANSEN em 1980, a amostra é injetada em um fluido carregador que, após transportá-la até a unidade de detecção, tem sua taxa de escoamento reduzida a zero. Assim, permite-se um acréscimo no tempo médio de residência de amostra no sistema sem afetar significativamente o grau de dispersão da zona formada e o tempo de limpeza*. Posteriormente, a vazão original é restaurada de forma a descartar a zona de amostra e permitir o processamento da amostra seguinte. No sistema FIA elementar em confluência com fluxos intermitentes (ZAGATTO *et alii*, 1980), a amostra é inserida em seu fluido carregador que escoava lentamente, após a passagem da porção de interesse da zona de amostra pelo detector, o tempo de limpeza, que em geral limita a velocidade analítica, é diminuído pela ação do fluxo intermitente (Figura 2), o qual permanece fluindo até o início do processamento da amostra seguinte. O sistema FIA elementar em confluência com fluxos intermitentes tem sido também empregado para promover coalescência de zonas (RUZICKA e HANSEN, 1981). Originalmente, tais sistemas utilizavam duas bombas peristálticas, uma das quais operando intermitentemente (RUZICKA e HANSEN, 1980, 1981). Em 1980, ZAGATTO *et alii* demonstraram que apenas uma bomba peristáltica, operando em regime contínuo, poderia ser utilizada para este fim, a intermitência do fluxo R sendo conseguida com emprego de injetor-comutador operado manualmente.

O sistema com aprisionamento da zona da amostra (KRUG *et alii*, 1983) não envolve intermitência de fluxos. Neste sistema, a porção central da zona da amostra, que já sofreu adição de reagentes, é selecionada, removida,

*Do inglês wash time.

deixada em repouso sob condições definidas por um período de tempo pré-estabelecido e reintroduzida no fluido carregador para posterior detecção. Um temporizador acoplado à unidade de comutação e reação garante o alto grau de precisão nas análises efetuadas. No caso de reações lentas, a sensibilidade analítica é melhorada aumentando-se o tempo de aprisionamento, sendo a velocidade analítica dependente deste tempo e não mais do tempo de limpeza.

A Figura 2 apresenta, ainda, o sistema FIA com reamostragem na zona dispersa, proposto por REIS *et alii* em 1981. Neste sistema, a amostra ou eventualmente uma solução padrão é injetada em um fluido carregador e, após determinado intervalo de tempo, uma fração (ΔS) da zona da amostra é reamostrada e introduzida em um segundo fluido carregador para ser posteriormente processada e quantificada. A fração remanescente pode também ser processada, visando determinações simultâneas (ZAGATTO *et alii*, 1981), ou simplesmente descartada. Empregando-se diferentes intervalos de tempo, podem ser selecionadas alíquotas com graus de dispersão diferentes, mas perfeitamente reprodutíveis. A reamostragem na zona dispersa é particularmente útil quando se deseja a obtenção de uma curva de padronização usando apenas uma solução padrão (GINE *et alii*, 1983).

2.2. Métodos automatizados para a determinação de sulfato

A determinação de sulfato, principalmente em baixas concentrações, tem sido um dos problemas difíceis com que se defrontam os químicos analistas.

O método turbidimétrico manual, apesar de recomendado para análise de águas naturais (APHA, 1975), falha

pela morosidade e pela má qualidade dos resultados analíticos. As causas da inexatidão e imprecisão são atribuídas à necessidade de rígido controle das condições que governam a formação da suspensão de sulfato de bário durante as operações que precedem às medidas de turbidância.

Da mesma forma, o método gravimétrico, em especial recomendado para a determinação de sulfato em digeridos de vegetais (AOAC, 1980), é criticado por sua morosidade, além de ser considerado relativamente inexato e impreciso, em função principalmente das contaminações do precipitado, das variações na temperatura de ignição e das dificuldades de pesagem do precipitado (KOLTHOFF e SANDELL, 1962; BATAGLIA, 1976).

De qualquer maneira, dentre os métodos manuais recomendados, aquele baseado na medida da turbidez de suspensões de sulfato de bário é reconhecido como um método padrão para a determinação de sulfato em águas naturais (APHA, 1975), além de ser extensivamente usado na maioria dos laboratórios, em procedimentos manuais ou automatizados, para a determinação do teor de enxofre total em plantas e sulfato extraível em solos (BEATON *et alii*, 1968).

É interessante observar que, em 1970, BESWICK e JOHNSON, comparando os métodos colorimétrico via cloroanilato de bário, volumétrico via perclorato de bário e turbidimétrico via sulfato de bário concluíram que os dois primeiros não eram adequados para análises em larga escala. Por outro lado, afirmaram que o método turbidimétrico poderia ser recomendado desde que precisão não fosse fator limitante. Deve ser salientado aqui que técnicas amplamente utilizadas para determinação de outras espécies químicas tais como espectrometria de absorção ou emissão atômica, potenciometria direta, colorimetria, fluorescência de raios-X, etc., têm se

mostrado inviáveis quando aplicadas à determinação de sulfato ou enxofre em águas e tecidos vegetais. Por outro lado, técnicas sofisticadas, caras ou raras, tais como espectrometria de massa, cromatografia iônica, nefelometria, métodos radioanalíticos, etc., não são em geral disponíveis para análises em larga escala na maioria dos laboratórios.

Com o advento dos autoanalisadores empregando fluxo segmentado por bolhas de ar, segundo conceito de SKEGGS (1957), dos métodos manuais até então preconizados, o turbidimétrico ocupou lugar de destaque na literatura para a determinação de sulfato em digeridos de vegetais. Neste sentido, BASSON e BÖHMER propuseram em 1972 um sistema caracterizado por precisão superior à dos métodos manuais em uso, fato este explicado por serem mantidos constantes para todas as amostras as condições de mistura* o intervalo de tempo entre a introdução da amostra e a leitura do sinal. No trabalho, ênfase foi dada ao processo de lavagem entre amostras, sendo utilizada solução alcalina de EDTA para evitar a adsorção e acúmulo de sulfato de bário nas paredes internas da célula de fluxo** do colorímetro. Modificações no amostrador foram posteriormente sugeridas por SANSUM e ROBINSON (1974) e por TEIXEIRA *et alii* (1976).

Em 1980, LEA e WELLS sugeriram um sistema mais estável e versátil, no qual a solução de EDTA era omitida e uma solução de cloreto de bário preparada em presença do agente protetor de colóides polivinil pirrolidona era utilizada. Apesar de a velocidade analítica ser mantida entre 20 e 30 determinações por hora, o método proposto apresentava melhor limite de detecção (em torno de $1 \text{ mg SO}_4^{2-} \cdot \text{l}^{-1}$).

* Do inglês mixing conditions.

**Do inglês flow cell.

KRUG *et alii*, em 1977, demonstraram que era possível automatizar o método turbidimétrico de uma maneira mais simples, rápida e econômica, empregando a tecnologia FIA. O segredo da boa precisão alcançada estava no emprego de álcool polivinílico como agente protetor de colóides e nas características favoráveis dos sistemas FIA. O método, que se constituiu na primeira aplicação de sistemas FIA a determinações turbidimétricas, era caracterizado por uma velocidade analítica de até 180 determinações por hora, desvio padrão relativo das medidas inferiores a 3% e boa exatidão. Na época, era uma boa alternativa para a determinação desta espécie química em águas naturais e em digeridos de vegetais, sendo utilizado em larga escala nos laboratórios do CENA. Em 1978a, BERGAMIN *et alii*, empregando um sistema FIA em confluência, verificaram que não era possível melhorar significativamente o limite de detecção do método, ao redor de $10 \text{ mg SO}_4^{2-} \cdot \text{l}^{-1}$.

Em 1980, BABAN *et alii*, confirmando observações realizadas quando do uso extensivo do método proposto por KRUG *et alii* (1977), reportaram que, às vezes, o método apresentava problemas inerentes à adsorção de sulfato de bário nas paredes internas da célula de fluxo. Esta adsorção causava uma instabilidade na linha básica que comprometia, em situações extremas, a precisão e exatidão analítica. Para contornar este problema, sugeriram um sistema FIA em linha única no qual amostras ácidas, apresentando pH em torno de 1,5, eram injetadas em uma solução alcalina de cloreto de bário e EDTA. Embora a exploração dos gradientes de pH originados minimizassem efeitos de adsorção, o procedimento proposto requeria preliminarmente um ajuste manual de pH das amostras, dificultando sua aplicação para análises de rotina. Além disso, o método apresentava uma velocidade analítica de apenas 30 determinações por hora, após o ajuste manual de pH, e um

limite de detecção de $30 \text{ mg SO}_4^{2-} \cdot \text{l}^{-1}$.

Estudos realizados por KRUG em 1980 permitiram concluir que a adsorção e acúmulo de sulfato de bário nas paredes internas da cubeta de fluxo eram dependentes do processo de injeção de amostras empregado, sendo mais acentuados quando injetor-comutador (ZAGATTO *et alii*, 1979) era utilizado. Este injetor, além de conferir uma melhor precisão aos volumes de amostra injetados, apresenta a vantagem de não alterar a dinâmica do sistema durante a inserção da amostra, comparativamente ao injetor usado por KRUG *et alii* (1977). Em contrapartida, o injetor antigo apresentava a vantagem de acelerar a passagem da zona da amostra pelo detector durante a injeção da amostra seguinte. A brusca injeção a uma vazão muito alta promovia uma limpeza mais eficiente do percurso analítico em virtude do efeito de transporte de massa.

Em 1966, LAZRUS *et alii* propuseram um método para a determinação de sulfato em águas, na faixa de 10 a $30 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ de sulfato, com base na colorimetria do complexo bário-azul de metiltimol, empregando sistema de fluxo segmentado por ar. Posteriormente, o método foi adotado pela TECHNICON (1972) e apresentado em versão industrial com velocidade analítica de 30 determinações por hora.

Dois anos mais tarde, McSWAIN e WATROUS, através de um aprimoramento do sistema, verificaram que era possível a determinação do sulfato na faixa de 0,02 a $1,00 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ de sulfato. Nestes sistemas, a incorporação de uma coluna com resina de troca iônica se fez necessária para remoção de íons interferentes tais como cálcio, magnésio, alumínio e ferro, porém a eficiência da resina não é comentada para altas concentrações dos interferentes.

Em 1981, o método do azul de metiltimol foi automatizado por MADSEN e MURPHY em sistema FIA. O método foi desenvolvido para determinação de sulfato em águas de chuva, na faixa de 0,1 a 6,0 mg.l^{-1} de sulfato, a uma velocidade analítica de 20 determinações por hora. Teores de cálcio até 1 mg.l^{-1} não afetavam a exatidão do método, já que uma microcoluna com resina de troca iônica era acoplada ao injetor.

Uma outra alternativa para determinação colorimétrica de sulfato em águas na faixa de 5 a 400 mg.l^{-1} , baseada na reação com cloroanilato de bário em sistema automatizado com fluidos segmentados, foi proposta por GILES *et alii* em 1968. O método apresentava velocidade analítica de 15 determinações por hora e envolvia o uso de coluna com resina de troca iônica para remoção de interferentes, agitador eletromagnético para geração da suspensão de cloroanilato de bário e um dispositivo para filtração antes da célula de fluxo para remoção dos cristais de sulfato de bário e de cloroanilato de bário.

Recentemente, REIJNDERS *et alii* (1979) demonstraram a viabilidade da determinação de sulfato em águas naturais a partir da reação com o complexo colorido bário-dimetilsulfonazo, em sistema com fluxos segmentados por ar. Apresentando velocidade analítica de 40 determinações por hora, o método permitia determinações na faixa de 0,1 a 6,0 $\text{mg SO}_4^{2-}.\text{l}^{-1}$.

Em 1982, a mesma reação foi explorada por KONDO *et alii* em sistema FIA. O método se aplicava a determinações de sulfato em águas naturais na faixa de 0,0 a 30,0 mg.l^{-1} , apresentando limite de detecção aproximado de 0,5 mg.l^{-1} , desvio padrão relativo das medidas em torno de 1% e

exatidão adequada. Anteriormente à injeção das amostras, havia necessidade de separação de íons interferentes em coluna com resina de troca iônica. Após, a velocidade analítica era de 30 determinações por hora.

Por razões que ficam claras pela análise da literatura, optou-se, no presente trabalho, pelo aprimoramento do método turbidimétrico proposto por KRUG *et alii* em 1977.

3. MATERIAL

... porém os componentes utilizados precisam ser suficientemente simples, de forma que o instrumento inteiro não se torne demasiado complexo ou volumoso.

RUZICKA e HANSEN

3.1. Instrumentação

Como unidade propulsora, foi utilizada bomba peristáltica mpl3 GJ4 de fabricação Ismatec, provida de tubos de TYGON de diferentes diâmetros internos.

A unidade de comutação e reação constituiu-se de:

- injetor-comutador construído no Centro de Energia Nuclear na Agricultura segundo REIS *et alii* (1981) operado manual ou eletronicamente por meio de solenóides de tração (BERGAMIN *et alii*, 1980);

- bobinas de mistura preparadas enrolando-se tubos de polietileno com diâmetro interno de 0,86 mm em ci-

lindros de vidro de diâmetro externo igual a 2 cm;

- conectores de acrílico em forma de Y;
- tubulação de polietileno igual à utilizada para as bobinas.

Como unidade de detecção, foi utilizado o espectrofotômetro Varian, modelo 634 S, equipado com célula de fluxo Hellma 178 OS (passo ótico de 10 mm, volume interno de 80 μ l) e conectado a um registrador potenciométrico Radiometer 61 provido de unidade de alta sensibilidade REA 112, de mesma fabricação.

Para preparo das amostras de vegetais, foram utilizados blocos digestores Sarge para 40 tubos.

3.2. Reagentes e soluções

Os reagentes utilizados foram pró-análise, à exceção do álcool polivinílico, produto comercial da DU PONT denominado ELVANOL grau 71-30. Todas as soluções empregadas foram preparadas com água destilada-deionizada.

- Soluções padrão de sulfato: a solução estoque contendo 1000 mg $\text{SO}_4^{2-} \cdot \text{l}^{-1}$ foi preparada dissolvendo-se 1,376 g de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ em água e diluindo-se a 1000 ml com água. Soluções padrão na faixa de 0,0 a 100 mg $\text{SO}_4^{2-} \cdot \text{l}^{-1}$ foram preparadas em água por diluições adequadas da solução estoque. Especificamente para a análise de digeridos de vegetais, as soluções padrão eram também 0,25M em HClO_4 .

- Soluções de cloreto de bário em álcool polivinílico (PVA) a 0,05% m/v: estas soluções, na faixa de 5

a 40% m/v $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, foram preparadas conforme o procedimento descrito por KRUG *et alii* (1977):

- Suspender 500 mg de PVA em aproximadamente 100 ml de água sob agitação contínua e adicionar 800 ml de água em ebulição. Quando uma solução clara for obtida, adicionar cloreto de bário dihidratado. Após dissolução, deixar esfriar e completar o volume até 1000 ml com água. Estas soluções são estáveis, requerendo filtração caso haja polimerização visível do álcool polivinílico.
- Soluções padrão de íons potencialmente interferentes: para os elementos Al, Ca, Fe, K, Mg, Mn e P, foram preparadas soluções padrão estoque de concentração 1000mg.l^{-1} , empregando-se os compostos $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, CaCO_3 , Fe_2O_3 , KCl , MgO , MnO_2 e KH_2PO_4 , respectivamente. Sempre que possível, as soluções estoque e aquelas de trabalho eram também 0,1% v/v em HNO_3 . Para verificação da interferência do bicarbonato/carbonato, preparou-se uma solução padrão $1000\text{ mg CO}_3^{2-} \cdot \text{l}^{-1}$ em água, a partir de NaHCO_3 .
- Outras soluções: - HCl , HNO_3 e HClO_4 na faixa de 0,1 a 5,0 M;
- EDTA (a partir de seu sal dissódico) na faixa de 0,3 a 1,2% m/v, em NaOH na faixa de 0,07 a 0,8 M.

3.3. Amostras

3.3.1. Material vegetal

As amostras de material vegetal, previamente

lavadas com água de torneira e água destilada, secas a 60°C em estufa de circulação forçada até peso constante, e moídas em moíño tipo Wiley (30 a 60 mesh), foram decompostas por via úmida de acordo com procedimento empregado por KRUG *et alii* (1977):

- Pesar 750 mg de material, transferir para tubo de digestão com marca nos 75 ml e acrescentar 7,5 ml de ácido nítrico concentrado. Misturar bem e deixar à temperatura ambiente por 1 - 2 horas (ou por uma noite). Após, colocar os tubos no bloco digestor e elevar a temperatura a 160°C . Observar cuidadosamente, retirando os tubos do bloco se a mistura começar a subir nos mesmos. Quando a maior parte do ácido nítrico tiver evaporado e a solução clarear (≈ 15 min a 160°C), retirar os tubos do bloco e acrescentar 2,0 ml de ácido perclórico concentrado. Aumentar a temperatura para 210°C . A digestão estará completa quando se obtiver uma solução incolor coincidindo com a evolução de fumos brancos e densos de $\text{HClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (≈ 15 min a 210°C). Uma vez resfriados os tubos, completar o volume com água. Os digeridos assim preparados serão aproximadamente 0,25 M em ácido perclórico (REIS *et alii*, 1979).

3.3.2. Águas

As amostras de águas naturais foram coletadas em frascos de polietileno de um litro, trazidas ao laboratório, filtradas através de filtros de membrana de acetato de celulose (0,45 μ m) e armazenadas em frascos de polietileno, conforme recomendação da APHA (1975). As análises foram realizadas dentro de, no máximo, três dias após a coleta.

4. MÉTODO

*... ao químico analista deveriam ser ensina
dos princípios, não métodos.*

SANDELL e ELVING

4.1. Considerações sobre a metodologia

De um modo geral, para que as determinações turbidimétricas procedam, os seguintes fatores devem ser levados em consideração (KOLTHOFF e SANDELL, 1962; HOCHGESANG, 1966):

a) as concentrações das espécies químicas iônicas que se combinam para produzir o precipitado e o pH do meio;

b) a razão entre as concentrações das espécies químicas reagentes;

c) a forma, ordem e velocidade com que se misturam as espécies reagentes;

d) o tempo necessário para produzir o máximo

espalhamento de luz ou máxima turbidez;

- e) a estabilidade da suspensão;
- f) a temperatura;
- g) a presença de outros eletrólitos;
- h) a presença de não eletrólitos;
- i) a presença de protetores de colóides.

De acordo com MARCZENKO (1976), quando a concentração de sulfato em solução é suficientemente baixa, o sulfato de bário formado após a adição de íons Ba^{+} não coagula para formar um precipitado, permanecendo como uma fina suspensão, cuja turbidez pode ser avaliada fotometricamente. A suspensão de sulfato de bário é formada em meio levemente ácido, e a turbidez obtida varia em função do tempo, tornando-se quase estável após 10-15 minutos.

A acidéz do meio é recomendada para prevenir uma possível precipitação de outros sais de bário, tais como carbonato e fosfato, insolúveis em soluções neutras ou alcalinas. Além disso, a coprecipitação de hidróxido de bário também é evitada (KOLTHOFF e SANDELL, 1962).

Por outro lado, desde que os cristais de sulfato de bário podem crescer durante o período que precede à leitura da turbidez, recomenda-se que o tempo de reação seja o mesmo para amostras e padrões (MARCZENKO, 1976). Neste ponto, convém salientar que esta condição de contorno é rigorosamente obedecida nos sistemas FIA.

Assim, de acordo com as recomendações citadas, os itens a, b, d, f e g foram estudados em detalhe, conforme metodologia descrita em 4.4 e 4.6. O fator c foi manti-

do constante em todos os experimentos, com o mesmo dimensionamento básico dos sistemas FIA apresentados em 4.3 e 4.6. A estabilidade da suspensão (item e), apesar de não ser relevante face à utilização do sistema FIA, pode ser avaliada em função dos resultados obtidos nos estudos de cinética de nucleação, realizados conforme 4.4.

Quanto à presença de não eletrólitos, alguns autores recomendam a utilização de etanol (KEILY e ROGERS, 1955) ou de etanol em presença de glicerol (ZAHN, 1937; TOENNIES e BAKAY, 1953). De um modo geral, o etanol tem a função de diminuir a solubilidade das partículas de sulfato de bário, permitindo a determinação de menores concentrações de sulfato, ao passo que o glicerol atua como um estabilizador de colóides. Neste sentido, a presença de protetores de colóides é recomendada a fim de que a turbidez obtida para soluções apresentando o mesmo teor de sulfato seja reproduzida quantitativamente (HOCHGESANG, 1966; KRUG *et alii*, 1977). No presente trabalho, foi utilizado álcool polivinílico, face aos bons resultados obtidos por KRUG *et alii* (1977).

4.2. Fundamentos para o projeto do sistema

4.2.1. Escolha da configuração

Dois procedimentos têm sido recomendados para se projetar um sistema de injeção em fluxo com leitura colorimétrica. Um deles, preconizado por RUZICKA e HANSEN (1981), baseia-se na injeção ou inserção da amostra diretamente sobre um reagente ou mistura de reagentes, podendo ainda outros reagentes serem adicionados, via pontos de confluência. Assim a amostra injetada forma uma zona bem definida que interage com os reagentes através de um processo contínuo de disper-

são, enquanto é transportada em direção ao sensor. Neste caso, a formação de gradientes de concentração ao longo da zona da amostra é inevitável. Projetos baseados neste princípio requerem o conhecimento prévio de como a amostra injetada se dispersa no reagente. Embora os aspectos teóricos da dispersão em reatores tubulares tenham sido levantados (RUZICKA e HANSEN, 1978; REIJN *et alii*, 1980; VAN DER BERG *et alii*, 1980; VANDERSLICE *et alii*, 1981), a maioria dos sistemas apresentados na literatura tem sido estabelecida empiricamente. De um modo geral, o analista seleciona o volume de amostra a ser injetado, as intensidades dos fluxos, as concentrações de reagentes e as dimensões dos reatores, de forma a obter sinais reproduzíveis no menor tempo possível e com o menor consumo de reagentes (ROCKS e RYLEY, 1982).

O outro procedimento baseia-se no sistema elementar em confluência (Figura 3) proposto por BERGAMIN *et alii* (1978a). Como foi comentado anteriormente (item 2.1.2), a amostra é introduzida em um fluido quimicamente inerte, e os reagentes são adicionados por confluência (ponto X - Figura 3). Após passagem pelo reator tubular, o produto da interação amostra/reagentes é medido e posteriormente descartado.

No presente trabalho, o sistema com confluência foi adotado face às vantagens sobre o modelo preconizado por RUZICKA e HANSEN (1981).

4.2.2. Determinação das vazões, do volume de amostra injetado e das dimensões do reator tubular

As intensidades de fluxo de C_S e R , o volume (V) e o comprimento do reator tubular foram escolhidos visan

Figura 3 - Diagrama de um sistema FIA em confluência com o injetor I na posição de amostragem (a) e sua respectiva imagem simplificada (b).

C_s = solução carregadora de amostras impulsiona da com intensidade de fluxo ϕ_{C_s} ; R = um ou mais reagentes impulsiona do(s) com intensidade(s) de fluxo ϕ_R ; S = amostra (aspirada com intensidade de fluxo ϕ_S em (a)); L_s = reator tubular, cujas dimensões definem o volume de amostra a ser introduzido em C_s . x = um ou mais pontos de confluência; L_R = reator tubular helicoidal de mistura e/ou de reação; D = unidade de detecção; W = descarte.

do a um bom limite de detecção, com base nas seguintes consi
derações:

- a) em todos os sistemas testados, a solução carregadora das amostras deveria ter aci
dez média das amostras, de forma a serem evitados problemas relacionados a mudan-
ças no índice de refração (BERGAMIN *et alii*, 1978a) e à formação de gradientes de pH na zona da amostra (BETTERIDGE e FIELDS, 1978);
- b) a razão entre as intensidades de fluxo $\emptyset_{CS}$ e $\emptyset_R$ deveria ser a maior possível, de forma a evitar uma diluição acentuada da zona da amostra no ponto de confluência. A intensidade do fluxo confluyente apresenta um limite mínimo que depende da solubilidade do reagente, da quantidade deste requerida pela reação química e das condições de mistura;
- c) Uma vez que $\emptyset_R$ é fator de menor relevância, $\emptyset_{CS}$ deveria ser escolhido de forma a permitir um tempo médio de residência da zona da amostra e uma velocidade analítica adequada, que não comprometessem o limi
te de detecção e a versatilidade do método;
- d) o volume de amostra, definido pelo volume in
terno de L_S , deveria ser suficientemente grande para minimizar a dispersão da amos
tra no percurso analítico, sem, entretanto, comprometer a velocidade analítica do método;

e) o reator tubular deveria ser o menor possível, mas com dimensões suficientes para garantir uma boa mistura entre a zona da amostra e o reagente, além de permitir um tempo adequado para o desenvolvimento das reações. Deve-se salientar ainda que, aumentando-se as dimensões do reator, ocorreria a diminuição da velocidade analítica, o aumento do consumo de reagentes e a diminuição do sinal analítico, mantidos constantes L_S , $\emptyset_{CS}$ e $\emptyset_R$.

Com base no sistema FIA mostrado na Figura 3, uma vez definidos $\emptyset_{CS}$ e $\emptyset_R$, pode-se determinar o volume de amostra a ser introduzido na solução carregadora, após a definição das dimensões do reator L_R .

As dimensões de L_R dependerão das condições de mistura inerentes ao sistema e do tempo necessário para que a reação progrida até o nível desejado (T_s). Para reações rápidas, considera-se adequado $T_s < 10$ s, e para reações relativamente lentas, 30 s $< T_s < 60$ s; o termo adequado refere-se, neste caso, à velocidade analítica resultante. Convém lembrar que, quando T_s é maior do que 30 s, existem alternativas para se aumentar a velocidade analítica, as quais são comentadas na revisão.

Assim, para um sistema FIA no qual a dispersão da zona da amostra é limitada, o comprimento do reator tubular (X_{LR}) é função do tempo disponível para desenvolvimento das reações químicas, das intensidades de fluxos envolvidas e do diâmetro interno do reator tubular (d), conforme a equação simplificada:

$$X_{L_R} = \frac{4 Ts(\emptyset_{C_S} + \emptyset_R)}{\pi d^2} \dots \dots (1)$$

Deve-se enfatizar que o comprimento do reator tubular calculado desta maneira prevê apenas o tempo disponível para o desenvolvimento das reações químicas, mas não diz respeito às condições de mistura. Estas dependem, também, da natureza físico-química dos fluidos envolvidos, da razão $\emptyset_{C_S}/\emptyset_R$, do número de pontos de confluência no percurso analítico e de outros fatores secundários tais como temperatura, material da tubulação, geometria dos conectores para adição de fluidos confluentes. De um modo geral, quando as reações envolvidas são rápidas, o comprimento do reator tubular é definido experimentalmente, devendo ser tão pequeno quanto possível, porém suficiente para garantir boas condições de mistura. Estas são avaliadas em função da flutuação do sinal de linha de base do sistema ou da razão sinal/ruído desejada, considerando-se a flutuação do sinal da linha de base e o ruído como sinônimos. Para o caso particular deste trabalho, o comprimento do reator tubular foi ajustado experimentalmente de forma a gerar uma flutuação do sinal da linha básica sempre menor do que 0,002 unidades de absorbância*.

Após definição do comprimento do reator tubular, pode-se proceder à determinação do volume de amostra a ser introduzido no sistema, de duas maneiras:

- a) injetar volumes crescentes, variando-se a dimensão do *loop* L_S , até se atingir a dispersão desejada (RUZICKA e HANSEN, 1981);
- b) empregar o sistema FIA na situação de voluu

*O termo absorbância, nesta tese, é também empregado no sentido de turbidância.

me infinito ou volume de saturação (KRUG *et alii*, 1981).

O sistema FIA na situação de volume infinito de amostra, utilizado no presente trabalho, baseia-se na substituição da solução carregadora C_S por uma solução padrão da espécie química a ser determinada. Para tanto, pode-se utilizar o sistema de fluxos intermitentes mostrado na Figura 4, o qual possibilita a obtenção de fluxos alternativos entre C_S e S , as condições hidrodinâmicas sendo mantidas fazendo-se $\emptyset_{C_S} = \emptyset_S$. Assim, quando o injetor-comutador está na posição especificada na Figura, gera-se o volume infinito da solução carregadora de amostras (ou da prova em branco) e, quando na posição alternativa, gera-se um volume infinito da solução padrão desejada, desde que o injetor permaneça na quela posição o tempo suficiente para a obtenção de um sinal estacionário. Uma vez conhecidos o tempo de introdução da amostra no sistema e a intensidade de fluxo desta, calcula-se o volume da amostra necessário para a obtenção do máximo sinal analítico, correspondente a C^0 .

Considerando-se que este volume pode ser excessivamente grande, prejudicando sensivelmente a velocidade analítica do método e que o sistema FIA opera sob condições transientes, o volume de amostra a ser injetado no sistema deve ser selecionado fazendo-se um compromisso entre a velocidade analítica e a sensibilidade. Quando se requer boa sensibilidade, o volume a ser introduzido no sistema não deve exceder a duas vezes àquele que gera um sinal igual a $50\% C^0$ (RUZICKA e HANSEN, 1981).

A partir da curva de resposta obtida na situação de volume infinito (Figura 5), é possível estimar-se com boa aproximação qual volume injetado gerará um sinal corres

Figura 4 - Sistema de fluxos alternativos amostra/carregador da amostra. Os símbolos são os mesmos que os utilizados na Figura 3. $\varnothing_{CS} = \varnothing_S$. $xy = 1$ cm (volume morto = $10 \mu\text{l}$).

Figura 5 - Curvas registradas para uma solução padrão em regime de volume infinito (a) e volume $V^{1/2}$ (b).

t_0 = instante de introdução da amostra no sistema; t_1 = instante no qual a frente da zona da amostra inicia seu percurso através do sensor; t_2 = instante tomado como referência para o cálculo do volume a ser introduzido no sistema de forma a gerar um sinal igual a 50% C° ; t_3 = instante tomado como referência para o cálculo do volume consumido da amostra que gera o máximo sinal analítico (C°).

pondente a 50% C^0 .

Assim, o volume de saturação ($V_{\text{máx}}$) correspondente a C^0 e o volume ($V_{1/2}$) referente a 50% C^0 poderão ser calculados a partir das seguintes expressões:

$$V_{\text{máx}} = (\emptyset_S + \emptyset_R) (t_3 - t_1) \dots \dots \dots (2)$$

$$V_{1/2} = (\emptyset_S + \emptyset_R) (t_2 - t_1) \dots \dots \dots (3)$$

Apesar de o procedimento de volumes injetados crescentes ser extremamente simples e permitir, para cada volume injetado, uma avaliação da velocidade analítica, a situação de volume infinito apresenta vantagens:

- a) flutuações do sinal em torno de A^0 (sinal referente a C^0) fornecem indicação das condições de mistura do sistema;
- b) a partir da obtenção do sinal A^0 e, determinando-se posteriormente a absorbância relativa à amostra injetada S, pode-se quantificar a dispersão da zona da amostra (RUZICKA e HANSEN, 1981);
- c) a partir da obtenção do sinal referente a C^0 , pode-se reavaliar a dimensão do reator tubular em função da tendência das reações químicas envolvidas.

Neste último caso, após a obtenção do sinal estacionário, desliga-se a bomba peristáltica, podendo de um modo geral ocorrer três fenômenos (ou combinações destes): aumento gradual de A^0 , manutenção do valor A^0 e diminuição de

A^0 (Figura 6). Se as reações químicas se completaram durante o tempo T_s e um composto estável foi produzido, observa-se a constância de A^0 após o desligamento da unidade propulsora de fluidos. Se se observa um aumento de A^0 tendendo assintoticamente a um valor máximo ($A^0_{\text{máx}}$), pode-se inferir que T_s não foi suficiente para a completação da reação; se ocorre formação de um produto estável, pode-se calcular a porcentagem de completação das reações envolvidas (%R), como:

$$\%R = \frac{A_0}{A^0_{\text{máx}}} \cdot 100 \quad (4)$$

Por outro lado, se ocorre diminuição do sinal após o desligamento da bomba peristáltica, ou seja, A^0 tende a A^0_{min} , a decomposição de um produto instável pode ser inferida. Evidentemente, as considerações anteriores são mais procedentes se perfeita linearidade da curva de resposta do sistema FIA é assumida.

A partir do exposto, torna-se claro o potencial deste procedimento de volume infinito em estudos relativos à cinética química. Como aspectos cinéticos são relevantes no estudo da precipitação de íons sulfato por íons bário, tal procedimento foi adotado neste trabalho.

4.3. Protótipo do sistema

De acordo com as considerações apresentadas nos itens 4.2.1. e 4.2.2., projetou-se um protótipo cujo diagrama de fluxos é mostrado na Figura 7. O volume injetado de amostra (600 μl) e o comprimento do reator tubular (100 cm) foram definidos usando-se:

Figura 6 - Avaliação de reações empregando sistemas FIA.

t_i = instante de introdução da amostra;

t_p = instante referente à parada dos fluxos;

t_e = instante no qual é atingido o equilíbrio químico.

Figura 7 - Diagrama de fluxos do protótipo.

P = bomba peristáltica indicando as intensidades de fluxo em $\text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$;

S = amostra;

C_s = solução carregadora de amostras;

R_1 = solução opcional;

R_2 = solução de cloreto de bário em álcool polivinílico;

L_R = bobina de homogeneização e reação;

x e y = pontos de confluência;

D = espectrofotômetro a 410 nm;

W = descarte.

C_S = água, com vazão de $4 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$;

R_1 = solução $0,1M$ de ácido clorídrico, escoando a $0,4 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$;

R_2 = solução de $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a 5% m/v em PVA a $0,05\%$ m/v, bombeada a $0,4 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$.

A composição de R_2 foi inicialmente escolhida em função dos resultados obtidos por KRUG *et alii* (1977). Para a definição do volume injetado de amostra e do comprimento da bobina L_R , foram utilizadas soluções padrão de sulfato na faixa de 0 a $60 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$. As linhas de transmissão entre o injetor-comutador e X e entre X e Y foram de 1 e 10 cm , respectivamente. A linha de transmissão de 1 cm foi escolhida tão pequena quanto possível, para se evitar uma dispersão maior da zona da amostra e a de 10 cm , para garantir uma mistura adequada entre a solução opcional (R_1) e a zona da amostra. O comprimento de onda no espectrofotômetro foi fixado em 410 nm .

4.4. Estudo das principais variáveis

Com auxílio do sistema de fluxos mostrado na Figura 7, cujos parâmetros são discutidos também em 4.3., foram avaliados os efeitos da acidez, da concentração do reagente R_2 e do teor de sulfato na amostra. Em todas as situações, usou-se água como solução carregadora. Foram sempre utilizadas soluções padrão na faixa de 0 a $100 \text{ mg SO}_4^{2-} \cdot \text{l}^{-1}$ preparadas em água e injetadas em triplicata. Para cada situação, foi feito um estudo da cinética de nucleação, operando-se o sistema em regime de volume infinito e interrompendo-se o fluxo após a obtenção do sinal estacionário.

4.4.1. Efeito da acidez e de diferentes ácidos

Foram utilizadas em R_1 (Figura 7) soluções de ácidos nítrico, clorídrico e perclórico, na faixa de 0,1 a 5,0 M, de modo a prover condições de acidez na faixa de 0,01 a 0,5 M no reator L_R . Neste estudo, foi utilizada uma solução de cloreto de bário dihidrato a 5% m/v em PVA a 0,05% m/v. Em regime de volume infinito, foi utilizada solução padrão de 60 mg $SO_4^{2-} \cdot l^{-1}$.

É importante ressaltar que algumas das concentrações de ácido utilizadas correspondem à acidez das amostras de águas preservadas (1 a 4 ml HNO_3 ou HCl concentrados por litro de amostra), assim como àquela dos digeridos de plantas (0,25 M $HClO_4$, conforme 3.3.1.).

4.4.2. Efeito da concentração de bário

Foram utilizadas em R_1 soluções de ácidos nítrico, clorídrico e perclórico 0,1 e 2,5 M e, em R_2 , soluções de cloreto de bário dihidrato na faixa de 5% a 40% m/v em PVA a 0,05% m/v, de forma a prover concentrações de bário na faixa de 0,02 a 0,16 M no reator L_R . Em regime de volume infinito, foi também empregada solução padrão de 60 mg $SO_4^{2-} \cdot l^{-1}$.

4.4.3. Efeito do teor de sulfato

Foram utilizadas em R_1 soluções de ácido perclórico 0,1 a 2,5 M e, em R_2 , soluções de cloreto de bário dihidrato a 5% e 20% m/v em PVA a 0,05% m/v. Em regime de vo

lume infinito, foram utilizadas soluções padrão de sulfato na faixa de 10 a 60 mg.l^{-1} .

4.4.4. Efeito da adição de sulfato

Em função dos resultados obtidos nos experimentos anteriores, formulou-se a hipótese de que uma adição de sulfato à zona da amostra implicaria em melhores condições analíticas para menores teores de sulfato. O efeito desta adição foi estudado utilizando-se em R_1 soluções de sulfato na faixa de 0 a 300 mg.l^{-1} , preparadas em ácido perclórico 0,1 e 2,5 M. Uma vez que a razão $\varnothing_{R_1}/\varnothing_{C_S}$ (Figura 7) é igual a 1/10, uma adição de 100 mg.l^{-1} corresponderá a uma concentração efetiva na zona da amostra de aproximadamente 10 mg.l^{-1} acima do teor da amostra injetada, após o ponto x. Para cada situação de acidez, foram empregadas em R_2 soluções de cloreto de bário dihidrato a 5% e 20% m/v em PVA a 0,05% m/v.

4.4.5. Efeito da temperatura

Tem sido recomendada temperatura ambiental para a determinação turbidimétrica de sulfato (MARCZENKO, 1976). Nos laboratórios do CENA, a temperatura varia, em geral, entre 22 e 28°C, e a temperatura das amostras pode variar de 10 a 25°C. Visando estudar o efeito da variação da temperatura, foram conduzidos dois experimentos:

- a) a bobina de reação L_R foi mergulhada em banho de água, variando-se a temperatura deste de 15 a 35°C;

- b) o sistema todo foi mantido à temperatura ambiental (24°C); variando-se a temperatura das soluções injetadas de 7 a 40°C .

Em ambas as situações, foram utilizadas em R_1 soluções de ácido perclórico 0,1 e 2,5M e, em R_2 , soluções de cloreto de bário dihidrato a 5% e 20% m/v em PVA 0,05% m/v. As soluções utilizadas cobriram a faixa de concentração de 20 a $100 \text{ mg SO}_4^{2-} \cdot \text{l}^{-1}$.

4.5. Análises de rotina utilizando o protótipo

Em função dos resultados obtidos nos experimentos referentes ao item 4.4., testou-se o sistema da Figura 7 para análises de rotina de águas e digeridos vegetais. O fluido carregador de amostras, C_S , era água (para análises de águas) ou solução de ácido perclórico a 0,25 M (para análise de plantas), a solução R_1 era $100 \text{ mg SO}_4^{2-} \cdot \text{l}^{-1}$ em HCl a 0,5 M (para análises de águas) ou $300 \text{ mg SO}_4^{2-} \cdot \text{l}^{-1}$ em água (para análise de plantas) e a solução R_2 era de cloreto de bário dihidrato a 20% m/v em PVA a 0,05% m/v, em ambos os casos.

Para cada situação, foram observadas importantes características tais como estabilidade da linha de base, altura do sinal registrado, reprodutibilidade da medida, entre outras.

4.6. O sistema proposto

4.6.1. Considerações preliminares

Em função dos resultados obtidos nos experimentos conduzidos conforme 4.5., tornou-se necessário reproj_{et}ar o sistema FIA mostrado na Figura 7, uma vez que, em re_gime de operação contínua, observou-se invariavelmente uma adsorção de sulfato de bário no percurso analítico do sistema. Assim sendo, vários procedimentos foram investigados pa_ra eliminar esse problema.

Inicialmente, as adições de sulfato e de bário via R_1 e R_2 (Figura 7) foram substituídas por adições pulsa_das, utilizando-se um sistema FIA com zonas coalescentes em confluência (Figura 8a).

Posteriormente, testou-se um sistema com adição sequencial de uma solução de EDTA alcalino injetada simultaneamente com a amostra na mesma solução carregadora (Figura 8b).

O terceiro sistema testado baseou-se na utilização de fluxos alternativos intermitentes de soluções de EDTA alcalino e de cloreto de bário, de modo a permitir uma acidez adequada durante a formação da suspensão de sulfato de bário e suficiente alcalinidade durante o processo de lavagem do percurso analítico com EDTA (Figura 9).

4.6.2. Operação do sistema com fluxos alternativos

O diagrama de fluxos mostrado na Figura 9 indica o injetor-comutador (I) na posição de amostragem. A a-

Figura 8 - Diagramas de sistemas de injeção em fluxo: (a) com zonas coalescentes em confluência; C_S = água; C_{R_1} = HCl 0,1 N; C_{R_2} = solução de PVA 0,05% m/v; S = amônia (600 μ l); R_1 = 100 mg $SO_4^{2-} \cdot l^{-1}$ em HCl 0,1N(50 μ l); R_2 = solução de $BaCl_{2.2}H_2O$ 5% m/v em PVA 0,05% m/v (50 μ l); S_x = 10 cm; $R_1x = R_2x = xy = 1$ cm; L_R = 100 cm; D = 410 nm; W = descarte. (b) com zonas sequenciais. C_S , R_1 , R_2 , S , L_R , D e W (idem (a)); R_3 = solução de EDTA 5% m/v em NaOH 0,05 N (25 μ l); R_3S = 10 cm (linha de transmissão entre os pontos de injeção de R_3 e S); S_x = 1 cm; xy = 10 cm.

Figura 9 - Sistema FIA com fluxos alternativos proposto para determinação de sulfato em águas e digeridos de vegetais. Os números entre parênteses indicam as respectivas intensidades de fluxo em ml.min⁻¹. CS = solução carregadora de amostras; S = amostra; LS = "loop" da amostra; R₁ = solução padrão de sulfato; R₂ = solução de bário em álcool polivinílico; R₃ = solução de EDTA alcalino; xy = 15 cm; LR = 100 cm; D = espectrofotômetro a 410 nm; W = descarte.

mostra (S) é aspirada a uma taxa de $4,0 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$, de modo a preencher o 'loop' L_S (600 μl) em cerca de 10s, seu excesso sendo descartado (W). Ao mesmo tempo, a solução de cloreto de bário (R_2) permanece recirculando em sistema fechado, enquanto a solução de EDTA alcalino (R_3), bombeada em alta velocidade, lava o percurso analítico, a partir do ponto de confluência (y). Quando o injetor é comutado para a posição de injeção, o volume de amostra selecionado é introduzido na solução carregadora de amostras (C_S). Simultaneamente, o reagente R_3 passa a recircular, ao passo que o reagente cloreto de bário (R_2) é dirigido ao percurso analítico de forma a interagir com a zona da amostra, tão logo ela inicie sua passagem através de y. A perfeita interação entre a zona da amostra e a solução de cloreto de bário é garantida pela escolha adequada da linha de transmissão xy (15 cm), esta escolha sendo feita em função da razão de intensidades de fluxo $(\emptyset_C + \emptyset_{R_1})/\emptyset_{R_2}$. A adição de uma solução de sulfato à zona da amostra via ponto de confluência x é feita de modo a permitir melhores condições de nucleação de sulfato de bário, a reação de precipitação ocorrendo no reator L_R (100 cm). Quando a zona processada de amostra passa pela unidade de detecção (D), a turbidez formada é medida a 410 nm e registrada. O produto da reação vai para descarte (W) e quando o máximo sinal foi obtido, o injetor é comutado novamente para a posição indicada na Figura 9, iniciando-se um novo ciclo.

4.6.3. Efeito do fluxo intermitente de EDTA

O efeito da concentração de EDTA no reagente R_3 foi inicialmente investigado com vistas à determinação de sulfato em digeridos de vegetais, porque, nos sistemas mais

simples (Figura 7), a adsorção de sulfato de bário no percurso analítico era mais pronunciada, comparativamente ao sistema para determinação em águas. Assim, soluções padrão de sulfato, na faixa de 0 a 100 mg.l^{-1} , foram preparadas em ácido perclórico 0,25 M e injetadas em triplicata na solução carregadora constituída pelo mesmo ácido. As soluções R_1 e R_2 foram, respectivamente, água e solução de cloreto de bário dihidrato a 5% m/v em PVA 0,05% m/v. As soluções de EDTA, bombeadas a 10 ml.min^{-1} , foram preparadas em hidróxido de sódio 0,2 M, concentração esta suficiente para neutralizar o ácido perclórico e garantir um pH alcalino no reator L_R durante o processo de lavagem. Foram testadas concentrações de EDTA na faixa de 0,03 a 3,0% m/v.

Em função dos resultados obtidos, estudou-se a influência da intensidade de fluxo de R_3 no processo de lavagem, utilizando-se injeções de uma solução padrão $100 \text{ mg SO}_4^{2-}.\text{l}^{-1}$. A concentração de EDTA e a alcalinidade do reagente R_3 foram mudadas para cada intensidade de fluxo investigada, de modo a manter as mesmas concentrações de EDTA e de hidróxido de sódio no reator tubular, independentemente das variações na intensidade de fluxo de R_3 . Assim, quando o fluxo deste reagente foi de 10,0, 5,0 e $2,5 \text{ ml.min}^{-1}$, as concentrações de hidróxido de sódio foram de 0,2, 0,4 e 0,8 M e as concentrações de EDTA, 0,3, 0,6 e 1,2% m/v, respectivamente. A situação em ausência de lavagem ($\emptyset_{R_3} = 0 \text{ ml.min}^{-1}$) foi também investigada.

Uma vez definidas as melhores condições de lavagem, a água empregada em R_1 foi substituída por uma solução $100 \text{ mg SO}_4^{2-}.\text{l}^{-1}$ e o sistema reavaliado, injetando-se durante duas horas soluções padrão de sulfato na faixa de 20 a 100 mg.l^{-1} .

4.6.4. Efeito da acidez das amostras

Este experimento foi realizado face à variação na acidez de digeridos de vegetais, os quais, se preparados conforme descrito em 3.3.1., apresentam acidez ao redor de 0,25 M, com desvios máximos de $\pm 0,10$ M (REIS *et alii*, 1979).

Desta forma, soluções padrão de sulfato na faixa de 20 a 100 mg $\text{SO}_4^{2-} \cdot \text{l}^{-1}$ foram preparadas em ácido perclórico na faixa de 0,15 a 0,35 M e injetadas em triplicata no sistema da Figura 9, fazendo-se:

C_S - solução de ácido perclórico a 0,25 M;

R_1 - soluções padrão 300 e 100 mg $\text{SO}_4^{2-} \cdot \text{l}^{-1}$ quando foram empregadas em R_2 - soluções de cloreto de bário dihidrato a 5 e 20% m/v em PVA 0,05% m/v, respectivamente.

R_3 - solução de EDTA 0,3% m/v em hidróxi-do de sódio 0,2 M.

4.6.5. Efeito de íons interferentes

Definidas as melhores condições para a determinação de sulfato em águas e digeridos de vegetais, o efeito de íons interferentes foi estudado empregando-se o sistema FIA da Figura 9, no qual soluções padrão de sulfato 20,0 e 100 mg. l^{-1} eram injetadas em triplicata em ausência ou presença de 10 e 100 mg $\text{Al} \cdot \text{l}^{-1}$, 10 e 100 mg $\text{Fe} \cdot \text{l}^{-1}$, 10 e 100 mg $\text{P} \cdot \text{l}^{-1}$, 5 e 50 mg $\text{Mg} \cdot \text{l}^{-1}$, 50 e 500 mg $\text{Ca} \cdot \text{l}^{-1}$, 10 e 100 $\text{Mn} \cdot \text{l}^{-1}$ e 50 e 500 mg $\text{K} \cdot \text{l}^{-1}$. As soluções foram preparadas em ácido nítrico 0,1% v/v e em ácido perclórico 0,25 M, quando as condições do sistema FIA foram fixadas para

análise de águas e de digeridos de vegetais, respectivamente:

- *Água:* C_S - ácido nítrico 0,1% v/v;
 R_1 - 100 mg $SO_4^{2-} \cdot l^{-1}$ em HCl 0,5 M;
 R_2 - solução de cloreto de bário a 5% m/v em PVA a 0,05% m/v;
 R_3 - solução de EDTA 0,3% m/v em NaOH 0,07 M.
- *Plantas:* C_S - solução de ácido perclórico 0,25 M;
 R_1 - 100 mg $SO_4^{2-} \cdot l^{-1}$ em água;
 R_2 - solução de cloreto de bário a 20% m/v, em PVA a 0,05% m/v;
 R_3 - solução de EDTA 0,3% m/v em NaOH 0,2 M.

A interferência de carbonato/bicarbonato foi testada injetando-se solução padrão de carbonato $1000 \text{ mg} \cdot l^{-1}$ e fazendo-se:

- C_S - água;
- R_1 - solução de ácido clorídrico na faixa de 0,1 a 1,0 M;
- R_2 e R_3 - conforme estabelecido para análises de águas.

4.6.6. Análises de águas e de digeridos de vegetais

Empregando-se o sistema FIA da Figura 9, soluções padrão de sulfato na faixa de 0,0 a $25,0 \text{ mg} \cdot l^{-1}$ foram utilizadas para análises de águas, cujas amostras acham-se descritas em 3.3.2. Todas as medidas foram feitas em triplicata. As composições de R_1 , R_2 e R_3 são especificadas em 4.6.5. (sistema para análise de águas), água sendo empregada como fluido carregador de amostras C_S . Utilizando-se as mesmas soluções padrão, as amostras foram analisadas por tur-

bidimetria conforme procedimento recomendado por APHA (1975) e os resultados foram comparados com aqueles obtidos no sistema FIA.

Analogamente, soluções padrão de sulfato na faixa de 0,0 a 100 mg.l⁻¹, preparadas em ácido perclórico 0,25 M, foram utilizadas para análises de digeridos de vegetais, obtidos conforme descrito em 3.3.1. O sistema FIA foi operado com soluções apresentando a mesma composição que aquelas descritas em 4.6.5. A exatidão do método proposto foi avaliada através da análise das mesmas amostras por gravimetria, segundo procedimento recomendado pela AOAC (1980).

Uma vez confirmadas as boas características de exatidão dos métodos propostos, foram realizados testes de estabilidade, analisando-se amostras reais de águas e de digeridos de vegetais durante oito horas ininterruptas. Especial atenção foi dada à possibilidade de variações nas curvas de padronização e na linha básica.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A ciência é feita de fatos, como a casa de pedras. Mas uma coleção de fatos não é mais ciência do que um monte de pedras é uma casa.

POINCARÉ

5.1. Dimensionamento do protótipo

De acordo com os procedimentos descritos em 4.2.1. e 4.2.2., o protótipo do sistema foi dimensionado conforme especificado em 4.3. (Figura 7). Assim, com as vazões das soluções R_1 e R_2 mantidas em $0,4 \text{ ml.min}^{-1}$, e com a solução carregadora de amostras C_S escoando a $4,0 \text{ ml.min}^{-1}$, foi possível simular as condições desejadas de acidez e de supersaturação na bobina de reação L_R . Como as razões $\emptyset_{R_1}/\emptyset_{C_S}$ e $\emptyset_{R_2}/\emptyset_{C_S}$ são iguais a $1/10$, as concentrações das espécies químicas de R_1 e R_2 na bobina de reação serão aproximadamente dez vezes menores do que as suas concentrações nas respectivas soluções.

Com uma bobina de reação L_R de comprimento igual a 100 cm, boa homogeneização entre as soluções foi conseguida, uma vez que, em todas as situações investigadas, a precisão das medidas não foi limitante. Ainda, flutuações pequenas na linha de base, em geral inferiores a 0,002 unidades de absorbância, confirmaram as boas condições de mistura no sistema.

Nesta situação, um tempo de residência de 9s no reator L_R pode ser estimado. Injetando-se 600 μ l de amostra, um fator de dispersão igual a 0,78 foi determinado, o qual indica que a dispersão do sistema é limitada, compatível com o método a ser desenvolvido no qual a sensibilidade analítica é relevante. A baixa velocidade analítica no protótipo (cerca de 70 determinações por hora) é devida ao excessivo tempo de limpeza no percurso analítico em ausência de uma solução específica para tal fim.

5.2. Efeito da acidez e de diferentes ácidos

Os resultados dos experimentos conduzidos conforme 4.4.1 são apresentados através das Figuras 10, 11 e 12, respectivamente para os ácidos perclórico, clorídrico e nítrico.

Analisando-se apenas as curvas de isoconcentração de sulfato, observa-se que ocorre uma diminuição na turbidez à medida que a acidez aumenta, efeito este mais pronunciado sob condições mais ácidas e de menores concentrações de sulfato. Esta diminuição na turbidez formada pode ser devida à combinação de dois efeitos:

a) aumento da solubilidade do sulfato de bá-

Figura 10 - Efeito do ácido perclórico.

À esquerda: número de partículas formadas, em unidades de absorbância, em função da concentração do ácido, expressa em molaridade. Os números sobre as curvas indicam teores de sulfato em mg.l^{-1} na amostra injetada.

À direita: curvas indicando a cinética de nucleação, relativas a $60 \text{ mg SO}_4^{2-}.\text{l}^{-1}$. As letras de a a f indicam valores de 0,01 - 0,05 - 0,1 - 0,2 - 0,3 e 0,5M HClO_4 , respectivamente.

Obs.: O instante em que o fluxo é nulo é assinalado por $t = 0$.

Figura 11 - Efeito do ácido clorídrico.

À esquerda: número de partículas formadas, em unidades de absorbância, em função da concentração do ácido, expressa em molaridade. Os números sobre as curvas indicam teores de sulfato em mg.l^{-1} na amostra injetada.

À direita: curvas indicando a cinética de nucleação, relativas a $60 \text{ mg SO}_4^{2-}.\text{l}^{-1}$. As letras de a a f indicam valores de 0,01 - 0,05 - 0,1 - 0,2 - 0,3 e 0,5M HCl, respectivamente.

Figura 12 - Efeito do ácido nítrico.

À esquerda: número de partículas formadas, em unidades de absorbância, em função da concentração do ácido, expressa em molaridade. Os números sobre as curvas indicam teores de sulfato em mg.l^{-1} na amostra injetada.

À direita: curvas indicando a cinética de nucleação, relativas à $60 \text{ mg SO}_4^{2-}.\text{l}^{-1}$. As letras de a a f indicam valores de 0,01 - 0,02 - 0,05 - 0,1 - 0,2 e 0,3M HNO_3 , respectivamente.

rio causado pelo aumento da acidez, ou da concentração de ânions, que pode modificar as condições de supersaturação do meio;

- b) redução da velocidade das reações envolvidas causada pelo aumento da acidez do meio, a qual implica em uma diminuição do grau de completação das reações envolvidas, considerando-se os 9 segundos disponíveis para o desenvolvimento das mesmas no sistema FIA.

O efeito a é justificado, quando se considera que ao se variar a acidez do meio de 0,01 a 0,5 M em ácido nítrico, a solubilidade do sulfato de bário, a 18°C aumenta de 0,2 para 3,9 mg.l⁻¹ (KOLTHOFF e SANDELL, 1962), valores estes concordantes com os dados das curvas de isoconcentração de sulfato da Figura 12. Ainda, as curvas que descrevem a cinética de nucleação indicam que, após o equilíbrio, há diferenças no número final de partículas formadas para diferentes níveis de acidez. Deve-se aqui enfatizar que a turbidez, medida em absorbância, reflete o número de partículas formadas por unidade de volume, se for assumida a premissa de que as partículas de sulfato de bário formadas em cada situação tendem a apresentar, no equilíbrio, a mesma forma e o mesmo tamanho, em virtude da presença do álcool polivinílico.

O efeito b é justificado ao se analisar as curvas que descrevem a cinética de nucleação, as quais permitem concluir que a velocidade de nucleação é muito dependente da acidez do meio. Verifica-se também que a cinética de nucleação depende, também, da natureza do ânion e do teor de sulfato.

to. As diferenças encontradas parecem ser muito mais devidas às variações na barreira da energia de ativação à nucleação do que às variações na solubilidade.

No tocante à natureza dos ácidos investigados, observa-se que o efeito causado por variações de concentração do ácido nítrico é muito mais pronunciado que aquele do ácido clorídrico, o efeito deste último sendo um pouco mais pronunciado, relativamente ao ácido perclórico. A intensidade deste efeito aumenta com a acidez do meio e com a diminuição do teor de sulfato.

As diferenças encontradas são provavelmente devidas à adsorção preferencial de nitrato > cloreto > perclorato na rede cristalina das partículas de sulfato de bário. Este efeito pode ser explicado se for aplicada a regra de adsorção de PANETH-FAJANS-HAHN, a qual permite prever que a adsorção aumenta com a diminuição da solubilidade do composto formado com a impureza (KOLTHOFF e SANDELL, 1962). Assim, uma vez que o sulfato de bário está em contacto com excesso de íons bário, espera-se que o mesmo adsorva nitrato > cloreto > perclorato, cuja ordem acompanha a ordem de solubilidade dos respectivos compostos de bário. Resultados semelhantes para íons cloreto e nitrato são comentados por SALUTZKY (1966). O efeito destes ânions foi confirmado utilizando-se o sistema FIA da Figura 7 e substituindo-se o reagente R_1 por soluções de nitrato de sódio e de cloreto de sódio 2 M em ácido perclórico 0,1 M. Observou-se que a interferência de nitrato é muito maior do que a de cloreto, especialmente quando as concentrações de sulfato na amostra injetada eram menores do que 60 mg.l^{-1} . Este efeito é também observável nas Figuras 11 e 12, comparando-se os resultados das curvas de isoconcentração correspondentes a 20 e

100 mg $\text{SO}_4^{2-} \cdot \text{l}^{-1}$ e referentes à acidez igual a 0,05 M.

Para os fins analíticos do presente trabalho, e considerando-se um tempo de reação igual a 9 segundos, pode-se concluir que o ácido perclórico é superior aos demais ácidos em condições de acidez elevada $[(\text{H}^+) > 0,3 \text{ M}]$. Sob condições de acidez levemente ácidas, a natureza do ácido deixa de ser relevante no projeto do sistema FIA. Evidentemente, estas conclusões são válidas quando o reagente R_2 (Figura 7) apresenta uma concentração de cloreto de bário dihidrato igual a 5% m/v. Face ao exposto acima, pode-se afirmar que o emprego de nitrato de bário para a determinação de sulfato em sistemas FIA não é recomendado.

5.3. Efeito das concentrações de íons bário e sulfato

Os resultados dos experimentos descritos em 4.4.2. são apresentados através das Figuras 13 e 14, e aqueles obtidos de acordo com o procedimento descrito em 4.4.3 são mostrados na Figura 15.

As curvas de isoconcentração de sulfato, obtidas em meio de ácidos clorídrico e nítrico 0,01 M (Figura 13), mostram que não existem grandes diferenças no número de partículas de sulfato de bário formadas para baixas concentrações de sulfato quando soluções de cloreto de bário na faixa de 5 a 40% m/v são empregadas. Por outro lado, não existem diferenças significativas para todos os níveis de sulfato testados quando são utilizadas soluções de cloreto de bário de 10 a 40% m/v. Resultados obtidos em meio de ácido perclórico 0,01 M apresentaram a mesma tendência mostrada nas curvas referentes à mesma acidez em ácido clorídrico.

Figura 13 - Efeito da concentração de bário em meio de ácidos clorídrico e nítrico 0,01 M. A - indica a turbidez formada, e C exprime a concentração de cloreto de bário dihidrato em % m/v na solução R₂ (Figura 7). a, b, c, d e e correspondem aos teores 20, 40, 60, 80 e 100 mg SO₄²⁻.l⁻¹, respectivamente.

Figura 14 - Efeito da concentração de bário em meio de ácidos clorídrico e nítrico 0,25 M.

Acima: A indica a turbidez formada, e C exprime a concentração de cloreto de bário dihidrato em % m/v na solução R₂ (Figura 7); a, b, c, d e e correspondem aos teores 20, 40, 60, 80 e 100 mg SO₄²⁻.l⁻¹ nas soluções injetadas.

Abaixo: curvas indicando a cinética de nucleação, relativas a 60 mg SO₄²⁻.l⁻¹. Os números indicados nas curvas correspondem às concentrações das soluções de cloreto de bário dihidrato expressas em % m/v.

Figura 15 - Efeito da concentração de sulfato e bário na cinética de nucleação. Os números 10, 20, 40 e 60 correspondem aos teores de sulfato nas respectivas soluções padrão em mg.l^{-1} . Os conjuntos de curvas a, b, c e d referem-se à composição das soluções R_1 e R_2 no sistema da Figura 7.

- a - $R_1 = 0,1\text{N HClO}_4$, $R_2 = 5\% \text{ BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$;
- b - $R_1 = 2,5\text{N HClO}_4$, $R_2 = 5\% \text{ BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$;
- c - $R_1 = 0,1\text{N HClO}_4$, $R_2 = 20\% \text{ BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$;
- d - $R_1 = 2,5\text{N HClO}_4$, $R_2 = 20\% \text{ BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$;

Em contraste, as curvas de isoconcentração obtidas em meio de ácidos clorídrico e nítrico 0,25 M (Figura 14), indicam que quanto maior a concentração maior a turbidez formada. Isto pode ser explicado considerando-se o tempo de 9 s disponível para a reação, conforme indicam as respectivas curvas referentes à cinética de nucleação. É interessante observar que, após o equilíbrio ($t > 120$ s), o número de partículas de sulfato de bário praticamente independe da concentração inicial de íons bário. Além disso, no equilíbrio, as diferenças entre os meios nítrico e clorídrico são desprezíveis, apesar de as velocidades de nucleação serem significativamente diferentes.

Para fins analíticos é importante notar que, comparando-se as curvas de isoconcentração de sulfato das Figuras 13 e 14, o efeito da acidez é minimizado com o aumento da concentração de bário. A análise dos sinais correspondentes ao tempo de reação de 9 s (patamar das curvas antes da parada dos fluxos - Figura 15) confirma que o aumento na concentração de bário compensa, dentro de certos limites, o efeito da acidez, o qual, em concordância com o exposto em 5.2, é mais pronunciado para baixas concentrações de sulfato.

Existem na literatura equações correlacionando velocidade de nucleação com a razão de supersaturação (WALTON, 1967). Neste sentido, sabe-se que tanto na nucleação homogênea como na heterogênea existe uma razão de supersaturação crítica, abaixo da qual a velocidade de nucleação é muito lenta, e acima da qual a velocidade é rápida. Assim, considerando-se a proposição de LA MER e DINEGAR (1951), variando-se as atividades iônicas iniciais de bário e de sulfato, ocorrerá uma variação na razão de supersaturação, desde que a raiz quadrada do produto iônico exceda a solubilidade

do sulfato de bário. Os dados da Figura 15 sugerem que a velocidade de nucleação seja função das concentrações iniciais de bário e de sulfato, e que as diferenças encontradas sejam devidas às variações no grau de supersaturação. Nos experimentos conduzidos conforme 4.4.2 e 4.4.3, quando foram utilizadas altas concentrações de sulfato e de bário, muito provavelmente a supersaturação crítica foi atingida, a nucleação sendo predominantemente homogênea.

Uma discussão dos resultados em termos de supersaturação crítica poderia ser feita com base nos dados fornecidos por LA MER e DINEGAR (1951), COLLINS e LEINEWEBER (1956), NIELSEN (1957, 1961) mas a mesma não é pertinente. De qualquer forma, pode-se afirmar que, se o valor de supersaturação crítica fornecido por NIELSEN (1961) for tomado como referência ($s^* = 630$), nos experimentos onde a razão de supersaturação foi bem menor que este valor, com toda a certeza a nucleação foi heterogênea, ou seja, são partículas de impurezas que catalizam a nucleação.

Finalmente, a presença de íons nitrato em altas concentrações (Figura 14, HNO_3 0,25 M) confirma os resultados mostrados na Figura 12. Assim, devido também ao fenômeno de adsorção, o íon nitrato causa uma aparente diminuição na razão de supersaturação e, conseqüentemente, na velocidade da nucleação. Este último fato foi comentado por LA MER e DINEGAR em 1951.

Para os fins analíticos do presente trabalho, levando-se em conta o tempo de reação de 9 s previamente estabelecido, pode-se concluir que uma solução de cloreto de bário dihidrato a 5% m/v em PVA 0,05% m/v pode ser empregada quando se pretende determinar sulfato na faixa de 0 a 40 mg.l^{-1}

(caso particular de análise de águas). Quando as amostras forem digeridos de vegetais (acidez equivalente a 0,25 N de ácido perclórico), uma solução de cloreto de bário dihidrato 20% m/v em PVA 0,05% m/v deve ser utilizada.

Na discussão dos resultados reportados até o momento, o termo cinética de nucleação foi empregado ao invés de cinética de crescimento, porque o crescimento dos cristais pode, sob certas circunstâncias, ser considerado como uma forma especial de nucleação heterogênea (WALTON, 1967). No entanto, se for observada a conclusão de DOREMUS (1958) o termo cinética de crescimento parece mais adequado, desde que este autor considera que a nucleação ocorre rapidamente, e que o número de partículas é constante durante as medidas no período de crescimento dos cristais. Por outro lado, considerando-se que o primeiro estágio da precipitação envolve nucleação e crescimento e o segundo estágio somente crescimento (JOHNSON e O'ROURKE 1953, 1954) os dois termos parecem se confundir.

5.4. Efeito da adição de sulfato

Os resultados dos experimentos descritos em 4.4.4 são apresentados através das Figuras 16 e 17. Visando facilitar a discussão, os resultados obtidos de acordo com o procedimento descrito em 4.5, foram incluídos neste item.

As curvas de isoconcentração de sulfato (Figura 16) indicam que a adição de sulfato à zona da amostra melhora tanto a linearidade das curvas de padronização, como o limite de detecção do método. Ocorrendo a reação em meio ácido diluído, $[H^+] \approx 0,01$ N (conjuntos de curvas a e c), não são obser

Figura 16 - Efeito da adiço de sulfato nas curvas de padronizao. Os nmeros ao lado das curvas correspondem aos teores de sulfato na soluo R₁ (Figura 7), em mg.l⁻¹. Os conjuntos de curvas a e c foram obtidos em meio de cido perclrico 0,01 M utilizando-se em R₂ (Figura 7) soluo de cloreto de brio a 5 e 20% m/v, respectivamente. Os conjuntos b e d foram obtidos em meio de cido perclrico 0,25 N, utilizando-se em R₂ solues de cloreto de brio a 5 e 20% m/v, respectivamente.

Figura 17 - Efeito da adição de sulfato na estabilidade da linha básica e no limite de detecção. Os números sobre os picos indicam os teores de sulfato, nas respectivas soluções padrão, expressas em mg.l^{-1} . Todas as soluções foram injetadas em duplicata. a, b, c e d correspondem às adições de 0, 100, 200 e 300 $\text{mg SO}_4^{2-} \cdot \text{l}^{-1}$ (preparadas em ácido perclórico 2,5 N) via R_1 (Figura 7). Em R_2 utilizou-se solução de cloreto de bário dihidrato 5% m/v.

vadas diferenças significativas entre as curvas de padronização referentes à mesma adição de sulfato, quando são empregadas soluções de cloreto de bário a 5 e 20% m/v. Em contraste, em meio ácido $[H^+] \approx 0,25 \text{ N}$ (conjuntos de curvas b e d), observa-se que as características analíticas são mais favoráveis quando solução de cloreto de bário 20% m/v foi utilizada. Neste caso, a adição promovida pela solução $300 \text{ mg SO}_4^{2-} \cdot \text{l}^{-1}$ foi suficiente para linearizar a função na faixa de concentrações indicada. Estes resultados não surpreendem, face ao disposto no item 5.3, pois a adição de sulfato e a escolha adequada da solução de bário concorrem para um ajuste das condições de supersaturação desejadas, favorecendo a determinação de baixas concentrações de sulfato na amostra.

Entretanto, a adição contínua de sulfato leva a uma instabilidade na linha de base do sistema. Empregando-se solução de cloreto bário a 5% m/v, quanto maior a adição, acidez do meio e tempo de operação, maior a quantidade de sulfato de bário adsorvida nas paredes internas do reator L_R e da célula de fluxo (Figura 17). Quando se empregou solução de cloreto de bário a 20% m/v, mesmo em condições de acidez elevada $[H^+] = 0,25 \text{ N}$, quanto maior a adição de sulfato, menor foi a quantidade adsorvida nas paredes internas da célula de fluxo. Nestas condições, uma linha de base, sem apresentar um deslocamento crescente em função do tempo, foi observada. Este fato contribuiu para que se testasse o protótipo em rotina de larga escala, utilizando-se condições analíticas para digeridos de vegetais, conforme descrito em 4.5. O resultado da análise pode ser apreciado através do registro mostrado na Figura 18. A operação do sistema durante cerca de 50 minutos apresentou uma linha de base instável, assim como uma variação nos sinais referentes aos padrões utilizados no início e no final da análise. A instabilidade do sistema foi

Figura 18 - Análise de rotina de digeridos de vegetais empregando o protótipo da Figura 7. Da direita para a esquerda: uma série de soluções padrão de sulfato (os números sobre os picos indicam os teores em mg.l^{-1}), seguida de vinte amostras e novamente soluções padrão, todas injetadas em duplicata.

* sinal causado por bolha de ar em trânsito na célula de fluxo;

**sinais referentes ao desprendimento parcial de sulfato de bário após impactos no reator L_R .

devida ao acúmulo irregular de sulfato de bário no reator L_R , fato este observado visualmente. Impactos sucessivos no reator L_R permitiram deslocar parcialmente o sulfato de bário adsorvido, cujos sinais transientes são mostrados na mesma Figura. A necessidade de se reprojetar o sistema para os fins analíticos desejados foi, neste ponto, inquestionável. Os resultados dos novos projetos são apresentados a seguir.

5.5. O sistema proposto

A escolha do sistema proposto foi realizada após a comparação do desempenho dos sistemas FIA das Figuras 8 e 9 (item 4.6).

O emprego de zonas coalescentes em confluência (Figura 8a) mostrou-se promissor para situações de menor acidez, apesar de a velocidade analítica permanecer em 70 amostras por hora e de ser observada uma variação crescente na linha básica de 0,005 unidades de absorbância por hora. Resultados semelhantes foram obtidos quando se utilizou o sistema com adição sequencial de solução alcalina de EDTA (Figura 8b). Desde que, empregando-se estes sistemas, o problema da adsorção de sulfato de bário nas paredes internas do reator tubular e da célula de fluxo não foi completamente eliminado, a necessidade de uma nova configuração tornou-se evidente.

A Figura 9 mostra o diagrama de fluxos do sistema FIA com alternância de reagentes, proposto no presente trabalho, o qual pode ser considerado, até certo ponto, como uma combinação dos sistemas indicados na Figura 8. Neste sistema, a adição de bário somente ocorre na presença da zo-

na da amostra, o que corresponde ao princípio da coalescência de zonas; a adição do EDTA é feita em sequência à passagem da amostra processada pelo sensor, em analogia ao processo de adição sequencial (Sistema FIA da Figura 8b). Todas as considerações apresentadas a seguir referem-se ao sistema FIA da Figura 9.

5.5.1. Lavagem do sistema

Os resultados dos experimentos realizados conforme 4.6.2 mostraram que a eficiência do processo de lavagem independe da concentração de EDTA na solução R_3 (Figura 9), quando esta se situa entre 0,03% e 3,0% m/v. Deve-se salientar que, também quando R_3 foi somente solução 0,25 M em ácido perclórico, a lavagem do sistema foi satisfatória. Este fato permite concluir que a eficiência de lavagem é muito mais devida à brusca mudança na vazão através do reator L_R , do que à reação química do EDTA com o sulfato de bário residual, ou seja, a limpeza do sistema é principalmente devida a um efeito de transporte de massa. Entretanto, decidiu-se manter o EDTA na solução R_3 porque, na ausência deste agente complexante, um ligeiro aumento na linha básica foi observado após operação contínua do sistema durante duas horas. A concentração de EDTA para a operação do sistema foi escolhida como 0,3% m/v, em hidróxido de sódio 0,2M. O emprego de maiores concentrações em R_3 levou sempre a um aumento pronunciado no sinal correspondente à prova em branco, o qual é causado pelas diferenças de índices de refração entre os reagentes alternantes.

O efeito do fluxo intermitente de R_3 , verificado após experimentos conduzidos conforme 4.6.3, é apresen-

tado na Figura 19. Os resultados indicam que a taxa de escoamento de R_3 tem uma influência marcante tanto na forma do pico registrado, como também na eficiência de lavagem e na velocidade analítica. Isto vem confirmar que o processo de lavagem é mais dependente do transporte de massa do que da química envolvida. Uma intensidade de fluxo de $10 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ foi selecionada para R_3 porque, nesta situação, o tempo de limpeza é de apenas alguns segundos. Valores acima de $10 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ foram evitados para prevenir uma pressão hidrodinâmica excessiva no sistema (RUZICKA e HANSEN, 1981).

Os testes de adição contínua de sulfato à zona da amostra, realizados também no sistema proposto, indicaram que uma concentração de $100 \text{ mg SO}_4^{2-} \cdot \text{l}^{-1}$ no reagente R_1 (Figura 9) pode ser recomendado para a determinação deste ânion em águas naturais e em digeridos de vegetais, se forem utilizadas em R_2 , soluções de cloreto de bário dihidrato a 5 e 20% m/v, respectivamente, e se forem mantidas as condições de acidez para cada tipo de amostra especificadas na Figura 9. No caso de digeridos de vegetais podem ser alternativamente empregadas, em R_1 , solução contendo $300 \text{ mg SO}_4^{2-} \cdot \text{l}^{-1}$ e, em R_2 , solução de cloreto de bário dihidrato a 5% m/v, com resultados semelhantes.

5.5.2. Efeito da acidez das amostras

Os resultados dos experimentos conduzidos conforme 4.6.4, referentes ao efeito da variação da acidez dos digeridos de vegetais, são apresentados na Tabela 1.

A análise dos dados mostra que o efeito da variação da acidez é mais pronunciado para concentrações de sul

Figura 19 - Efeito da intensidade de fluxo da solução de EDTA alcalino. T_1 indica o instante da injeção da solução padrão $100 \text{ mg SO}_4^{2-} \cdot \text{l}^{-1}$, T_2 corresponde ao momento em que o injetor (Figura 9) é comutado para a posição de amostragem; a, b, c e d referem-se às vazões 0,0, 2,5, 50 e $10,0 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ das soluções de EDTA alcalino, respectivamente.

Tabela 1 - Efeito da acidez de digeridos de vegetais. Dados referentes ao sistema da Figura 9.

Teor de sulfato (mg.l ⁻¹)	Acidez (M HClO ₄)	R ₁ - 300 mg SO ₄ ²⁻ .l ⁻¹ R ₂ - solução de cloreto de bário dihidrato 5% m/v em PVA 0,05% m/v		R ₁ - 100 mg SO ₄ ²⁻ .l ⁻¹ R ₂ - solução de cloreto de bário dihidrato 20% m/v em PVA 0,05% m/v	
		Teor de sulfato determinado	Desvio relativo a 0,25N HClO ₄ (%)	Teor de sulfato determinado	Desvio relativo a 0,25N HClO ₄ (%)
20,0	0,15	38,0	+ 90,0	21,0	+ 5,0
20,0	0,20	28,0	+ 40,0	21,0	+ 5,0
20,0	0,25	20,0	0,0	20,0	0,0
20,0	0,30	7,5	- 62,5	19,0	- 5,0
20,0	0,35	2,0	- 90,0	18,0	- 10,0
60,0	0,15	71,0	+ 18,3	60,0	0,0
60,0	0,20	64,0	+ 6,7	60,0	0,0
60,0	0,25	60,0	0,0	60,0	0,0
60,0	0,30	48,0	- 20,0	60,0	0,0
60,0	0,35	41,0	- 32,3	60,0	0,0
100,0	0,15	106,0	+ 6,0	100,0	0,0
100,0	0,20	102,0	+ 2,0	100,0	0,0
100,0	0,25	100,0	0,0	100,0	0,0
100,0	0,30	87,0	- 13,0	100,0	0,0
100,0	0,35	79,0	- 21,0	100,0	0,0

fato e de bário mais baixas, em concordância com os resultados discutidos em 5.2 e 5.3.

Para análises de vegetais, a solução de cloreto de bário dihidrato a 20% m/v é mais recomendada. Os desvios encontrados para menores concentrações de sulfato são irrelevantes, considerando-se que, quando o procedimento de decomposição das amostras é bem conduzido, a variação na acidez destas é bem pequena. Neste sentido, uma acidez de $0,25 \pm 0,02$ M em ácido perclórico foi estimada após a titulação de 20 digeridos.

No tocante à análise de águas naturais, variações de acidez das amostras não são importantes. De um modo geral, não se recomenda a acidificação da amostra após a coleta (APHA, 1975). Entretanto, é frequentemente solicitada a determinação de sulfato em amostras já acidificadas, as quais foram coletadas e preservadas visando determinações de vários elementos. Nestas amostras, a adição de 1 a 4 ml de ácidos clorídrico ou nítrico concentrados por litro resulta em uma acidez muito baixa para comprometer significativamente a cinética de nucleação e, conseqüentemente, a exatidão dos resultados. Testes realizados com amostras de águas naturais revelaram que, mesmo quando a acidez das amostras variou de 100%, não se observaram variações nos resultados analíticos.

5.5.3. Características analíticas

O método proposto é praticamente insensível às variações de temperatura, tanto do ambiente como das amostras, conforme indicaram os testes conduzidos de acordo com o procedimento descrito em 4.4.5. Isto elimina a necessi-

dade do uso de banho à temperatura constante, assim como não é preciso aguardar que amostras com temperatura em torno de 10°C atinjam a temperatura ambiente. Esta característica é explicada quando se considera que nas condições da operação do sistema (Figura 9), a cinética da nucleação é pouco passível de ser modificada por variações de temperatura, uma vez que um grau de completação maior que 90% é atingido nos sistemas propostos.

A Tabela 2 indica que o método proposto é pouco suscetível às interferências dos íons estudados (item 4.6.5.), considerando-se que, em amostras típicas de águas e de digeridos de vegetais, as espécies químicas potencialmente interferentes ocorrem em concentrações menores que os máximos teores testados. Assim, não é comum a presença de ferro e alumínio a níveis acima de 10 mg.l^{-1} em digeridos de vegetais, cuja relação entre massa de matéria seca e o volume final da solução é igual ou maior que 1/100. Também, é incomum a ocorrência de cálcio em concentrações acima de 200 mg.l^{-1} em águas.

Com respeito à interferência de íons bicarbonato, ao nível de 1000 mg.l^{-1} , a mesma é totalmente eliminada, quando a concentração do ácido no reagente R_1 (sistema para análise de águas) foi igual ou maior que 0,5 N. Por este motivo, concluiu-se que a solução R_1 deve ser preparada em meio de ácido clorídrico (ou perclórico) 0,5 N. Convém salientar que, caso as amostras de águas sejam preservadas com ácidos, a solução carregadora deve apresentar uma acidez semelhante à acidez das mesmas, e a concentração do ácido na solução R_1 diminuir, de tal forma que a concentração ácida no percurso **xy** do sistema (Figura 9) não exceda 0,05 N.

Interferências devidas à coloração das amos

Tabela 2 - Interferências químicas na determinação de sulfato. Dados obtidos conforme 4.6.5, 20 SO_4 + 10 Al corresponde à solução padrão 20 $\text{mg SO}_4^{2-} \cdot \text{l}^{-1}$ preparada em presença de 10 $\text{mg Al} \cdot \text{l}^{-1}$, e assim sucessivamente.

Amostras injetadas	Desvios relativos aos teores de sulfato em ausência dos íons interferentes (dados em %).	
	Sistema de águas	Sistema de plantas
20 SO_4 + 10 Al	0,0	0,0
20 SO_4 + 100 Al	-	- 14,0
100 SO_4 + 10 Al	0,0	0,0
100 SO_4 + 100 Al	-	0,0
20 SO_4 + 10 Fe	0,0	0,0
20 SO_4 + 100 Fe	-	- 15,6
100 SO_4 + 10 Fe	0,0	0,0
100 SO_4 + 100 Fe	-	+ 4,2
20 SO_4 + 10 Mn	0,0	0,0
20 SO_4 + 100 Mn	0,0	0,0
100 SO_4 + 10 Mn	0,0	0,0
100 SO_4 + 100 Mn	0,0	0,0
20 SO_4 + 50 Ca	0,0	0,0
20 SO_4 + 500 Ca	- 8,0	0,0
100 SO_4 + 50 Ca	0,0	0,0
100 SO_4 + 500 Ca	0,0	0,0
20 SO_4 + 5 Mg	0,0	0,0
20 SO_4 + 50 Mg	- 2,0	0,0
100 SO_4 + 5 Mg	0,0	0,0
100 SO_4 + 50 Mg	0,0	0,0
20 SO_4 + 10 P	+ 2,0	0,0
20 SO_4 + 100 P	-	0,0
100 SO_4 + 10 P	0,0	0,0
100 SO_4 + 100 P	-	0,0
20 SO_4 + 50 K	0,0	0,0
20 SO_4 + 500 K	0,0	+ 0,5
100 SO_4 + 50 K	0,0	0,0
100 SO_4 + 500 K	0,0	0,0

tras, particularmente de águas, são corrigidas facilmente com emprego do próprio sistema, determinando-se a *prova em branco* de cada amostra. Para tanto, basta substituir a solução de cloreto de bário 5% m/v em PVA 0,05% m/v (solução R_2), por uma solução de PVA 0,05%. Determinado o valor do sinal da *prova em branco*, a correção é feita através da subtração dos sinais correspondentes. Tanto o sistema de águas, como o de plantas, apresentam uma ótima estabilidade, não se notando nenhuma variação no comportamento da linha básica durante 8 horas de operação contínua. Após este período de tempo, variações menores que 5% foram verificadas nas alturas dos picos correspondentes às soluções padrão empregadas. A Figura 20 mostra parte de um registro típico relativo à determinação de sulfato em águas naturais, o qual fornece, também, uma idéia da estabilidade do sistema. Tanto o sistema de águas como o de plantas é caracterizado por uma velocidade analítica de 120 amostras por hora.

Os desvios padrão relativos de medidas sucessivas de amostras com teores entre 10 e 100 mg $SO_4^{2-} \cdot l^{-1}$ ($n = 20$ para cada amostra) foram menores que 1%, o que reflete a boa precisão das medidas. Os resultados mostrados na Figura 20, fornecem também, uma boa indicação da precisão.

Finalmente, os dados contidos na Tabela 3, mostram que existe boa concordância entre o método proposto e os métodos oficiais recomendados. Testes de recuperação de sulfato, realizadas nas mesmas amostras, apresentaram valores entre 97 e 102%, confirmando a boa exatidão do método proposto.

Figura 20 - Análise de rotina de amostras de águas utilizando-se o sistema de injeção em fluxo proposto (Figura 9). Da direita para a esquerda: uma série de soluções padrão de sulfato (25,0, 20,0, 15,0, 10,0, 5,0, 2,5 e 0,0 mg.l⁻¹) seguida de 19 amostras e as mesmas soluções padrão de sulfato na ordem crescente de concentrações. Todas as soluções foram injetadas em triplicata.

Tabela 3 - Comparação de procedimentos para a determinação de sulfato em digeridos de vegetais e águas naturais.

Amostra (tecido foliar)	% S (matéria seca)	
	Método proposto	Método gravimé- trico (AOAC, 1980)
01	0,30	0,25
12	0,25	0,24
16	0,32	0,29
22	0,30	0,27
36	0,26	0,26
79	0,46	0,46

Amostra (água)	mg $\text{SO}_4^{2-} \cdot \text{l}^{-1}$	
	Método proposto	Método turbidi- métrico manual (APHA, 1975)
109	11	10
114	18	18
122	25	23
125	21	23
134	16	15
192	32	29

6. CONCLUSÕES

Em princípio, qualquer procedimento de química analítica pode ser automatizado em sistemas de injeção em fluxo.

ZAGATTO e REIS

A incorporação da turbidimetria à técnica da análise por injeção em fluxo confirma a potencialidade e a versatilidade dos sistemas FIA.

Nesta tese, foi possível reforçar a hipótese de que estes sistemas são indispensáveis não somente na área de Química Analítica mas também na de Físico-Química. Assim, estudos de cinética de nucleação forneceram subsídios importantes que possibilitaram viabilizar o método turbidimétrico para a determinação de sulfato em análises de larga escala, tanto em águas naturais como em digeridos de vegetais.

O método proposto pode, com algumas modifica

ções, ser estendido a outras matrizes e é caracterizado por apresentar precisão superior àquela dos métodos da literatura, exatidão comparável à dos métodos oficiais de análise, velocidade analítica de 120 amostras por hora e consumo de reagentes muito baixo (2,5 a 10 mg de cloreto de bário dihidrato por determinação). Face as suas excelentes características analíticas e, considerando-se a facilidade de implantação dos sistemas FIA aliada a seu baixo custo operacional, espera-se que os procedimentos propostos sejam, a partir de sua divulgação, empregados intensivamente. Neste particular, a utilização destes procedimentos para a determinação de sulfato em análises de rotina na Seção de Radioquímica e Química Analítica do CENA tem se mostrado altamente vantajosa.

Finalmente, conclui-se que um estudo mais detalhado sobre cinética de nucleação pode esclarecer algumas dúvidas que persistem nos processos de formação e crescimento de precipitados o que, evidentemente, poderá ser conduzido empregando-se o sistema estudado.

7. BIBLIOGRAFIA

... na literatura sobre química há mais dados a respeito de precipitação a partir de soluções do que qualquer outro assunto.

WALTON

AOAC - ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS. 1980.
Official Methods of Analysis. 13th ed. Washington, AOAC.
p.38-39.

APHA - AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION; AMERICAN WATER
WORKS ASSOCIATION AND WATER POLLUTION CONTROL FEDERATION.
1975. Standard methods for examination of water and
wastewater. 14th ed. New York, American Public Health
Association. p.496.

ATTIYAT, A.S.; CHRISTIAN, G.D. 1984. Nonaqueous solvents as
carrier or sample solvent in flow injection analysis/atomic
absorption spectrometry. *Anal. Chem.*, Washington,
56:439-442.

BABAN, S.; BEETLESTONE, D.; BETTERIDGE, D.; SWEET, P. 1980.

The determination of sulphate by flow injection analysis with exploitation of pH gradients and EDTA. *Anal. Chim. Acta*, Amsterdam, 114:319-323.

BASSON, N.D.; BÖHMER, R.G. 1972. An automated procedure for the determination of sulphur in plant tissue. *Analyst*, London, 97: 266-270.

BATAGLIA, O.C. 1976. Determinação indireta de enxofre em plantas por espectrofotometria de absorção atômica. *Ciência e Cultura*, São Paulo, 28(6): 672-675.

BEATON, J.D.; BURNS, G.R.; PLATOU, J. 1968. Determination of sulphur in soils and plant material. London, Sulphur Institute, 56p. (Technical Bulletin) nº 14.

BERGAMIN Fº, H.; REIS, B.F.; ZAGATTO, E.A.G. 1978a. A new device for improving sensitivity and stabilization in flow injection analysis. *Anal. Chim. Acta*, Amsterdam, 97: 427-431.

BERGAMIN Fº, H.; MEDEIROS, J.X.; REIS, B.F.; ZAGATTO, E.A.G. 1978b. Solvent extraction in flow injection analysis. Determination of molybdenum in plant material. *Anal. Chim. Acta*, Amsterdam, 101: 9-15.

BERGAMIN Fº, H.; ZAGATTO, E.A.G.; KRUG, F.J.; REIS, B.F. 1978c. Merging zones in flow injection analysis. Part 1. Double proportional injector and reagent consumption. *Anal. Chim. Acta*, Amsterdam, 101: 17-23.

BERGAMIN F., H.; REIS, B.F.; JACINTHO, A.O.; ZAGATTO, E.A.G.
1980. Ion exchange in flow injection analysis.

Determination of ammonium ions at the $\mu\text{g.l}^{-1}$ level in
natural waters with pulsed reagent. *Anal. Chim. Acta*,
Amsterdam, 117: 81-89.

BESWICK, G.; JOHNSON, R.M. 1970. Sulphur in foodstuffs - I.
Determination as sulphate. *Talanta*, London, 17: 709-716.

BETTERIDGE, D. 1978. Flow injection analysis. *Anal. Chem.*,
Washington, 50(9): 832A-846A.

BETTERIDGE, D.; FIELDS, B. 1978. Construction of pH gradients
in flow injection analysis and their potential use for
multielement analysis in a single sample bolus. *Anal.*
Chem., Washington, 50: 654-656.

BUTTERS, B.; CHENERY, E.M. 1959. A rapid method for the
determination of total sulphur in soils and plants.
Analyst, London, 84: 239-245.

COLLINS, F.C.; LEINEWEBER, J.P. 1956. The kinetics of the
homogeneous precipitation of barium sulfate. *J. Phys.*
Chem., Baltimore, 60: 389-394.

DOREMUS, R.H. 1958. Precipitation kinetics of ionic salts
from solution. *J. Phys. Chem.*, Baltimore, 62: 1068-1075.

GALES, M.E.; KAYLOR, W.H.; LONGBOTTON, J.E. 1968.
Determination of sulphate by automatic colorimetric
analysis. *Analyst*, London, 93: 97-100.

GINÉ, M.F.; ZAGATTO, E.A.G.; BERGAMIN Fº, H. 1979. Semi-automatic determination of manganese in natural waters and plant digests by flow injection analysis. *Analyst*, London, 104: 371-375.

GINÉ, M.F.; BERGAMIN Fº, H.; ZAGATTO, E.A.G.; REIS, B.F. 1980. Simultaneous determination of nitrate and nitrite by flow injection analysis. *Anal. Chim. Acta*, 114: 191-197.

GINÉ, M.F.; REIS, B.F.; ZAGATTO, E.A.G.; KRUG, F.J.; JACINTHO, A.O. 1983. A simple procedure for standard additions in flow injection analysis. Spectrophotometric determination of nitrate in plant extracts. *Anal. Chim. Acta*, Amsterdam, 155: 131-138.

HANSEN, E.H.; RUZICKA, J. 1976. Flow injection analysis. Part VI. The determination of phosphate and chloride in blood serum by dialysis and sample dilution. *Anal. Chim. Acta*, Amsterdam, 87: 353-363.

HANSEN, E.H.; RUZICKA, J.; KRUG, F.J.; ZAGATTO, E.A.G. 1983. Selectivity in flow injection analysis. *Anal. Chim. Acta*, Amsterdam, 148: 111-125.

HOCHGESANG, F.P. 1966. Nephelometry and turbidimetry. In: KOLTHOFF, I.M.; ELVING, P.J.; SANDELL, E.B. Ed. *Treatise on Analytical Chemistry*. 2. Ed. New York, Interscience. Part I. 5, p. 3289-3328.

JACINTHO, A.O.; ZAGATTO, E.A.G.; REIS, B.F.; PESSENDA, L.C.R.; KRUG, F.J. 1981. Merging zones in flow injection analysis. Part VI. Determination of calcium in natural waters, soil and plant materials with glyoxal bis (2-hydroxyanil). *Anal. Chim. Acta*, Amsterdam, 130: 361-368.

JACINTHO, A.O.; ZAGATTO, E.A.G.; BERGAMIN Fº, H.; KRUG, F.J.; REIS; B.F.; BRUNS, R.E.; KOWALSKI, B.R. 1981b. Flow injection systems with inductively - coupled argon plasma atomic emission spectrometry. Part 1. Fundamental considerations. *Anal. Chim. Acta*, Amsterdam, 130: 243-255.

JOHNSON, R.A.; O'ROURKE, J.D. 1954. The kinetics of precipitation formation: barium sulphate. *J. Am. Chem. Soc.*, Easton, 76: 2124-2126.

KARLBERG, B.; THELANDER, S. 1978. Extraction based on the flow-injection principle. Part I. Description of the extraction system. *Anal. Chim. Acta*, Amsterdam, 98: 1-7.

KEILY, H.J.; ROGERS, L.B. 1955. Nephelometric determination of sulphate impurity in certain reagent grade salts. *Anal. Chem.*, Washington, 27(5): 759-764.

KOLTHOFF, I.M.; SANDELL, E.B. 1962. Textbook of quantitative inorganic analysis. 3. ed. New York, MacMillan. Cap. 20. 759p.

KONDO, O.; MIYATA, H.; TÔEI, K. 1982. Determination of sulphate in river water by flow injection analysis. *Anal. Chim. Acta*, Amsterdam, 134: 353-358.

KRUG, F.J.; BERGAMIN Fº; H.; ZAGATTO, E.A.G.; JØRGENSEN, S.S.
1977. Rapid determination of sulphate in natural waters
and plant digests by continuous flow injection
turbidimetry. *Analyst*, London, 102: 503-508.

KRUG, F.J. 1980. Determinação de baixas concentrações de
sulfato em águas naturais por turbidimetria em sistema de
injeção em fluxo. Piracicaba, CENA/USP. Relatório apre-
sentado ao CNPq. Julho. 35p.

KRUG, F.J.; MORTATTI, J.; PESSENDA, L.C.R.; ZAGATTO, E.A.G.;
BERGAMIN Fº, H. 1981. Flow injection spectrophotometric
determination of boron in plant material with azomethine-H.
Anal. Chim. Acta, Amsterdam, 125: 29-35.

KRUG, F.J.; REIS, B.F.; GINÉ, M.F.; FERREIRA, J.R.; JACINTHO,
A.O.; ZAGATTO, E.A.G. 1983. Zone trapping in flow
injection analysis. Spectrophotometric determination of
low levels of ammonium ion in natural waters. *Anal. Chim.
Acta*, Amsterdam, 151: 39-48.

LA MER, V.K.; DINEGAR, R.H. 1951. The limiting degrees of
supersaturation of the sparingly soluble sulphates. *J.
Am. Chem. Soc.*, Easton, 73: 381-385.

LAZRUS, A.L.; HILL, K.C.; LODGE, J.P. 1966. A new
colorimetric microdetermination of sulfate ion.
Automation in Analytical Chemistry, Technicon Symposia,
1965, White Plain, p. 291-293.

- LEA, R.; WELLS, C.G. 1980. Determination of extractable sulfate and total sulfur from plant and soil material by an autoanalyser. *Comm. Soil Sci. Plant Anal.*, New York, 11(5): 507-516.
- MADSEN, B.C.; MURPHY, R.J. 1981. Flow injection and photometric determination of sulfate in rainwater with methylthymol blue. *Anal. Chem.*, Washington, 53(12): 1924-1926.
- MARCZENKO, Z. 1976. Spectrophotometric determination of elements. Chichester, Ellis Horwood. Cap. 50. p. 505.
- McSWAIN, M.R.; WATROUS, R.J. 1974. Improved methylthymol blue procedure for automated sulfate determinations. *Anal. Chem.*, Washington, 43(9): 1329-1331.
- MINDEGAARD, J. 1979. Flow multi-injection analysis. A system for the analysis of highly concentrated samples without prior dilution. *Anal. Chim. Acta*, Amsterdam, 104: 185-189.
- MORTATTI, J.; KRUG, F.J.; PESSENDA, L.C.R.; ZAGATTO, E.A.G.; JØRGENSEN, S.S. 1982. Determination of iron in natural waters and plant material with 1,10-phenanthroline by flow injection analysis (FIA). *Analyst*, London, 107: 659-663.
- NIELSEN, A.E. 1957. Nucleation in barium sulfate precipitation. *Acta Chem. Scan.*, Copenhagen, 11: 1512-1515.

- NIELSEN, A.E. 1961. Homogeneous nucleation in barium sulfate precipitation. *Acta Chem. Scan.*, Copenhagen, 15(2): 441-442.
- OLSEN, S.; PESSEDA, L.C.R.; RUZICKA, J.; HANSEN, E.H. 1983. Combination of flow injection analysis with flame atomic absorption allows determination of heavy metals in sea water down to ppb level. *Analyst*, London, 108: 905-917.
- O'ROURKE, J.D.; JOHNSON, R.A. 1955. Kinetics and mechanism in formation of slightly soluble ionic precipitates. *Anal. Chem.*, Washington, 27(11): 1699-1704.
- PAINTON, C.C.; MOTTOLA, H.A. 1983. Dispersion in continuous-flow sample processing. *Anal. Chim. Acta*, Amsterdam, 154: 1-16.
- RANGER, C. 1981. Flow injection analysis. *Anal. Chem.*, Washington, 53(1): 20A-32A.
- REIJN, J.M.; VAN DER LINDEN, W.E.; POPPE, H. 1980. Some theoretical aspects of flow injection analysis. *Anal. Chim. Acta*, Amsterdam, 114: 105-118.
- REIJN, J.M.; VAN DER LINDEN, W.E.; POPPE, H. 1981a. Dispersion in open tubes and tubes packed with large glass beads. *Anal. Chim. Acta*, Amsterdam, 123: 229-237.
- REIJN, J.M.; VAN DER LINDEN, W.E.; POPPE, H. 1981b. Transport phenomena in flow injection analysis without chemical reaction. *Anal. Chim. Acta*, Amsterdam, 126: 1-3.

REIJNDERS, H.F.R.; VAN STADEN, J.J.; GRIEPINK, B. 1979.

Photometry in a continuous flow system. Determination of sulphate in a continuous flow system in environmental samples with dimethylsulphonazo (III). *Frezenius Z. Anal. Chem.*, Washington, 295: 122-124.

REIS, B.F.; BERGAMIN F., H.; ZAGATTO, E.A.G.; KRUG, F.J.

1979. Merging zones in flow injection analysis. Part III. Spectrophotometric determination of aluminium in plant and soil materials with sequential addition of pulsed reagents. *Anal. Chim. Acta*, Amsterdam, 107: 309-317.

REIS, B.F.; ZAGATTO, E.A.G.; JACINTHO, A.O.; KRUG, F.J.;

BERGAMIN F., H. 1980. Merging zones in flow injection analysis. Part IV. Simultaneous spectrophotometric determination of total nitrogen and phosphorus in plant material. *Anal. Chim. Acta*, Amsterdam, 119: 305-311.

REIS, B.J.; JACINTHO, A.O.; MORTATTI, J.; KRUG, F.J.; ZAGATTO,

E.A.G.; BERGAMIN F., H.; PESSENDA, L.C.R. 1981. Zone sampling processes in flow injection analysis. *Anal. Chim. Acta*, Amsterdam, 123: 221-228.

ROCKS, B.; RILEY, C. 1982. Flow injection analysis: a new approach to quantitative measurements in clinical chemistry. *Clin. Chem.*, New York, 28(3): 409:421.

RUZICKA, J.; HANSEN, E.H, 1975. Flow injection analysis.

Part I. A new concept of fast continuous flow analysis. *Anal. Chim. Acta*, Amsterdam, 78: 145-157.

- RUZICKA, J.; HANSEN, E.H. 1978. Flow injection analysis. Part X. Theory, techniques and trends. *Anal. Chim. Acta*, Amsterdam, 99: 37-76.
- RUZICKA, J.; HANSEN, E.H. 1979. Stopped flow and merging zones - a new approach to enzymatic assay by flow injection analysis. *Anal. Chim. Acta*, 106: 207-224.
- RUZICKA, J.; HANSEN, E.H. 1980. Flow injection analysis. Principles, applications and trends. *Anal. Chim. Acta*, Amsterdam, 114: 19-44.
- RUZICKA, J.; HANSEN, E.H. 1981. Flow injection analysis. New York, John Wiley, 207pp.
- RUZICKA, J.; HANSEN, E.H.; RAMSING, A.U. 1982. Flow injection analyser for students, teaching and research. Spectrophotometric methods. *Anal. Chim. Acta*, Amsterdam, 134: 55-71.
- RUZICKA, J.; HANSEN, E.H. 1983. FIA is already a routine tool in Brazil. *Trends Anal. Chem.*, Cambridge (UK), 2(7): V-VII.
- SALUTSKY, M.L. 1959. Precipitates: their formation, properties, and purity. In: KOLTHOFF, I.M.; ELVING, P.J.; SANDELL, E.B. Ed. *Treatise on analytical chemistry*. New York, Interscience. Part I. V. 1, p. 733-765.
- SANDELL, E.B.; ELVING, P.J. 1959. Methods of analytical chemistry. In: KOLTHOFF, I.M.; ELVING, P.J.; SANDELL, E. B. Ed. *Treatise on analytical chemistry*. New York, Interscience, Part I, V. 1, 1-17.

- SANSUN, L.L.; ROBINSON, J.B.D. 1974. Wet digestion, manual and automated analysis of total sulphur in plant material. *Comm. Soil Sci. Plant Anal.*, New York, 5(5): 365-383.
- STEWARD, K.K.; BEECHER, G.R.; HARE, P.E. 1976. Rapid analysis of discrete samples: the use of nonsegmented, continuous flow. *Anal. Biochem.*, New York, 70(1): 167-173.
- STEWARD, K.K. 1981. Flow injection analysis: a review of its early history. *Talanta*, London, 28: 789-797.
- SKEGGS, L.T. 1957. Automatic method for colorimetric analysis. *Am. J. Clin. Pathol.*, 38: 311+322. In: *Chem. Abst.*, 1958, 1694 i.
- TECHNICON. 1972. Sulfate in water and wastewater. Technicon Autoanalyser II, Tarrytown, Industrial Method No. 118-71w.
- TEIXEIRA, J.P.F.; BATAGLIA, O.P.; ARRUDA, P. 1976. Determinação automatizada de enxofre em plantas, pelo sistema auto-analisador II Technicon. *Bragantia*, Campinas, 77, nota nº 16.
- TOENNIES, G.; BAKAY, B. 1953. Photonephelometric microdetermination of sulfate and organic sulfur. *anal. chem.*, Washington, 25(1): 160-165.

- VAN DEN BERG, J.H.M.; DEELDER, R.S.; EGBERINK, H.G.M.
1980. Dispersion phenomena in reactors for flow
analysis. *Anal. Chim. Acta*, Amsterdam, 114: 91-104.
- VANDERSLICE, T.J.; STEWART, K.K.; ROSENFELD, A.G.; HIGGS,
D.J. 1981. Laminar dispersion in flow injection
analysis. *Talanta*, London, 28: 11-18.
- WALTON, A.G. 1967. The formation and properties of
precipitates. New York, Interscience. 232 p.
- ZAGATTO, E.A.G.; KRUG, F.J.; BERGAMIN Fº, H.; JØRGENSEN,
S.S.; REIS, B.F. 1979a. Merging zones in flow injection
analysis. Part II. Determination of calcium, magnesium
and potassium in plant material by continuous flow
injection atomic absorption and flame emission
spectrometry. *Anal. Chim. Acta*, Amsterdam, 104: 279-284.
- ZAGATTO, E.A.G.; REIS, B.F.; BERGAMIN Fº, H.; KRUG, F.J.
1979b. Isothermal distillation in flow injection
analysis. Determination of total nitrogen in plant
material. *Anal. Chim. Acta*, Amsterdam, 109: 45-54.
- ZAGATTO, E.A.G.; JACINTHO, O.A.; MORTATTI, J.; BERGAMIN Fº,
H. 1980. An improved flow injection determination of
nitrate in waters by using intermittent flows. *Anal.
Chim. Acta*, Amsterdam, 120: 399-403.
- ZAGATTO, E.A.G.; JACINTHO, O.A.; PESSENDA, L.C.R.; KRUG, F.
J.; REIS, B.F.; BERGAMIN Fº, H. 1981. Merging zones in
flow injection analysis. Part V. Simultaneous
determination of aluminium and iron in plant digests by
a zone sampling approach. *Anal. Chim. Acta*, Amsterdam,
125: 37-43.

ZAGATTO, E.A.G.; JACINTHO, O.A.; KRUG, F.J.; REIS, B.F.;
BRUNS, R.E.; ARAUJO, M.C.U. 1983. Flow injection
systems with inductively coupled argon plasma atomic
emission spectrometry. Part II. The generalized
standard addition method. *Anal. Chim. Acta*, Amsterdam,
145: 169-178.

ZAHN, V. 1937. Determination of small proportions of
sulfur. *Ind. Eng. Chem.*, Washington, 9(11): 543-547.

ZHAOLUN, F. 1981. Flow injection analysis. *Fenxi
Huaxue* (Anal. Chem.), Pequín, 3: 369-372.