

**EMPREGO DE REAGENTE EM SUSPENSÃO EM SISTEMA DE INJEÇÃO EM FLUXO. DETERMINAÇÃO ESPECTROFOTOMÉTRICA DE SULFATO EM ÁGUAS NATURAIS****Paula Manoel Crnkovic\***

Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, CP 780, 13560-970 São Carlos - SP

**Antonio Octávio Jacintho**

Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, CP 96, 13400-970 Piracicaba - SP

Reccebido em 2/3/01; aceito em 26/7/01

USE OF REAGENT IN SUSPENSION IN FLOW INJECTION ANALYSIS. SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF SULPHATE IN NATURAL WATER. This paper presents an automatic procedure employing a reagent in the form of a slurry in a flow-injection system. The feasibility of the proposal is demonstrated by sulphate determination in water using the Barium Chloranilate method, which is based on the precipitation of barium sulphate. The release of a stoichiometric amount of highly colored chloranilic ions is monitored at 528 nm. The reaction is carried out in alcoholic medium in order to reduce the solubility of the reagent. A considerable improvement in the sensitivity is attained by adding ferric ions to the released chloranilic ions. An on-line filtration step to separate the excess reagent from the released chloranilic ions was necessary. In addition, a column containing a cation exchange resin was included in the manifold to remove potentially interfering ions. The proposed procedure is suitable for 30 determinations per hour and the relative standard deviation is less than 2%. The analytical curve is linear between 0.0 and 40 mg L<sup>-1</sup> and the determination limit is about 2.0 mg L<sup>-1</sup>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Accuracy was confirmed by running several samples already analysed by a standard turbidimetric procedure.

Keywords: slurry reagent; barium chloranilate; sulphate.

**INTRODUÇÃO**

Interações sólido-líquido são utilizadas em sistema de análise em fluxo (FIA) com o objetivo de quantificação. O emprego do reagente empacotado em colunas pode aumentar a eficiência da reação, pois o problema da dispersão da amostra é minimizado, porém uma restrição quando se utiliza esta técnica diz respeito à falta de reprodutibilidade, devido à degradação do reagente ou saturação dos sítios ativos que aumentam com o tempo, havendo então a necessidade de freqüente renovação da coluna e calibração<sup>1</sup>.

Alguns autores apresentaram esta possibilidade descrevendo sistemas onde a parte sólida pode ser acomodada em coluna<sup>2,4</sup>, utilizando-se ou não a imobilização em partículas esféricas de celulose<sup>5,6</sup>. O uso de câmara de agitação também foi proposto para esta finalidade<sup>7</sup>, onde um contato vigoroso entre reagente pouco solúvel e amostra líquida é necessário, pois esta interação química dá origem a uma terceira espécie mensurável espectrofotometricamente.

O emprego de suspensão em FIA também se constitui uma alternativa para as reações que requerem o uso de reagentes sólidos e pouco solúveis. Proposta neste sentido foi sugerida utilizando sistema automatizado, segmentado com bolhas de ar<sup>8</sup>.

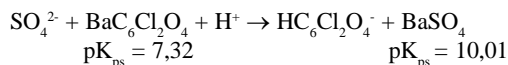
Reações que envolvem a existência de mais de uma fase apresentam problemas relacionados à complexidade deste fenômeno. Qualquer variação nas condições e manuseio de soluções que envolvem formação de colóides pode resultar em perda de precisão de uma determinação para outra. Com o uso de sistema de análise em fluxo, podem-se repetir as condições a cada ciclo, o que torna viável a reprodutibilidade do procedimento.

Vários métodos analíticos têm sido propostos para a determinação do sulfato, e isto se justifica pois este íon é amplamente distribuído

na natureza. Na forma oxidada de sulfato, o S constitui o segundo ânion mais abundante na água do mar (após o cloreto) e dos rios (após o bicarbonato)<sup>9</sup>. A determinação rápida e simples dos íons sulfato em águas naturais, especialmente em águas de chuva, tornou-se extremamente importante sob o ponto de vista ambiental<sup>3</sup> e agrônômico.

Métodos espectrofotométricos são de aplicação restrita principalmente porque o sulfato forma poucos compostos coloridos que absorvem radiação no visível e ultra-violeta, o que resulta na dificuldade de emprego dos mesmos<sup>10</sup>.

Na década de 50 o cloranilato de bário (BaC<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) foi proposto para a determinação de sulfato<sup>10</sup>. Ao reagir com o SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> em meio ácido, o cloranilato desloca uma quantidade equivalente de íons cloranílico em função da menor solubilidade do sulfato de bário. Os íons cloranílico deslocados podem ser monitorados espectrofotometricamente;



No presente trabalho foi desenvolvido um procedimento automatizado baseado no conceito FIA, utilizando-se um reagente sólido e o analito líquido. Os estudos foram feitos empregando reagente na forma de suspensão, visando demonstrar mais uma possibilidade do uso desta técnica de análise.

Uma vez que o cloranilato de bário é pouco solúvel em água, a reação é proposta em meio etanólico permitindo assim um ganho em sensibilidade do método<sup>10</sup>. Com este propósito também foi sugerida a reação dos íons cloranílico com íons férrico para formar um complexo de cor púrpura, o que provocou um aumento nos valores de absorvância das soluções<sup>11</sup>.

O presente estudo demonstrou a viabilidade do emprego de reagente em suspensão em sistema FIA. Como aplicação foi sele-

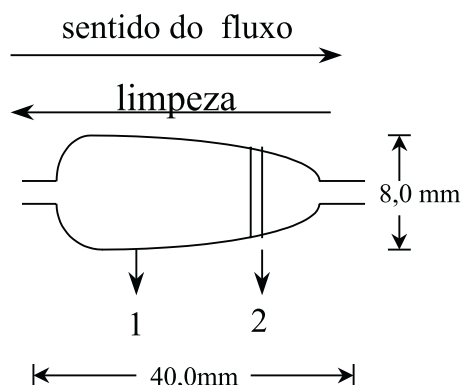
\* e-mail: paulam@sc.usp.br

cionada a determinação do íon sulfato em águas naturais por meio do método que se fundamenta na reação do citado íon com o cloranilato de bário, se constituindo em mais uma alternativa para a sua determinação.

## PARTE EXPERIMENTAL

### Instrumentos e Acessórios

Utilizou-se um espectrofotômetro Femto, modelo 432 equipado com cela de fluxo com percurso ótico de 15mm e conectado a um registrador potenciométrico. A propulsão dos fluidos foi obtida por meio de uma bomba peristáltica Ismatec modelo mp13 Gj-4, tubos de Tygon para diferentes vazões e tubo Acid-Flex para bombear álcool 95%. Um agitador magnético para manter o reagente em suspensão e outro para a câmara de mistura com agitação confeccionada em acrílico. Minicoluna de Tygon contendo resina de troca catiônica Dowex 50W-X8 (200-400 mesh, forma H<sup>+</sup>), antes da alça de amostragem. Filtro de vidro (Figura 1) em que o elemento filtrante é constituído de vidro sinterizado com capacidade de retenção de partículas de aproximadamente 38µm. Tubos de polietileno, com diâmetro interno = 0,8mm para a construção de reatores helicoidais, linhas de transmissão e alças de amostragem dos módulos de análise. Injetor comutador para gerenciamento das soluções e conectores para as linhas de transmissão, confeccionados em acrílico.



**Figura 1.** Filtro de vidro: 1 = paredes finas de vidro, 0,5 mm; 2 = elemento filtrante, vidro sinterizado, espessura 2 mm e porosidade que permite filtrar partículas de aproximadamente 38 µm

### Soluções, reagentes e amostras

Todas as soluções foram preparadas com água destilada-deionizada e os reagentes foram pró-análise. Para as comparações com o álcool etílico pró-análise Merk a 95% (D=0,8 Kg L<sup>-1</sup>), foi empregado o produto comercial 92,8°INPM. A *Solução estoque de sulfato* (1000 mg L<sup>-1</sup>) em meio etanólico 50%(v/v) foi preparada dissolvendo-se 907,1 mg de K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> em água, adicionando-se álcool etílico 95% para torná-la 50% (v/v). Por diluição em etanol aproximadamente 50%(v/v) foram preparadas as *soluções de trabalho* contendo 0,0; 2,5; 5,0; 10,0; 25,0; 50,0; 75,0 e 100,0 mg L<sup>-1</sup> de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. A *Solução de EDTA 0,3% (m/v)* foi preparada dissolvendo-se 3,0 g do sal em água, adicionando-se etanol 95% para torná-la 50% (v/v) no referido álcool, ajustando-se o pH aparente a aproximadamente 9 com solução de NaOH 10 mol L<sup>-1</sup>, antes de se completar o volume a 1000 mL com água. A *Solução tampão ácido acético - acetato de sódio (HAc-NaAc) 0,02 mol L<sup>-1</sup> em pH aparente 4,7* foi preparada a

partir de diluição da solução estoque de ácido acético 1,0 mol L<sup>-1</sup>, preparada em etanol 50% (v/v), o pH foi ajustado com solução estoque 1,0 mol L<sup>-1</sup> em acetato de sódio, também preparada em etanol 50% (v/v) e completando-se o volume a 500 mL com etanol 50%(v/v). A *Solução* contendo 30 mg Fe<sup>3+</sup>L<sup>-1</sup> em HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> e em álcool etílico a 50% (v/v) foi preparada adicionando-se a um balão volumétrico de 500 mL, 15 mL de uma solução estoque contendo 1000 mg L<sup>-1</sup> Fe<sup>3+</sup>, 50 mL de uma solução 1,0 mol L<sup>-1</sup> de HCl, e o volume de etanol necessário para torná-la 50% (v/v) no referido álcool e o volume foi completado com água. A *Solução* de cloreto de amônio 1,0 mol L<sup>-1</sup> foi preparada dissolvendo-se 53,49 g de cloreto de amônio em 1000 mL de água.

*Reagente em suspensão 0,08 % (m/v)* - preparado adicionando-se 80 mg do cloranilato de bário a 100 mL da solução tampão 0,02 mol L<sup>-1</sup> ácido acético-acetato de sódio, preparadas em etanol 50%(v/v). Esta mistura é deixada em banho de ultra-som de 20 a 30 min. Esta suspensão pode ser utilizada em até 48 h após o preparo.

*Interferentes* - as soluções de trabalho foram preparadas a partir de diluições adequadas das soluções estoque de 1000 mg L<sup>-1</sup> de Al<sup>3+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Na<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>.

*Amostras* - as amostras de água, provenientes de regiões próximas ao município de Piracicaba, foram coletadas em frascos de polietileno e acondicionadas em caixas de isopor com gelo até chegarem ao laboratório onde foram filtradas, primeiramente em filtro Whatman n°1 e posteriormente com filtros de 0,45µm de membranas de acetato de celulose. As amostras filtradas foram armazenadas em recipientes de polietileno e preservadas com ácido nítrico de forma a manter a acidez em 0,014 mol L<sup>-1</sup>, seguindo as recomendações de coleta e preservação de amostras de águas da APHA (American Public Health Association)<sup>12</sup>. Algumas amostras contendo alto teor de matéria orgânica, caracterizadas por apresentarem uma coloração mais escura, devem ser passadas através de colunas de sílica gel [Sep-Pak (C18)], pois assim a maior parte dos compostos orgânicos são eliminados, permitindo um maior tempo de vida útil da coluna com resina de troca iônica.

### Sistema de Fluxo

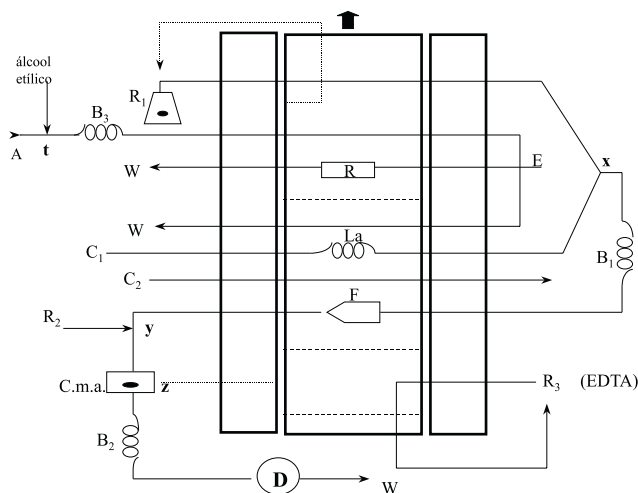
O sistema utilizado para a determinação de sulfato pelo método do cloranilato de bário em suspensão está representado pelo diagrama da Figura 2 onde a mistura da amostra com álcool etílico ocorre em linha, bem como a limpeza do filtro e a remoção dos interferentes, mediante o emprego de resina de troca catiônica.

Neste sistema, a solução de EDTA está sendo reciclada, a amostra (A) é introduzida na solução transportadora (C<sub>1</sub>) que a conduz ao ponto de confluência x onde recebe o reagente (R<sub>1</sub>), sempre sob agitação. A reação se inicia no reator B<sub>1</sub> e parte do sulfato de bário formado e o cloranilato de bário residual ficam retidos no filtro (F) e os íons cloranílico liberados confluem no ponto y com Fe<sup>3+</sup> (R<sub>2</sub>), passam pela câmara de mistura com agitação (C.m.a.), pelo reator B<sub>2</sub> e o complexo então formado é monitorado a 528 nm.

Na posição alternativa, o reagente será reciclado, o EDTA (R<sub>3</sub>) será inserido no ponto z, através do filtro passará um fluxo C<sub>2</sub>, no sentido indicado na Figura 2, com a finalidade de limpeza do mesmo e a alça de amostragem será preenchida pela amostra que foi misturada previamente em linha com álcool etílico e bombeados através da resina (R).

### Procedimento

Na primeira etapa dos estudos, foram feitos experimentos que utilizaram cloranilato de bário empacotado em minicoluna inserida em linha<sup>3</sup>. A seguir serão descritos os experimentos que foram reali-



**Figura 2.** Diagrama de fluxo proposto para o emprego de reagente pouco solúvel na forma de suspensão (I) e sua respectiva imagem simplificada (II). A: amostra ( $2,0 \text{ mL min}^{-1}$ ) Álcool etílico (95%) ( $1,2 \text{ mL min}^{-1}$ ) (tubo de bombeamento - Acid-Flex). C<sub>1</sub>: transportador da amostra ( $1,6 \text{ mL min}^{-1}$ ); C<sub>2</sub>: fluxo para a limpeza do filtro ( $5,8 \text{ mL min}^{-1}$ ), C<sub>1</sub> e C<sub>2</sub>: solução tampão ácido acético-acetato de sódio  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ , meio etanólico 50% (v/v). R<sub>1</sub>: reagente ( $0,8 \text{ mL min}^{-1}$ ), R<sub>2</sub>: solução de  $\text{Fe}^{3+}$  ( $30 \text{ mg L}^{-1}$ ) em HCl ( $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ) ( $0,4 \text{ mL min}^{-1}$ ), R<sub>3</sub>: solução de EDTA 0,3 % (m/v) ( $7,0 \text{ mL min}^{-1}$ ); reatores: B<sub>1</sub> (75 cm), B<sub>2</sub> (75 cm) e B<sub>3</sub> (100 cm). C.m.a.: Câmara de mistura com agitação, La: alça de amostragem (150 cm), R: Coluna de resina, E: eluente, F: filtro de vidro, x, y e z: pontos de confluência, D: (detector), W: descarte

zados empregando-se o reagente em suspensão e o sistema utilizado está representado na Figura 2.

As condições foram avaliadas por meio dos valores de absorbância obtidos com as soluções padrão de 0,0; 5,0; 10,0; 15,0 e  $20,0 \text{ mg L}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$  preparadas em álcool etílico 50% (v/v).

Nestes sistemas em estudo, houve a necessidade da introdução de um elemento filtrante para que os íons cloranílico liberados pudessem chegar à cela de fluxo livres das partículas sólidas presentes no meio reacional.

Foram testadas diferentes geometrias e dimensões para o filtro de vidro, variando-se o comprimento (1,0; 1,5; 2,0; 3,0 e 4,0 mm) e o diâmetro (5, 8 e 10 mm).

A solução de EDTA foi introduzida em fluxo intermitente no ponto z da Figura 2. A vazão foi avaliada de acordo com a melhor condição de estabilização da linha de base e das absorbâncias obtidas para as soluções padrão de  $\text{SO}_4^{2-}$  na faixa de 0,0 a  $20 \text{ mg L}^{-1}$ . Assim, as vazões empregadas neste experimento foram de  $4,0$  a  $8,0 \text{ mL min}^{-1}$  e foram testadas soluções de EDTA com concentração na faixa de 0,1 a 1,0%, preparadas em etanol 50% e hidróxido de sódio em concentração suficiente para garantir o  $\text{pH} = 9$  no reator B<sub>2</sub>.

Estudou-se também a influência da intensidade do fluxo no processo de lavagem, substituindo em R<sub>3</sub> o EDTA pela solução transportadora, com vazão de  $7,0 \text{ mL min}^{-1}$ .

Para verificar a melhor condição e proporção da mistura amostra/etanol foram executados experimentos em que a amostra conflui, em linha, com álcool etílico, ambos bombeados. A seguir passam por uma bobina de homogeneização de 100 cm para posteriormente preencherem a alça de amostragem. Utilizaram-se diferentes vazões da amostra e do etanol (de  $0,8$  a  $2,5 \text{ mL min}^{-1}$ ), permitindo assim, proporções de álcool na amostra que variaram de 30 a 60% (v/v) (porcentagens verificadas com alcoômetro). Nestas mesmas condições, avaliou-se o comprimento da bobina de homogeneização do álcool com a amostra (150, 200 e 250 cm).

Verificou-se ainda a influência de diversos íons que poderiam interferir na reação em estudo e também a eficiência da resina de troca catiônica incluindo-a antes da alça de amostragem. Nestes experimentos empregaram-se soluções padrão de sulfato  $0,0$  e  $20,0 \text{ mg L}^{-1}$  preparadas em ausência e presença de  $\text{Al}^{3+}$  ( $50 \text{ mg L}^{-1}$ ),  $\text{Ca}^{2+}$  ( $40 \text{ mg L}^{-1}$ ),  $\text{Fe}^{3+}$  ( $2,0 \text{ mg L}^{-1}$ ),  $\text{HPO}_4^{2-}$  ( $1,0 \text{ mg L}^{-1}$  P), F ( $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ ) e  $\text{Cl}^-$  ( $195 \text{ mg L}^{-1}$ ),  $\text{CO}_3^{2-}$  ( $60,0 \text{ mg L}^{-1}$ ),  $\text{Na}^+$  ( $50,0 \text{ mg L}^{-1}$ ),  $\text{Mg}^{2+}$  ( $15,0 \text{ mg L}^{-1}$ ). Tais soluções sofreram diluição em torno de 37% na confluência com etanol antes de serem introduzidas na alça de amostragem, pois foram bombeadas com vazões de  $2,0$  e  $1,2 \text{ mL min}^{-1}$  respectivamente.

Os estudos foram conduzidos na tentativa de se aumentar a sensibilidade do método pelo decréscimo do pH da solução contendo os íons cloranílico liberados e também mediante adição, à mesma, de solução contendo cátions férrico em meio ácido.

A verificação da influência da quantidade de cloranilato de bário na suspensão sobre a absorbância do branco e dos padrões foi feita empregando-se suspensões do reagente contendo 0,05; 0,07; 0,08 e 0,1% (m/v).

Após o dimensionamento do sistema, foram avaliadas as características analíticas de precisão e exatidão do método proposto.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Pelos testes iniciais empregando-se o reagente em suspensão constatou-se que os valores das absorbâncias obtidos eram até 4 vezes maiores em relação a aqueles quando o reagente estava empacotado em coluna ou em mini-câmaras com agitação, onde o aumento da pressão no sistema e conseqüente perda de reprodutibilidade foram consideráveis.

Problemas decorrentes do entupimento dos canais do injetor e das tubulações de polietileno, em função do diâmetro das partículas (aproximadamente 400 mesh), foram solucionados mantendo-se a suspensão do reagente imersa em banho de ultra-som em torno de 20 min antes de sua utilização, provocando suficiente dispersão das partículas do reagente.

A presença do filtro foi necessária para que os íons cloranílico atingissem a cela de fluxo livres de partículas sólidas. A escolha da melhor geometria foi feita baseada nos resultados com os quais pudessem ser detectados ganho de sensibilidade, provavelmente em função da diminuição do volume morto, maior tempo para a sua saturação, melhor retenção das partículas e reprodutibilidade. Os estudos conduziram ao filtro apresentado na Figura 1.

O uso da solução de EDTA, em fluxo intermitente, com vazão de  $7 \text{ mL min}^{-1}$  e concentração de 3% (m/v) em pH aparente aproximadamente 9, permitiu uma boa limpeza do sistema pela dissolução e transporte de massa do sulfato de bário que passava através do filtro e ficava aderido nas paredes da tubulação do percurso.

A substituição do EDTA pelo transportador indicou um ligeiro e progressivo aumento da linha de base, confirmando que o processo de limpeza depende tanto do transporte de massa quanto do processo de dissolução.

A presença da solução do EDTA provocou o aparecimento do efeito "Schlieren" devido às diferenças no índice de refração do meio, mesmo assim este inconveniente foi minimizado quando se associou ao reator B<sub>2</sub> uma câmara de mistura com agitação (c.m.a.)<sup>13</sup>. Os melhores resultados foram obtidos com o reator B<sub>2</sub> de 75 cm.

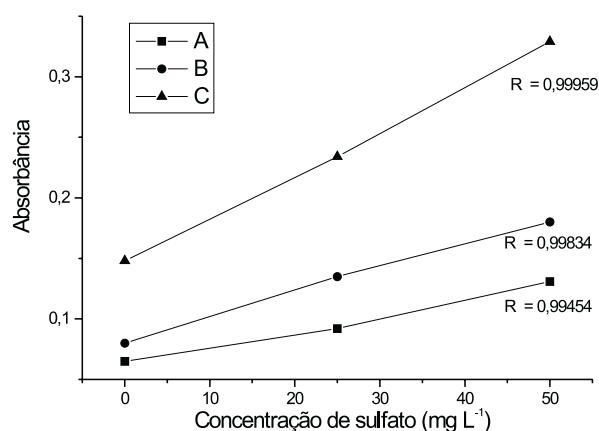
O álcool etílico favorece o decréscimo da solubilidade do cloranilato de bário. Assim, como os demais reagentes, as amostras necessitam de uma mistura com álcool etílico, visando a diminuição do branco e conseqüente aumento da sensibilidade do método.

Quanto ao teor de álcool na amostra, observou-se que acima de 45% (v/v) ocorria a formação de bolhas de ar no percurso analítico,

o que dificulta a reprodutibilidade dos sinais e tendo em vista a praticidade de se efetuar tal mistura em fluxo, a melhor concentração foi de 37%, obtida quando se empregaram vazões de 1,2 e 2,0 mL min<sup>-1</sup> para o etanol e a amostra respectivamente.

Os cátions presentes nas amostras interferem nos valores de absorvância, porém pelo emprego da resina catiônica, este efeito foi facilmente eliminado.

Os resultados dos experimentos, realizados com o objetivo de se aumentar a sensibilidade do método na região do visível<sup>10</sup>, estão representados na Figura 3.



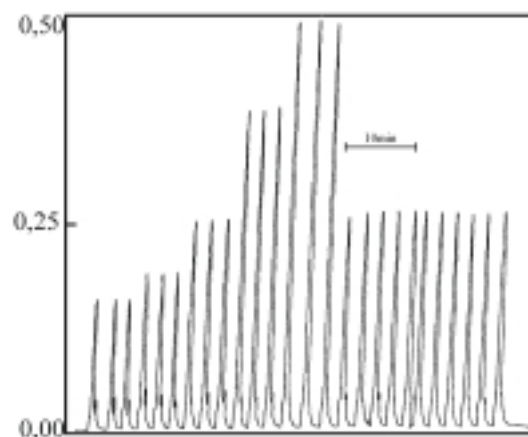
**Figura 3.** Sensibilidade do método do cloranilato de bário para determinar sulfato. Relação entre absorvância e concentração de sulfato das soluções padrão: (A) íons cloranílico liberados em pH aparente 4,0, (B) íons cloranílico liberados e acidificados a pH aparente 1,8 (ácido nítrico 0,1 mol L<sup>-1</sup>), (C) reação dos íons cloranílico com íons férrico (20 mg L<sup>-1</sup>) e ácido nítrico 0,1 mol L<sup>-1</sup>

Observa-se que ocorreu um aumento na sensibilidade quando o pH decresceu de 4,7 para 1,8, provavelmente devido à predominância do íon monovalente negativo (HC<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>-</sup>) que nestas condições absorve mais fortemente<sup>14</sup>. Pode-se constatar também que, com a presença de íons férrico em meio mais ácido (pH aparente aproximadamente 1,8), provocou um significativo aumento nos valores de absorvância obtidos com os padrões de 25,0 e 50,0 mg L<sup>-1</sup> de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, não acompanhado nas mesmas proporções com acréscimo do branco, o que indica ganho de aproximadamente 65% na sensibilidade, quando comparado às demais condições, provavelmente devido à formação do complexo que apresenta uma maior absorvância molar em 528nm.

Quanto ao estudo da influência da concentração do reagente foi possível verificar que o emprego de 0,08 % (m/v) do reagente na suspensão conferiu boa linearidade, reprodutibilidade e sensibilidade ao método, sem afetar a velocidade analítica.

A Figura 4 indica algumas características analíticas do sistema proposto. O desvio padrão relativo referente a 11 repetições de um padrão de 10 mg L<sup>-1</sup> de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> foi de 1,45%. O limite de determinação foi calculado em 2,0 mg L<sup>-1</sup> de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> utilizando o critério de 10 vezes o limite de detecção<sup>15</sup>.

Foram realizadas determinações de sulfato em amostra de água pelo método proposto e comparadas ao método turbidimétrico, os resultados são mostrados na Tabela 1. De acordo com o teste T Wilcoxon (teste pareado não paramétrico)<sup>15</sup> obtiveram-se os seguintes valores: T<sub>+</sub> = 15 e T<sub>-</sub> = 40. Para α = 0,05 e n = 10, o valor de T<sub>tab</sub> = 8. Como T<sub>tab</sub> < T<sub>+</sub>, pode-se concluir que o método proposto apresenta concordância com o método turbidimétrico. A frequência



**Figura 4.** Gráfico de calibração. Os sinais em triplicata, se referem a 5 soluções padrão (0,0 - 5,0 - 10,0 - 20,0 - 30,0 mg L<sup>-1</sup> de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>). Sinais com 11 repetições para avaliação da exatidão com padrão de 10,0 mg L<sup>-1</sup> de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>

**Tabela 1.** Comparação dos resultados obtidos pelo método proposto (cloranilato de bário) e pelo método usual (turbidimétrico) (n=3)

Amostra Águas de Rio	Sistema Proposto (mg L <sup>-1</sup> SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )	Turbidimétrico (mg L <sup>-1</sup> SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )
1	18 (±1)	18,3 (±0,3)
2	23 (±1)	23,4 (±0,3)
3	13 (±1)	14 (±2)
4	15,6 (±0,9)	16 (±1)
5	33,1 (±0,5)	33,1 (±0,5)
6	19 (±2)	19,3 (±0,3)
7	6,6 (±0,1)	8 (±1)
8	31 (±1)	33 (±1)
9	33,5 (±0,5)	32,8 (±0,6)
10	36,4 (±0,5)	34,2 (±0,7)

analítica pode ser observada por meio da Figura 4, permitindo aproximadamente 30 determinações por hora.

## CONCLUSÕES

O emprego de reagente na forma de suspensão em sistema FIA mostrou-se viável.

As determinações a 528 nm apresentaram baixa sensibilidade, porém, um acréscimo considerável foi alcançado por meio da reação entre os íons cloranílico e férrico em pH 1,8.

O cloranilato de bário apresenta solubilidades variáveis conforme a solução seja constituída por água, água e etanol ou água, etanol e solução tampão. Variações nestas condições afetam de maneira significativa a perfeita aplicação do método em apreço.

Os resultados dos experimentos descritos permitiram avaliar a adaptação do método em sistemas FIA, assim como os fatores que afetam a determinação em apreço. Embora a aplicação deste trabalho tenha sido para a determinação colorimétrica indireta de íons sulfato em águas naturais, este procedimento pode ser adaptado para outro analito cujo método envolva reagente na forma de suspensão.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq pelos auxílios concedidos.

## REFERÊNCIAS

1. Karlberg, B.; Pacey, G.E.; *Flow Injection Analysis - A Practical Guide. Techniques and instrumentation in analytical chemistry*, v. 10; Amsterdam: Elsevier, 1989.
2. Brunt, K.; *Anal. Chem.* **1985**, *57*, 1338.
3. Yakata, K.; Sagara, F.; Yoshida, I.; Ueno, K.; *Anal. Sci.* **1990**, *6*, 711.
4. Kamaya, M.; Nagashima, K.; Ishii, E.; *Fresenius'J. Anal. Chem.* **1993**, *347*, 409.
5. Ueno, K.; Sagara, F.; Higashi, K.; Yakata, K.; Yoshida, I.; Ishii, D.; *Anal. Chim. Acta* **1992**, *261*, 241.
6. Zamora, L. L.; Calatayud, J.M.; *Talanta* **1993**, *40*, 1067.
7. Toei, J.-I.; *Analyst* **1987**, *112*, 1067.
8. Gales, M.E.; Kaylor, W.H.; Longbottom, J.E.; *Analyst* **1968**, *93*, 97.
9. Charlson, R.J.; Anderson, T.L.; Mcduff, R.E.; Em *Global Biogeochemical Cycles*; Academic Press: Londres, 1992, p. 285-300.
10. Bertolocini, R.J.; Barney, J.E.; *Anal. Chem.* **1957**, *29*, 281.
11. Tyner, E.H.; *Anal. Chem.* **1948**, *20*, 76.
12. American Public Health Association; *American Water Works Association and Water Pollution Control Federation. Stander Methods for Examination of Water and Wastewater*; New York, 1975.
13. Valcarcel, M.; Luque De Castro, M.D.; *Flow Injection Analysis - Principles and Application*; Ellis Horwood: Chichester, 1987.
14. Glória, N. A.; *Tese de Livre-Docência*, Universidade de São Paulo, Brasil, 1968.
15. Massart, D.L.; Vandeginste, B.G.M.; Deming, S.N.; Michotte, Y.; Kaufman, L.; *Chemometrics: a textbook*; Elsevier: Amsterdam, 1988.