

**DETERMINAÇÃO ESPECTROFOTOMÉTRICA AUTOMATIZADA
DE COBRE E ZINCO EM AMOSTRAS DE INTERESSE
AGROINDUSTRIAL POR MÉTODOS CINÉTICOS**

TESE DE DOUTORADO

Arnaldo Antonio Rodella

— 1993 —

**DETERMINAÇÃO ESPECTROFOTOMÉTRICA AUTOMATIZADA DE
COBRE E ZINCO EM AMOSTRAS DE INTERESSE AGROINDUSTRIAL
POR MÉTODOS CINÉTICOS**

ARNALDO ANTONIO/RODELLA *re @ 24*

Engenheiro Agrônomo

TESE DE DOUTORADO

Este exemplar corresponde ao texto corrigido segundo as indicações fornecidas pelos membros da banca examinadora, durante a defesa da tese em 11 de maio de 1993.

Campinas, de junho de 1993



prof. Dr. Nivaldo Baccant
orientador

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

CAMPINAS - SP

- 1993 -



326428

**DETERMINAÇÃO ESPECTROFOTOMÉTRICA AUTOMATIZADA DE
COBRE E ZINCO EM AMOSTRAS DE INTERESSE AGROINDUSTRIAL
POR MÉTODOS CINÉTICOS**

ARNALDO ANTONIO RODELLA

Engenheiro Agrônomo

TESE DE DOUTORADO

Orientador: Prof. Dr. Nivaldo Bacchan

Co-orientador: Dr. Elias Ayres Guidetti Zagatto

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

CAMPINAS - SP

- 1993 -

CURRICULUM VITAE

Arnaldo Antonio Rodella, nascido em Piracicaba, SP, a 13 de Março de 1950, é engenheiro agrônomo formado pela ESALQ, Escola Superior de Agricultura " Luiz de Queiroz ", em 1973.

Até 1988 trabalhou no extinto Programa Nacional de Melhoramento da Cana-de-Açúcar, do Instituto do Açúcar e Alcool, em Araras, SP, onde desenvolveu atividades de pesquisa relacionadas a análises químicas de solo, material vegetal, análises tecnológicas de cana e ainda na área de adubação e nutrição da citada cultura.

Em 1979 tornou-se mestre em Química, na área de Química Analítica, pela Universidade Estadual de Campinas. Desde 1988 é professor assistente do Departamento de Química da ESALQ, onde desenvolve atividades de pesquisa e extensão sobre métodos de análise e controle de qualidade de fertilizantes e corretivos.

Pois que a terra não é só nitrato, e
também não é só fosfato

Carvão não é o homem, nem é sal, nem
água, nem cálcio.

Ele é tudo isso, mas é muito mais que
isso, e a terra também é muito mais que
o simples resultado de sua análise.

JOHN STEINBECK
As vinhas da ira

A Maria
Ao Fábio e à Fernanda

A minha mãe
A memória de meu pai

Dedico

AGRADECIMENTOS

. Ao prof. Dr. Nivaldo Bacchan pela orientação, pelo apoio e amizade permanentes.

. Ao Dr. Elias Ayres Guidetti Zagatto, pelo incentivo, auxílio, amizade e pelo exemplo de cientista e ser humano, em todos os momentos.

. Aos professores do Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas, pelos ensinamentos ministrados.

. A todos aqueles que, por meio de atitudes ou palavras de incentivo, contribuíram para que esse trabalho chegasse a termo.

SUMÁRIO

	PÁGINA
ÍNDICE DE FIGURAS.....	iv
ÍNDICE DE TABELAS.....	vii
RESUMO.....	x
ABSTRACT.....	xii
CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO	
1.1. Apresentação.....	01
1.2. Objetivos.....	02
CAPÍTULO 2. CONSIDERAÇÕES GERAIS	
2.1. Características gerais do cobre e do zinco.	04
2.2. Métodos cinéticos.....	05
2.3. Métodos automatizados de análise.....	09
CAPÍTULO 3. MATERIAL E MÉTODOS	
3.1. Instrumentos e acessórios.....	12
3.2. Soluções.....	13
3.3. Método de referência.....	16
CAPÍTULO 4. USO DE RESORCINOL NA DETERMINAÇÃO DE CÔBRE	
4.1. Resorcinol e seus isômeros.....	18
4.2. Estudos preliminares.....	21
4.3. Otimização do processo analítico.....	30
4.3.1. Estudo da concentração de NaOH.....	31
4.3.2. Estudo da concentração de H ₂ O ₂	31
4.3.3. Estudo da concentração de resorcinol.	34
4.4. Espectro de absorção.....	34
4.5. Efeito da temperatura.....	37

PÁGINA

4.6. Efeito da força iônica.....	39
4.7. Efeito da acidez da amostra.....	40
4.8. Relação entre sinal analítico e concentração de cobre.....	41
4.9. Características do sistema.....	44
4.9.1. Definição do volume injetado.....	44
4.9.2. Dispersão pelos confluente.....	46
4.9.3. Velocidade analítica.....	46
4.10. Estudo do progresso da reação.....	47
4.11. Estudo de interferentes.....	49
4.12. Aplicações da metodologia.....	51
4.12.1. Análise de aguardentes.....	51
4.12.2. Análise de ligas de cobre.....	53

CAPÍTULO 5. DETERMINAÇÃO DE COBRE COM O SISTEMA $Fe^{3+}/S_2O_3^{2-}$

5.1. Considerações gerais.....	56
5.2. Definição do sistema FIA.....	59
5.3. Efeito das concentrações de Cu^{2+} , Fe^{3+} e $S_2O_3^{2-}$	61
5.4. Estudo da cinética da reação.....	63
5.5. Relação entre sinal analítico e concentração de cobre.....	72
5.6. Características do sistema.....	74
5.6.1. Dispersão da amostra.....	74
5.6.2. Velocidade analítica.....	75
5.7. Interferências sobre o sistema.....	75
5.7.1. Interferências de outros metais.....	76
5.7.2. Acidez da solução de íon férrico.....	77
5.7.3. Temperatura.....	78
5.7.4. Acidez da solução de amostra.....	80
5.7.5. Força iônica.....	81

	PÁGINA
5.7.6. Interferência de ânions.....	82
5.8. Aplicações da metodologia.....	83
5.8.1. Análise de fertilizantes.....	84
5.8.1.1. Preparo de amostras, extração e determinação.....	87
5.8.1.2. Resultados obtidos.....	88
5.8.2. Análise de material vegetal.....	92
5.8.2.1. Preparo de extrato e determina- ção.....	93
5.8.2.2. Resultados obtidos.....	94
5.8.3. Análise de solos.....	95
5.8.3.1. Preparo de amostras, extração e determinação.....	97
5.8.3.2. Resultados obtidos.....	98
CAPÍTULO 6. DETERMINAÇÃO ESPECTROFOTOMÉTRICA DE ZINCO	
6.1. Considerações gerais.....	101
6.2. Definição do sistema FIA.....	104
6.3. Relação entre concentração e sinal.....	107
6.4. Características do sistema.....	108
6.4.1. Definição do volume injetado.....	108
6.4.2. Dispersão da amostra.....	108
6.4.3. Velocidade analítica.....	109
6.5. Interferências.....	110
6.5.1. Acidez da amostra.....	110
6.5.2. Interferências de metais.....	111
6.6. Análise de fertilizantes.....	117
CAPÍTULO 7. CONCLUSÕES.....	121
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	124

ÍNDICE DE FIGURAS

	PÁGINA
Figura 4.1. Diagrama de fluxos do sistema FIA para determinação de cobre pelo resorcinol.....	22
Figura 4.2. Sinais analíticos de diferentes concentrações de cobre em função da temperatura.....	24
Figura 4.3. Relação entre concentração de cobre e absorvância sob diferentes condições experimentais	26
Figura 4.4. Efeito da concentração de NH_3 sobre o sinal analítico para diferentes concentrações de cobre.....	28
Figura 4.5. Absorvância para diversas concentrações de cobre em função da concentração de H_2O_2	29
Figura 4.6. Efeito da concentração de NaOH sobre os sinais analíticos para diferentes concentrações de cobre.....	32
Figura 4.7. Efeito da concentração de H_2O_2 sobre os sinais analíticos para diferentes concentrações de cobre.....	33
Figura 4.8. Variação dos sinais analíticos produzidos por diferentes concentrações de cobre.....	35
Figura 4.9. Espectros de absorção dos produtos de oxidação do resorcinol.....	36

	PÁGINA
Figura 4.10. Efeito da temperatura da bobina de reação sobre os sinais analíticos.....	38
Figura 4.11. Efeito da variação da força iônica sobre a absorvância de solução $0,5 \text{ mg L}^{-1} \text{ Cu}^{2+}$	39
Figura 4.12. Registros de sinais analíticos da determinação de cobre pelo método do resorcinol.....	43
Figura 4.13. Absorvância referentes a diversas concentrações de cobre (mg L^{-1}), em função do volume injetado no sistema.....	45
Figura 4.14. Registro de absorvância dos produtos da reação de oxidação do resorcinol não catalisada e catalisada pelos íons Cu^{2+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} e Mn^{2+}	48
Figura 4.15. Gráfico de análises de rotina de ligas metálicas.....	55
Figura 5.1. Diagrama do sistema FIA para determinação de cobre pelo sistema $\text{Fe}^{3+}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	60
Figura 5.2. Variações de absorvância relativas a consumo do íon complexo $[\text{Fe}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^-$, na reação de oxidação de $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ catalisada sob diferentes concentrações de íon Cu^{2+}	65
Figura 5.3. Relação entre logaritmo neperiano da absorvância e tempo de reação de oxidação do íon $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	68

PÁGINA

Figura 5.4.	Registro esquemático de um pico referente ao efeito catalítico do íon Cu^{2+} sobre a oxidação do íon $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	72
Figura 5.5.	Registro dos valores de absorvância de soluções padrão de Cu^{2+} e amostras de fertilizantes.....	90
Figura 5.6.	Registro do efeito catalítico do cobre através de soluções 1 a $5 \text{ mg L}^{-1} \text{ Cu}^{2+}$ e de misturas de amostras de fertilizantes e soluções 2, 3 e $4 \text{ mg L}^{-1} \text{ Cu}^{2+}$	91
Figura 6.1.	Diagrama de fluxos do sistema FIA para determinação de zinco pelo zincon.....	105
Figura 6.2.	Registro de sinais analíticos correspondentes a soluções $5 \text{ mg L}^{-1} \text{ Zn}^{2+}$, sob diferentes concentrações de HCl	111
Figura 6.3.	Sinais obtidos para soluções de Zn^{2+} (A) e Cu^{2+} (B, C e D) como soluções transportadoras no sistema FIA, no percurso analítico (I a II) e no interior da célula (após II).....	114
Figura 6.4.	Sinais analíticos de soluções padrão de 1 a $5 \text{ mg L}^{-1} \text{ Zn}^{2+}$ e amostras de fertilizantes.....	118

ÍNDICE DE TABELAS

	PÁGINA
Tabela 4.1. Características de isômeros dihidroxibenzenos	18
Tabela 4.2. Efeito da concentração de hidróxido de sódio na absorvância de soluções padrão de cobre...	30
Tabela 4.3. Valores de absorvância correspondentes a soluções 0,5 mg L ⁻¹ Cu ²⁺ , para diferentes concentrações de HCl na solução de amostra e na solução transportadora.....	41
Tabela 4.4. Relação entre sinal analítico e concentração de cobre na solução de amostra.....	42
Tabela 4.5. Interferência de íons metálicos na determinação de 0,5 mg L ⁻¹ Cu ²⁺	50
Tabela 4.6. Teores de cobre em amostras de aguardente determinados pelo método do resorcinol e espectrometria de absorção atômica.....	52
Tabela 4.7. Teores de metais em amostras de bronze e latão, determinados por espectrometria de absorção atômica.....	53
Tabela 4.8. Teores de cobre em ligas determinados por resorcinol e por espectrometria de absorção atômica.....	54
Tabela 5.1. Absorvância para diversas concentrações de cobre e de íons Fe ³⁺ e S ₂ O ₃ ²⁻	62

	PÁGINA
Tabela 5.2. Absorbâncias e alturas de pico referentes a concentrações crescentes de cobre.....	73
Tabela 5.3. Efeitos de metais na determinação de cobre, pelo sistema $Fe^{3+}/S_2O_3^{2-}$	76
Tabela 5.4. Efeito da variação na concentração de HCL na solução reagente $0,25 \text{ mol L}^{-1} Fe^{3+}$	78
Tabela 5.5. Efeito de variação de temperatura sobre a absorbância da reação não catalisada e sob concentração de $2 \text{ mg L}^{-1} Cu^{2+}$	79
Tabela 5.6. Efeito da concentração de diferentes ácidos na absorbância de solução $1 \text{ mg L}^{-1} Cu^{2+}$, sob diferentes tipos de soluções transportadoras.	80
Tabela 5.7. Efeito de variações de força iônica na absorbância de solução $1 \text{ mg L}^{-1} Cu^{2+}$	81
Tabela 5.8. Efeito de diferentes ânions, adicionados em duas concentrações, à $0,5 \text{ mg L}^{-1} Cu^{2+}$	83
Tabela 5.9. Teores de cobre determinados pelo método catalítico e por espectrometria de absorção atômica em diferentes misturas de fertilizantes...	89
Tabela 5.10. Teores de cobre em folhas de diferentes espécies vegetais determinados pelo método catalítico e por espectrometria de absorção atômica	95

	PÁGINA
Tabela 5.11. Teores de cobre de amostras de solo, determinados pelo método catalítico e por espectrometria de absorção atômica.....	99
Tabela 6.1. Medidas de altura de pico e absorbância obtidas para concentrações crescentes de zinco, determinados pelo zincon.....	107
Tabela 6.2. Absorbâncias obtidas na determinação de zinco pelo zincon, em função do volume de amostra..	108
Tabela 6.3. Absorbâncias de soluções $5 \text{ mg L}^{-1} \text{ Zn}^{2+}$, preparadas sob concentrações variáveis de Fe^{3+} e de KCN, para dois volumes de amostra.....	112
Tabela 6.4. Resultados da determinação de zinco pelo zincon, em solução $5 \text{ mg L}^{-1} \text{ Zn}^{2+}$, sob concentrações crescentes de cobre, sob duas concentrações de formaldeído.....	115
Tabela 6.5. Erros na determinação de zinco pelo zincon, pela adição de metais à solução $5 \text{ mg L}^{-1} \text{ Zn}^{2+}$	116
Tabela 6.6. Teores de zinco em fertilizantes determinados pelo zincon por espectrometria de absorção atômica.....	117
Tabela 6.7. Teores de zinco determinados pelo método do zincon e por espectrometria de absorção atômica em diferentes misturas de fertilizantes.	119

DETERMINAÇÃO ESPECTROFOTOMÉTRICA AUTOMATIZADA DE COBRE E ZINCO EM AMOSTRAS DE INTERESSE AGROINDUSTRIAL

autor: Arnaldo Antonio Rodella

orientador: Dr. Nivaldo Baccan

co-orientador: Dr. Elias A.G.Zagatto

RESUMO

A determinação de cobre e zinco em diversas matrizes como solos, material vegetal, ligas metálicas, entre outras, é de grande importância. Esses metais estão entre os mais utilizados pelo homem e são elementos essenciais às plantas e animais. Neste trabalho estudou-se a associação entre métodos cinéticos e sistema de análise por injeção em fluxo (FIA) para a determinação dos citados elementos, a qual possibilita o emprego de recursos analíticos que seriam inviáveis através de procedimentos manuais.

Estudou-se a determinação espectrofotométrica de cobre por dois métodos catalíticos. O primeiro é baseado no efeito catalítico do íon Cu^{2+} sobre a oxidação do resorcinol por H_2O_2 . Empregando-se solução 1 mol L^{-1} NaOH, $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ H_2O_2 e $0,65 \text{ mol L}^{-1}$ resorcinol, à temperatura ambiente e 34. s de reação, obteve-se elevada sensibilidade no intervalo de 0,3 a $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ Cu^{2+} . Avaliaram-se os efeitos de variação de temperatura, acidez da amostra e força iônica.

Observaram-se sérias interferências de Fe^{3+} , Mn^{2+} e Ni^{2+} , e em menor grau de Al^{3+} , Cd^{2+} , Cr^{3+} , Pb^{2+} , Sn^{2+} e Zn^{2+} . A interferência do íon Fe^{3+} limitou a aplicação do método a materiais como fertilizantes e plantas. Determinou-se o cobre pelo resorcinol em aguardentes, bronze e latão, com resultados equivalentes aos da espectrofotometria de absorção atômica.

Estudou-se também a determinação de Cu^{2+} pelo efeito catalítico na oxidação do íon $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ pelo íon Fe^{3+} . A cor vermelha do intermediário, íon $[\text{Fe}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^-$, tem seu esmaecimento acelerado proporcionalmente à concentração de Cu^{2+} , sendo mais adequadas as concentrações: $0,25 \text{ mol L}^{-1} \text{ Fe}^{3+}$ e $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ S}_2\text{O}_3^{2-}$. Na determinação, registra-se linha de base correspondente à absorvância do íon complexo citado; a injeção da amostra contendo Cu^{2+} resulta em decréscimo da coloração, originando um pico inverso. A faixa ótima de trabalho foi de $0,1$ a $3,0 \text{ mg L}^{-1} \text{ Cu}^{2+}$. A elevada seletividade obtida permitiu a análise de fertilizantes, plantas e solos, ou seja, sem interferência de Fe^{3+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} . Os resultados obtidos concordaram com os da espectrofotometria de absorção atômica.

Na determinação de zinco, a amostra contendo Zn^{2+} e interferentes misturava-se à solução de ácido ascórbico 2% para redução de íons como Fe^{3+} , entre outros, os quais eram a seguir complexados por solução 1% KCN sob pH 9,0, proporcionado por solução tampão de tetraborato de sódio. Na presença de formaldeído, o complexo de zinco é destruído preferencialmente e o metal reage prontamente com zincon. O intervalo de 1 a $5 \text{ mg L}^{-1} \text{ Zn}^{2+}$ constituiu a faixa ótima de trabalho. Íons Cu^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} não interferiram e misturas fertilizantes puderam ser analisadas com êxito.

AUTOMATED SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF COPPER AND ZINC
USING KINETIC METHODS IN BIOLOGICAL AND INDUSTRIAL SAMPLES

author: Arnaldo A. Rodella

adviser: Dr. Nivaldo Baccan

co-adviser: Dr. Elias A.G. Zagatto

ABSTRACT

Determination of copper and zinc in soils, fertilizers, plant materials, alloys, etc, are of great concern since they are included among the most required metals by man in modern life and are essential for animal and vegetal growth.

In the present paper, kinetic methods for determination of these metals exploiting the flow injection principle were proposed. In this way, serious drawbacks mostly those related to interferent removal were overcome.

For copper, two catalytic methods were considered. The first was based on the catalytic effect of Cu^{2+} in the resorcinol oxidation by hydrogen peroxide. The optimized reagents concentration were; 1 mol L^{-1} NaOH, 0.2 mol L^{-1} H_2O_2 and 0.65 mol L^{-1} resorcinol. Analytical signals were recorded at room temperature after 34 s of reaction time. Effects of temperature, ionic strength and sample acidity were studied. Serious interferences from Fe^{3+} , Mn^{2+} and Ni^{2+} ions, and to a lesser extent from Al^{3+} , Cd^{2+} , Cr^{3+} , Pb^{2+} , Sn^{2+} and Zn^{2+} , were found. Fe^{3+} interference may sometimes impair copper determination in important samples such as fertilizers and plants. The proposed method was successfully applied to copper determination in distilled alcoholic beverages, brass, and bronze yielding precise results in agreement with those obtained by atomic absorption spectrometry.

Cu^{2+} also exerts a catalytic effect on the oxidation of thiosulfate by ferric ions. In this reaction, the reddish color of the intermediate complex ion $[\text{Fe}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^-$ fades quicker the greater the cupric ion concentration is. The effect was considered in designing a FIA system for copper determination where the reagent concentrations were defined as $0.25 \text{ mol L}^{-1} \text{ Fe}^{3+}$ and $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ S}_2\text{O}_3^{2-}$. The analytical procedure involved recording of the absorbance decrease produced by passage of the processed sample through the detector. The optimum concentration range was 0.1 to 3.0 $\text{mg L}^{-1} \text{ Cu}^{2+}$. The high selectivity provided by the method has permitted analysis of complex samples with high levels of iron, zinc, manganese, and other metals. Results for fertilizer, plant material and soil samples obtained by the proposed method were not significantly different from those determined by atomic absorption spectrometry.

Concerning zinc determination, sample solution with zinc and interferent was first mixed in the FIA system with 2 % (w/v) ascorbic acid solution for reduction of Fe^{3+} , Cu^{2+} , etc, which were then complexed by 1 % (w/v) KCN solution. Zinc cyanide complex was the first to be destroyed by action of formaldehyde and thus liberated to react with Zincon. The optimum concentration range was 1 to 5 $\text{mg L}^{-1} \text{ Zn}^{2+}$. The proposed method was checked in the analysis of NPK fertilizer mixtures containing Zn, Fe, Cu, Mn, added at levels normally expected in commercial products. Results were similar to those obtained by atomic absorption spectrometry.

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1.1. Apresentação

Os métodos cinéticos de análise, sobretudo os que se baseiam em reações catalíticas, tem se desenvolvido acentuadamente nos últimos anos e são amplamente utilizados em diferentes aplicações da Química Analítica, devido às suas características de alta sensibilidade, baixo limite de detecção e seletividade. Uma ampla visão sobre a importância desses métodos pode ser obtida na série de revisões bianuais de literatura, sendo a mais recente a publicada por MOTTOLA & PEREZ-BENDITO (1992).

Em procedimentos manuais, métodos cinéticos tem sido preconizados principalmente para a determinação de elementos em níveis de traço. Para que sejam obtidos resultados satisfatórios exige-se, contudo, rigor na padronização das condições analíticas, tais como: intervalos de tempo entre a mistura de reagentes e a detecção dos sinais analíticos, pH, força iônica, entre outros. De acordo com KAWASHIMA & NAKANO (1992), os métodos cinéticos em sua versão manual podem ser freqüentemente complicados e morosos demais para serem aplicados nas análises de rotina.

Nos sistemas de Análise por Injeção em Fluxo (FIA) o tempo de reação pode ser facilmente estabelecido, pelo controle da vazão das soluções reagentes e das dimensões do percurso analítico (RUZICKA & HANSEN, 1988). Assim, os métodos cinéticos podem ser empregados com sucesso em associação com sistemas FIA, tornando-se o fator tempo uma variável experimental rigorosamente controlada. Reações tradicionalmente

empregadas em métodos manuais com tempo de reação de vários minutos, como na determinação espectrofotométrica de boro pelo reagente azometina H, já foram eficientemente utilizadas em sistemas FIA, medindo-se a absorvância antes de se atingir o equilíbrio químico (KRUG *et al.*, 1981).

Os métodos cinéticos são também especialmente sensíveis às variações de pH, temperatura e força iônica (PEREZ-BENDITO & SILVA, 1988). Tais fatores, se por um lado constituem-se em obstáculos importantes nos procedimentos manuais, são facilmente superados pelo controle eficiente das condições operacionais possibilitado pelo sistema FIA.

Além de facilitar a aplicação de métodos cinéticos, os sistemas FIA apresentam outras vantagens, tais como: a reação se processa em sistema fechado, livre portanto de contaminações; economizam-se reagentes e um grande número de amostras podem ser analisadas automaticamente em um curto espaço de tempo (RUZICKA & HANSEN, 1988). Os métodos cinéticos são adequados à determinação de metais, onde suas boas características de alta sensibilidade são essenciais para se atingir baixos limites de detecção como aqueles frequentemente exigidos nos estudos de controle da poluição ambiental. Por outro lado, a seletividade que podem oferecer é altamente significativa na análise de matrizes complexas.

1.2. Objetivos

O principal objetivo do presente trabalho foi desenvolver e adaptar sistemas de análise por injeção em fluxo, para a determinação espectrofotométrica de cobre e zinco em amostras agroindustriais, empregando-se métodos cinéticos catalíticos e explorando-se aspectos cinéticos na eliminação do efeito de elementos interferentes.

Como objetivo secundário, procurou-se estabelecer procedimentos onde pudessem se destacar as vantagens das determinações automatizadas, as quais nem sempre são utilizadas no Brasil para análises de rotina, principalmente no setor agrônomo e também nos processos de controle industrial. Muitos dos métodos analíticos empregados em laboratórios onde se analisam um grande número de amostras de solo, fertilizantes e plantas, são inadequados à demanda de trabalho existente ou à sensibilidade que as determinações exigem. Enquadram-se nesta situação as determinações de baixas concentrações de metais como zinco e cobre em fertilizantes, para os quais métodos oficiais recomendam a gravimetria e a volumetria.

CAPÍTULO 2

CONSIDERAÇÕES GERAIS

2.1. Características gerais do cobre e do zinco

As considerações que se seguem, foram baseadas sobretudo em HAMMOND (1986) e GREENWOOD & EARNSHAW, (1984).

Cobre e zinco são metais dos mais importantes para a atividade humana. Comprova essa afirmativa o fato de que os quatro metais mais consumidos mundialmente são em ordem crescente: zinco, cobre, alumínio e ferro. São conhecidos desde os tempos pré-históricos, constituindo ligas como bronze e latão. Ocorrem na natureza como minerais sob a forma de sulfetos, carbonatos, óxidos, entre outros. Do ponto de vista químico, pertencem ao conjunto dos elementos que constituem a primeira série do grupo dos metais de transição. O cobre, em seus compostos, apresenta números de oxidação +2 e, mais raramente, +1. O íon cuproso, é estável em soluções aquosas, onde ocorre principalmente na forma de complexos tais como $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$, CuCl_2^- , $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$. Os haletos cuprosos são pouco solúveis em água. O íon cúprico, Cu^{2+} , forma sais solúveis com grande parte dos ânions mais simples e a cor azul de suas soluções aquosas se deve ao íon $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Pode ocorrer hidrólise em pequena extensão, o que se evita adicionando-se quantidade pequena de ácido. Forma complexos com várias espécies doadoras de elétrons como: amônio, cloreto, tartarato, EDTA, entre outros. Os números de coordenação mais comuns são 4, 5 e 6. O hidróxido cúprico, $\text{Cu}(\text{OH})_2$, precipita-se sob pH próximo a 6, praticamente não exibindo propriedades anfóteras, pois em excesso de base apenas uma quantidade muito pequena de íons $\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$ é formada.

O zinco se apresenta apenas no estado de oxidação +2. Em soluções aquosas a espécie predominante é o íon $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, mas a hidrólise, que ocorre em grau apreciável, leva à formação de íons como $[\text{Zn}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^+$ e $[\text{Zn}_2(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_x]^{3+}$. O hidróxido de zinco é precipitado sob pH próximo a 7 e tem comportamento anfótero, pois em excesso de base dissolve-se para formar ânions como $\text{Zn}(\text{OH})_3^-$ e $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$.

O principais usos do cobre são a produção de fios condutores de eletricidade e de ligas latão e bronze. É utilizado na agricultura como fertilizante e como fungicida. O zinco é empregado sobretudo como revestimento protetor de metais na prevenção da corrosão e também na produção de tintas, vidros, pneus, entre outros. Também é utilizado na agricultura como fertilizante e em defensivos agrícolas.

O cobre e o zinco são classificados como metais pesados, designação essa que, embora normalmente esteja associada a problemas de poluição do meio ambiente, refere-se apenas aos metais que apresentam densidade superior a 5.

O fato de cobre, zinco e outros metais serem extensivamente utilizados para atender à crescente demanda do ser humano por bens de consumo, levou à disseminação no meio ambiente dos metais, antes concentrados nos minérios. Assim sendo, esses elementos, mesmo que sejam essenciais a vida vegetal e animal, passam a ter caráter tóxico ao ocorrer em altas concentrações no meio ambiente (PURVES, 1977).

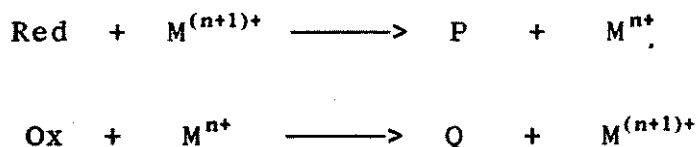
2.2 Métodos cinéticos

Os métodos analíticos clássicos, como a gravimetria e a volumetria, ou os métodos instrumentais, são geralmente conduzidos sob estado estacionário, ou seja, após a reação ter se completado ou atingido o equilíbrio químico.

Certas reações não podem ser aplicadas como fundamento de métodos analíticos devido a fatores desfavoráveis como: o fato do equilíbrio só ser atingido muito lentamente; os produtos finais não serem formados quantitativamente; ocorrerem reações paralelas, entre outros (PEREZ-BENDITO & SILVA, 1988).

Antes de atingir o estado de equilíbrio, o sistema reativo passa por uma etapa preliminar que pode ser denominada de cinética ou dinâmica. É possível se efetuarem medidas de sinal analítico nessa condição, estabelecendo os procedimentos denominados cinéticos.

Nos métodos cinético-catalíticos, a espécie que se pretende determinar, em geral, atua como catalisador de uma reação indicadora. As reações de oxidação-redução se destacam como reações indicadoras, pois permitem alcançar alta sensibilidade (BONTCHEV, 1970). Para catalisar uma reação dessa natureza a espécie química deve ser um íon que pode variar seu número de oxidação, como por exemplo os metais de transição: ferro, vanádio, manganês, cobre, ou então não metais como iodo e bromo. O mecanismo de catálise pode ser evidenciado através das equações:

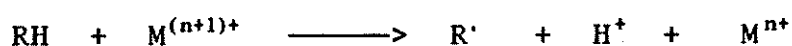


onde o íon $\text{M}^{(n+1)+}$ atua sobre a reação entre as espécies Red e Ox para formar os produtos P e Q.

Ainda de acordo com BONTCHEV (1970), para que se possa utilizar o sistema descrito com finalidades analíticas é necessário que o potencial de oxidação-redução dos pares envolvidos obedecam à seqüência:

$$E_{Ox/O} > E_{M^{(n+1)+}/M^{n+}} > E_{P/Red}$$

Além disso, a reação direta entre Red e Ox deve ser termodinamicamente possível, mas ter seu progresso dificultado por restrições cinéticas, enquanto que a reação entre M^{n+} e Ox deve se processar rapidamente. Reações de oxidação de compostos orgânicos são as mais comuns:



onde o composto orgânico genérico RH dá origem a um radical R^{\cdot} através de um processo homolítico. O grande número de produtos formados na oxidação de compostos orgânicos decorre das diferentes possibilidades de reação entre os radicais, dependendo da estrutura, condições de reação e sobretudo da localização do elétron desemparelhado.

A oxidação de compostos orgânicos como os fenóis é favorecida em meio alcalino, pois deixa de existir a competição do íon H^{\cdot} pelo elétron, a qual dificulta a formação de radicais.

Reações de rearranjo, decomposição, substituição e hidrólise de compostos orgânicos ou inorgânicos podem ser catalisadas por íons que não alteram seu número de oxidação como Al^{3+} , Ca^{2+} , Zn^{2+} e Pb^{2+} . Neste caso, o efeito catalítico é atribuído ao efeito polarizante do catalisador sobre ligações das moléculas dos reagentes ou a sua habilidade em orientar moléculas de modo favorável à reação.

Esse tipo de reação catalítica não se desenvolveu em ferramentas analíticas eficientes, pois as reações citadas resultam em baixa sensibilidade e seletividade e concentrações elevadas do catalisador são necessárias para aumentar a velocidade de reação a um nível mensurável.

A menor quantidade de catalisador M^{n+} que se pode determinar quantitativamente através da reação:



depende, por exemplo, da menor quantidade de P que pode ser determinada num certo intervalo de tempo. Assim a sensibilidade do método catalítico depende diretamente do método empregado para se monitorizar a cinética da reação, de acordo com BONTCHEV (1972).

Uma das possibilidades mais eficientes para se aumentar a sensibilidade dos métodos catalíticos é o uso de ativadores, os quais podem ser definidos como substâncias que não catalisam uma reação, mas que podem acelerar sua velocidade na presença de um catalisador.

Em vista do exposto, fica evidente a razão de existir vários métodos cinéticos para a determinação de zinco (ONISHI, 1986), mas muito poucos métodos cinético-catalíticos (MICHAYLOVA *et al.*, 1968).

Uma alternativa pouco usual é quando a espécie a ser determinada analiticamente atua como ativador em um processo catalítico. MORENO *et al.* (1983) determinaram zinco no intervalo de 0,05 a 0,4 mg L⁻¹, com o mesmo ativando a catálise do íon Mn^{2+} sobre a reação de oxidação do 2-hidroxibenzaldeído tiosemicarbazona pelo peróxido de hidrogênio.

Por outro lado, o cobre é o elemento para o qual se dispõe do maior número de métodos cinéticos catalíticos, de acordo com o levantamento bibliográfico feito para o período de 1975 a 1985 por PEREZ-BENDITO & SILVA (1988). Segundo esses autores, mais de 50% dos métodos cinético-catalíticos para os metais mais estudados (Cu, Mn, Co e Fe) se baseiam na oxidação de um composto orgânico por peróxido de hidrogênio.

Recentemente, KAWASHIMA & NAKANO (1992) efetuaram uma revisão sobre métodos cinético-catalíticos para a determinação de cobre em associação com sistemas FIA. Além daqueles baseados na oxidação do íon tiosulfato pelo íon férrico, a serem discutidos no capítulo 5, citam a determinação fluorimétrica de cobre através de sua ação catalítica sobre a oxidação de 2,2'-dipiridil-cetona-hidrazona por oxigênio dissolvido. Comentaram ainda sobre dois métodos baseados no efeito catalítico do cobre sobre a oxidação que produz quimioluminescência do mononucleotídeo de flavina e de 1,10-fenantrolina, pelo peróxido de hidrogênio.

2.3. Métodos automatizados de análise

Na avaliação da qualidade das análises químicas sobressai o papel desempenhado pelo operador, que pode afetar os resultados analíticos através de erros sistemáticos, tais como operação imprópria de equipamentos, ou mesmo de erros grosseiros como descuido com a técnica analítica, registro equivocado de dados e erros no cálculo de resultados (WILLARD *et al.*, 1981). O desenvolvimento de sistemas automatizados de análise permitiu reduzir ao mínimo a intervenção do operador.

Nos anos 50 ocorreu nos EUA grande demanda por serviços médicos, motivada pela disponibilidade de planos de saúde governamentais e privados. A conseqüente exigência de um grande número de análises clínicas a baixo custo estimulou o desenvolvimento e adoção de sistemas automáticos em análises de rotina (SNYDER *et al.*, 1976).

Conforme comentam PASQUINI (1984) e SKOOG (1985), a International Union of Pure and Applied Chemistry, IUPAC, recomenda que seja feita distinção entre o significado dos termos automação e automatização. Sistemas de automação se-

riam aqueles que prescindiriam da intervenção humana para cumprir funções. Assim, por exemplo, em uma titulação ácido-base, o sistema efetuaria a comparação entre o pH de uma solução de amostra e o pH teórico do ponto de equivalência, usando essa informação para definir o volume de titulante a ser adicionado. Em contrapartida, um titulador automático efetuaria a adição de solução titulante e computaria simultaneamente o pH, ou seja registraria uma curva de titulação para o analista, e este teria de definir o ponto de equivalência. Na prática essa distinção em geral não é obedecida.

Dentre as vantagens proporcionadas pelos sistemas automatizados incluem-se a redução de custos com pessoal operacional e aumento da velocidade analítica, permitindo viabilizar monitorização contínua de processos industriais e melhoria na reprodutibilidade de resultados. Destaque-se que tais vantagens são obtidas para um grande volume de trabalho.

Os sistemas automatizados de análise são basicamente de dois tipos: discretos e de fluxo contínuo (HANSEN, 1986). No primeiro caso, a amostra é transferida individualmente para um recipiente onde se adicionam mecanicamente e em seqüência, os reagentes requeridos. O material é então agitado e transportado até o sistema de detecção onde, já tendo atingido o equilíbrio químico, é registrado o sinal analítico. A principal vantagem atribuída a esse sistema é eliminação de contaminação pela preservação da identidade das amostras. Quanto às desvantagens, se referem sobretudo à complexidade do sistema, que resulta em dificuldades de operação e de manutenção dos equipamentos.

Nos processos em fluxo contínuo, o sistema é ocupado por um fluido em contínuo movimento, constituído pelas soluções reagentes, admitidas em pontos estratégicos, e pela solução de amostra que, uma vez introduzida, participa de reações que

resultam em sinal analítico proporcional à concentração da espécie de interesse.

Analisadores contínuos são mecanicamente mais simples, por apresentarem poucas partes móveis. Permitem ainda incorporar de modo eficiente técnicas tais como: filtração, destilação, diálise, extração por solvente entre outras.

Os sistemas de fluxo contínuo podem ser divididos em dois tipos principais. O primeiro corresponde ao sistema de fluxo segmentado, onde o fluido é subdividido em segmentos pela injeção sistemática de ar (SKEGGS, 1957), e cuja versão comercial é o instrumento denominado "Auto-Analyser".

RUZIKCA & HANSEN (1975) concluíram que uma alíquota de solução de amostra poderia ser injetada em um fluxo de solução transportadora, controlando-se a dispersão do segmento de amostra de modo a cumprir exatamente os requisitos de um procedimento analítico individual. Em suma, a segmentação com bolhas de ar não se mostrava imprescindível para a preservação da identidade da amostra. Esse sistema de análises por injeção em fluxo passou a ser conhecido como sistema FIA, sigla que provém do inglês "Flow Injection Analyses", e tornou-se rapidamente um ferramenta analítica eficiente para análises de diferentes tipos de amostras (VALCARCEL & LUQUE DE CASTRO, 1987). Em recente revisão sobre o assunto, indicou-se que mais de 2000 artigos empregando o sistema FIA já foram publicados até o presente (BABA, 1992).

CAPÍTULO 3

MATERIAL E MÉTODOS

3.1. Instrumentos e acessórios

- Bomba peristáltica marca TECHNICON, modelo AA1, com capacidade para oito tubos de bombeamento.
- Comutador manual marca MICRONAL
- Espectrofotômetro marca MICRONAL, modelo B342II, adaptado para operar com cubeta de fluxo marca HELLMAN, modelo 178 OS, com 10 mm de percurso ótico e $0,05 \text{ cm}^3$ de volume interno.
- Espectrofotômetro marca BECKMANN, modelo DB, duplo feixe, empregado na obtenção dos espectros de absorção.
- Registrador gráfico marca SARGENT, modelo SRGL, usado com fundo de escala de 10 mV, para o qual um deslocamento de 10 mm da pena corresponde a uma variação de 0,00414 A.
- Espectrofotômetro de absorção atômica marca VARIAN, modelo 12/1475, com corretor de "background" de lâmpada de arco de deutério, fotomultiplicadora eficiente no intervalo de 185 a 900 nm, empregado com atomizador por chama de acetileno, operado conforme as recomendações do fabricante para se obter a máxima sensibilidade analítica.
- Potenciômetro marca MICRONAL, modelo B375, equipado com eletrodo de vidro combinado.
- Balança analítica marca METTLER, modelo PC 180
- Tubos de Tygon de diversos diâmetros internos, para a obtenção de diferentes intensidades de fluxo.
- Tubos de polietileno de diâmetro interno de 0,7 mm empregados para a confecção de reatores tubulares helicoidais, linhas de transmissão e alças de amostragem.

- Mufla, mesas agitadoras e demais acessórios de uso rotineiro no laboratório de Química Analítica Inorgânica.

3.2. Soluções

As soluções foram preparadas com água destilada e posteriormente desionizada, e armazenadas em frascos de polietileno. Todos os reagentes empregados foram de grau analítico.

Solução tampão pH 10, $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NH}_3 + \text{NH}_4^+$. Dissolveram-se 8,6 g de NH_4Cl em cerca de 900 mL de água e juntou-se 50 ml de solução 25-27% NH_3 . Levou-se ao potenciômetro e continuou-se a adicionar solução de NH_3 até se atingir pH 10, completando-se o volume a 1000 mL. Esta solução apresenta $0,84 \text{ mol L}^{-1} \text{ NH}_3$ e $0,16 \text{ mol L}^{-1} \text{ NH}_4^+$.

Solução $0,65 \text{ mol L}^{-1}$ resorcinol. Dissolveram-se 3,58 g de resorcinol (Carlo Erba) em água e completou-se o volume a 50 mL. Esta solução era mantida ao abrigo da luz, em refrigerador, e consumida dentro de 4 a 5 dias após o preparo.

Solução aproximadamente $0,2 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$. Foram diluídos em água 2 mL de solução H_2O_2 30% (m/m); densidade $1,11 \text{ g cm}^{-3}$; 100 volumes de oxigênio (Perhidrol Merck), completando-se o volume a 100 mL. Preparava-se esta solução para cada período de trabalho, descartando-se o excedente. Todas soluções de peróxido de hidrogênio citadas no texto foram preparadas por diluição da solução 30% (m/m) H_2O_2 , considerando-a $10 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$.

Solução $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ tiosulfato de sódio. Preparou-se pela dissolução de 24,8 g de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Baker) em água, completando-se o volume a 1000 mL.

Solução aproximadamente $0,25 \text{ mol L}^{-1} \text{ Fe}^{3+}$ e $0,2 \text{ mol L}^{-1} \text{ HCl}$. Dissolveram-se cerca de 120 g do sal $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

(Merck) em água, juntaram-se 17 mL de HCl concentrado, e completou-se o volume a 1000 mL.

Solução tampão $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ tetraborato de sódio pH 9,0. Foram dissolvidos 30,9 g de H_3BO_3 (Reagen) e 8,4 g de NaOH (Reagen) em 900 mL de água. Ajustou-se a solução a pH 9,0 em potenciômetro e completou-se o volume a 1000 mL.

Solução de ácido ascórbico (Carlo Erba) a 2% (m/v) em água desionizada, preparada imediatamente antes de sua utilização.

Solução de cianeto de potássio a 1% (m/v). Dissolveu-se 1,0 g de KCN (Merck) em solução tampão de tetraborato de sódio pH 9,0 e completou-se o volume com a mesma a 100 mL.

Solução de zincon 0,04% (m/v) e aldeído fórmico 0,7% (v/v). Dissolveram-se 20 mg de zincon (Riedel) em solução tampão de borato, juntou-se 1 mL solução 36-38% em aldeído fórmico, e completou-se o volume a 50 mL com a solução tampão supra mencionada.

Solução de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ EDTA. Foram dissolvidos em água 3,7225 gramas do sal dissódico do ácido etilenodiaminotetracético (Merck), dessecado a 80°C , completando-se o volume a 1000 mL. O sal em geral apresenta pureza adequada para que a solução preparada conforme descrito tenha sua concentração considerada como exata (WELCHER, 1954). Entretanto, a mesma foi padronizada com a solução de zinco, cujo preparo se descreve mais adiante, empregando-se negro de eriocromo T como indicador.

Soluções contendo metais potencialmente interferentes

Foram preparadas soluções de metais em concentrações próximas a 1000 mg L^{-1} e acidificadas para atingir concentração $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ HCl. Essas soluções, com exceção de cromo e

estanho, tiveram suas concentrações exatas determinadas por volumetria de complexação com EDTA, conforme os procedimentos descritos por WELCHER (1958) e E.MERCK (s.d.) e que resumidamente constaram do seguinte:

- Solução de zinco. Purificou-se zinco metálico (Baker), lavando-o em sequência com: HCl 3 mol L⁻¹, água, acetona e finalmente dessecado-o. Dissolveu-se então 1,0000 g de zinco em 10 mL de HCl concentrado, deixou-se resfriar, completando-se o volume a 1000 mL.

- Solução de cobre:- Dissolveram-se 3,8 g de CuSO₄.5H₂O (Merck) em água e completou-se o volume a 1000 mL. A solução foi padronizada por titulação com solução de EDTA, empregando-se o indicador murexida em meio amoniacal a pH 8,0

- Solução de ferro. Foram dissolvidos 8,7 g do sal Fe(NH₄)(SO₄).12H₂O (Merck) em água e completou-se o volume a 1000 mL. A solução foi titulada com solução de EDTA pH 2,5, empregando-se ácido salicílico como indicador.

- Solução de alumínio. Dissolveram-se 13,9 g do sal Al(NO₃)₃.9H₂O (Merck) em água, completando-se o volume a 1000 mL. Na padronização, fez-se reagir a solução de alumínio com excesso de solução padrão de EDTA, titulando-se a fração remanescente deste com solução padrão de zinco, empregando-se alaranjado de xilenol como indicador.

- Solução de manganês. Dissolveram-se 3,6 g de MnCl₂.4H₂O (Baker) em água, completando-se o volume a 1000 mL. Padronizou-se com solução de EDTA, em meio alcalino, pH 10, com negro de eriocromo T como indicador.

- Solução de níquel. Foram dissolvidos 4,1 g do sal NiCl₂.6H₂O (Carlo Erba) em água e o volume foi completado a 1000 mL. A solução foi padronizada com EDTA, em meio amoniacal, pH 10, com o indicador murexida.

- Solução de chumbo. Cerca de 1,6 g de $\text{Pb}(\text{NO})_3$ (Merck) foram dissolvidos em água e o volume completado a 1000 mL. A padronização foi conduzida com solução de EDTA, a pH 10, a quente (40-50°C), com indicador negro de eriocromo T.

- Solução de cromo. Neste caso, empregou-se o procedimento descrito por LINGANE & PECSOK (1948). Exatamente 2,8289 g de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (Baker), previamente dessecado a 120°C, foram dissolvidos em cerca de 100 mL de água. Juntaram-se 3 mL de H_2SO_4 concentrado, adicionando-se lentamente a seguir 10 mL de solução 30% de H_2O_2 para redução do íon dicromato a íon Cr^{3+} . Aqueceu-se à ebulição, resfriou-se e completou-se o volume a 1000 mL.

- Solução de estanho. Transferiu-se 1,0000 g de estanho metálico para copo de 500 mL, juntou-se aproximadamente 100 mL de água e 85 mL de HCl concentrado. Aqueceu-se a 50-60°C para facilitar a dissolução, resfriou-se, completando-se o volume a 1000 mL. Esta solução não foi padronizada com EDTA e sua concentração final em HCl foi cerca de 1,0 mol L^{-1} .

Partindo-se das soluções de metais de concentrações conhecidas, próximas a 1000 mg L^{-1} , foram preparadas por diluição adequada, soluções padrão de concentração exata de 50 mg L^{-1} e também acidificadas para se obter concentração final 0,1 mol L^{-1} HCl. A partir destas últimas foram preparadas por diluição todas as soluções padrão de metais exigidas no presente trabalho.

3.3. Método de referência

O método de referência adotado nos estudos sobre a determinação de cobre e de zinco conduzidos no presente trabalho foi a espectrometria de absorção atômica com chama. A determinação de metais em materiais biológicos e de natu-

reza industrial por essa técnica é largamente difundida, sendo tanto o cobre como o zinco adequadamente determinados com alto grau de seletividade. O procedimento é bastante sensível para o zinco e razoavelmente sensível para o cobre (TSALEV, 1984).

Para ambos os elementos não ocorrem interferências sérias na chama de ar-acetileno. O sinal analítico do cobre é virtualmente independente da estequiometria da chama e da corrente da lâmpada, sendo por isso empregado como padrão em testes de equipamentos e de métodos analíticos (WELZ, 1976).

A maior sensibilidade recíproca das linhas de ressonância do cobre, definida como a concentração que resulta na absorção de 1% da radiação incidente, é $0,1 \mu\text{g mL}^{-1}$ a 324,7 nm e $0,02 \mu\text{g mL}^{-1}$ a 213,8 nm para o zinco.

Apesar das vantagens oferecidas pela espectrometria de absorção atômica tais como versatilidade, seletividade e sensibilidade, deve-se considerar que o custo de aquisição e de manutenção do equipamento pode ser um fator limitante para a adoção da técnica.

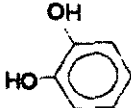
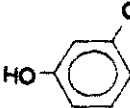

CAPÍTULO 4

USO DE RESORCINOL NA DETERMINAÇÃO COBRE

4.1. Resorcinol e seus isômeros

Compostos orgânicos constituem a maioria dos reagentes denominados espectrofotométricos, ou seja, aqueles que formam compostos coloridos com as espécies a serem determinadas nas reações indicadoras dos métodos espectrofotométricos. Fenóis e compostos relacionados são de grande importância para a Química Analítica e dentre eles serão aqui considerados os dihidroxibenzenos. Os dihidroxibenzenos existem sob a forma de 3 isômeros, cujas características principais são mostradas na Tabela 4.1.

Tabela 4.1. Características dos isômeros dihidroxibenzenos

Nome	CATECOL 1,2 dihidroxi benzeno	RESORCINOL 1,3 dihidroxi benzeno	HIDROQUINONA 1,4 dihidroxi benzeno
Fórmula			
ponto de fusão(°C)	104	110	173
K_a	$3,3 \cdot 10^{-2}$	$3,6 \cdot 10^{-10}$	$1 \cdot 10^{-10}$
ponto de ebulição(°C)	246	281	286
solubilidade (g/100g H ₂ O)	45	123	8

Fonte: ROBERTS & CASÉRIO (1967)

Soluções alcalinas de dihidroxibenzenos se oxidam facilmente à luz ambiente, sendo que o processo é mais acelerado para os isômeros *orto* e *para*, dando origem a quinonas. O isômero *meta*, o resorcinol, sofre oxidação mas não origina *meta* quinonas, pois para essas substâncias não existe estrutura planar simples que não seja constrangida. A oxidação do resorcinol resulta em produtos complexos, provavelmente pelo ataque da posição 4, ativada por ser *orto* em relação a um grupo OH^- e *para* em relação a outro (ROBERTS & CASERIO, 1967). Vários metais catalisam a oxidação resultando em produtos de cores variadas como verde para o zinco e azul para o cobre (LAMBERT, 1952).

Encontram-se na literatura relativamente poucos estudos sobre métodos analíticos para a determinação de cobre, baseados no efeito catalítico do íon Cu^{2+} sobre a oxidação dos dihidroxibenzenos.

Para a hidroquinona, vários trabalhos usando peróxido de hidrogênio como oxidante, foram conduzidos em meio constituído por compostos orgânicos como a piridina, atuando como ativadores do processo catalítico (DITTEL, 1967). DOLMANOVA *et al.* (1973) avaliaram o efeito de α, α' -dipiridil e indicaram se poder determinar abaixo de $2 \cdot 10^{-5} \text{ mg L}^{-1} \text{ Cu}^{2+}$, em matrizes como água de mar.

DOLMANOVA *et al.* (1978) concluíram que o efeito catalítico do cobre era ativado pela piridina, com maior intensidade na presença de solventes orgânicos, na seguinte ordem: acetonitrila < acetona < dimetilformamida < dimetilsulfóxido. O método catalítico estabelecido com piridina em solução aquosa 20% (v/v) de dimetilsulfóxido permitiu alcançar limite de detecção de $2 \cdot 10^{-4} \text{ mg L}^{-1} \text{ Cu}^{2+}$. O cobre pôde ser determinado sem interferências na presença de concentrações 500 vezes maiores de Co, Ni, Fe, Cr e Mn.

As vantagens do emprego de piridina contrapõe-se sua toxicidade. Deste modo, RYCHKOVA & DOLMANOVA (1974) substituíram aquele composto orgânico por fluoreto de amônio, na determinação de cobre em água de alimentação de caldeiras em estação geradora de energia elétrica. Estabeleceram uma marcha analítica, resultando em um procedimento altamente sensível e bastante seletivo, empregando o método de tempo fixo, com 20 minutos de reação.

DOLMANOVA *et al.* (1980) consideraram que existem duas possibilidades de se abaixar os limites de detecção dos metais de transição, bem como de aumentar a seletividade dos métodos cinéticos de análise: descobrindo uma nova reação indicadora ou melhorando a atividade catalítica dos metais nos métodos já existentes. Nesse sentido, estudaram o efeito de diferentes compostos ativadores tais como: piridina, 3-acetil-piridina, 2-amino-piridina, 2 benzoil-piridina, entre outros. Para cada um deles avaliaram também o efeito dos solventes etanol, acetona, dimetilformamida e dimetilsulfóxido. Concluíram que quanto maior a densidade eletrônica no átomo de nitrogênio da amina heterocíclica atuando como ativador, maior era o efeito catalítico do cobre. A influência do solvente foi relacionada a seu efeito na estabilidade dos complexos lábeis intermediários que se formam no sistema reativo.

Esses estudos envolvendo a hidroquinona parecem indicar que a presença de solventes e substâncias orgânicas ativadoras são imprescindíveis para se obter sensibilidade e seletividade adequadas na determinação catalítica do cobre.

LAMBERT (1952) estudou o efeito catalítico do cobre, na faixa de 0,4 a 4,0 mg L⁻¹ Cu²⁺, sobre a reação de auto-oxidação do resorcinol, efetuando leituras de absorvância a 395 nm, após 30 minutos de reação. O efeito catalítico mais intenso

ocorreu sob pH 12, obtido com solução de hidróxido de sódio. Observaram-se sérias interferências de Fe e Ag, sendo que Cd, Pb, Hg, Ca e Zn praticamente não mostraram nenhum efeito.

DINIUS & BAKER (1980) avaliaram as possibilidades de uso do resorcinol como reagente analítico para zinco, citando que o cobre é cerca de 100 vezes mais eficiente como catalisador da oxidação do resorcinol. Os autores salientaram contudo, que o procedimento só se viabilizaria após separação prévia dos cátions metálicos interferentes.

As restrições impostas pelas espécies interferentes parecem ser dominantes, pois WANG (1988) propôs um método catalítico para a determinação de cobre em que empregou a separação prévia dos interferentes através de uma mistura de 2-tienilformiltrifluoracetona e benzeno. Analisou amostras de águas industriais e solo empregando reação de oxidação de uma mistura de hidroquinona e resorcinol, na presença de íon amônio como agente ativador.

O catecol por sua vez foi proposto para a determinação de cobalto, onde este metal atuou como catalizador da oxidação daquele composto orgânico pelo peróxido de hidrogênio (ALEXEIEV & ANGELOVA, 1980 e 1987).

4.2. Estudos preliminares

O estabelecimento de um procedimento para a determinação do cobre em sistema de análise por injeção em fluxo (FIA), empregando o resorcinol, se fundamentou no que preconizaram DINIUS & BAKER (1980) para determinação de zinco baseada em seu efeito catalítico sobre a oxidação do resorcinol pelo peróxido de hidrogênio. As concentrações dos reagentes empregados eram: $0,005 \text{ mol L}^{-1}$ em H_2O_2 e $0,08 \text{ mol L}^{-1}$ em resorcinol, sendo o pH do meio mantido através de solução tampão

pH 10, $0,2 \text{ mol L}^{-1} \text{ NH}_3 + \text{NH}_4^+$. Os autores comentaram que, nessas condições, o cobre se mostrou 100 vezes mais efetivo que o zinco, como catalisador da oxidação do resorcinol.

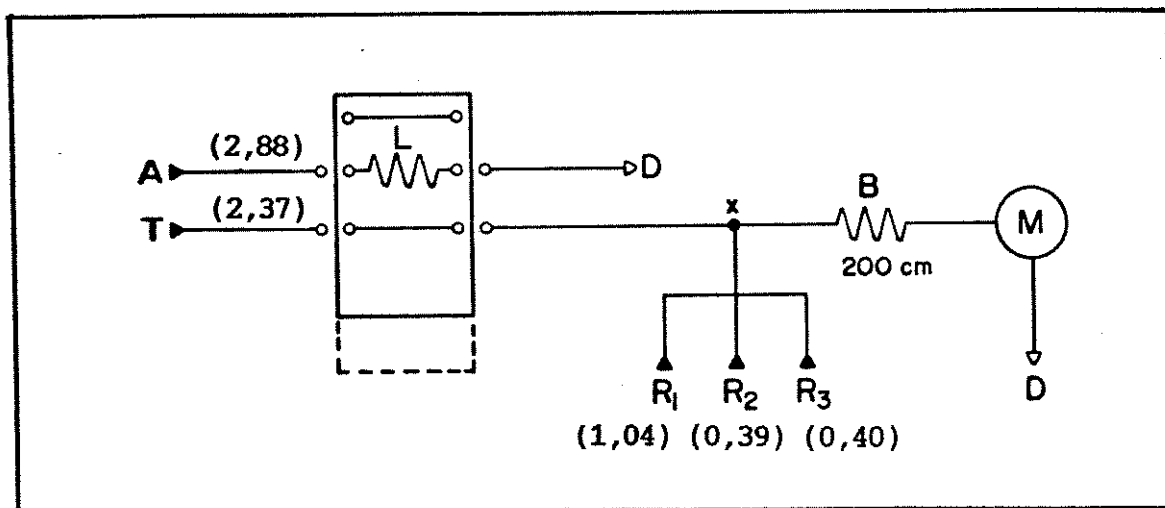


Figura 4.1. Diagrama de fluxos do sistema FIA para determinação de cobre pelo resorcinol. A = amostra; T = solução transportadora; L = alça de amostragem; D = descarte; M = espectrofotômetro (450nm); R₁ = solução de NaOH; R₂ = solução de H₂O₂; R₃ = solução de resorcinol; X = ponto de confluência; B = bobina de reação. Entre parenteses, vazões em $\text{cm}^3 \text{ min}^{-1}$.

Com base nas vazões dos tubos de bombeamento do sistema FIA, foram estabelecidas concentrações para as soluções reagentes, de modo a reproduzir aproximadamente o sistema reativo do método manual anteriormente citado. O diagrama do sistema FIA empregado nos estudos com resorcinol é apresentado na Figura 4.1.

Observa-se que a amostra, conduzida pelo transportador, entra em contacto simultaneamente com os reagentes, de modo que na bobina de reação B ocorre a homogeneização das mesmas e a reação de oxidação do resorcinol catalisada pelo cobre.

Após ter se optado por conduzir a reação à temperatura ambiente, a bobina B sempre foi mantida imersa em água, contida em um recipiente térmicamente isolado, de modo que apesar de não se fixar uma determinada temperatura, pôde-se operar a temperatura praticamente constante, aproximadamente entre 23 e 28°C, em função das condições térmicas do ambiente.

É importante destacar, que no método manual as medidas de absorbância eram efetuadas após uma hora de reação. As determinações em sistema FIA não exigem que as reações químicas se completem, mas no caso em questão nenhum sinal analítico era detectado como resultado do efeito catalítico do íon cúprico. Assim, dentro das condições iniciais do trabalho, optou-se por conduzir o processo a temperaturas superiores a ambiente, visando acelerar a oxidação do resorcinol.

Nos estudos preliminares, para solução 3 mg L⁻¹ Cu²⁺ a 41°C, determinou-se que o comprimento de onda adequado para as medidas de absorbância se situava ao redor de 450 nm. De acordo com DINIUS & BAKER (1980), sob condições alcalinas, os maiores valores de absorbância decorrentes da ação catalítica do zinco eram obtidos a 610 nm e, em soluções ácidas com pH inferior a 4, a 480 nm. Tratam-se de resultados bem divergentes daquele do presente trabalho, o qual se aproxima do que obteve WANG (1988) que, estudando a ação catalítica do cobre sobre a oxidação do resorcinol em meio alcalino, propôs como mais adequado o comprimento de onda de 485 nm.

Os primeiros registros de sinal analítico devido ao íon Cu²⁺ sob pH 10 foram efetuados a temperaturas ao redor de 40°C. Essa escolha foi decorrência do compromisso em se obter um sinal de magnitude adequada e se manter constante a temperatura da bobina de reação em um sistema termostatizador improvisado. Este consistia em um frasco de vidro envolvido por camada de espuma de borracha para isolamento térmico,

onde se mergulhava a bobina de reação, uma resistência e um termostato do tipo utilizado em aquários. A água colocada no frasco, previamente aquecida à temperatura próxima da desejada, se mantinha razoavelmente constante permitindo estudar a relação entre temperatura e absorbância entre 35 e 43°C.

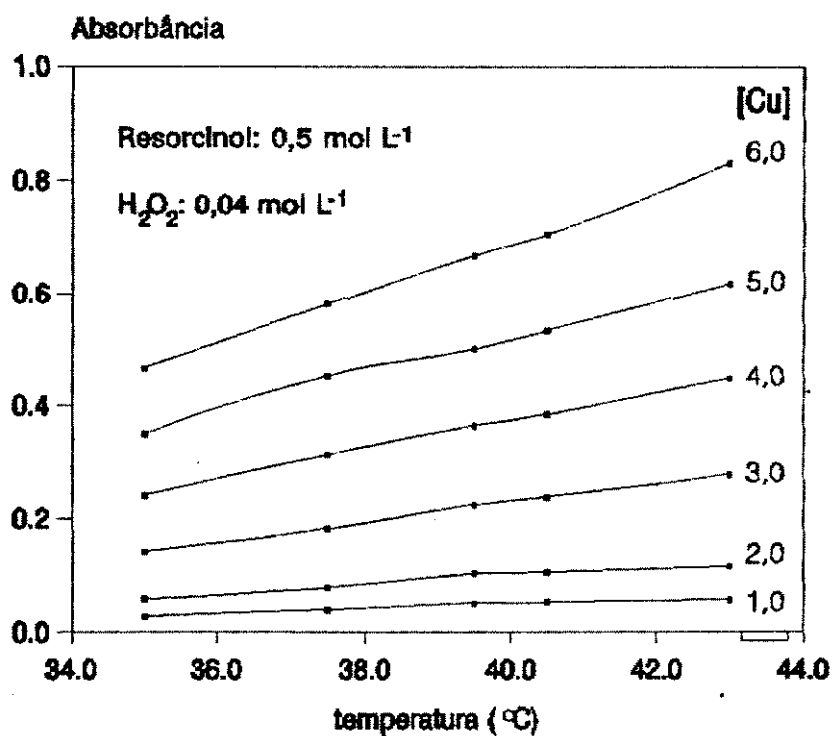


Figura 4.2. Sinais analíticos referentes a diferentes concentrações de cobre (mg L^{-1}) em função da temperatura em meio tamponado a pH 10, $1 \text{ mol L}^{-1} \text{NH}_3 + \text{NH}_4^+$.

Examinando-se a Figura 4.2, fica evidente a dependência linear entre o sinal analítico e a temperatura, bem como a necessidade de temperaturas ao redor de 40°C para obtenção de valores de absorvância de magnitude conveniente em meio tamponado a pH 10. Uma vez estabelecidas as condições para detecção dos primeiros sinais analíticos, passou-se a estudar o efeito da concentração dos reagentes, iniciando-se pelo resorcinol. Utilizando-se solução 0,04 mol L⁻¹ H₂O₂, a 41°C e pH 10, verificou-se que o sinal analítico sempre aumentava, quando a concentração da solução de resorcinol variou de 0,1 a 1,0 mol L⁻¹, não sendo possível caracterizar o melhor valor para este parâmetro.

Quanto ao peróxido de hidrogênio os estudos se revelaram mais interessantes. Nos métodos catalíticos envolvendo reações de oxidação pelo peróxido de hidrogênio, as concentrações deste reagente usualmente empregadas são relativamente baixas. No meio tamponado a pH 10 pelo sistema NH₃/NH₄⁺, a 41°C e na concentração 0,5 mol L⁻¹ em resorcinol, foi observado que para uma solução 3 mg L⁻¹ Cu²⁺ o sinal duplicou quando a concentração variou de 0,1 a 0,2 mol L⁻¹ em H₂O₂.

Concentrações superiores a 0,2 mol L⁻¹ H₂O₂ ainda aumentaram a magnitude do sinal analítico, contudo, soluções concentradas e temperaturas acima de 40°C favoreciam a decomposição de H₂O₂, levando à formação de bolhas.

O aumento da concentração da solução de H₂O₂ permitiu por outro lado, que um enfoque novo fosse dado ao estudo. Conforme já discutido, o emprego de temperaturas superiores a do ambiente viabilizou a detecção do sinal, mas exigiu o rigoroso controle de sua variação, devido à forte influência desse fator sobre a reação. Sistemas eficientes para controle de temperatura podem ser dispendiosos e certamente complicam a utilização do sistema FIA em análises de rotina sendo assim

bastante atrativa a possibilidade de se trabalhar sob temperatura ambiente.

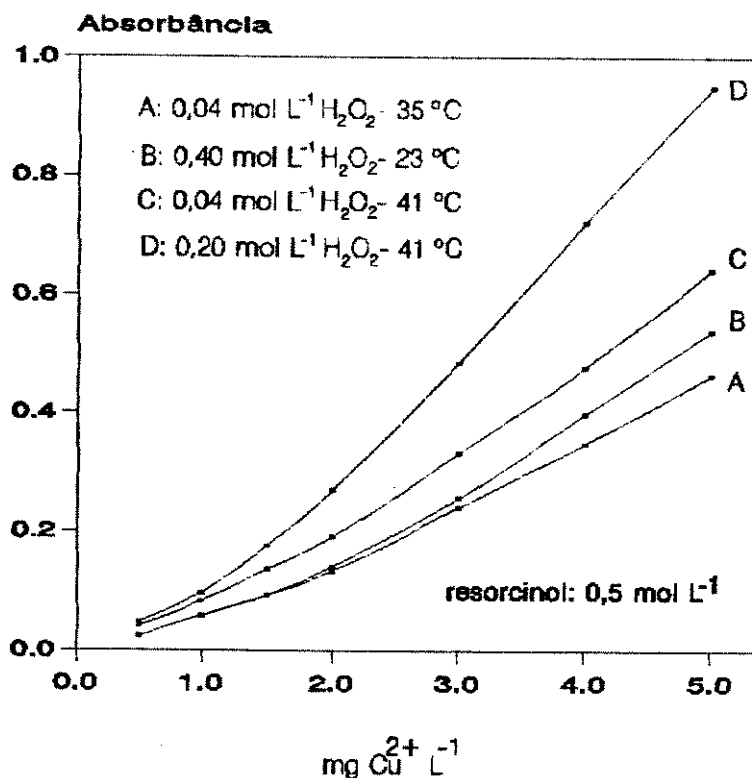


Figura 4.3. Relação entre concentração de cobre e absorbância sob diferentes condições experimentais, em solução tampão pH 10, 1 mol L⁻¹ NH₃+NH₄⁺.

Os valores da Figura 4.3 permitem concluir que foi possível trabalhar com solução 0,4 mol L⁻¹ H₂O₂ à temperatura ambiente, apesar de redução na magnitude do sinal analítico obtido na temperatura de 41°C. O uso de soluções mais concentradas de H₂O₂ não resultou em geração de bolhas, desde que fossem recém-preparadas.

Os resultados discutidos anteriormente levaram a tentativas de incrementar os valores de absorvância dos produtos de oxidação do resorcinol à temperatura ambiente. Foram testadas soluções tampão pH 10 mais concentradas, mas não se obteve êxito. Visando trabalhar sob valores mais elevados de pH, estudou-se então o emprego de soluções de amônia.

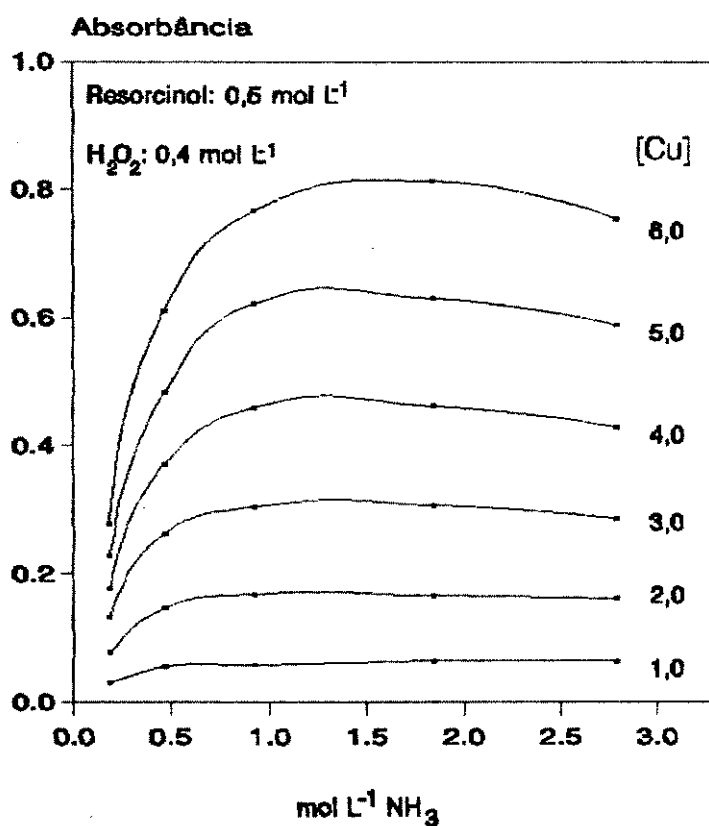


Figura 4.4. Efeito da concentração de NH₃ sobre o sinal analítico produzido por diferentes concentrações de cobre (mg L⁻¹)

Fica evidente, observando-se a Figura 4.4, como o uso de soluções de amônia aumentou a magnitude do sinal analítico, indicando que o valor ótimo de concentração se situou entre 1,0 e 2,0 mol L⁻¹ NH₃. É interessante ressaltar que os valores de absorvância obtidos com a solução tampão pH 10, 1,0 mol L⁻¹ NH₃+NH₄⁺ foram inferiores aos obtidos com a solução 0,5 mol L⁻¹ NH₃.

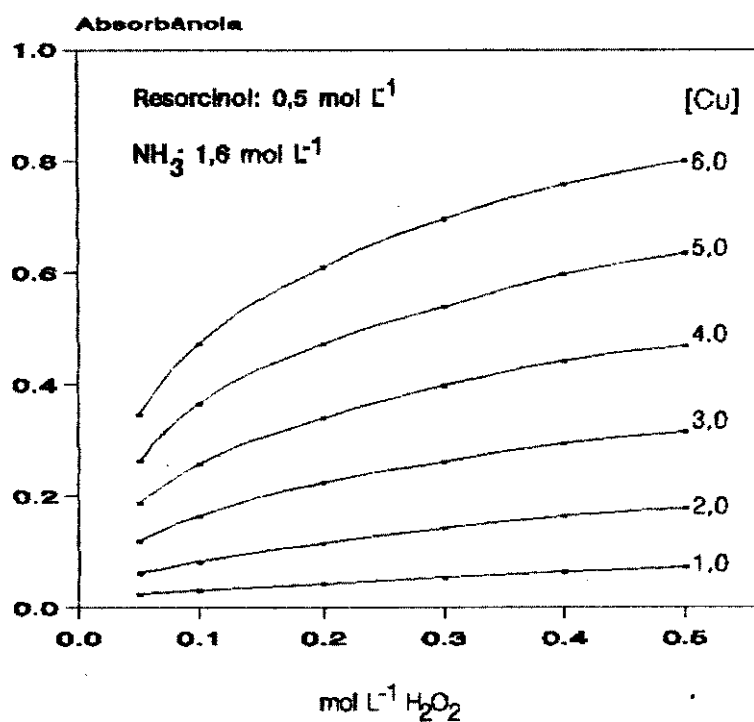


Figura 4.5. Absorbância para diferentes concentrações de cobre (mg L⁻¹), em função da concentração de H₂O₂.

Pode-se supor que com esta última se obtinha um valor de pH suficientemente elevado sob menor concentração de NH_3 e na ausência do íon NH_4^+ , favorecendo o efeito catalítico do cobre por dificultar a formação de amino-complexos ou diminuir a força iônica.

Empregando-se solução $1,6 \text{ mol L}^{-1} \text{ NH}_3$ e mantendo-se a solução $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em resorcinol, estudou-se o efeito da variação da concentração de peróxido de hidrogênio.

Na Figura 4.5, verifica-se que o sinal aumentou com o aumento da concentração de H_2O_2 , sem que um valor ótimo pudesse ser estabelecido. Tendência similar foi verificada para a solução de resorcinol.

Apesar da utilização de solução de amônia resultar em expressivo aumento de sensibilidade em relação à solução tampão pH 10, os ganhos obtidos ao se elevar a concentração dos demais reagentes indicavam que havia condições de aumentar ainda mais a magnitude dos valores de absorbância. Assim sendo, procurou-se aumentar ainda mais a condição de alcalinidade do meio, empregando-se solução de hidróxido de sódio. Este estudo foi conduzido com soluções de concentrações variando entre $0,1$ e $0,6 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaOH}$, as quais substituíram as soluções de amônia e a solução tampão pH 10 anteriormente empregadas. Foram mantidas as demais condições ou seja: temperatura ambiente, solução $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em resorcinol e solução $0,4 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$, sendo os resultados obtidos mostrados na Tabela 4.2.

Conforme se pode constatar, a magnitude do sinal foi altamente favorecida pelo uso de solução de hidróxido de sódio; tanto, que os valores da Tabela 4.2 foram obtidos com alça de amostragem de $0,130 \text{ cm}^3$, ou seja, menos da metade do volume até então empregado.

Tabela 4.2. Efeito da concentração de hidróxido de sódio na absorvância de soluções padrão de cobre, usando soluções de resorcinol $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e H_2O_2 $0,4 \text{ mol L}^{-1}$ ($V_{\text{inj.}}=0,130 \text{ cm}^3$)

[NaOH] mol L ⁻¹	mg L ⁻¹ Cu ²⁺						
	0,5	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0
0,1	0,006	0,010	0,019	0,021	0,025	0,027	0,029
0,2	0,034	0,068	0,095	0,112	0,118	0,126	0,131
0,3	0,083	0,139	0,207	0,251	0,276	0,299	0,317
0,4	0,129	0,207	0,328	0,402	0,471	0,521	0,560
0,5	0,149	0,286	0,456	0,572	0,672	0,773	0,826
0,6	0,174	0,319	0,572	0,757	0,925	1,045	1,165

O expressivo efeito do hidróxido de sódio foi bastante importante para viabilizar a aplicação do resorcinol em sistema FIA. Como se buscou obter sinal analítico de magnitude conveniente em tempo mínimo, ao se empregar uma reação complexa como é a oxidação de um composto orgânico foi exigida condição de alcalinidade mais drástica da que seria provavelmente requerida em um método manual, onde se poderia permitir tempo de reação muito maior. Esse efeito positivo de aumento de alcalinidade já tinha se manifestado, quando se utilizou solução de amônia no lugar de solução tampão pH 10, $\text{NH}_3+\text{NH}_4^+$.

Além do resorcinol, convém citar que nesta fase dos estudos foram testados também seus isômeros: catecol e hidroquinona, mas nenhum sinal analítico de magnitude significativa foi detectado.

4.3. Otimização do procedimento analítico

Como consequência dos resultados obtidos nos estudos preliminares, optou-se por solução de hidróxido de sódio como agente alcalinizante. Por outro lado, mantendo-se a alça de

amostragem de $0,290 \text{ cm}^3$ para seleção do volume de amostra, foi necessário trabalhar no intervalo de $0,1$ a $1,0 \text{ mg L}^{-1} \text{ Cu}^{2+}$ para que se obtivessem medidas convenientes de absorvância. Serão discutidas a seguir as condições que possibilitaram os melhores níveis de sensibilidade na determinação do cobre pelo resorcinol.

4.3.1. Estudo da concentração de NaOH

Foram estudadas soluções de hidróxido de sódio de concentrações entre $0,2$ a $1,46 \text{ mol L}^{-1}$, registrando-se os sinais referentes as concentrações de $0,1$ a $1,0 \text{ mg L}^{-1} \text{ Cu}^{2+}$. Conforme se observa na Figura 4.6, o efeito da concentração de NaOH tornou-se cada vez mais crítico, à medida em que se aumentou a concentração de cobre na solução de amostra. Por outro lado, a concentração ótima aumentou com a elevação da concentração de cobre, variando de $0,7$ a $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ para o intervalo de $0,2$ a $1,0 \text{ mg L}^{-1} \text{ Cu}^{2+}$. É possível que o rápido decréscimo observado após o sinal ter alcançado o valor máximo seja devido à formação de espécies hidroxiladas. Assim, pôde-se estabelecer que concentrações entre $0,8$ e $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ NaOH permitiriam obter boa sensibilidade, sobretudo para concentrações superiores a $0,4 \text{ mg L}^{-1} \text{ Cu}^{2+}$.

4.3.2. Estudo da concentração H_2O_2

Nos estudos descritos no item 4.2 concluiu-se que concentrações acima de $0,4 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$ permitiram obter melhoria de sensibilidade à temperatura ambiente. Nas novas condições experimentais, utilizando solução $0,96 \text{ mol L}^{-1}$ NaOH e solução $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de resorcinol, variou-se a concentração da solução de H_2O_2 visando otimizar esse parâmetro.

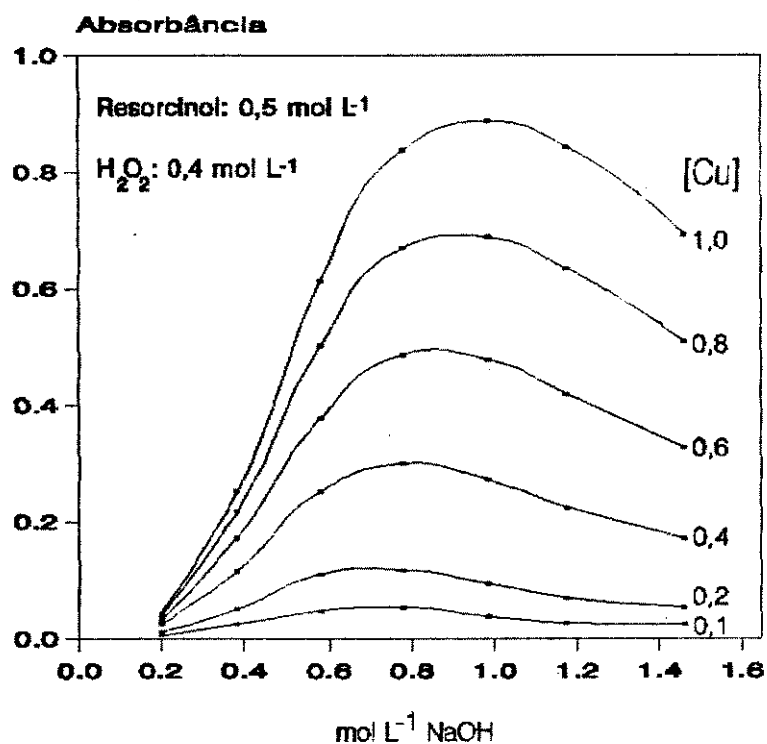


Figura 4.6. Efeito da concentração de NaOH sobre os sinais analíticos para diferentes concentrações de cobre (mg L^{-1}).

Na Figura 4.7 nota-se que, na ausência de peróxido de hidrogênio, a oxidação do resorcinol ocorre e já é catalisada pelo íon Cu^{2+} . Baixas concentrações de H_2O_2 , tal como $0,075 \text{ mol L}^{-1}$, permitiram alta proporção do máximo sinal obtido no estudo e valores entre $0,1$ e $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ H_2O_2 mostraram ser adequados para atingir alta sensibilidade na determinação do cobre.

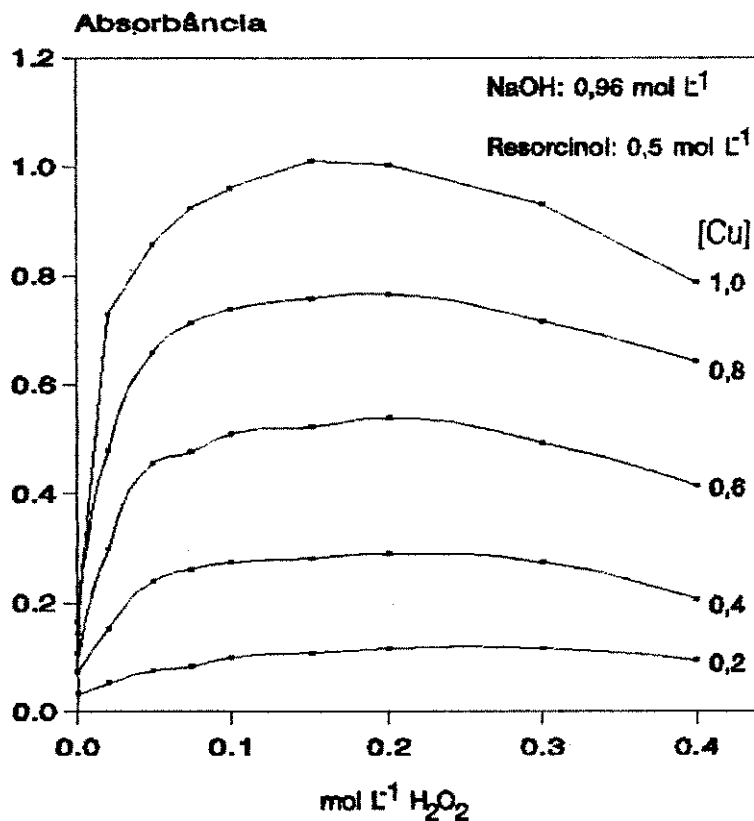


Figura 4.7. Efeito da concentração de H_2O_2 sobre os sinais analíticos para várias concentrações de cobre (mg L^{-1}).

Valores nesse intervalo são inferiores à concentração $0,40 \text{ mol L}^{-1}$ que vinha sendo utilizada até então, e apresentam a vantagem de proporcionar soluções mais estáveis, com menor possibilidade de formação de bolhas, resultantes da decomposição de H_2O_2 . É conveniente, contudo, manter a recomendação de utilizar apenas soluções de peróxido de hidrogênio recém-preparadas.

4.3.3. Estudo da concentração de resorcinol

O presente estudo se desenvolveu nos moldes dos precedentes, empregando-se as soluções $0,96 \text{ mol L}^{-1}$ NaOH e $0,20 \text{ mol L}^{-1}$ H_2O_2 como valores otimizados. A Figura 4.8 indica uma situação similar à da escolha da concentração de hidróxido de sódio pois, à medida em que se aumentou a concentração de cobre na solução de amostra, o efeito da concentração de resorcinol sobre a magnitude do sinal analítico tornou-se cada vez mais crítico.

Observe-se por exemplo que para $0,4 \text{ mg L}^{-1}$ Cu^{2+} não ocorreu variação apreciável de absorbância no intervalo entre $0,50$ e $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ em resorcinol. Para a concentração de $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ Cu^{2+} , contudo, definiu-se praticamente o valor ótimo de $0,70 \text{ mol L}^{-1}$, antes e depois do qual se constatou uma rápida queda na magnitude do sinal. Em vista destes resultados, a concentração de resorcinol foi fixada em $0,65 \text{ mol L}^{-1}$. É interessante ressaltar que, nos experimentos onde se estudou o efeito de variação na concentração dos reagentes descritos no item 4.3, foi sempre possível identificar valores referentes à máxima intensidade de absorbância.

Esse comportamento não era observado quando do emprego de soluções tampão $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$, ou de amônia isoladamente, indicando que não se proporcionava então condições limite de sensibilidade, as quais somente foram atingidas sob maiores valores de pH, determinados pela solução de NaOH.

4.4. Espectro de absorção

A oxidação do resorcinol, como dos compostos orgânicos de maneira geral, é um processo complexo no qual a natureza dos produtos depende do grau de desenvolvimento da reação.

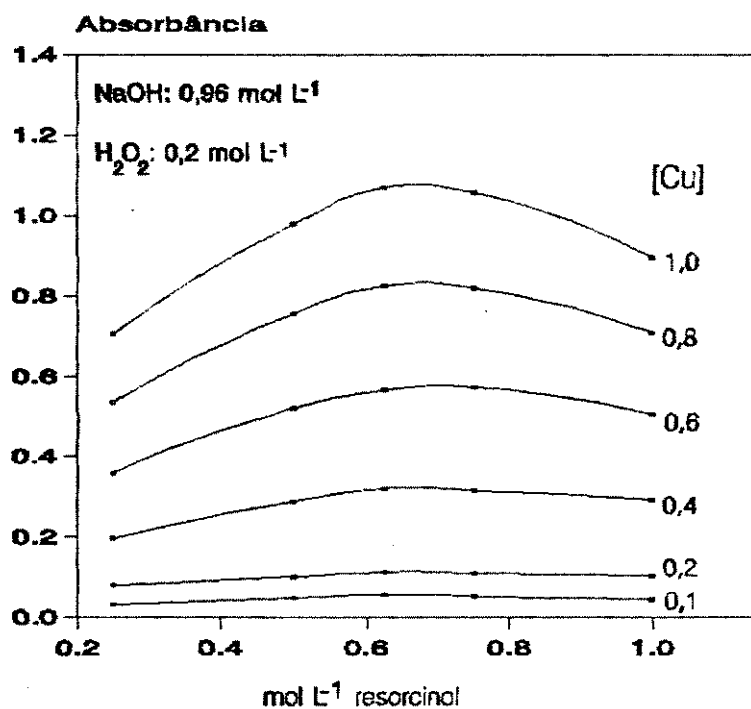


Figura 4.8. Variação do sinal analítico para diferentes concentrações de cobre (mg L^{-1}), em função da concentração de resorcinol.

Considerando-se a oxidação do resorcinol pelo peróxido de hidrogênio como base de um procedimento analítico, visou-se obter sinal de magnitude conveniente em tempo de reação relativamente curto, comum ao se empregar o sistema FIA. Deste modo, torna-se difícil especular sobre a natureza dos produtos de reação e procurar relacioná-los a espectros de absorção de luz. Durante a oxidação do resorcinol dá-se origem em solução alcalina a uma mistura de polímeros, afetado por substâncias presentes no meio, como a amônia, que favorece a formação de compostos intermediários aminados

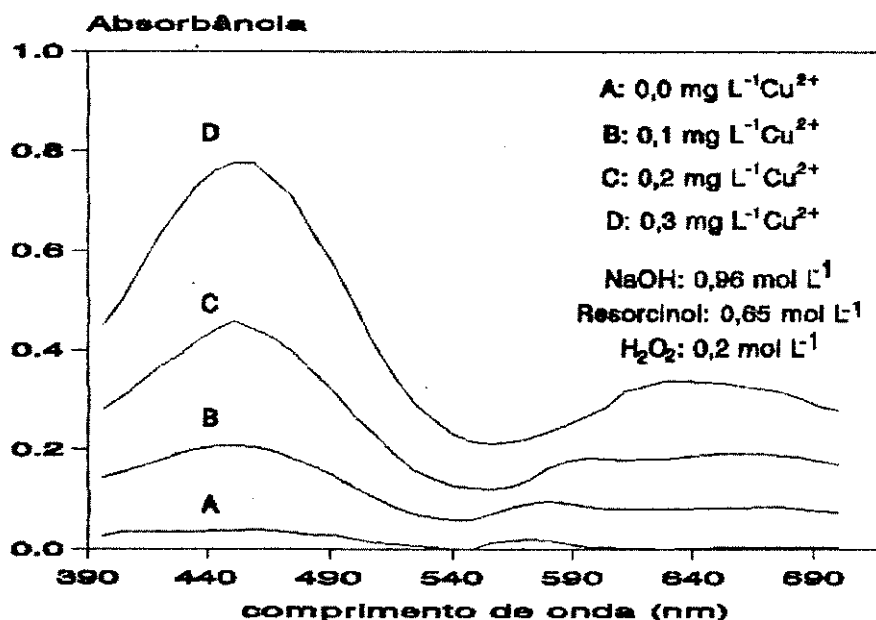


Figura 4.9. Espectros de absorção dos produtos de oxidação do resorcinol em ausência e presença de várias concentrações de cobre (mg L^{-1}) na solução transportadora.

Na Figura 4.9 são apresentados os espectros de absorção de luz visível dos produtos de oxidação do resorcinol pelo peróxido de hidrogênio, em presença do hidróxido de sódio, nas condições definidas anteriormente. Para obtê-los, substituiu-se a solução transportadora usual, que era a água desionizada, por soluções de cobre nas concentrações de 0,1; 0,2 e 0,3 mg L^{-1} Cu^{2+} . O espectro registrado na ausência de íon Cu^{2+} na linha, correspondeu aos produtos da reação não catalisada.

Verificou-se que, para as concentrações de cobre estudadas, os valores máximos de absorbância foram obtidos ao redor de 450 nm. Confirmaram-se assim as observações preliminares que haviam levado à escolha do valor 450 nm, empregado em todos estudos precedentes.

Esses resultados discordam dos obtidos por DINIUS & BAKER (1980), que indicaram máximos valores de absorvância a 630 nm em condições alcalinas, e a 480 nm em meio ácido. Nos espectros obtidos no presente trabalho realmente verificou-se tendência de aumento de absorvância ao redor de 600 nm. Entretanto, observou-se um deslocamento do espectro conforme se aumentou o teor de cobre que catalisava a oxidação do resorcinol. Esses resultados sugerem que diferentes produtos podem determinar a absorvância à medida em que o processo de oxidação progride, sendo provável que os produtos finais da oxidação do resorcinol definissem valores máximos de absorvância no intervalo de 630 a 640 nm.

Nos comprimentos de onda próximos a 450 nm, ocorreu a máxima absorção de luz visível pelos produtos formados no intervalo de 36 segundos, tempo de reação permitido pelo sistema FIA empregado. Após 30 ou 60 minutos de reação, certamente os produtos de reação constituiriam um quadro bem distinto, que seria refletido pelo espectro de absorção registrado nessas condições.

4.5. Efeito da temperatura

Conforme comentado no item 4.2, ficou evidente o pronunciado efeito da temperatura da bobina de reação na absorvância dos produtos da oxidação do resorcinol, catalisada pelo íon Cu^{2+} .

O parâmetro temperatura foi considerado novamente nas condições selecionadas de concentração de NaOH, H_2O_2 e resorcinol. Os valores de temperatura que serão comentados se referem à temperatura da água em que se imergiu a bobina de reação.

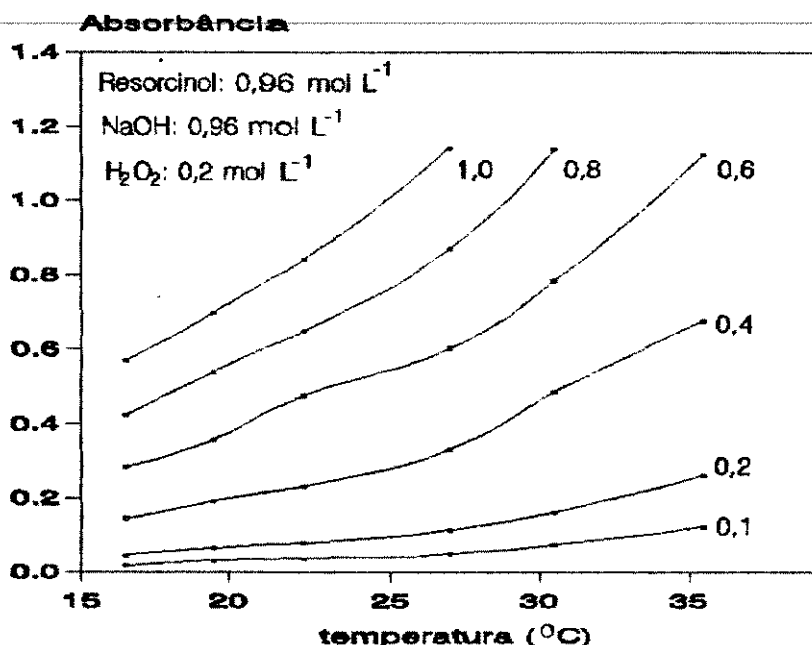


Figura 4.10. Efeito da temperatura da bobina de reação sobre os sinais analíticos referentes a concentrações de cobre de 0,1 a 1,0 mg L⁻¹.

Na Figura 4.10 observa-se como o aumento de temperatura afeta intensamente os valores de absorbância, mostrando que o limite de detecção do cobre seria melhorado, operando-se a temperaturas acima de 40°C. Isto, contudo, exigiria um controle de temperatura eficiente, pois a reprodutibilidade do sinal seria afetada por variações mínimas de temperatura e resultaria em um sistema FIA mais complexo que o apresentado na Figura 4.1.

Trabalhando-se à temperatura ambiente, ou seja entre 23 a 28°C, o banho de água que envolveu a bobina atuou satisfatoriamente como amortecedor de eventuais variações bruscas de temperatura, possibilitando mantê-la em condições praticamente constantes.

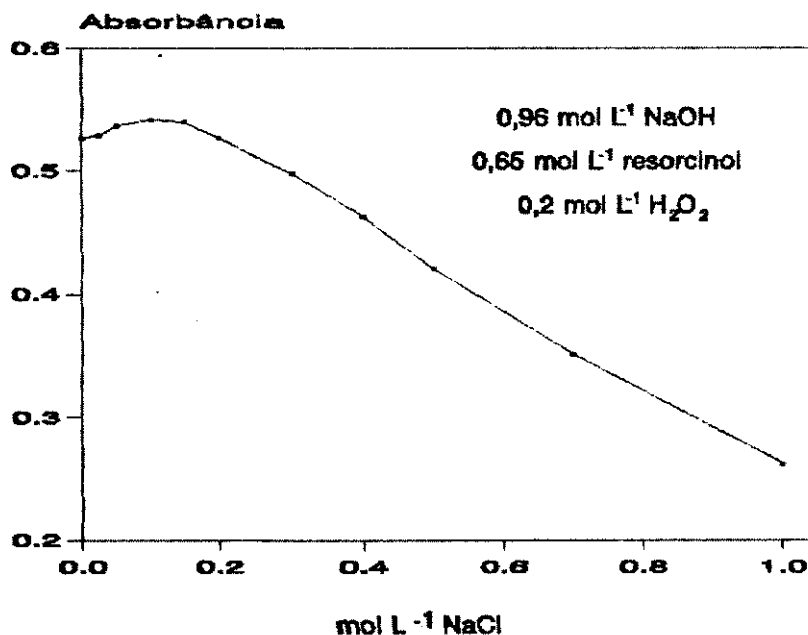


Figura 4.11. Efeito da variação da força iônica do meio sobre a absorbância de solução 0,5 mg L⁻¹ Cu²⁺.

4.6. Efeito da força iônica

Métodos catalíticos são normalmente sensíveis às variações da força iônica do meio. A influência desse parâmetro foi estudada, preparando-se soluções padrão de 0,5 mg L⁻¹ Cu²⁺ às quais se adicionou cloreto de sódio para que atingissem concentrações entre 0,025 a 1,00 mol L⁻¹ NaCl.

Observando-se a Figura 4.11, nota-se que ocorreu ligeiro aumento de absorbância em relação à solução padrão de cobre pura até a concentração 0,15 mol L⁻¹ NaCl. A partir deste valor verificou-se um rápido e constante declínio até o valor máximo estudado, que foi de 1,00 mol L⁻¹ NaCl.

Nas condições usuais de soluções de amostra a força iônica não deverá afetar as determinações de cobre, pois

apenas acima de um valor relativamente elevado é que o efeito interferente passou a se manifestar com elevada intensidade. Entretanto, não se pode descartar a possibilidade de que na injeção direta de certas amostras possam ocorrer problemas devido ao parâmetro em estudo.

4.7. Efeito da acidez da solução de amostra

Soluções de amostra submetidas a um método analítico e que sofreram etapa de mineralização, são frequentemente de natureza ácida, sendo importante determinar o efeito que a acidez da solução analisada pode ter sobre o sinal analítico.

Apesar de o volume de amostra injetado representar uma pequena fração do fluxo total de reagentes, ele determina uma região onde as características da amostra podem definir as condições do meio em que a reação ocorre. É usual que se procure compatibilizar as características da amostra e da solução transportadora, para se evitar o estabelecimento de gradientes indesejáveis de concentração de forma a minimizar os problemas citados.

No presente estudo, foram preparadas soluções padrão de cobre $0,5 \text{ mg L}^{-1}$, contendo ácido clorídrico em concentrações variando entre $0,01$ e $0,21 \text{ mol L}^{-1}$.

Adicionalmente, além de água desionizada, foram empregadas como solução transportadora diversas soluções de ácido clorídrico nas concentrações indicadas na Tabela 4.3. As concentrações das soluções reagentes foram: $0,96 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaOH}$; $0,65 \text{ mol L}^{-1}$ resorcinol e $0,20 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$.

Tabela 4.3. Valores de absorvância correspondentes a soluções 0,5 mg L⁻¹ Cu²⁺, a diferentes concentrações de HCl na solução de amostra e na solução transportadora. Concentrações de NaOH, resorcinol e H₂O₂: 0,96; 0,65 e 0,20 mol L⁻¹.

[HCl] mol L ⁻¹	[HCl] na solução transportadora (mol L ⁻¹)				
	0,00	0,05	0,10	0,12	0,15
0,01	0,419	0,465	0,477	0,473	0,502
0,05	0,500	0,467	0,475	0,460	0,473
0,08	0,500	0,488	0,477	0,465	0,475
0,10	0,483	0,485	0,479	0,465	0,471
0,12	0,472	0,483	0,473	0,456	0,468
0,16	0,465	0,477	0,457	0,447	0,462
0,18	0,439	0,459	0,435	0,428	0,419
0,21	0,415	-	0,407	0,389	0,394

Os dados da Tabela 4.3 podem ser considerados de diferentes maneiras, mas principalmente identificando-se as condições que permitiriam a constância do sinal analítico em relação à acidez da solução de amostra.

Desta forma, é evidente que, quando se utilizou HCl 0,10 mol L⁻¹ como solução transportadora, não se observou maior interferência quando a acidez da solução de amostra varia de 0,01 a 0,12 mol L⁻¹ HCl. O mesmo é válido para a solução 0,12 mol L⁻¹ HCl, mas para as demais o comportamento observado não permitiu estabelecer uma faixa tão ampla, sem que o efeito de variações de acidez se manifestasse.

4.8. Relação entre sinal analítico e concentração de cobre

O estudo da relação entre concentração de cobre na solução de amostra e a magnitude do sinal analítico foi conduzido à temperatura de 24°C, empregando-se as concentrações de reagentes definidas nos capítulos precedentes, no intervalo de 0,1 a 1,0 mg L⁻¹ Cu²⁺.

Tabela 4.4. Relação entre sinal analítico e concentração de cobre na solução de amostra (média de três determinações). Concentrações de NaOH, resorcinol e H_2O_2 : 0,96; 0,65 e 0,20 mol L^{-1} , respectivamente.

mg L^{-1} Cu^{2+}	altura de pico (mm)	desvio padrão relativo(%)	Absorbância
0,10	8,2	3,22	0,032
0,20	21,9	1,62	0,089
0,30	43,5	0,81	0,179
0,40	68,2	0,55	0,281
0,50	96,3	1,16	0,398
0,60	122,2	0,86	0,505
0,70	149,6	1,00	0,619
0,80	177,0	0,56	0,733
0,90	200,4	0,12	0,830
1,00	228,7	0,45	0,947

A Tabela 4.4 mostra que boa precisão foi obtida nas medidas do sinal analítico, com o desvio padrão relativo apresentando valores quase sempre inferiores a 1%. Por outro lado, foram obtidos elevados valores de absorbância para concentrações de cobre e volume de amostra relativamente pequenos mesmo à temperatura ambiente, evidenciando uma alta sensibilidade para o método.

Na Figura 4.12 é apresentado o registro de calibração a partir do qual foram obtidos os dados da Tabela 4.4. Nota-se que as concentrações mais baixas, 0,1 e 0,2 mg L^{-1} Cu^{2+} , parecem ter sido insuficientes para que o efeito catalítico dos íons Cu^{2+} se manifestasse plenamente, o que vai ocorrer para concentrações a partir de 0,3 até 1,0 mg L^{-1} Cu^{2+} , intervalo onde se verifica relação linear entre concentração e sinal analítico.

Considerando o intervalo completo de concentração estudado, um polinômio de terceiro grau foi empregado no ajuste dos dados. Assim procedendo obteve-se a equação:

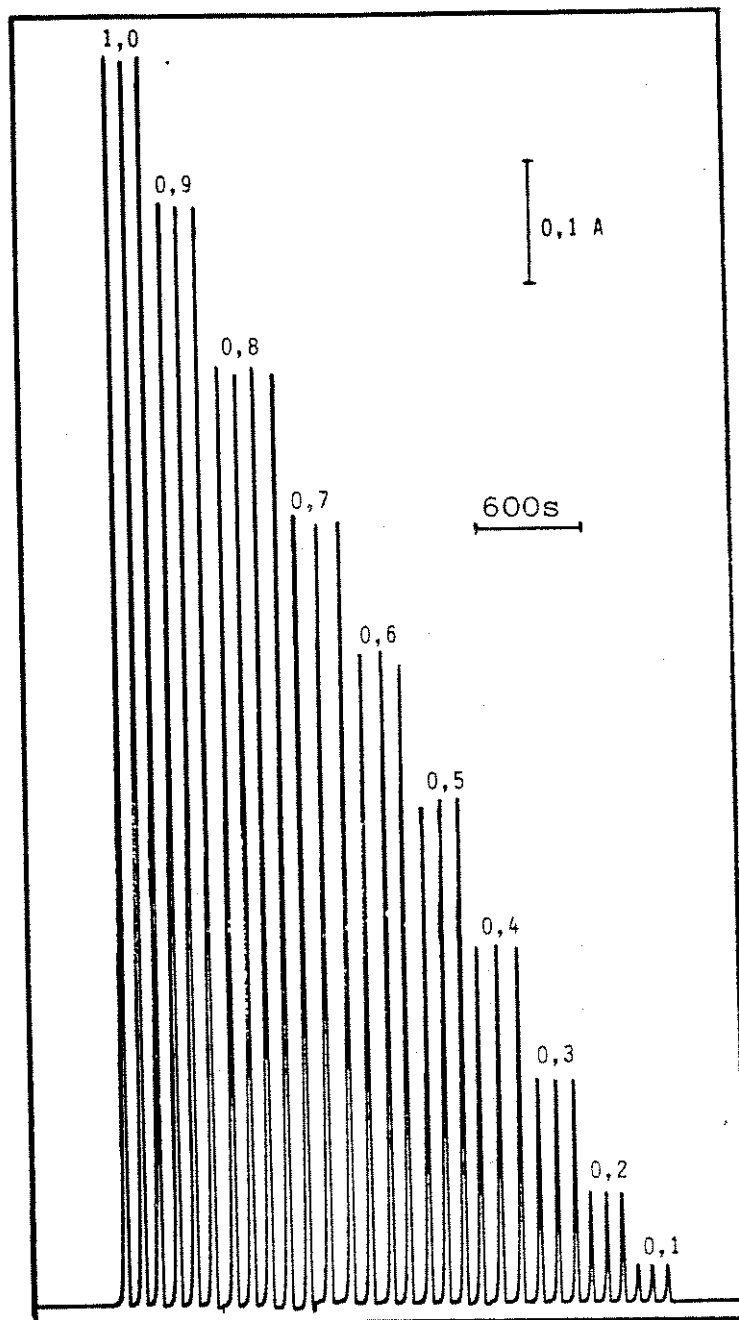


Figura 4.12. Registros de sinais analíticos da determinação de cobre pelo método do resorcinol em soluções padrão, no intervalo de 0,1 a 1,0 $\text{mg L}^{-1} \text{Cu}^{2+}$. Concentrações de NaOH, resorcinol e H_2O_2 : 0,96; 0,65 e 0,20 mol L^{-1} , respectivamente.

$$Y = 6,674 \cdot 10^{-2} + 5,819 \cdot 10^{-3} X - 1,645 \cdot 10^{-5} X^2 + 3,927 \cdot 10^{-8} X^3$$

onde:

X = concentração em $\text{mg L}^{-1} \text{Cu}^{2+}$

Y = altura do sinal em milímetros

O coeficiente de correlação foi igual a 0,9996 e erro padrão de estimativa de 0,011. O erro padrão de estimativa tem propriedades análogas ao desvio padrão de um conjunto de dados (SPIEGEL, 1970).

Ao intervalo de concentrações entre 0,3 e 1,0 $\text{mg L}^{-1} \text{Cu}^{2+}$ pode ser empregado o modelo linear obtendo-se então :

$$Y = 0,138 + 3,771 \cdot 10^{-3} X$$

com coeficiente de correlação de 0,9999 e erro padrão de estimativa de 0,004.

4.9. Características do sistema

4.9.1. Definição do volume injetado

Para se avaliar a influência da variação do volume de amostra injetado no sistema, foram consideradas soluções de cobre a concentrações no intervalo entre 0,2 a 1,0 $\text{mg L}^{-1} \text{Cu}^{2+}$. Foram registrados os sinais dessas soluções empregando-se alças de amostragem correspondentes a volumes aproximadamente iguais a: 0,08; 0,175; 0,290 e 0,470 cm^3 .

A Figura 4.13 mostra que não se pôde definir um volume de amostra que possibilitasse a maximização do sinal analítico, pois, no intervalo estudado, a absorvância sempre aumentou com o aumento do volume de solução injetada. Os

estudos anteriores sempre foram conduzidos com alça de amostragem de $0,29 \text{ cm}^3$, mas ficou evidente que se poderia atingir índices bem mais elevados de sensibilidade analítica empregando-se volumes maiores.

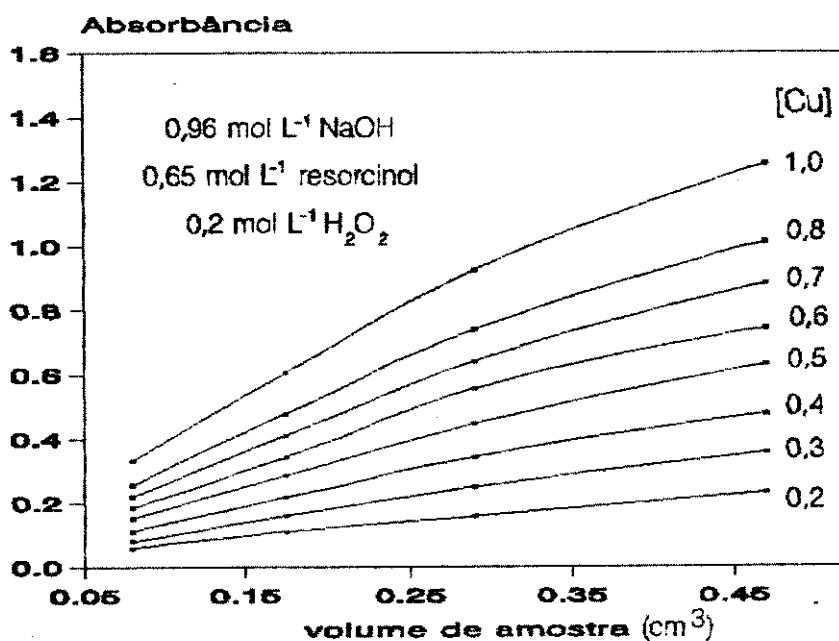


Figura 4.13. Absorbâncias referentes a diferentes concentrações de cobre (mg L^{-1}), em função do volume de solução injetado no sistema.

A dispersão da amostra foi medida registrando-se o sinal transiente produzido pela injeção de $0,29 \text{ cm}^3$ de solução $0,2 \text{ mg L}^{-1} \text{ Cu}^{2+}$. Em seguida, substituiu-se a solução transportadora por essa solução padrão de cobre e registrou-se graficamente o sinal contínuo produzido. A absorbância obtida correspondeu à concentração de $0,38 \text{ mg L}^{-1} \text{ Cu}^{2+}$, e deste modo a dispersão, D , será fornecida pela relação:

$$D = \frac{0,20}{0,38} \times 100 = 53 \%$$

4.9.2. Dispersão pelos confluente

Neste caso, avaliou-se a relação entre vazão da solução transportadora e vazão total, resultante da mistura daquela e das demais soluções reagentes. A partir dos valores indicados na Figura 4.1 obteve-se :

$$X = \frac{2,37}{4,17} \times 100 = 56,5 \%$$

4.9.3. Velocidade analítica

Através do registro de um pico a velocidade maior que à usual foi possível avaliar dois parâmetros importantes :

Tempo médio de residência, T_r , correspondente ao intervalo decorrido entre a injeção da solução de amostra e o ponto de máxima absorvância.

Tempo de lavagem, T_l , definido pelo período entre a máxima absorvância e o ponto de retomada da linha base para um nível aceitável de " *carry-over* ", aqui definido como 1%.

Para o sistema e método em estudo o tempo médio de residência foi de 34 s, que corresponde aproximadamente ao tempo disponível para reação. O tempo de lavagem foi de 47,5 s, de modo que definindo-se a velocidade analítica, V_a , como o número de amostras que podem ser analisadas por hora, tem-se:

$$V_a = \frac{3600}{47,5} = 75 \text{ amostras/h}$$

Dispondo-se da velocidade analítica e das vazões de bombeamento das soluções avaliou-se o consumo de reagentes. A solução $0,65 \text{ mol L}^{-1}$ de resorcinol, bombeada a razão de $0,38 \text{ cm}^3/\text{min}$, correspondeu a um consumo aproximado de 1500 mg de

resorcinol por hora, ou ainda, 20 mg de resorcinol por amostra.

4.10. Estudo do progresso da reação

Neste estudo foi retirada do sistema FIA a bobina de reação, conectando-se o mais próximo possível o ponto de confluência final dos reagentes com a célula do espectrofotômetro, pois pretendia-se acompanhar a reação desde seus primeiros instantes.

Inicialmente foi registrada a linha referente à absorvância na ausência de qualquer reação, pois no lugar da solução transportadora e do resorcinol era bombeada apenas água, e fixado o valor zero através de ajuste no espectrofotômetro (fase I).

Admitindo-se a solução de resorcinol no sistema e mantendo-se a água como transportador, pode-se acompanhar o desenvolvimento da reação não catalisada. Em seguida, substituiu-se a água desionizada, por soluções de íons cobre, zinco, ferro e manganês, todas na concentração de $0,1 \text{ mg L}^{-1}$. O aumento na absorvância verificado na fase II corresponde a coloração das soluções reagentes em relação à água e a reação de oxidação do resorcinol que ocorreu durante o curto tempo de residência no sistema.

Ao se desligar a bomba peristáltica, efetuou-se o registro do aumento de absorvância da solução retida na célula do espectrofotômetro, indicando a intensidade da reação não catalisada ou da ação catalítica do metal (fase III).

A Figura 4.14 mostra o registro das etapas citadas, ficando evidente em primeiro lugar, um aumento expressivo da velocidade da reação não catalisada com o tempo de reação.

Medidas com tempo de reação elevados serão afetadas, pois o sinal devido ao efeito catalítico do metal terá de ser computado em adição a um sinal de magnitude relativamente elevada.

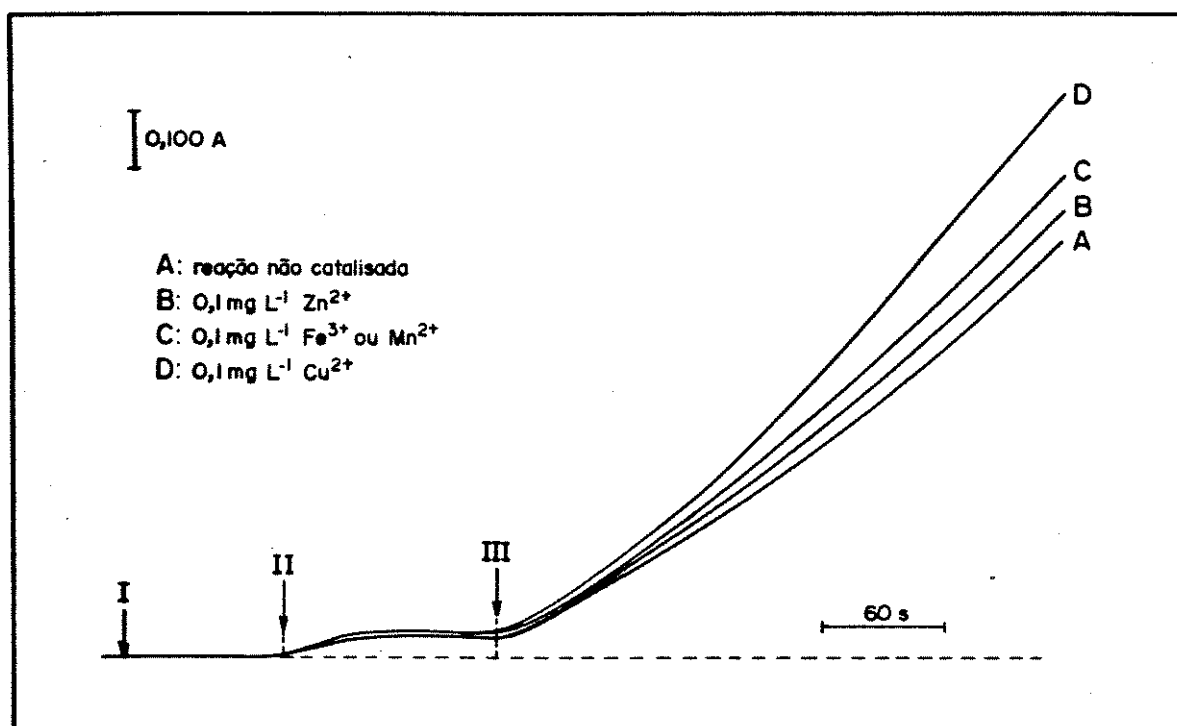


Figura 4.14. Registro de absorvância dos produtos da reação de oxidação do resorcinol não catalisada, e catalisada pelos íons Cu²⁺, Fe³⁺, Zn²⁺ e Mn²⁺. Concentrações de NaOH, resorcinol e H₂O₂: 0,96; 0,65 e 0,20 mol L⁻¹, respectivamente.

Na presença de íons cobre, contudo, se observou uma variação acentuada da absorvância, em relação à reação não catalisada, suficiente para a obtenção de sinal analítico. O caráter exponencial do progresso da reação catalisada evidenciou um processo auto catalítico. Com relação aos demais metais estudados, notaram-se apreciáveis efeitos catalíticos

para o ferro e para o manganês, justificando o efeito interferente dos mesmos, conforme será mostrado ítem 4.11. Quanto ao zinco, observou-se efeito catalítico menor mas ainda relevante em relação à reação não catalisada.

4.11. Estudo de interferentes

No trabalho de DINIUS & BAKER (1980), em que se avaliaram as possibilidades do resorcinol como reagente analítico para o zinco, ficou bem evidente a falta de especificidade da reação indicadora, tanto em relação ao zinco como ao cobre. Aqueles autores comentaram que um procedimento empregando o resorcinol seria viável desde que se fizesse uso de métodos de separação do metal a ser determinado.

Visando avaliar o grau de interferência de diferentes metais, que ocorrem nas matrizes mais comuns, conduziu-se estudo em que se analisaram soluções $0,5 \text{ mg L}^{-1} \text{ Cu}^{+2}$ na presença de concentrações variáveis de metais, conforme apresentado na Tabela 4.5.

O estudo de interferência do íon Co^{2+} foi prejudicado pelo deslocamento da linha de base após o registro de cada pico, mas de qualquer forma ficou evidente que o sinal duplicou sua magnitude na presença de apenas $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ do íon. Não se verificaram efeitos interferentes para concentrações até 1000 vezes maiores que as de cobre, no caso dos íons potássio, cálcio, magnésio e fosfato.

Examinando-se a Tabela 4.5, destaca-se o elevado grau de interferência do íon Fe^{3+} , o que é bastante indesejável em virtude da ocorrência generalizada desse elemento em grande número de matrizes. As tentativas de eliminação desse interferente através do emprego de diferentes agentes complexantes não foram eficazes, observando-se basicamente dois tipos de

Tabela 4.5. Interferência de íons metálicos na determinação de $0,5 \text{ mg L}^{-1} \text{ Cu}^{2+}$. Soluções reagentes: $0,65 \text{ mol L}^{-1}$ resorcinol; $0,2 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$ e $0,9 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaOH}$.

metal	concentração mg L^{-1}	erro (%)	sinal do íon isolado(%)
Al^{3+}	50	0,0	não ocorre
	100	+0,5	
	200	0,0	
	300	5,4	
Cd^{2+}	1	+0,6	não ocorre
	2	+0,6	
	3	-1,4	
	4	-12,2	
Cr^{3+}	1	-3,2	3,2
	2	-5,9	6,4
	3	-6,6	9,6
Fe^{3+}	0,5	+34,7	4,0
	1	+64,7	7,5
	2	+81,4	10,5
	5	+58,3	14,1
Mn^{2+}	0,5	+14,8	6,8
	1	+20,3	8,6
	2	+27,8	12,3
	3	+49,4	21,0
Ni^{2+}	0,5	-50,9	não ocorre
	1	-73,2	
	2	-87,0	
Pb^{2+}	1	+0,9	não ocorre
	2	+1,0	
	3	+2,3	
	4	+3,8	
	5	+6,0	
Sn^{2+}	1	+0,3	não ocorre
	2	-1,4	
	3	-4,8	
	4	-7,4	
Zn^{2+}	10	+0,2	não ocorre
	15	+0,9	
	20	+5,4	
	30	+10,2	

O erro foi definido como a variação porcentual do sinal em relação ao sinal da solução pura de Cu^{2+} . O sinal do interferente isolado é expresso da mesma forma.

comportamento: a substância empregada afetava mais o sinal do cobre que o do ferro, o que ocorreu com a adição de trietanolamina ou do íon cianeto. Por outro lado, na presença de íons tartarato e pirofosfato, adicionalmente ao sinal analítico do cobre, houve ação favorável para que se manifestasse o efeito interferente do ferro, inclusive em relação linear a sua concentração.

4.12. Aplicações da metodologia

O fato da determinação de cobre pelo resorcinol sofrer a interferência de diferentes elementos limitou a aplicação direta do método à matrizes complexas, onde o cobre ocorre em concentrações relativamente baixas. Assim sendo, testou-se a aplicação do método estudado em matrizes que não exigissem processo de remoção de interferentes.

4.12.1. Análise de aguardentes

Pela legislação brasileira, a presença de cobre em aguardentes é tolerada até a concentração de $5 \text{ mg L}^{-1} \text{ Cu}^{2+}$ (BRASIL, s.d.). Trata-se de uma matriz bastante simples onde é insignificante a concentração de outros metais além do cobre, que aparece no produto devido ao contacto com peças de cobre durante a destilação.

Verificou-se que a determinação direta de cobre em aguardentes pelo resorcinol não era praticável pois o etanol presente na amostra interfere no sinal analítico. O efeito fica evidente pelos dados mostrados a seguir, referentes a soluções $0,6 \text{ mg L}^{-1} \text{ Cu}^{2+}$, preparadas em concentrações variáveis de etanol.

% etanol(v/v)	0	2	5	10	20	40
sinal relativo(%)	100	86,5	74,4	60,8	47,4	46,4

Esse efeito pode ser considerado como esperado pois a presença do etanol altera as condições de oxidação do resorcinol, como por exemplo a constante dielétrica. Assim, adotou-se o seguinte procedimento: uma alíquota de aguardente, em geral 10 ou 20 mL, foi transferida para copo de 250 mL, aqueceu-se promovendo evaporação lenta até que não restasse mais que 1 ou 2 mL. Adicionou-se então 5 mL de HCl 0,1 mol L⁻¹ e diluiu-se a 100 mL com água desionizada. Esta solução, ou uma diluição conveniente da mesma, foi submetida à determinação de cobre pelo resorcinol. Para a determinação por espectrometria de absorção atômica, evaporaram-se 50 mL de aguardente e retomou-se o resíduo a esse mesmo volume com água desionizada, adicionando-se 5 mL solução 0,5 mol L⁻¹ HCl. Os resultados obtidos são mostrados na Tabela 4.6.

Tabela 4.6. Teores de cobre em amostras de aguardente determinados pelo método do resorcinol e por espectrometria de absorção atômica, apresentados como média de 3 determinações, juntamente com o desvio padrão relativo (dpr%). Concentrações de NaOH, resorcinol e H₂O₂: 0,96; 0,65 e 0,20 mol L⁻¹.

amostra	resorcinol		absorção atômica	
	mg Cu ²⁺ L ⁻¹	dpr%	mg Cu ²⁺ L ⁻¹	dpr%
1	18,6	0,6	18,6	0,4
2	8,2	1,0	8,1	0,5
3	6,4	1,6	6,4	1,0
4	3,7	1,9	4,1	0,8
5	1,2	3,0	1,2	0,8
6	0,5	2,2	0,5	1,1

O método em estudo se mostrou eficiente em determinar o teor de cobre em aguardentes, em um intervalo relativamente amplo de concentração, permitindo distinguir claramente a qualidade dos produtos analisados, em função do parâmetro $5 \text{ mg L}^{-1} \text{ Cu}^{2+}$, fixado pela legislação brasileira, ou mesmo sob de critérios mais rígidos.

4.12.2. Análise de ligas de cobre.

Ainda com o objetivo de se avaliar a metodologia anteriormente estabelecida, foram analisadas amostras de bronze e latão. Nesses materiais, o constituinte predominante é o cobre, acompanhado de chumbo, estanho, zinco, entre outros metais, conforme indicado na Tabela 4.7.

Tabela 4.7. Teores de metais em amostras de bronze e latão determinados por espectrometria de absorção atômica

amostra	Zn	Pb	Sn	Fe	Ni
	%				
bronze 1	6,6	15,9	3,6	0,1	n.d
bronze 2	5,7	4,8	4,4	0,1	n.d
bronze 3	4,6	4,7	4,6	0,2	0,3
latão	28,4	n.d.	n.d.	0,5	n.d

n.d.: não determinado.

A elevada proporção entre o cobre e os outros metais, fez com que não ocorressem problemas de interferência.

Na análise das ligas, 100 mg de limalha das mesmas foram dissolvidos em 5 mL de HNO_3 concentrado e a quente, diluindo-se a solução obtida com água desionizada a 1000 mL. Para se

determinar o cobre pelo resorcinol efetuaram-se duas diluições sucessivas do extrato inicialmente obtido nas proporções de 1:20 e 1:10, respectivamente. Os teores de cobre determinados são apresentados na Tabela 4.8.

Tabela 4.8. Teores de cobre em ligas desse elemento, determinados por resorcinol e por espectrometria de absorção atômica, apresentados como média de 3 determinações, junto com o desvio padrão relativo (dpr%). Concentrações de NaOH, resorcinol e H_2O_2 : 0,96; 0,65 e 0,20 mol L^{-1} respectivamente.

amostra	resorcinol		absorção atômica	
	% Cu	dpr%	% Cu	dpr%
bronze 1	75,02	0,93	75,61	0,15
bronze 2	87,26	1,24	86,67	0,20
bronze 3	85,97	0,29	85,18	0,10
latão	65,20	1,12	65,40	0,30

Observa-se que também na análise de materiais com elevado teor de cobre como as ligas estudadas, o método catalítico do resorcinol apresentou resultados com boa concordância com aqueles obtidos pelo método de referência. Na Figura 4.15 é apresentado o registro dos sinais analíticos obtidos na determinação de cobre, correspondentes às amostras de ligas relacionadas na Tabela 4.8.

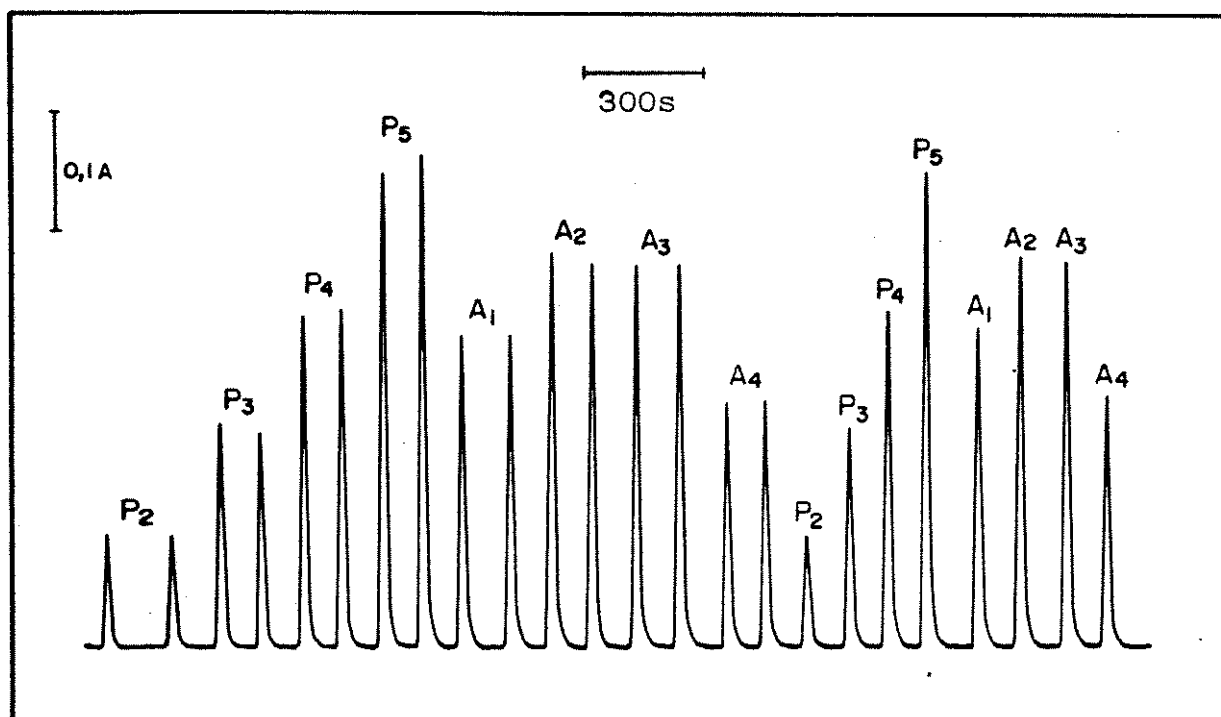


Figura 4.15. Gráfico de análises de rotina de ligas metálicas, citadas na Tabela 4.8: bronze 1 (A1); bronze 2 (A2); bronze 3 (A3) e latão (A4) e de soluções padrão 0,2 a 0,5 mg L⁻¹ Cu²⁺. Concentrações de NaOH, resorcinol e H₂O₂: 0,96; 0,65 e 0,20 mol L⁻¹, respectivamente.

CAPITULO 5

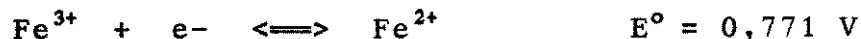
DETERMINAÇÃO DE COBRE COM O SISTEMA $Fe^{3+}/S_2O_3^{2-}$

5.1. Considerações gerais

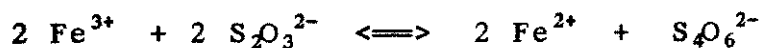
O íon tiossulfato, $S_2O_3^{2-}$, forma geralmente compostos solúveis e é relativamente estável em soluções neutras ou alcalinas. Pode ser considerado como um agente redutor moderadamente forte, que espécies oxidantes fortes convertem a íons tetratioato:



O ferro, por sua vez, se mantém como íon Fe^{3+} em soluções fortemente ácidas, mas se hidrolisa facilmente à medida em que o pH se eleva. Seus compostos sólidos, como o sulfato férrico amoniacal hidratado, $FeNH_4(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, apresentam cor violeta clara, mas em solução aquosa a cor amarelada evidencia a presença de produtos de hidrólise. Agentes redutores em soluções ácidas levam à formação do íon ferroso, Fe^{2+} :

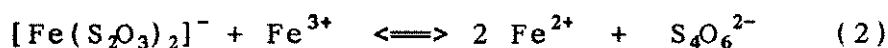
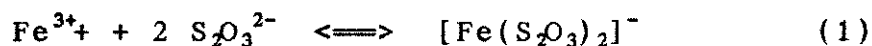


Sais férricos reagem com tiossulfato oxidando-o, conforme indica a equação:



Ao serem misturadas soluções contendo os citados íons, aparece instantaneamente uma coloração púrpura ou violácea,

que se esmaece gradativamente dentro de poucos minutos. O mecanismo proposto para a reação entre íons férrico e tiosulfato compreende duas etapas:



Na reação 1, que é rápida, forma-se o íon complexo $[\text{Fe}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^-$, ao qual se deve a cor púrpura. A etapa 2 transcorre com velocidade menor em relação à etapa 1, mas através dela o processo de descoloração se completa em poucos minutos. Na presença do íon Cu^{2+} , contudo, o desaparecimento da cor é acelerado em proporção direta à concentração desse íon, que atua como catalizador.

O efeito catalítico do cobre na oxidação do íon tiosulfato pelo íon férrico foi descrito por HAHN & LEIMBACH em 1922, conforme citado por WEST (1951), sendo apresentado nos textos de Química Analítica Qualitativa como reação típica do íon Cu^{2+} (VOGEL, 1953; MOELLER, 1958). Segundo VOGEL (1953), pode se detectar quantitativamente o cobre através da reação 2, se a mesma for conduzida na presença do íon tiocianato. A função do íon SCN^- é evidenciar indiretamente o efeito catalítico do cobre, indicando o consumo do íon Fe^{3+} pela diminuição da intensa coloração vermelha dos complexos que esses íons formam. Ainda, o íon tiocianato atua diminuindo a velocidade das reações em que o íon Fe^{3+} participa, tornando exequíveis as medidas espectrofotométricas.

Nessa linha de trabalho, BOGNAR & JELLINEK (1963) indicaram que quantidades de 1 a 5 μg de cobre podiam ser determinadas através do sistema $\text{Fe}^{3+}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}/\text{SCN}^-$, empregando o que denominaram de "técnica especial de comparação simultânea".

Ressaltaram ainda que outros compostos, tais como cianina eriocromo R e cromoazurol S poderiam substituir com vantagens o íon SCN^- como indicador de Fe^{3+} .

KHALIFA *et al.* (1970) estudaram a determinação de cobre em amostras de soro sanguíneo. Relacionaram quantidades de cobre presentes no meio reativo $\text{Fe}^{3+}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}/\text{SCN}^-$, com os respectivos períodos de tempo necessários para o desaparecimento completo da coloração vermelha do complexo ferro/tiocianato. Concluíram que o procedimento analítico estabelecido se mostrou superior ao método do dietilditiocarbamato de sódio e que não era afetado por ferro, zinco, cálcio, magnésio ou glicose. As quantidades de cobre determinadas se situavam no intervalo de 0,1 a 1,4 μg .

RAMASAMY & MOTTOLA (1981) também determinaram cobre em soro sanguíneo com base na reação em discussão, em sistema de análises de fluxo contínuo não segmentado, em circuito fechado ("closed loop"). O íon Fe^{3+} foi fornecido através de seus complexos com tiocianato, e o decréscimo da coloração devida aos mesmos indicava o consumo de íons férrico. A espécie de interesse, o catalisador Cu^{2+} , era removido do reagente recirculante através de eletrólise de potencial controlado, a qual servia ainda para regenerar "*in situ*" o reagente Fe^{3+} . O limite de detecção alcançado foi de 0,25 mg L^{-1} , com desvio padrão relativo de 2% e velocidade analítica de 325 determinações por hora.

A própria coloração púrpura devida ao íon $[\text{Fe}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^-$ pode ser acompanhada espectrofotometricamente sem a necessidade de se adicionar reagente indicador para o íon Fe^{3+} . WEISZ & LUDWIG (1971), estudaram um método cinético baseado na reação $\text{Fe}^{3+}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, catalisada pelo cobre, em que esta ocorria simultaneamente em duas misturas. Uma delas continha uma quantidade conhecida e constante de cobre, enquanto a

outra continha o teor que se desejava determinar. A quantidade desconhecida se obtinha a partir da diferença entre as medidas espectrofotométricas efetuadas nos processos de reação simultâneos. Os autores comentaram que o cobre pôde ser determinado na faixa de 0,1 a 2,5 mg L⁻¹.

FUKASAWA *et al.* (1987) desenvolveram um método espectrofotométrico para determinação catalítica do cobre na ausência de tiocianato ou de outro indicador, onde uma quantidade relativamente grande de ferro reagiu com o íon tiosulfato. Os autores salientaram que os métodos analíticos baseados no sistema $Fe^{3+}/S_2O_3^{2-}/SCN^-$ eram susceptíveis de interferências por cádmio, zinco e vários outros íons, especialmente Fe^{3+} . Por sua vez, conseguiram estabelecer um procedimento analítico praticamente livre de interferências, adequado para a determinação de até 2,0 µg de cobre, que foi empregado com sucesso na análise de ligas e de amostras de material biológico.

O método catalítico manual estabelecido por FUKASAWA *et al.* (1987) foi adaptado por KAWAKUBO *et al.* (1988) para ser utilizado em sistema de análises por injeção em fluxo. Nessa condição, o método se mostrou igualmente eficiente na determinação catalítica do cobre, no intervalo de 20 a 180 nanogramas, com desvio padrão relativo de 3% e velocidade analítica de 40 amostras por hora.

5.2. Definição do sistema FIA

O sistema FIA empregado no presente trabalho baseou-se fundamentalmente naquele utilizado por KAWAKUBO *et al.* (1988) e seu diagrama de fluxo é mostrado na Figura 5.1. O sistema era posto em funcionamento com todos os fluxos de soluções reunindo-se praticamente em um mesmo ponto, onde ocorria a mistura e se notava o imediato aparecimento de forte colora-

ção avermelhada característica do íon complexo $[\text{Fe}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^-$. Ao percorrer a bobina de reação de 200 cm, a cor da solução era nitidamente esmaecida pela reação do íon complexo com íons Fe^{3+} . A absorvância detectada na célula do espectrofotômetro era registrada como linha base no registrador gráfico. Acionando-se manualmente o comutador, de modo a introduzir a amostra contendo cobre na solução transportadora, intensificava-se a descoloração pela ação catalítica do cobre. A máxima absorção de luz ocorre a 525 nm.

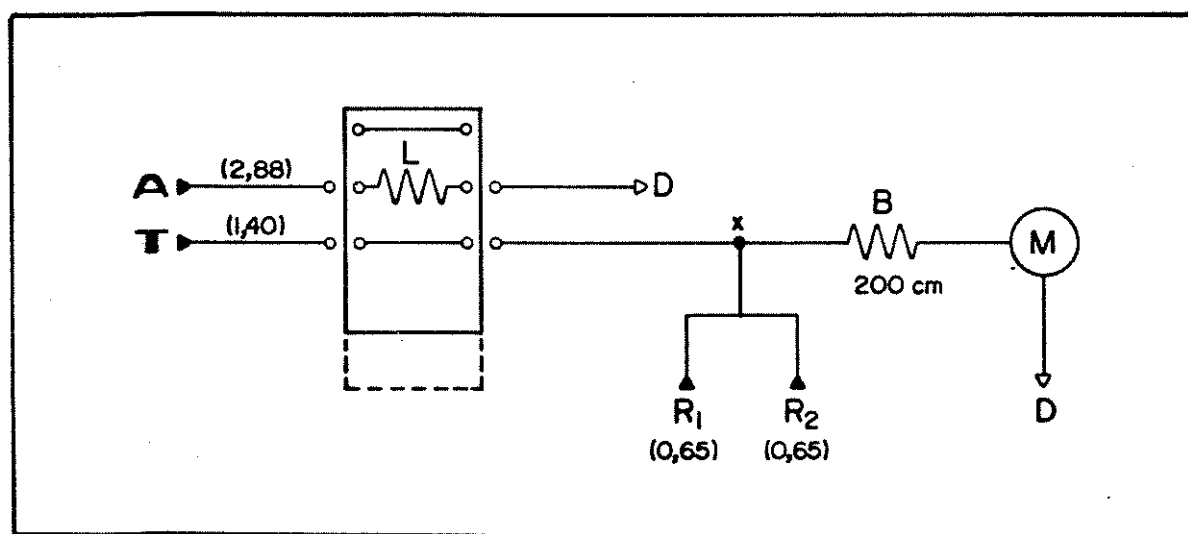


Figura 5.1. Diagrama de fluxos do sistema FIA para determinação de cobre pelo sistema $\text{Fe}^{3+}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$. A = amostra; T = solução transportadora; L = alça de amostragem; D = descarte; M = espectrofotômetro (525nm); R_1 = solução Fe^{3+} ; R_2 = solução $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$; X = ponto de confluência; B = bobina de reação. Entre parênteses estão indicadas vazões em $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$.

Manteve-se a relação entre vazões da solução transportadora e das soluções reagentes na proporção de 1:1, mas diminuiu-se o comprimento da bobina de reação de 4 para 2 m.

O maior percurso analítico era indicado pelos autores citados, visando obter picos melhor definidos. Nas condições do presente trabalho, essa vantagem não foi observada e como tanto os valores de absorbância da reação não catalisada e o efeito catalítico do cobre não eram sensivelmente afetados pelo comprimento da bobina, optou-se pelo valor de 2 m.

5.3. Efeito das concentrações dos Cu^{2+} , Fe^{3+} e $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$

O emprego do efeito catalítico do cobre na oxidação do íon tiossulfato pelo íon férrico, como base de um método analítico, requer uma abordagem cuidadosa na escolha das concentrações das soluções reagentes. De início deve-se considerar o registro do sinal analítico no método em estudo. Ao contrário dos métodos espectrofotométricos usuais, onde se desenvolve uma coloração através de uma reação química e se efetua então a medida de absorção de luz, no caso em questão tem-se como situação inicial o registro contínuo de absorbância devida ao íon $[\text{Fe}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^-$, formado pela mistura das soluções de íon Fe^{3+} e $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, na ausência do íon cúprico. As concentrações das soluções reagentes determinam a magnitude do valor de absorbância de linha base, bem como afetam a intensidade do efeito catalítico do íon Cu^{2+} .

Foram avaliados os sinais produzidos pela injeção de soluções de concentrações entre 1 a 5 mg L^{-1} Cu^{2+} , ou seja $1,57 \cdot 10^{-5}$ a $7,86 \cdot 10^{-5}$ $\text{mol Cu}^{2+} \text{L}^{-1}$, para diferentes combinações de concentrações dos íons Fe^{3+} e $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, conforme indicadas na Tabela 5.1. Nela devem ser considerados em primeiro lugar os valores da absorbância da reação não catalisada, A_0 , obtidos nas diferentes condições estudadas, e que corresponde ao registro gráfico da linha base. Deve-se ressaltar, que esses valores de absorbância são inferiores aos que seriam detecta-

dos no momento da mistura dos reagentes, pois deste instante até a medida de absorvância na célula do espectrofotômetro decorre o tempo de residência da mistura no sistema, durante o qual uma fração da espécie colorida produzida já é decomposta.

Tabela 5.1. Absorvância para diversas concentrações de cobre e de íons Fe^{3+} e $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$. A absorvância de linha base (A_0) e intensidade do efeito catalítico, expresso através da constante k , também são apresentados.

Fe^{3+} - mol L^{-1} -	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ - mol L^{-1} -	mg L^{-1} Cu^{2+}					A_0	k mol $^{-1}$ L
		1	2	3	4	5		
0,10	0,05	0,515	0,457	0,411	0,377	0,351	0,606	6858
0,10	0,08	0,678	0,573	0,493	0,434	0,391	0,863	9897
0,10	0,10	0,710	0,569	0,478	0,410	0,362	0,953	12107
0,25	0,05	0,732	0,664	0,611	0,569	0,530	0,827	5557
0,25	0,08	1,011	0,875	0,788	0,711	0,651	1,221	7826
0,25	0,10	1,152	0,988	0,865	0,778	0,705	1,442	8869
0,50	0,05	0,900	0,837	0,788	0,745	0,707	0,985	4147
0,50	0,08	1,278	1,144	1,035	0,956	0,888	1,475	6371
0,50	0,10	1,492	1,306	1,170	1,059	0,980	1,765	7399
0,64	0,05	0,968	0,90	0,856	0,810	0,773	1,053	3877
0,64	0,08	1,371	1,232	1,128	1,041	0,970	1,572	6037
0,64	0,10	1,600	1,415	1,270	1,166	1,077	1,876	6956

Verificou-se que a magnitude da absorvância da linha base foi tanto maior quanto mais elevadas as concentrações dos íons Fe^{3+} e $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ nas soluções reagentes.

Os valores de absorvância, A , referentes às diversas concentrações de cobre estudadas, expressos em mol L^{-1} , foram ajustados à equação:

$$\ln A = \ln A_0 - k [\text{Cu}^{2+}]$$

onde A_0 é a absorvância referente à reação não catalisada, ou seja, correspondente à linha base.

O efeito catalítico do cobre, no intervalo de concentração estudado, pode ser avaliado através do parâmetro k . É fácil constatar, que a magnitude da constante k é afetada de maneira oposta pelas variações na concentração dos reagentes, pois ela é tanto maior quanto menor a concentração de Fe^{3+} , e maior a concentração de $S_2O_3^{2-}$.

A escolha da combinação de concentrações de reagentes para se definir um procedimento analítico dependeu ainda de outra consideração. Normalmente, a forma conveniente de se quantificar o sinal analítico em sistemas FIA é a medida da altura de pico com relação à linha base. O mesmo se aplica ao caso em estudo, apesar da peculiaridade de se registrar um pico inverso. Assim sendo, considerou-se de interesse buscar as condições que permitissem obter não só o máximo valor da constante k , mas também a maior altura de pico inverso, ou seja, o maior decréscimo absoluto da absorvância da linha base.

Conforme pode ser constatado pela Tabela 5.1, para as concentrações $0,25 \text{ mol L}^{-1} Fe^{3+}$ e $0,10 \text{ mol L}^{-1} S_2O_3^{2-}$, atingiu-se o objetivo pretendido, com as menores concentrações de reagentes.

5.4. Estudo da cinética da reação

O estudo da cinética de reação foi efetuado no sistema FIA descrito na Figura 5.1. As soluções $0,10 \text{ mol L}^{-1} S_2O_3^{2-}$ e $0,25 \text{ mol L}^{-1} Fe^{3+}$ foram continuamente impulsionadas pela bomba peristáltica e a absorvância medida a 525 nm correspondeu à concentração da espécie $[Fe(S_2O_3)_2]^-$ remanescente 46s após a mistura dos reagentes. No registrador, obteve-se uma

linha contínua, paralela à direção de deslocamento do papel, posicionada em correspondência ao valor de absorbância monitorizada pelo espectrofotômetro.

Ao se desligar a bomba peristáltica interrompeu-se o processo em curso, de modo que a descoloração transcorreu no interior da célula do espectrofotômetro e a pena do registrador passou a defletir em resposta ao decréscimo de absorbância. Registrou-se assim graficamente o consumo do íon complexo $[\text{Fe}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^-$, após 46 s de reação na linha.

No estudo da cinética da reação não catalisada, bombeava-se uma solução $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HCl}$ como solução transportadora. Quando se substituiu esta última por solução contendo íons Cu^{2+} , obteve-se o registro do progresso da reação sob efeito de um processo catalítico. Variando-se a concentração de cobre na solução transportadora avaliou-se a influência desse fator.

A partir do registros gráficos apresentados na Figura 5.2, foi possível obter os valores de absorbância à qualquer instante, com base na correlação entre absorbância e deslocamento da pena do registrador.

A absorbância é proporcional à concentração da espécie colorida, ou seja, do íon complexo formado pela reação entre íons férrico e tiosulfato:



Pode-se escrever então que;

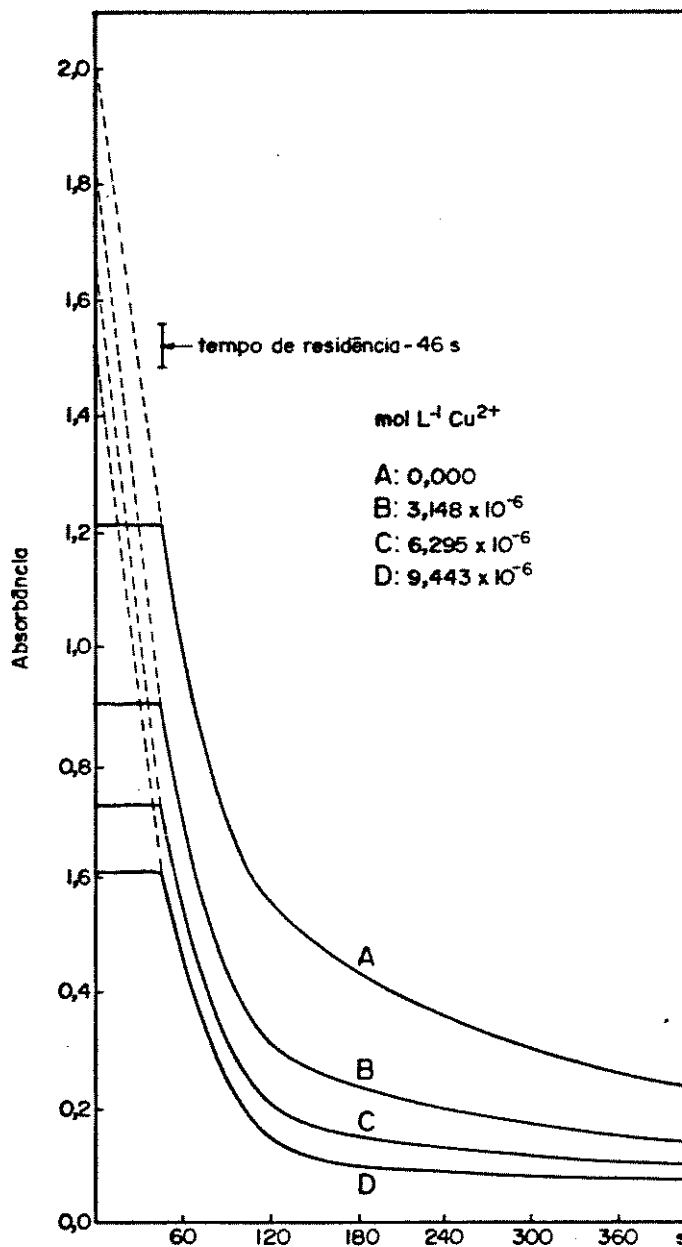


Figura 5.2. Variações de absorbância relativas ao consumo do íon complexo $[\text{Fe}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^-$, na reação de oxidação do íon $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ catalisada sob diferentes concentrações de íon Cu^{2+}

$$\frac{dA}{dt} = \frac{d[\text{Fe}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^-}{dt}$$

Considerando-se inicialmente a reação não catalisada desenvolvendo-se sob excesso de concentração de íons Fe^{3+} , é viável propor um mecanismo de pseudo primeira ordem, de modo que:

$$-\frac{dA}{dt} = k_0 A \quad (5.1)$$

ou seja, a variação de absorvância em função do tempo num determinado instante é proporcional à absorvância nesse mesmo instante. A constante k_0 é a constante de velocidade da reação não catalisada. Integrando-se a equação diferencial 5.1 chega-se à equação:

$$A = A_0 e^{-k_0 t} \quad (5.2)$$

onde A_0 é a estimativa da absorvância no instante zero, isto é, no momento da mistura das soluções reagentes que ocorre no ponto X indicado na Figura 5.1.

Na presença do íon Cu^{2+} , sob excesso de íon Fe^{3+} , a velocidade da reação de descoloração é acelerada devido ao efeito catalítico do íon cúprico. Continuando a admitir a cinética da reação como de pseudo primeira ordem, a lei de velocidade da reação catalisada corresponderá à expressão:

$$-\frac{dA}{dt} = k_0 A + k_1 [\text{Cu}^{2+}]$$

Do mesmo modo anterior, integrando-se a equação diferencial obtém-se:

$$A = A_0 e^{-(k_0 + k_1[\text{Cu}])t} \quad (5.3)$$

No estudo da cinética da reação foram obtidos valores de absorvância da reação não catalisada e das reações conduzidas na presença de soluções 0,2; 0,4 e 0,6 mg L⁻¹ Cu²⁺, colocadas em substituição à solução transportadora. Examinando-se a Figura 5.3, pode-se admitir as reações obedecendo à cinética de primeira ordem até serem transcorridos cerca de 100 s. Ajustando à equação 5.2 cada conjunto de dados de absorvância detectados até 106 s de reação foram obtidos os seguintes resultados:

— [Cu ²⁺] —		A ₀	k ₀ s ⁻¹
g L ⁻¹	mol L ⁻¹		
0,0	0,000	2,065	0,0118
0,2	3,15.10 ⁻⁶	1,873	0,0159
0,4	6,30.10 ⁻⁶	1,696	0,0183
0,6	9,44.10 ⁻⁶	1,541	0,0199

Apenas o valor 0,01178 é uma estimativa de k₀, pois os demais valores, obtidos na presença de cobre, correspondem à expressão k₀+k₁[Cu]. Por outro lado, a relação inversamente proporcional entre concentração de cobre e A₀ é interessante pois evidencia que o cobre já afeta a reação no instante da mistura dos reagentes, ou que não existe um ponto de partida comum em termos de absorvância. A reação não catalisada e aquelas que o são, sob diferentes concentrações de cobre, tem cada uma um valor inicial de absorvância característico.

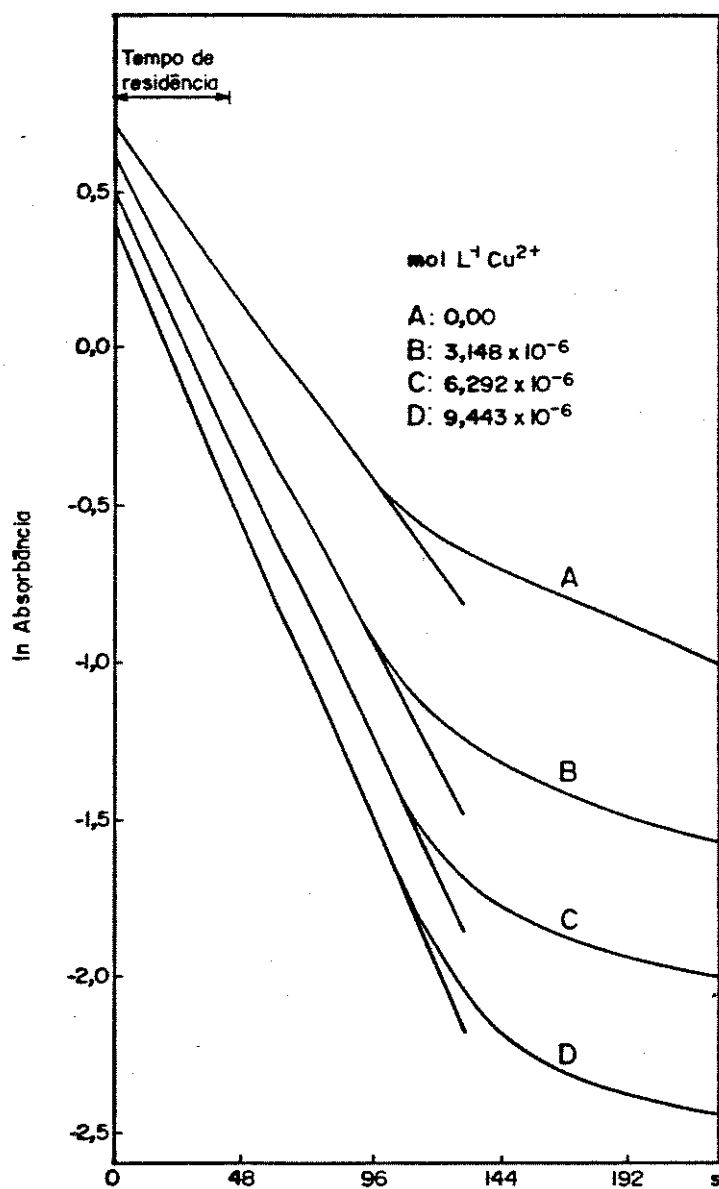


Figura 5.3. Relação entre logaritmo neperiano da absorbância e tempo de reação de oxidação do íon $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ pelo íon Fe^{3+} , na ausência e na presença de diversas concentrações do íon Cu^{2+} .

Considerando-se as evidências discutidas anteriormente e o conjunto dos dados experimentais, efetuou-se o ajuste dos mesmos à equação:

$$A = A_0 \cdot e^{-k[\text{Cu}]} \cdot e^{-(k_0+k_1[\text{Cu}])t} \quad (5.4)$$

obtendo-se para os parâmetros da mesma as seguintes estimativas:

$$\begin{aligned} A_0 &= 2,065 & k_1 &= 855,7 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1} \\ k &= 3,11 \cdot 10^4 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} & k_0 &= 1,24 \cdot 10^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \end{aligned}$$

sendo o coeficiente de correlação igual a 0,994 e o erro padrão de estimativa 0,057.

O parâmetro A_0 na equação 5.4, representa portanto a absorbância no instante zero, apenas na ausência de cobre, ou seja para a reação não catalisada. Note-se que a estimativa de A_0 , considerando o conjunto de todos os dados, corresponde exatamente ao valor anteriormente estimado, enquanto que para k_0 ocorreu uma variação de aproximadamente 5 %, em relação ao valor inicial.

Do ponto de vista analítico, interessa obter a relação entre absorbância e concentração de cobre. A equação 5.4:

$$A = A_0 \cdot e^{-k[\text{Cu}]} \cdot e^{-(k_0+k_1[\text{Cu}])t} \quad (5.4)$$

pode ser rearranjada da seguinte forma:

$$A = A_0 \cdot e^{-k_0 t} \cdot e^{-(k + k_1 t)[\text{Cu}]}$$

Fixando-se o tempo t como o tempo médio de reação no sistema FIA, conclui-se que o produto:

$$A_0 \cdot e^{-k_0 t}$$

representa a absorvância da reação não catalisada após o tempo t , isto é, a absorvância da linha base A_{LB} . O termo $(k + k_1 t)$ torna-se constante e pode ser representado por uma constante K . Assim sendo, obtem-se a expressão:

$$A = A_{LB} \cdot e^{-K[Cu]}$$

$$\ln \frac{A}{A_{LB}} = -K [Cu] \quad (5.5)$$

A equação 5.5 indica a relação entre concentração de cobre e absorvância, a qual deverá servir de base para a calibração em um método de determinação quantitativa do metal. Convém ressaltar, que a concentração de cobre indicada em todas as equações precedentes se refere à concentração do metal na solução transportadora, sendo válida para essa condição a constante K da equação 5.5.

Em se tratando de procedimento analítico, a relação anterior será aplicada à situação usual, ou seja, quando um volume de solução de cobre é injetado no fluxo de solução transportadora.

Do ponto de vista prático torna-se difícil expressar o sinal analítico como o logaritmo da relação entre dois valores de absorvância, sendo bastante conveniente quantificá-lo

pela medida direta no papel registrador da altura do pico inverso, H_p , que corresponde a um decréscimo da absorvância da reação não catalisada.

Tomando-se H_{LB} como medida da absorvância da linha base em unidades de comprimento, e "f" o fator de transformação de medidas em milímetros para absorvância, fica evidente, com auxílio da Figura 5.4, que:

$$A_{LB} - A = H_p \cdot f$$

$$A_{LB} = H_{LB} \cdot f$$

Portanto:

$$\frac{A}{A_{LB}} = \frac{(H_{LB} - H_p) \cdot f}{H_{LB} \cdot f} = \left(1 - \frac{H_p}{H_{LB}}\right)$$

Efetuando-se as devidas substituições na equação 5.5 tem-se:

$$\ln \left(1 - \frac{H_p}{H_{LB}}\right) = -K \cdot [\text{Cu}] \quad (5.6)$$

Pela equação 5.6 verifica-se que não se pode chegar a uma relação linear entre a medida da altura de pico e concentração de cobre, considerando-se H_{LB} constante, isto é um registro estável da linha base.

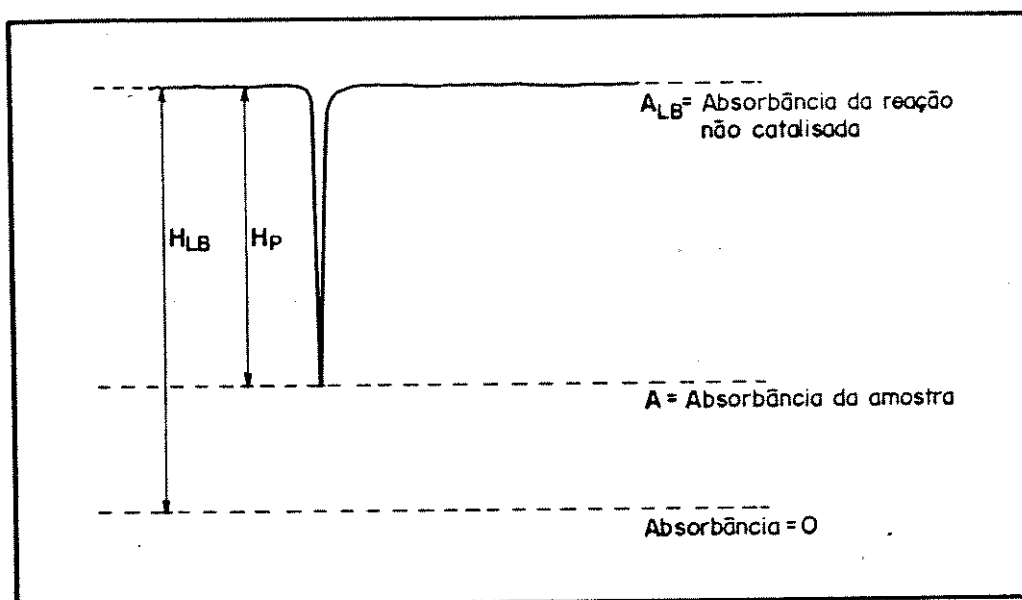


Figura 5.4. Registro esquemático de um pico referente ao efeito catalítico do íon Cu^{2+} sobre a oxidação do íon $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$.

5.5. Relação entre sinal analítico e concentração de cobre

Soluções padrão de cobre no intervalo de concentração de 0,10 a 3,00 $\text{mg L}^{-1} \text{Cu}^{2+}$ foram injetadas no sistema FIA, esquematizado na Figura 5.1, em volume de 0,064 cm^3 . Os sinais analíticos produzidos foram registrados como absorbância e como medida da altura de pico em milímetros, sendo os resultados apresentados na Tabela 5.2.

Tabela 5.2. Absorbâncias e alturas de pico referentes a concentrações crescentes de cobre.

mg L ⁻¹ Cu ²⁺	Absorbância A	medida de pico mm	ln A/A _{LB}
0,00	1,150	0,0	0,000
0,05	1,108	10,0	-0,037
0,10	1,077	17,5	-0,066
0,20	1,028	29,5	-0,112
0,30	0,984	40,0	-0,156
0,40	0,947	49,0	-0,194
0,50	0,909	58,0	-0,235
0,75	0,834	76,0	-0,320
1,00	0,768	92,0	-0,404
1,50	0,665	117,0	-0,548
2,00	0,596	133,5	-0,657
2,50	0,540	147,0	-0,756
3,00	0,490	159,0	-0,853

Absorbância de linha base: A_{LB} = 1,150

A expressão a seguir, derivada da lei de velocidade de primeira ordem:

$$\ln A/A_{LB} = k \cdot [Cu]$$

não se ajustou satisfatoriamente ao conjunto completo de concentrações estudadas, evidenciando a complexidade do mecanismo de catálise da reação de oxidação do íon tiosulfato pelo íon Cu²⁺.

Resultados razoáveis foram obtidos, quando foram separados os valores da Tabela 5.5 em dois intervalos de concentração, em ambos os casos com coeficiente de correlação de 0,998.

0,10 a 1,00 mg L⁻¹ Cu²⁺

$$\ln A/A_{LB} = -0,2890 [Cu] - 0,0782$$

1,50 a 3,00 mg L⁻¹ Cu²⁺

$$\ln A/A_{LB} = -0,2267 [Cu] - 0,1934$$

Para se obter relação direta entre medida de altura de pico (Hp) e concentração de cobre, passou-se a testar modelos empíricos. Nesse sentido, o melhor resultado para ajuste levando em conta o conjunto completo de dados foi obtido através do modelo quadrático, com transformação das variáveis conforme indicado a seguir.

$$Y = - 4,630 + 0,4039 X + 0,1404 X^2 \quad R = 0,9993$$

onde, empregando-se logaritmos neperianos:

$$X = \ln Hp$$

$$Y = \ln [Cu^{2+}]$$

Trata-se de uma relação pouco conveniente do ponto de vista prático para se estimar a concentração de cobre, se não se dispuser de recursos computacionais. Ela permite, contudo, que se considere apenas o decréscimo absoluto de absorvância como sinal analítico.

5.6. Características do sistema

5.6.1. Dispersão da amostra

A solução padrão $0,2 \text{ mg L}^{-1}$ foi colocada no sistema como solução transportadora, resultando em valor de absorvância correspondente à uma concentração de $0,55 \text{ mg L}^{-1} \text{ Cu}^{2+}$, em solução de amostra. Deste modo, calcula-se a dispersão, D, como:

$$D = \frac{0,20}{0,55} \times 100 = 36 \%$$

A dispersão pelos confluentes, X, como já indicado no item 4.9.2, calculada com base nas vazões indicadas na Figura 5.1, é estimada como:

$$X = \frac{1,40}{2,70} \times 100 = 52 \%$$

5.6.2. Velocidade analítica

O tempo médio de residência, T_r , e o tempo de lavagem, T_l , foram respectivamente de 47 e de 73 s. Desta forma, avaliou-se o número de amostras que pode ser analisado por hora, ou seja, a velocidade analítica V_a .

$$V_a = \frac{3600}{73} = 49 \text{ amostras/h}$$

A partir desse valor, e das vazões de bombeamento das soluções, calculou-se que o consumo de reagentes por amostra foi de aproximadamente 20 mg de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ e 100 mg de $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Esses valores demonstram uma das características favoráveis do método que é a utilização de quantidades reduzidas de reagentes bastante comuns.

5.7. Interferências sobre o sistema

O efeito catalítico do cobre sobre a reação entre os íons férrico e tiosulfato serve de base para se estabelecer um procedimento analítico bastante conveniente para a deter-

minação automatizada de cobre, empregando um sistema relativamente simples. As considerações efetuadas a seguir se relacionarão basicamente à aplicação do método a matrizes de interesse agrônômico

5.7.1. Interferência de outros metais

O principal tipo de interferência na determinação de um metal, em geral decorre da presença de outros metais na solução de amostra. O sistema $\text{Fe}^{3+}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ estudado por FUKASAWA *et al.* (1987) e por KAWAKUBO *et al.* (1988), nas versões manual e automatizada, respectivamente, mostrou resistir à presença de íons metálicos diversos. Um resumo das tabelas de seletividade desses dois trabalhos é apresentado na Tabela 5.3.

Tabela 5.3. Efeito de metais na determinação de cobre pelo sistema $\text{Fe}^{3+}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, indicado pela relação de concentrações $[\text{M}]/[\text{Cu}]$, que resulta em erro menor que 5%. (FUKASAWA *et al.*, 1987; KAWAKUBO *et al.*, 1988).

metal (M)	método manual	sistema FIA
	relação $[\text{M}]/[\text{Cu}]$	
Cr^{6+}	20	20
Cd^{2+}	300	150
V^{5+}	400	-
Pb^{2+}	500	-
Cr^{3+}	1000	500
Co^{2+}	1000	500
Ni^{2+}	1000	2000
Zn^{2+}	1000	-
Al^{3+}	1000	2000
Mn^{2+}	2000	2000
Mg^{2+}	5000	2500
Ca^{2+}	10000	-
K^+	10000	5000
Na^+	10000	5000

O Cr^{6+} apareceu como a espécie de maior poder interferente dentre as que foram estudadas, mas somente na análise de matrizes muito peculiares poderia ser prejudicada a aplicação direta do método. Para um grande número de matrizes de interesse é de se esperar, que o cobre ocorra em relações de concentrações favoráveis com outros metais, o que permitiria utilizar o método na presença de um grande número deles.

Nas condições do presente trabalho foram verificados os efeitos interferentes dos mesmos metais da Tabela 5.3, exceto vanádio, apenas para a relação $[\text{M}]/[\text{Cu}]$ igual a 1000. Somente para os íons Cr^{6+} e Pb^{2+} foram verificados erros superiores a 5%.

5.7.2. Acidez da solução de íon férrico

A solução de Fe^{3+} , que é uma das soluções reagentes, deve apresentar condições de acidez conveniente, para que se evite a hidrólise daquele íon. Testes preliminares evidenciaram que o ácido mais indicado para favorecer a oxidação do tiosulfato era o ácido clorídrico e no presente estudo procurou-se determinar a concentração em que o mesmo devia estar presente na solução de ferro, para que melhor se destacasse a ação catalítica do cobre.

Foram preparadas soluções $0,25 \text{ mol L}^{-1} \text{ Fe}^{3+}$, a diferentes concentrações de HCl ; para cada uma dessas soluções foram registrados os sinais referentes às concentrações de $1,0$ a $5,0 \text{ mg L}^{-1} \text{ Cu}^{2+}$, empregando-se solução $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ tiosulfato.

Observando-se a Tabela 5.4, nota-se que o aumento da acidez na solução de Fe^{3+} promoveu decréscimo na absorvância da linha base a partir de $0,6 \text{ mol L}^{-1} \text{ HCl}$.

Tabela 5.4. Efeito da variação na concentração de HCL na solução reagente $0,25 \text{ mol L}^{-1} \text{ Fe}^{3+}$.

[Cu ²⁺] mg L ⁻¹	mol L ⁻¹ HCl			
	0,2	0,4	0,6	0,8
0	1,298	1,300	1,273	1,198
1	1,024	1,030	1,036	1,002
2	0,869	0,877	0,899	0,872
3	0,757	0,761	0,792	0,781
4	0,674	0,680	0,719	0,714
5	0,607	0,634	0,655	0,658

Igualmente, concluiu-se que os decréscimos mais significativos de absorvância ocorreram na menor concentração de ácido estudada. Assim, escolheu-se $0,2 \text{ mol L}^{-1} \text{ HCl}$ como a concentração mais apropriada.

5.7.3. Temperatura

A temperatura é um fator que geralmente afeta o progresso das reações químicas e, conseqüentemente, os sinais analíticos obtidos a partir das mesmas. Os métodos catalíticos não fogem a regra e, a rigor, seriam exigidos sistemas termostatozadores eficientes para manter constantes as temperaturas das soluções reagentes. No sistema em estudo avaliou-se o efeito de variações de temperatura do banho em que se mergulhou a bobina de reação, sobre o sinal analítico de solução $2 \text{ mg L}^{-1} \text{ Cu}^{2+}$.

Examinando-se os resultados da Tabela 5.5, nota-se que a variação de temperatura exerceu efeito marcante sobre a reação não catalisada e valores máximos de absorvância da linha base foram atingidos para temperaturas ao redor de 20°C .

Tabela 5.5. Efeito de variação de temperatura sobre a cinética da reação não catalisada (A_{LB}) e sob a concentração de $2 \text{ mg L}^{-1} \text{ Cu}^{2+}$ (A).

T(°C)	A_{LB}	A	$A_{LB}-A$
12,0	1,292	1,022	0,270
15,5	1,342	1,014	0,238
18,5	1,350	0,966	0,384
21,0	1,324	0,909	0,415
25,5	1,204	0,778	0,426
28,0	1,087	0,675	0,412

Quando se considerou a absorvância da reação catalisada, também se detectou a influência da temperatura, conforme indicado na Tabela 5.5., e que pode ser relacionada matematicamente através da seguinte expressão:

$$\ln \frac{A}{A_{LB}} = - 0,0632 - 0,0152 T \quad R = 0,9991$$

na qual A é absorvância da reação catalisada, A_{LB} , a absorvância da linha base e T é a temperatura na escala Celsius.

É interessante ressaltar que o sinal analítico tomado em termos absolutos, ($A_{LB}-A$), não varia acentuadamente entre 21 e 28°C. Essa característica pode ser considerada como vantagem importante quando se toma a altura do pico como medida do sinal analítico.

Em termos operacionais, a influência da variação de temperatura foi satisfatoriamente contornada mantendo-se a bobina de reação imersa em um banho de água à temperatura ambiente, o que permitiu que fossem mantidas constantes as condições de trabalho durante um período de tempo conveniente, prevenindo variações bruscas de temperatura.

5.7.4. Acidez na solução de amostra

Os resultados apresentados no item 5.7.2 se referiram à acidez na solução reagente de Fe^{3+} . Ao se empregar o método analítico na rotina, a variação na acidez da solução de amostra pode se constituir em causa de erro na medida do sinal analítico.

É comum que os processos de preparo de amostras envolvam quantidades relativamente elevadas de ácidos, dependendo da matriz analisada. Nem sempre é possível se exercer um controle rigoroso da acidez da solução de amostra, sendo desejável que o método analítico possa suportar variações nesse parâmetro dentro de limites convenientes.

No presente estudo, soluções $1 \text{ mg L}^{-1} \text{ Cu}^{2+}$ foram preparadas sob concentrações em ácido adicionado variando de $0,01$ a $0,15 \text{ mol L}^{-1}$. Os ácidos utilizados foram HCl , HNO_3 e HClO_4 . Variou-se também a natureza da solução transportadora: água desionizada, $\text{HCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e $\text{HCl } 0,2 \text{ mol L}^{-1}$. Os resultados obtidos são mostrados na Tabela 5.6.

Tabela 5.6. Efeito da concentração de diferentes ácidos na absorvância de solução $1 \text{ mg L}^{-1} \text{ Cu}^{2+}$, sob diferentes tipos de soluções transportadoras (A,B,C).

[ácido] mol L^{-1}	A			B		C
	HCl	HClO_4	HNO_3	HCl	HNO_3	HCl
0,00	0,892	0,892	0,888	0,865	0,863	0,900
0,01	0,874	0,880	0,867	0,878	0,878	0,918
0,02	0,880	0,882	0,878	0,875	0,880	0,920
0,05	0,882	0,886	0,887	0,885	0,890	0,923
0,10	0,896	0,903	0,900	0,894	-	0,931
0,15	0,905	0,913	0,915	0,904	0,906	0,937

A: água desionizada; B: $\text{HCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$; C: $\text{HCl } 0,2 \text{ mol L}^{-1}$

Os resultados indicaram que se deve manter a acidez da solução de amostra entre 0,01 e 0,05 mol L⁻¹, não se detectando influência marcante da natureza do ácido, nem do tipo de solução transportadora. Pode-se admitir assim, que os ânions nitrato e perclorato não exerceram maior interferência no efeito catalítico do cobre, não sendo portanto problema a ocorrência dos mesmos nas soluções de amostra, quando do preparo de extratos por digestão nítrico-perclórica.

A faixa de acidez citada é relativamente estreita. Se a concentração de cobre na amostra for baixa a ponto de exigir a injeção de extrato sem nenhuma diluição, isso pode se constituir em problema, pois certamente a concentração em ácido da solução de amostra será superior a 0,05 mol L⁻¹.

5.7.5. Força iônica

Prepararam-se soluções padrão 1 mg L⁻¹ Cu²⁺ sob diferentes concentrações de NaCl, mostradas na Tabela 5.7, empregando-se água desionizada como solução transportadora.

Tabela 5.7. Efeito de variações de força iônica na absorvância de solução 1 mg L⁻¹ Cu²⁺.

mol L ⁻¹ NaCl	absorbância
0,00	0,986
0,01	0,984
0,02	0,982
0,05	0,982
0,10	0,976
0,20	0,970
0,50	0,955

Foi relativamente pequeno o efeito da variação de força iônica na absorvância da solução de amostra, embora seja evidente a intensificação no efeito catalítico do cobre à medida em que se aumenta a concentração de cloreto de sódio acima de $0,2 \text{ mol L}^{-1}$. Esse valor, portanto, poderá ser tomado como referência ao se trabalhar com amostras, onde se tenha indícios de força iônica elevada.

5.7.6. Interferência de ânions.

O método catalítico de determinação de cobre em estudo praticamente não é afetado por muitos cátions metálicos, mesmo sob elevadas concentrações. Por outro lado, soluções de amostra podem apresentar altas concentrações em ânions, inclusive os que apresentam alta capacidade de formar complexos. Tais ânions fazem parte de sais empregados em soluções extratoras de cobre, como no caso de determinação do elemento em solos.

Em caso de interferência, uma alternativa para se sanar o problema é preparar soluções padrão para calibração nas mesmas condições da solução de amostra. Esse procedimento pode ser inviável caso o efeito interferente seja de intensidade suficiente para prejudicar a própria manifestação do sinal analítico. Soluções extratoras, cujos ânions atuam através de complexação, podem apresentar alta eficiência na solubilização do metal de interesse, mas também podem mantê-lo impedido de reagir e ser detectado no método analítico.

Para se avaliar o efeito de alguns ânions mais comuns, que pudessem resultar nos efeitos discutidos anteriormente, foram preparadas soluções $0,5 \text{ mg.L}^{-1} \text{ Cu}^{2+}$, contendo as espécies indicados na Tabela 5.8, em duas concentrações. Os ânions

provinham de sais de sódio, com excessão do cianeto de potássio e do tartarato de sódio e potássio. Como termo de comparação, tomou-se a solução contendo cloreto.

Tabela 5.8. Efeito de diferentes ânions, adicionados em duas concentrações, na absorbância de solução $0,5 \text{ mg L}^{-1} \text{ Cu}^{2+}$.

ânion	A	
	$0,002 \text{ mol L}^{-1}$	$0,010 \text{ mol L}^{-1}$
cloreto	0,812	0,812
pirofosfato	0,789	0,787
cittrato	0,818	0,839
tartarato	0,773	0,792
acetato	0,669	0,682
fluoreto	0,792	0,750
cianeto	0,850	0,856
oxalato	0,847	0,854
EDTA	0,853	0,850

Nenhum dos ânions, até o limite de concentração estudado promoveu interferência de tal ordem que chegasse a prejudicar a manifestação do sinal analítico e a variação de concentração também não exerceu influência mais sensível, com exceção do íon fluoreto.

Deste modo, pode-se concluir que o íon cúprico se mantém em condições de exercer seu efeito catalítico na oxidação do tiosulfato, mesmo na presença dos ânions complexantes mais comuns.

5.8. Aplicações da metodologia estudada

Uma vez definidos os parâmetros do sistema e avaliados os efeitos dos principais fatores que poderiam afetar o efeito catalítico do cobre, efetuaram-se determinações de cobre empregando-se o procedimento analítico em estudo em

matrizes de interesse agrônomo, tais como solo, fertilizante e material vegetal, de modo a ressaltar as possibilidades que o mesmo oferece.

5.8.1. Análise de fertilizantes

Os fertilizantes empregados na agricultura visam suprir as necessidades nutricionais das plantas cultivadas. Para tanto, contam em sua composição em proporção predominante, com os chamados macronutrientes primários: nitrogênio, fósforo e potássio. Além destes, são essenciais aos vegetais os macronutrientes secundários: cálcio, magnésio e enxofre, e ainda os micronutrientes. As fontes de macronutrientes primários podem conter elementos como cálcio e enxofre, fazendo parte de seus compostos químicos (JONES, 1979).

Os micronutrientes recebem essa designação em virtude de serem recrutados pelas espécies vegetais em quantidades relativamente pequenas. Essa característica, contudo, não lhes diminui a importância pois podem se constituir em sérios fatores limitantes para o desenvolvimento das plantas se não estiverem disponíveis em níveis adequados. Os micronutrientes cuja essencialidade foi claramente estabelecida são: boro, cobre, cobalto, cloro, ferro, manganês, molibdênio e zinco.

Os micronutrientes podem ser aplicados ao solo, ou mesmo às plantas pela via foliar, através de fontes específicas como : ácido bórico, sulfatos de cobre, zinco ou manganês. Mais comumente, são veiculados através de misturas de fertilizantes, onde suas concentrações são inferiores a 1% (FINK, 1982).

A mistura de fertilizantes, forma mais comum sob a qual os fertilizantes são comercializados, é em geral constituída por compostos químicos relativamente simples como uréia,

sulfato de amônio, cloreto de potássio, fosfatos de amônio, entre outros. Os micronutrientes podem ocorrer nessas misturas sem terem sido deliberadamente adicionados. Na produção de adubos fosfatados são processadas rochas fosfáticas como a apatita, as quais chegam a apresentar em sua composição teores relativamente elevados de ferro, além de outros micronutrientes e até mesmo elementos indesejáveis como cádmio e chumbo (BECKER, 1989; KABATA-PENDIAS & PENDIAS, 1984).

O fertilizante pode ser considerado como uma matriz complexa quando submetido a análise química para a determinação de micronutrientes. Estes últimos ocorrem em proporções bem inferiores em relação a outras espécies químicas normalmente presentes como íons nitrato, fosfato, sulfato, potássio, cálcio, magnésio, ferro, entre outros. Tome-se como exemplo uma mistura preparada a partir de fosfato diácido de amônio, sulfato de amônio e cloreto de potássio para se obter uma composição de 10% N, 30% P_2O_5 e 12% K_2O , além de 0,2% em Cu, fornecido pelo do sulfato de cobre penta-hidratado. As relações de massa entre os diferentes íons presentes e o cobre estariam na faixa de 50 a 70 para os íons NH_4^+ , K^+ , Cl^- e SO_4^{2-} e de 200 para o $H_2PO_4^-$. Considerando ainda a ocorrência inevitável de metais, como ferro, zinco e manganês encontráveis na fonte fosfatada, tem-se idéia dos problemas analíticos passíveis de afetar a determinação de micronutrientes, sobretudo quando são empregados reagentes cromogênicos não específicos.

A análise química de fertilizantes é a essência do controle de qualidade do produto e, frequentemente, os resultados analíticos são peças chave nas controvérsias entre fornecedores e consumidores. Assim, o estabelecimento de métodos analíticos confiáveis e de fácil execução em rotina é objetivo primordial nos estudos sobre a análise desse produto.

Existe uma metodologia oficial brasileira para a análise de fertilizantes (BRASIL, 1988), cuja aplicação é obrigatória nos casos de perícia. Os procedimentos analíticos incluídos na legislação brasileira sobre análise de fertilizantes são quase sempre aqueles indicados pela AOAC, "Association of Official Analytical Chemists", (WILLIAMS, 1984). Para a determinação da maioria dos micronutrientes incluem-se na legislação procedimentos inadequados para amostras contendo teores abaixo de 0,5%, como por exemplo o método gravimétrico do óxido de zinco ou o método iodométrico para a determinação de cobre. Este último, por exemplo, seria certamente apropriado apenas na análise de produtos onde o teor do elemento é elevado, tais como sulfato, óxido ou oxícloreto de cobre.

A metodologia oficial indica ainda a espectrometria de absorção atômica para a determinação de cobalto, cobre, ferro, manganês, molibdênio e zinco. Trata-se de uma técnica bastante empregada na determinação de metais, preferência essa decorrente de características tais como rapidez e seletividade, que permite dispensar processos morosos de separação como os que envolvem resina de troca iônica e extração por solvente.

A análise de extratos de misturas de fertilizantes por espectrometria de absorção atômica é simples e rápida, não oferecendo grandes problemas. O alto custo do equipamento, no entanto, chega a justificar o emprego de métodos alternativos. Especificamente com relação à determinação do cobre, além dos métodos iodométrico e de espectrometria de absorção atômica já comentados, cabe citar a recomendação pela legislação do Japão do método colorimétrico do dietilditiocarbamato de sódio e da voltametria de redissolução anódica. (JAPÃO, 1982)

O método espectrofotométrico catalítico em estudo se adequa perfeitamente à determinação de cobre em fertilizantes, visto que alia as vantagens oferecidas pela técnica de análise por injeção em fluxo, com uma reação praticamente específica, pois não sofre interferência de um grande número de elementos, mesmo a elevadas concentrações.

5.8.1.1. Preparo de amostras, extração e determinação

Foram preparadas 16 misturas de fertilizantes a partir de quatro formulações NPK comumente empregadas, às quais foram adicionadas quantidades crescentes de fontes de micronutrientes. Deste modo, obtiveram-se misturas com teores variáveis de nitrogênio, fósforo, potássio, boro, zinco, ferro, manganês e cobre.

Quantidades adequadas de ácido bórico, sulfato de cobre, sulfato de zinco, sulfato de manganês e sulfato férrico amoniacal, foram progressivamente misturadas a uma massa de mistura NPK de modo a obter as concentrações finais apresentadas na Tabela 5.9. Estes valores foram estabelecidos de modo a abranger e mesmo exceder os teores que poderiam ser encontrados em formulações comerciais.

A metodologia oficial brasileira para a determinação de micronutrientes em fertilizantes se refere apenas a teores totais. Assim sendo, no processo de extração não se pretende distinguir nenhuma forma particular do elemento analisado, sendo necessário se fazer uso de condições enérgicas de acidez e temperatura. O procedimento adotado no presente trabalho foi o mesmo indicado para a determinação de cobre por espectrometria de absorção atômica e constou das seguintes etapas:

Juntaram-se 10 mL de ácido clorídrico concentrado a uma massa de fertilizante de cerca de 1 g, acuradamente medida em balança analítica, moída para passar pela peneira ABNT 40, com 0,42 mm de abertura de malha. Levou-se para placa aquecedora para evaporação até próximo à secagem, sem contudo atingi-la. Dissolveu-se o resíduo obtido em 20 mL de 2 mol L⁻¹ HCl, a quente, resfriou-se e filtrou-se para balão volumétrico de 100 mL, completando-se o volume com água desionizada. Considerando-se um teor de 0,5% de cobre na amostra, o extrato obtido apresentaria 50 mg L⁻¹ Cu²⁺ e ainda 0,4 mol L⁻¹ HCl.

Para a determinação de cobre pelo método catalítico e por espectrometria de absorção atômica, 10 mL dos extratos obtidos para as 16 amostras foram diluídos a 100 mL, e assim atingiram concentrações compatíveis com as das soluções padrão de calibração, que abrangeram o intervalo de 0,1 a 4,0 mg L⁻¹ Cu²⁺, utilizadas para ambos os métodos.

5.8.1.2. Resultados obtidos

Pelo que se verifica na Tabela 5.9, os teores de cobre determinados pelos dois métodos analíticos são praticamente coincidentes. Mesmo nas amostras onde os teores de micronutrientes foram maximizados a concordância de resultados entre os dois métodos foi mantida. Isso confirma as indicações anteriores, onde se evidenciava que o método catalítico não sofria interferências de diversos íons, mesmo em concentrações mais elevadas que as encontradas nas amostras de fertilizantes estudadas.

Conforme já citado anteriormente, as misturas NPK podem apresentar teores variáveis de micronutrientes, em geral

provenientes da rocha que deu origem ao fertilizante fosfatado presente. Assim os teores de ferro exibidos na Tabela 5.9, e apenas os deste elemento, correspondem aos teores determinados nas misturas preparadas, ou seja, à soma do ferro existente mais o ferro adicionado. O ferro é o metal que originalmente mais ocorre nas misturas, mas a formulação 4-14-8 apresentou também 0,11% de cobre, de modo que os valores encontrados para as misturas 2, 3 e 4 correspondem também à soma dos teores adicionados ao teor original.

Tabela 5.9. Teores de cobre determinados pelo método catalítico (FIA) e por espectrometria de absorção atômica (AAS) em diferentes misturas de fertilizantes.

am.	N	P ₂ O ₅	K ₂ O	B	Zn	Fe	Mn	Cu	— % Cu —	
									determinado	
									AAS	FIA
1	4	14	8	0,00	0,00	0,74	0,00	0,00	0,12	0,11
2	4	14	8	0,02	0,10	0,74	0,05	0,05	0,16	0,17
3	4	14	8	0,10	0,30	0,85	0,10	0,15	0,26	0,26
4	4	14	8	0,20	0,50	0,96	0,15	0,30	0,41	0,40
5	5	25	25	0,00	0,00	0,60	0,00	0,00	0,01	0,03
6	5	25	25	0,02	0,10	0,71	0,05	0,05	0,06	0,05
7	5	25	25	0,10	0,30	0,82	0,10	0,15	0,15	0,15
8	5	25	25	0,20	0,50	0,92	0,15	0,30	0,30	0,30
9	20	5	20	0,00	0,00	0,30	0,00	0,00	0,00	0,01
10	20	5	20	0,02	0,10	0,41	0,05	0,05	0,04	0,06
11	20	5	20	0,10	0,30	0,52	0,10	0,15	0,15	0,14
12	20	5	20	0,20	0,50	0,62	0,15	0,30	0,30	0,30
13	20	0	32	0,00	0,00	0,06	0,00	0,00	0,00	0,00
14	20	0	32	0,02	0,10	0,28	0,05	0,05	0,05	0,05
15	20	0	32	0,10	0,30	0,49	0,10	0,15	0,14	0,15
16	20	0	32	0,20	0,50	0,60	0,15	0,30	0,29	0,29

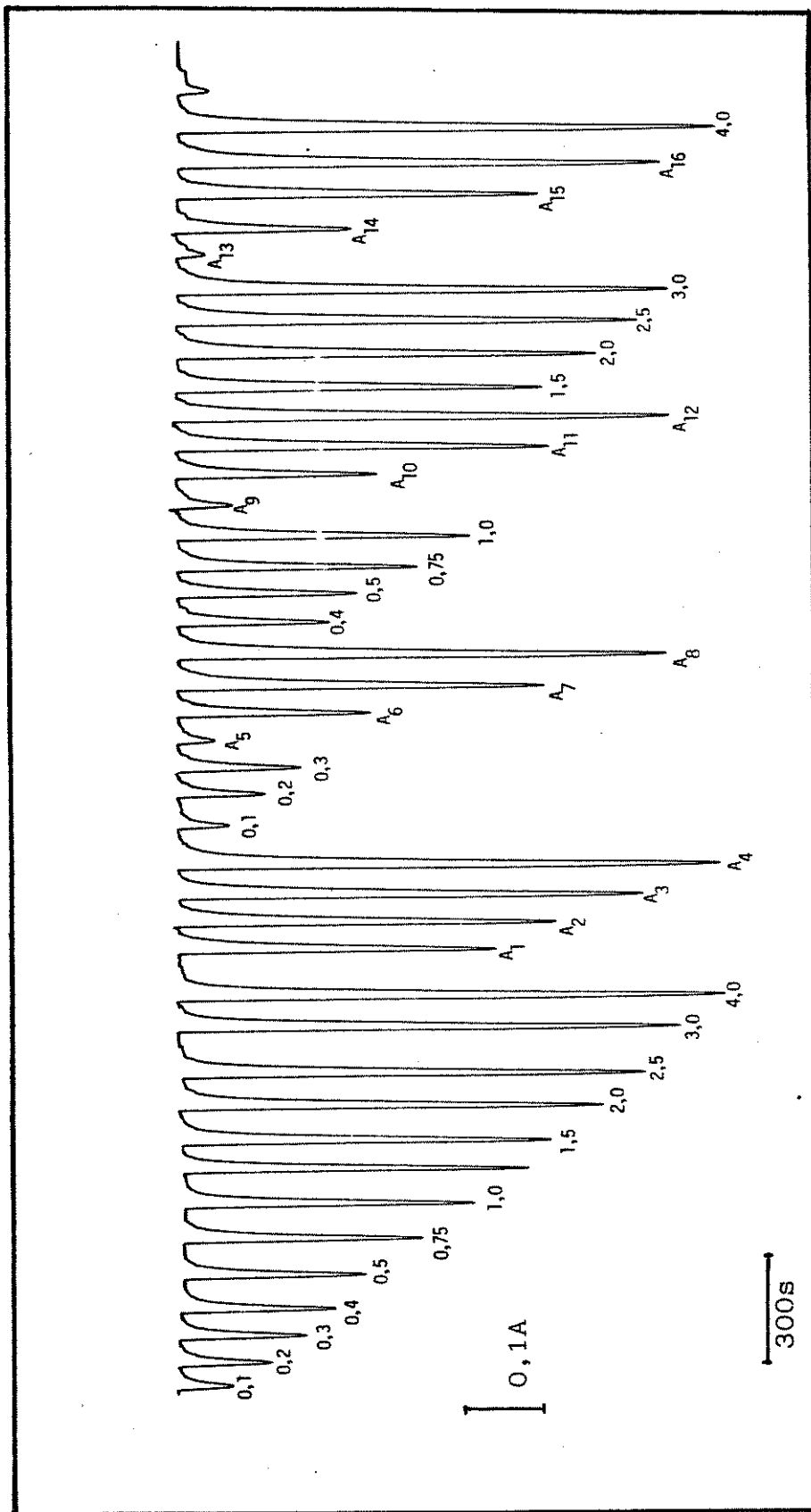


Figura 5.5. Registro dos valores de absorvância de soluções padrão de 0,1 a 4,0 mg L⁻¹ Cu²⁺ e de amostras de fertilizantes (A1 a A16) citadas na Tabela 5.9.

Na Figura 5.5 são apresentados os registros obtidos para soluções padrão e para soluções de amostras de fertilizantes, cujos teores de cobre encontram-se na Tabela 5.9. Observe-se a boa repetibilidade dos sinais correspondentes às soluções padrão de cobre incluídas entre as amostras.

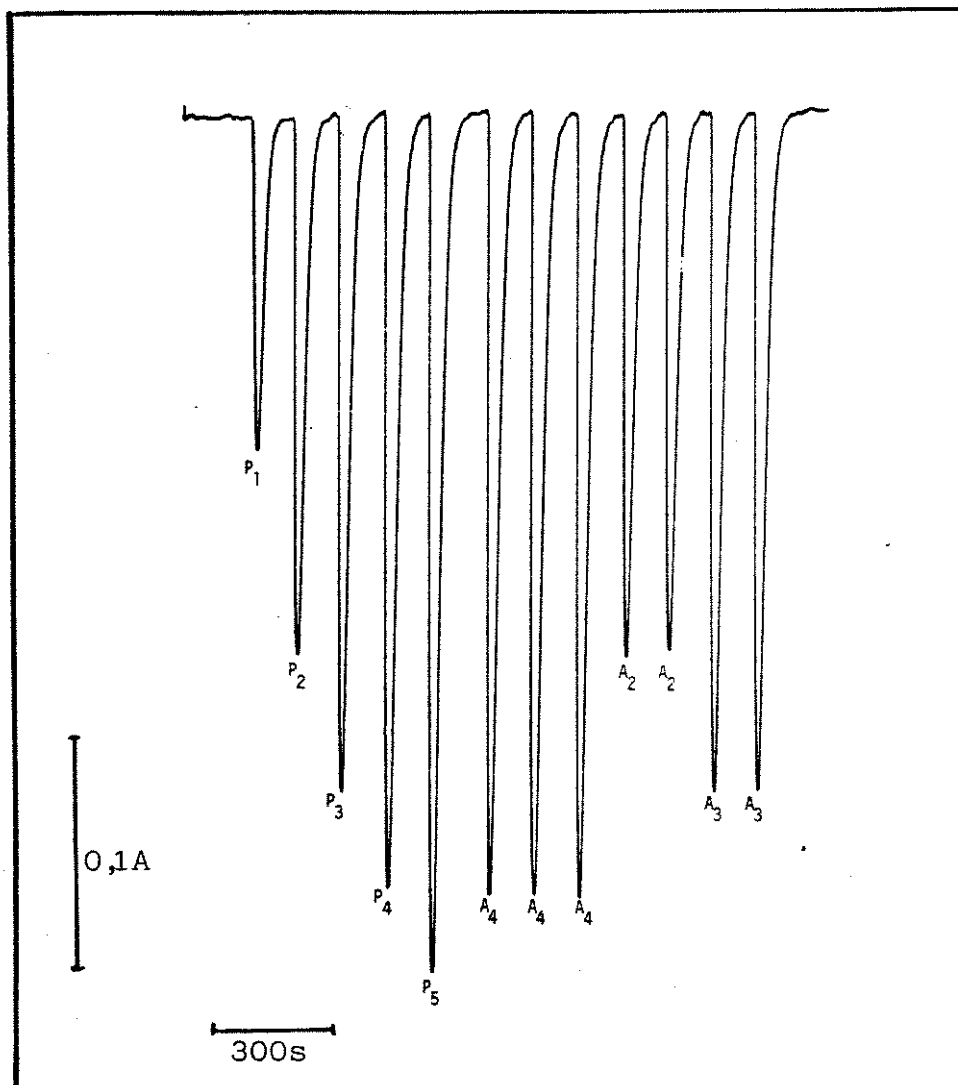


Figura 5.6. Registro do efeito catalítico do cobre, através de soluções 1 a 5 mg L⁻¹ Cu²⁺ (P1 a P5, respectivamente) e de misturas de amostras de fertilizantes e soluções 2, 3 e 4 mg L⁻¹ Cu²⁺ (A2, A3, e A4 respectivamente).

Na Figura 5.6, mostram-se os resultados de teste de recuperação em que extratos de uma mistura NPK de fórmula 5-25-25 foram adicionados a volumes de solução padrão de cobre, de maneira a resultar em concentrações finais de 2, 3 e 4 mg L⁻¹ Cu²⁺. Conforme se constata, mesmo na presença de concentrações da ordem de 1 g L⁻¹ em fósforo e 2 g L⁻¹ em potássio, os sinais analíticos foram similares aos detectados para soluções padrão puras.

5.8.2 Análise de material vegetal

A análise química de tecido vegetal, particularmente do limbo foliar, é um recurso que pode ser empregado na avaliação do estado nutricional das plantas cultivadas. Dispondo-se de um sistema de interpretação de resultados apropriado, é possível atribuir a um certo teor de nutriente no tecido vegetal analisado, condição de suficiência ou não, subsidiando inclusive a correção de uma eventual deficiência, através da aplicação de fertilizantes (FAGERIA *et al.*, 1991)

O cobre é recrutado pelos vegetais em quantidades muito pequenas, e a velocidade de absorção desse elemento pelas raízes das plantas está entre as mais baixas, em relação aos demais elementos essenciais. Teores adequados para o desenvolvimento normal das plantas em geral variam entre 5 a 20 mg g⁻¹ de matéria seca (JONES, 1972). Considerando-se uma espécie em particular aquele intervalo pode se reduzir a alguns poucos mg g⁻¹. Excetuando-se os casos de contaminação através de defensivos contendo íons cúpricos, o teor de cobre nos tecidos vegetais é relativamente baixo. Assim o diagnóstico correto da nutrição em cobre de uma planta pode exigir elevada sensibilidade analítica. O preparo de extratos de amostras de material vegetal é uma etapa trabalhosa,

pois exige a oxidação de quantidades elevadas de material orgânico. Assim, nos trabalhos de rotina, é recomendável trabalhar com quantidades de amostra não superiores a 2 g (WALSH & BEATON, 1973), levados a um volume de extrato de 50 mL, obtendo-se portanto soluções variando geralmente entre 0,2 a 0,6 mg L⁻¹ Cu²⁺.

Também na análise de plantas, a espectrometria de absorção atômica com chama é um método usualmente adotado para a determinação de diversos elementos, sobretudo metais. Para se determinar o cobre em um extrato obtido nas condições descritas anteriormente, seria necessário trabalhar obrigatoriamente fora do intervalo ótimo de concentração, mesmo nas condições de maior sensibilidade que são verificadas a 327,4 nm. Fica evidente que a espectrometria de absorção atômica, pelo menos na técnica de chama, não é a melhor opção. Assim, a AOAC, apesar de indicar esse método ao discutir a determinação de metais em geral, recomenda especificamente para a determinação de cobre em plantas o método espectrofotométrico do dietilditiocarbamato de sódio (WILLIAMS, 1984).

O método catalítico permite atingir limite de quantificação adequado para concentrações abaixo de 1 mg L⁻¹, e pode ser aplicado convenientemente na análise de extratos de material vegetal.

5.8.2.1 Preparo de extrato e determinação

Foram analisadas amostras de tecido foliar de diferentes espécies vegetais discriminadas na Tabela 5.10. O material foi dessecado durante 24 horas a 60-70°C, em estufa de circulação forçada, triturado em moinho Wiley para passar na peneira ABNT 20, cuja abertura de malha é de 0,84 mm.

Em virtude da concentração relativamente baixa de cobre no material analisado, empregou-se uma quantidade de amostra de 1 ou 2 g. Para facilitar a destruição de matéria orgânica, optou-se pelo processo via seca, obedecendo essencialmente ao que é indicado pela AOAC (WILLIAMS, 1984).

Foram pesados acuradamente em balança analítica cerca de 1,0 ou 2,0 gramas de amostra de material vegetal, transferidos para cápsula de porcelana e incinerados em mufla durante 2 h a 550°C. Após retirar da mufla e deixar resfriar, juntou-se 2 mL solução 6 mol L⁻¹ HCl às cinzas, evaporou-se em chapa aquecedora e repetiu-se a incineração por mais 1 h. O resíduo obtido foi então retomado em 5 mL 0,5 mol L⁻¹ HCl e transferido para balão volumétrico de 50 mL, completando-se o volume. Filtrou-se para frascos de polietileno secos para separação da sílica precipitada no meio ácido e assim obter soluções límpidas.

Na determinação pelo método catalítico, empregaram-se soluções padrão de cobre no intervalo de concentração de 0,2 a 1,0 mg L⁻¹ Cu²⁺. Na determinação por espectrometria de absorção atômica o mesmo conjunto de soluções foi empregado na calibração. Como era de se esperar foram obtidos baixos valores de absorbância, mas as boas condições operacionais do equipamento empregado permitiram que a determinação fosse conduzida a contento.

5.8.2.2. Resultados obtidos

Os teores de cobre determinados nos diferentes materiais vegetais são apresentados na Tabela 5.10.

Tabela 5.10. Teores de cobre em folhas de diferentes espécies vegetais determinados pelo método catalítico e por espectrometria de absorção atômica, apresentados como média de 3 determinações, com o desvio padrão relativo (dp%).

material (folhas)	sistema $\mu\text{g g}^{-1}$	FIA dpr%	absorção atômica $\mu\text{g g}^{-1}$	dpr%
bananeira	19,0	0,8	18,7	0,4
videira	106,3	0,3	108,1	0,4
soja	21,8	0,0	22,0	0,7
laranjeira	222,0	1,9	226,5	0,2
eucalipto	10,6	1,2	10,8	0,8
cana-de-açúcar	11,3	1,1	11,4	0,4
milho	10,5	0,6	10,0	0,2

Os valores apresentados evidenciam boa concordância entre os dois métodos testados. Os desvios padrões relativos referentes ao método estudado foram ligeiramente superiores aos obtidos com a espectrometria de absorção atômica.

Não houve diferença acentuada nos teores de cobre das espécies analisadas, com exceção da laranjeira e da videira, para as quais os valores relativamente elevados decorrem dos resíduos de defensivos agrícolas cúpricos, cuja aplicação é comum nessas culturas.

5.8.3. Análise de solos

Na crosta terrestre o cobre se encontra disperso em rochas, ou concentrado nos minérios sob a forma de diferentes compostos químicos tais como: sulfeto, sulfato, carbonatos, entre outros. Nos solos sob utilização agrícola, o teor total de cobre é extremamente variável, situando-se entre 2 e 250 mg kg^{-1} (ADRIANO, 1986).

A biodisponibilidade e a toxidez dos metais em solos e sedimentos dependem essencialmente das espécies químicas em que ocorrem. O teor total isoladamente, não tem em geral maior importância pois o interesse imediato consiste em se quantificar a fração que está apta a ser prontamente absorvida e assimilada pelas plantas ou demais organismos vivos.

Entretanto, é importante também avaliar o teor de metal que ocorre sob formas não prontamente disponíveis, porque estas constituem frações entre as quais o metal se redistribui e, de uma forma ou de outra, estão relacionadas à fração prontamente disponível. Esquemas indicando as diferentes formas de ocorrência de metais no solo e os processos que as interrelacionam podem ser obtidas em GUNN *et al.* (1988). Para métodos de fracionamento de cobre no solo destaca-se o trabalho de McLAREN & CRAWFORD (1973).

Uma das principais características do comportamento do cobre no solo é a pequena proporção em que aparece sob a forma de íon Cu^{2+} na solução do solo, fato esse que foi pioneiramente observado por COLLEMAN *et al.* (1956), e atribuído à grande estabilidade dos complexos orgânicos desse íon. Outros importantes fatores do solo que condicionam a mobilidade e disponibilidade do cobre são : pH, teor de óxidos de ferro, manganês e alumínio, tipo de argila, entre outros.

O estudo das espécies sob as quais um nutriente ocorre no solo e suas transformações são essencialmente uma atribuição da ciência agrônômica. Ocorre que neste, como em outros campos, a química, e a química analítica em particular, desempenha um papel crucial. A caracterização das formas de ocorrência de um elemento no solo, designada com frequência pelo termo fracionamento, decorre fundamentalmente do ataque dessa matriz por soluções de diferentes

compostos químicos, quase sempre a elevadas concentrações. Os extratos obtidos contém então espécies químicas em concentrações muito superiores a do elemento de interesse, e isso pode se constituir em um entrave para a escolha do método analítico. COX & KRAMPATH (1972) comentam que as técnicas de extração de cobre do solo podem envolver soluções de sais de cálcio, amônio, magnésio; de ácidos, tais como ácidos clorídrico e nítrico e de agentes quelantes, tais como EDTA e DTPA.

Após ter sido extraído o elemento sob uma determinada condição, emprega-se um método adequado para determiná-lo quantitativamente. A baixa sensibilidade da espectrometria de absorção atômica convencional é, como no caso de material vegetal, um fator limitante para utilização da técnica. Essa condição pode ser contornada através da extração de cobre em metil-isobutilcetona (ALLAN, 1961), o que não deixa de ser desfavorável do ponto de vista da praticidade.

O emprego do método catalítico para a determinação de cobre tornou-se atrativo tanto pela sensibilidade apropriada que apresenta, como por resistir à interferência de muitos íons, que podem fazer parte de soluções extratoras, em concentrações elevadas.

5.8.3.1. Preparo de amostras, extração e determinação

Amostras contendo 100 g de diferentes tipos de solos foram misturadas a volumes de soluções de cobre nas concentrações de 0,5 ou 2,5 g L⁻¹ Cu²⁺ e mantidas em condições de umidade constante durante 30 dias. O objetivo era efetuar adições de cobre de 100, 250 e 500 mg kg⁻¹ ao solo. Após esse período, as amostras foram secas ao ar, destorroadas e

peneiradas (abertura de malha de 2 mm). Em algumas amostras, o solo foi misturado a sulfato de cobre penta-hidratado, visando efetuar adições na faixa de 1 a 5 mg kg⁻¹ Cu²⁺, sem se proceder à nenhuma incubação.

A aplicação do método catalítico à determinação de cobre em amostras de solos pretendeu sobretudo ressaltar sua sensibilidade. Para tanto, adotou-se como agente extrator a solução 0,05 mol L⁻¹ CaCl₂, à qual se atribui a solubilização das frações denominadas trocável e solúvel e que, em geral, representam uma proporção menor do que 0,2% do teor de cobre total do solo. (McLAREN & CRAWFORD, 1973).

Adicionaram-se 100 mL de solução 0,05 mol L⁻¹ CaCl₂ a 10 g de amostra de solo em Erlenmeyer de 250 mL e agitou-se em mesa agitadora por 24 h. Após esse período, filtrou-se a suspensão em papel de filtro faixa azul. Foram obtidos extratos perfeitamente límpidos e praticamente incolores, devido ao alto poder de retenção do papel de filtro empregado, bem como à floculação de argila do solo pelo cálcio.

Na determinação de cobre, tanto pelo método catalítico como por espectrometria de absorção atômica foi empregada a mesma série de soluções padrão para calibração, de concentrações entre 0,05 e 1,00 mg L⁻¹ Cu²⁺, todas 0,05 mol L⁻¹ CaCl₂. Quando necessário os extratos foram diluídos, mas sempre mantendo-se a concentração 0,05 mol L⁻¹ CaCl₂.

5.8.3.2. Resultados obtidos

Os teores de cobre extraídos em solução 0,05 mol L⁻¹ CaCl₂ nas amostras de solo estudadas se encontram na Tabela 5.11:

Tabela 5.11. Teores de cobre de amostras de solo, determinados pelo método catalítico e por espectrometria de absorção atômica (AAS), extraídos em solução $0,05 \text{ mol L}^{-1} \text{ CaCl}_2$.

amostra	Cu ²⁺ adicionado	mg kg ⁻¹	Cu ²⁺ solúvel	
			FIA	AAS
1A	250		1,2	1,7
1B	500		9,2	9,1
2A	100		6,1	6,0
2B	250		41,4	44,5
2C	500		166,0	168,1
3A	100		2,8	2,6
3B	250		9,2	9,1
3C	500		380,2	378,3
4A	100		8,6	8,2
4B	250		44,7	45,4
4C	500		130,0	136,9
5A	0,5		0,3	-
5B	1		0,8	1,0
5C	2		1,7	1,5
5D	4		3,2	3,2
5E	5		4,3	4,2

Os resultados obtidos pelos dois métodos apresentaram boa concordância, apesar das diferenças se acentuarem para concentrações abaixo de $0,2 \text{ mg L}^{-1} \text{ Cu}^{2+}$ na solução de amostra; ou seja $2 \text{ mg Cu}^{2+} \text{ kg}^{-1}$ de solo. Para a amostra 5A não foi registrado sinal confiável para se determinar o cobre por espectrometria de absorção atômica.

Os extratos, com exceção das amostras 2B, 2C, 3C, 4B e 4C, apresentaram concentrações inferiores a $1 \text{ mg L}^{-1} \text{ Cu}^{2+}$, estando portanto abaixo do limite inferior da faixa útil de concentração para determinação de cobre por espectrometria de absorção atômica com chama, em geral citado como 1 ou 2 $\text{mg L}^{-1} \text{ Cu}^{2+}$ (PERKIN-ELMER, 1976). No presente caso, uma solução padrão $0,1 \text{ mg L}^{-1} \text{ Cu}^{2+}$ apresentou sinal de 0,012 A.

Quando se empregou o sistema FIA, a mesma solução padrão resultou em um pico de 15,5 mm, equivalente a um decréscimo de 0,064 A. Este sinal corresponde a 5% do valor 1,289, a absorbância da reação não catalisada, isto é, da linha base.

Em vista do exposto, verifica-se que o método catalítico foi adequado à determinação de cobre nos extratos dos solos estudados. A solução extratora, apesar de resultar em concentração em cálcio cerca de 5000 vezes maior que a concentração de cobre, não afetou significativamente o efeito catalítico do cobre. Para uma solução $0,4 \text{ mg L}^{-1} \text{ Cu}^{2+}$ e $0,05 \text{ mol L}^{-1} \text{ CaCl}_2$, o sinal obtido diferiu 2,3 % em relação à mesma solução padrão na ausência de cálcio.

Vale a pena ainda comentar, que para as amostras de números 1 a 4 ocorreu uma drástica redução no teor esperado de cobre. Ocorre que durante o período de incubação, o íon Cu^{2+} adicionado passou para formas não extraíveis em solução $0,05 \text{ mol L}^{-1} \text{ CaCl}_2$, rapidamente fazendo parte de compostos inorgânicos ou orgânicos pouco solúveis. O mesmo não ocorreu na amostra 5, onde o cobre foi apenas misturado ao solo, sem adição de água, não se proporcionando portanto condições para reações de natureza semelhante.

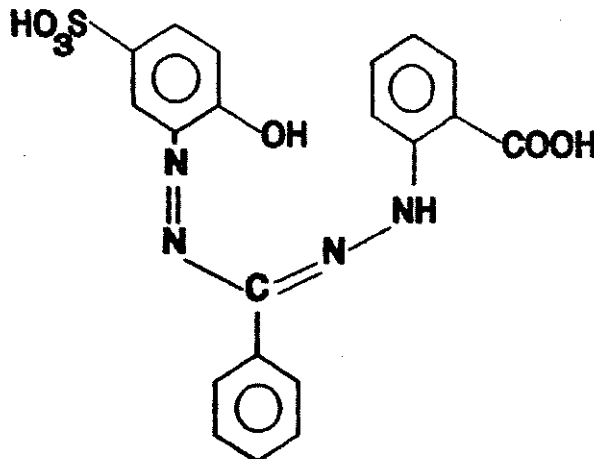
CAPÍTULO 6

DETERMINAÇÃO ESPECTROFOTOMÉTRICA DE ZINCO

6.1. Considerações gerais

A determinação espectrofotométrica do zinco pode ser conduzida empregando-se inúmeros reagentes cromogênicos bastante sensíveis, dentre os quais podem ser citados a diti-zona (SANDELL, 1959); PAN ou 1-2 (2-piridilazo)-2-naftol (BERGER & ELVERS, 1959) ou derivados deste como o reagente 5-Cl-B-PAN (SHIBATA et al., 1970). A característica básica de todos esses reagentes é a falta de seletividade em relação ao zinco, o que obriga à separação prévia de interferentes através de técnicas como separação de cloro-complexos de metais em resina aniônica ou extração por solventes.

Um dos reagentes mais utilizados na determinação de zinco, e que sofre a mesma restrição antes mencionada, é o **zincon** (2-carboxi-2-hidroxi-5'-sulfoformazilbenzeno), massa molecular 440,4, cuja fórmula é:



O zincon foi inicialmente proposto como reagente espectrofotométrico para zinco por YOE & RUSH (1952), os quais posteriormente apresentaram estudo mais extensivo sobre as propriedades analíticas do complexo zinco-zincon (RUSH & YOE, 1954). O procedimento analítico estabelecido foi largamente empregado desde então sem modificações substanciais.

A solução de zincon apresenta coloração vermelha intensa e reage prontamente com o zinco, em meio alcalino, pH 8,5 a 9,0, formando complexo azul relativamente estável, que apresenta valor máximo de absorbância a 630 nm.

A relação de aplicações do zincon na análise de materiais biológicos e amostras de interesse industrial é extensa (GALLO, 1968), envolvendo diferentes processos de remoção de interferentes. Cobre também reage com o zincon com a mesma facilidade que o zinco, no intervalo de pH de 5,5 a 9,5, o que o torna um sério interferente. McCALL *et al.* (1958) contornaram o problema propondo a determinação conjunta de ambos os metais, seguindo-se a destruição do complexo zinco-zincon com solução de EDTA, sendo que , desde que o complexo de cobre não é atacado, o zinco pode ser determinado por diferença.

PLATTE & MARCY (1959) utilizaram o processo de descomplexação seletiva na determinação de zinco em águas. Efetuaram inicialmente a complexação do zinco e demais metais presentes na amostra com o íon cianeto e, em seguida, liberaram apenas o íon Zn^{2+} para reagir com o zincon, destruindo seu ciano-complexo com hidrato de cloral (tricloroetilideno glicol, $Cl_3CCH(OH)_2$). Variações desse procedimento, conforme será discutido posteriormente, tem sido muito empregadas em métodos de determinação de zinco.

POLLAK & KUBAN (1979) compararam os reagentes: diti-zona, PAN, zincon e PAR (4-(2-piridilazo) resorcinol) na

determinação de zinco em análises clínicas. Como para os três últimos reagentes a faixa de pH favorável à formação de complexos é de 8 a 10, empregaram nos tres casos a remoção de interferentes através da complexação com íon cianeto. Os autores indicaram que a descomplexação pode ser efetuada por meio de soluções de formaldeído ou de hidrato de cloral, citando que nessa etapa são também liberados os íons Cd^{2+} e Mn^{2+} . Preconizaram ainda a redução dos íons Cu^{2+} e Fe^{3+} , por meio do ácido ascórbico, possibilitando que eles fossem mais eficientemente complexados pelo íon cianeto.

Com relação à automação da determinação de zinco, GOLDSTEIN *et al.* (1974) empregaram o reagente PAR na análise de material biológico com o analisador GeMASAEC. KURODA & MOCHIZUKI (1981), utilizando sistema FIA e o alarajado de xilenol como reagente para a determinação espectrofotométrica de zinco, mascararam o íon Cu^{+2} com o íon tiosulfato.

CADORE (1986) empregou o zincon para a determinação de zinco e cobre através de sistema FIA, automatizando o procedimento proposto por McCall *et al.* (1958).

KOUPPARIS & ANAGNOSTOPOULOU (1986), utilizando o zincon em sistema FIA, desenvolveram método para a determinação de zinco, baseado na descomplexação diferencial de ciano-complexos de metais com ciclohexanona, efetuando redução dos íons interferentes ferro, cobre e manganês, através do ácido ascórbico.

Empregando resina de troca iônica na remoção de íons interferentes, FERREIRA (1988) estudou a determinação de zinco pelo zincon em amostras de águas, solos e plantas, através do sistema FIA.

O objetivo do estudo descrito no presente capítulo foi aplicar o método espectrofotométrico do zincon na determinação de zinco em misturas de fertilizantes. Apesar da falta

de seletividade do método e da complexidade da matriz fertilizante oferecer dificuldades, o mesmo é recomendado como método oficial pela Association of Official Analytical Chemists, AOAC. O procedimento descrito (WILLIAMS, 1984), utiliza resina trocadora de íons na remoção de interferentes e se mostra extremamente moroso e complicado para ser empregado em análises de rotina.

A possibilidade de se contornar o problema dos elementos interferentes através da discriminação diferencial de ciano-complexos se apresenta como alternativa interessante ao uso de resina. O emprego do sistema FIA facilita a adoção da técnica, pois permite viabilizar compromissos entre diferentes variáveis que interferem no processo, possibilitando que apenas o zinco possa efetivamente reagir com o zincon.

6.2. Definição do sistema FIA

Considerando a Figura 6.1, observa-se que a amostra contendo zinco e outros metais, conduzidos pela água como solução transportadora, se mistura à solução de ácido ascórbico na bobina B1, ocorrendo nessa etapa redução de Fe^{3+} , entre outros íons. Ao contrário do que preconizaram KOUPPARIS & ANAGNOSTOPOULOU (1986), não se misturou o ácido ascórbico ao cianeto de potássio para que constituíssem uma única solução reagente. Embora esse procedimento contribua para simplificar o sistema, preferiu-se que o agente redutor pudesse reagir isoladamente com a solução de amostra, em meio ácido, buscando assim maior eficiência na redução. Além disso, a solução de ácido ascórbico é facilmente oxidável, devendo ser preparada em pequenas porções para ser utilizada no período de poucos dias, o que dificulta a inclusão desse reagente em soluções misturadas com outros compostos.

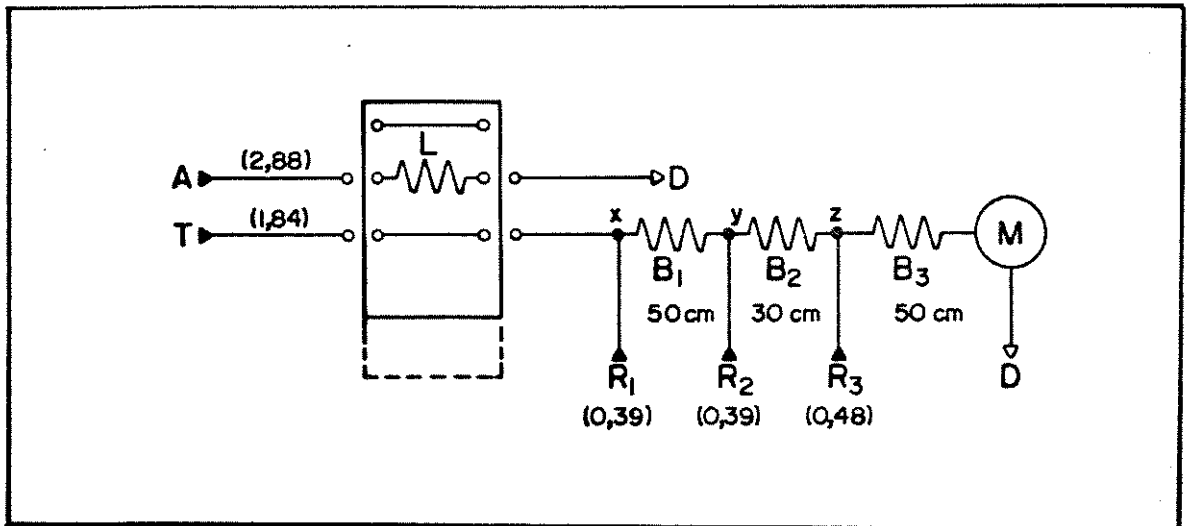
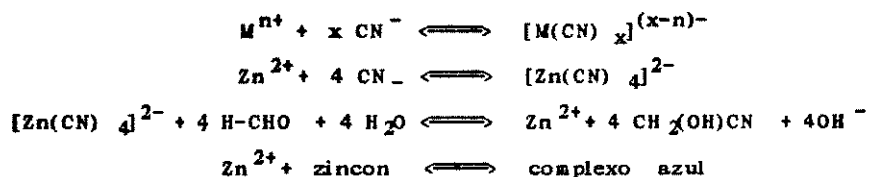


Figura 6.1. Diagrama de fluxos do sistema FIA para determinação de zinco pelo zincon. A = amostra; T = solução transportadora; L = alça de amostragem; D = descarte; M = espectrofotômetro (630 nm); R₁ = solução de ácido ascórbico; R₂ = solução de KCN; R₃ = solução de zincon + formaldeído; X, Y e Z = pontos de confluência; B₁, B₂ e B₃ = bobinas de reação. Entre parenteses são indicadas vazões em cm³ min⁻¹.

A complexação de íons metálicos, Mⁿ⁺, ocorre na bobina B₂, sob pH 9, promovida pela solução de cianeto em tampão de tetraborato de sódio. Uma vez formados, os ciano-complexos se misturam à solução de zincon e formaldeído, ocorrendo na bobina B₃ a liberação do íon Zn²⁺ e sua imediata reação com zincon, evitando-se que outros íons sejam descomplexados. A sequência de reações pode ser apresentada como:



Optou-se pelo formaldeído como agente descomplexante por ser um reagente mais acessível, mantendo-o no transcorrer dos estudos por cumprir sua função com eficiência.

Na fase inicial dos estudos trabalhou-se com volume de 0,064 cm³ para a alça de amostragem, solução 0,3% KCN e solução mista 0,04% zincon + 1,8% formaldeído, todas essas concentrações sendo em relação massa/volume. Nessas condições a magnitude dos sinais obtidos era relativamente baixa, conforme se indica a seguir:

mg L ⁻¹ Zn ²⁺ :	1	2	3	4	5	6
Absorbância:	0,047	0,096	0,143	0,190	0,235	0,278

Assim, apesar de se obter um bom ajuste dos dados, evidenciado pelo coeficiente de correlação de 0,9998, aumentou-se o volume de amostra injetada para 0,135 cm³.

O aumento da concentração de zinco na linha do sistema FIA fez com que os valores de absorbância aumentassem em cerca de 50%. Por outro lado, foi afetada a eficiência da ação complexante do íon cianeto sobre os elementos interferentes, sobretudo o ferro, quando se utilizou soluções de amostra, pois o maior volume injetado condicionou igualmente maior quantidade de interferente no sistema.

Para se contornar o problema, aumentou-se a concentração da solução de cianeto de potássio para 1 % e como essa medida afetasse a linearidade da relação entre concentração de zinco e sinal, aumentou-se a vazão da solução de zincon e formaldeído que era de 0,39 para 0,48 mL min⁻¹.

Deste modo, ficaram essencialmente definidos o sistema e as principais condições analíticas para a determinação automatizada de zinco com zincon. Mostra-se na Figura 6.1 o diagrama do sistema FIA estabelecido a partir das considerações anteriores.

6.3. Relação entre concentração de zinco e sinal analítico

Nas condições estabelecidas no item anterior, empregando-se volume de amostra de $0,135 \text{ cm}^3$, foram registrados os sinais analíticos correspondentes a soluções padrão de zinco no intervalo de concentração entre 1 e 5 mg L^{-1} , mostrados na Tabela 6.1.

Tabela 6.1. Medidas de altura de pico e absorvância obtidas para concentrações crescentes de zinco, determinados pelo zincon e apresentados como média de 3 determinações, juntamente com o desvio padrão relativo (dpr%).

$\text{mg L}^{-1} \text{ Zn}^{2+}$	pico(mm)	dpr%	absorvância
1	27,8	2,1	0,058
2	60,7	1,2	0,126
3	93,3	0,8	0,194
4	126,4	1,1	0,262
5	156,8	1,1	0,325

Tais resultados correspondem aos picos apresentados na Figura 6.4, e puderam ser relacionados através da seguinte equação:

$$Y = 0,03088 X + 0,12758$$

onde Y é a concentração de zinco em mg L^{-1} na solução injetada, e X a medida da altura de pico em milímetros. O coeficiente de correlação obtido foi de 0,9999.

Expressando o sinal analítico em absorvância obtem-se para o coeficiente angular da equação de regressão o valor que corresponde à sensibilidade recíproca do método analítico, definida como a concentração que proporciona variação de 1 A, e que no caso equivale a $15 \text{ mg L}^{-1} \text{ Zn}^{2+}$.

6.4. Características do sistema

6.4.1. Definição do volume injetado

Soluções padrão, 1 a $6 \text{ mg L}^{-1} \text{ Zn}^{2+}$, foram injetadas no sistema FIA nos três volumes indicados na Tabela 6.2.

Tabela 6.2. Absorbâncias obtidas na determinação de zinco pelo zincon, em função do volume de amostra.

$\text{mg L}^{-1} \text{ Zn}^{2+}$	0,080	0,135 cm^3	0,245
1,0	0,035	0,065	0,097
2,0	0,076	0,132	0,199
3,0	0,106	0,200	0,301
4,0	0,149	0,269	0,402
5,0	0,180	0,332	0,508
6,0	0,216	0,398	0,589

Pela Tabela 6.2 é evidente que o sinal analítico é incrementado com o aumento do volume da solução padrão. Entretanto, para injeção de soluções de amostra é necessário se levar em conta que maiores volumes condicionarão maiores

quantidades de interferentes introduzidas juntamente com o zinco. Assim, não se pode ignorar a capacidade do sistema em remover interferentes ao se tentar obter ganho de sensibilidade. Fixou-se o volume de amostra de $0,135 \text{ cm}^3$ para os estudos efetuados e descritos nos itens que se seguem.

6.4.2. Dispersão da amostra.

A dispersão da amostra foi avaliada substituindo-se a água por solução $1 \text{ mg L}^{-1} \text{ Zn}^{2+}$, como solução transportadora. O valor de $0,131 \text{ A}$ obtido em volume infinito, correspondeu à concentração de $1,98 \text{ mg L}^{-1}$, para um volume de $0,135 \text{ cm}^3$ injetado no sistema. Assim, a dispersão D foi avaliada através da expressão:

$$D = \frac{1,00}{1,98} \times 100 = 50,5\%$$

A dispersão da amostra pelos confluente, X , foi definida pela relação entre vazão da solução transportadora e vazão total:

$$X = \frac{1,84}{3,10} = 59,2 \%$$

6.4.3. Velocidade analítica.

O tempo de residência no sistema foi de 38 s , enquanto que na determinação do tempo de lavagem obteve-se 46 s . A velocidade analítica, V_a , foi estimada em:

$$V_a = \frac{3600}{46} = 78 \text{ amostras/h}$$

Com esse parâmetro pôde ser estimado o consumo de reagentes, a partir dos valores de vazão e de concentração das soluções empregadas. São indicados a seguir os resultados de consumo de reagentes por amostra analisada, referentes ao estudo em questão (A), e aqueles correspondentes ao sistema FIA estabelecido por KOUPPARIS & ANAGNOSTOPOULOU (1986), (B).

	(A)	(B)
zincon	0,15 mg	0,34 mg
cianeto de potássio	2,90 mg	3,12 mg
ácido ascórbico	5,85 mg	84,4 mg

Ainda, foram empregados neste estudo 260 µg de formaldeído por amostra, no lugar de 0,22 mL de ciclohexanona no trabalho citado. Observa-se que o método aqui estabelecido envolveu um consumo significativamente menor de reagentes, especialmente de ácido ascórbico, sem prejuízo da complexação dos metais interferentes, conforme será discutido no item seguinte.

6.5. Interferências

6.5.1. Acidez da solução de amostra

O extrato preparado para determinações de metais em fertilizantes, conforme discutido no item 5.8.1.1, apresenta acidez correspondente a 0,4 mol L⁻¹ HCl. Como em geral se exige diluição do extrato, pode-se estimar que a acidez da

solução de amostra a ser injetada será $0,04 \text{ mol L}^{-1} \text{ HCl}$, aproximadamente. Para se investigar os efeitos de variações no fator em questão registraram-se os sinais correspondentes a soluções de concentração $5 \text{ mg L}^{-1} \text{ Zn}^{2+}$, preparadas sob concentrações variáveis em HCl.

Conforme pode se constatar pela Figura 6.2, a acidez da solução de amostra não se constituiu em fator de interferência, quando variou no intervalo de $0,01$ a $0,10 \text{ mol L}^{-1} \text{ HCl}$. Deste modo, obteve-se flexibilidade na diluição de extratos para se ajustar as concentrações de zinco à faixa ótima de trabalho.

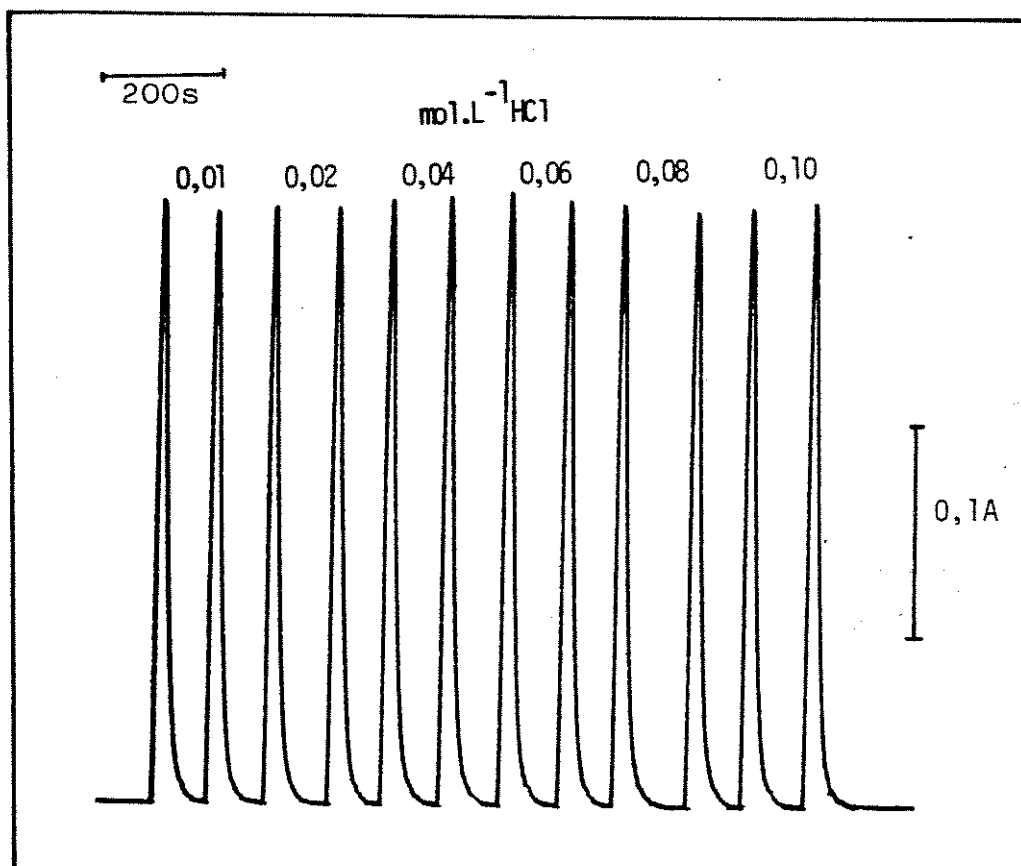


Figura 6.2. Registro de sinais analíticos correspondentes a soluções $5 \text{ mg L}^{-1} \text{ Zn}^{2+}$, sob diferentes concentrações de HCl.

6.5.2. Interferência de metais

A reação indicadora na determinação de zinco pelo zincon ocorre de maneira imediata sob pH entre 8,5 a 9,0, resultando em coloração estável e valores de absorvância perfeitamente correlacionados com as respectivas concentrações de zinco, definindo uma faixa relativamente ampla de trabalho. A preocupação fundamental na determinação em questão se refere ao estabelecimento das condições analíticas que eliminem os efeitos dos inúmeros interferentes que a afetam.

A complexação dos metais interferentes pelo íon cianeto é um recurso bastante conveniente para se contornar a reconhecida falta de seletividade do zincon e permitir sua utilização como reagente analítico (MARCZENKO, 1986).

Para avaliar o efeito da concentração da solução de cianeto foram analisadas soluções $5 \text{ mg L}^{-1} \text{ Zn}^{2+}$, às quais se adicionou o íon Fe^{3+} nas concentrações de 20 e 40 mg L^{-1} , considerando-se também dois volumes de amostra, indicados na Tabela 6.3.

Tabela 6.3. Absorbâncias de soluções $5 \text{ mg L}^{-1} \text{ Zn}^{2+}$, sob concentrações variáveis de Fe^{3+} (mg L^{-1}), em função da concentração KCN e volume de amostra, V_a , em cm^3 .

[Fe]	0,0% KCN		0,5% KCN		1,0% KCN		1,5% KCN	
	$\frac{\quad}{V_a}$ 0,08	0,17	$\frac{\quad}{V_a}$ 0,08	0,17	$\frac{\quad}{V_a}$ 0,08	0,17	$\frac{\quad}{V_a}$ 0,08	0,17
0	0,160	0,288	0,176	0,311	0,182	0,311	0,180	0,307
20	0,253	0,321	0,182	0,297	0,185	0,316	0,184	0,309
40	0,260	0,318	0,180	0,271	0,176	0,266	0,172	0,257

Verificou-se que o efeito interferente do ferro dependeu do volume de amostra, ou seja, da quantidade absoluta desse íon introduzida no sistema. Assim, empregando-se a solução 0,5% KCN, conseguiu-se eliminar o efeito de 0,08 cm³ de solução 40 mg L⁻¹ Fe³⁺, mas não de 0,17 cm³ dessa mesma solução. O emprego da solução 1% KCN permitiu condições ligeiramente mais favoráveis para o controle da interferência do ferro. Contudo, para volume de amostra de 0,17 cm³ e concentração 40 mg L⁻¹ Fe³⁺, nenhum valor de concentração em KCN foi efetivo.

A etapa seguinte à complexação dos metais presentes na amostra pelo íon cianeto é a liberação do íon Zn²⁺, através da destruição de seu ciano-complexo pelo do formaldeído, sem que os demais complexos metálicos sejam afetados. A preocupação fundamental é com o íon cobre pois ele é o primeiro íon a ser liberado após o zinco.

O processo de liberação do íon Zn²⁺ foi estudado empregando-se soluções dos íons Cu²⁺ e Zn²⁺, ambos na concentração de 1 mg L⁻¹, introduzidos no sistema pela solução transportadora, na presença de soluções 2% em ácido ascórbico e 1% em KCN.

Os resultados desse estudo são apresentados na Figura 6.3. Inicialmente, o sistema FIA esquematizado na Figura 6.1 foi acionado empregando-se água como solução transportadora, registrando-se a linha de base. No ponto I da Figura 6.3 substituiu-se a água pela solução de íon Zn²⁺ (curva A) ou Cu²⁺ (curvas B, C e D).

A curva A evidencia que o zinco reage rapidamente com o zincon fornecendo um valor estável de absorbância em poucos segundos. Ao se desligar a bomba peristáltica no ponto II não se verificou alteração no registro da absorbância, indicando que não ocorreu reação no interior da célula do espec-

trofotômetro, pois o tempo de residência no sistema foi suficiente para que a mesma se completasse. Não se verificou variação no comportamento descrito em função da concentração de formaldeído empregada.

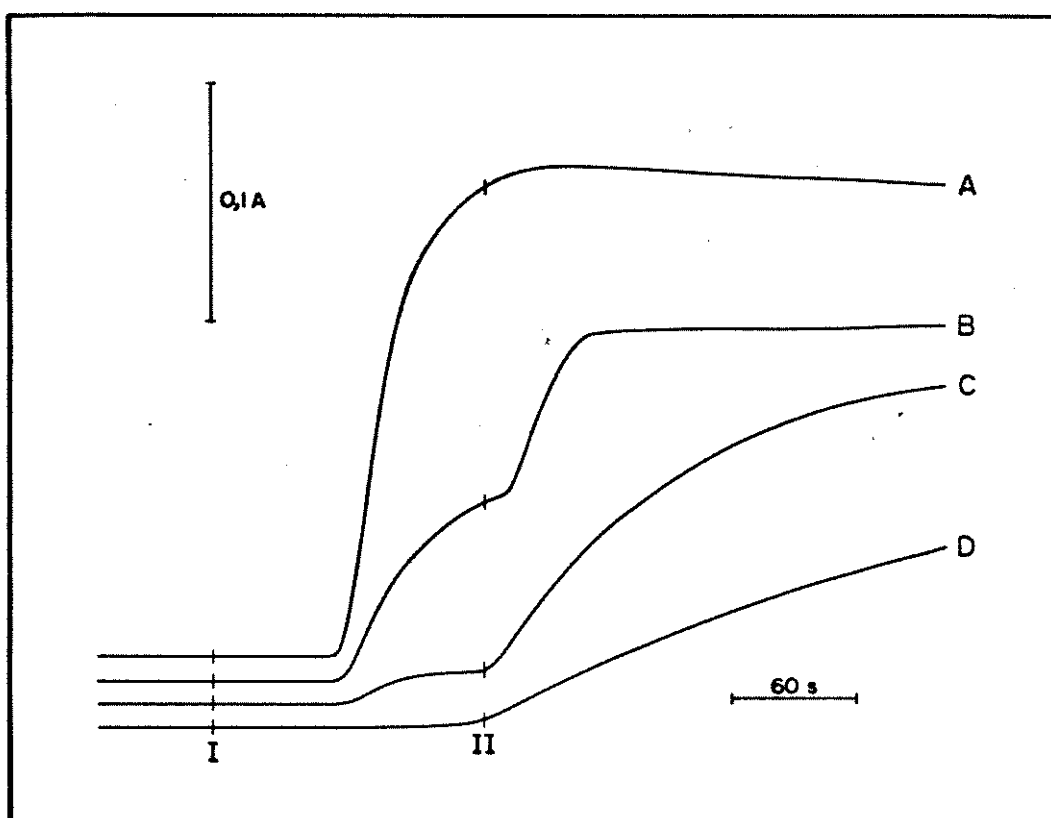


Figura 6.3. Sinais obtidos para soluções de Zn^{2+} (A) e Cu^{2+} (B, C e D) como soluções transportadoras no sistema FIA, no percurso analítico (I a II) e no interior da célula (após II)

A curva B corresponde à solução de cobre em volume infinito reagindo com o zincon na ausência de KCN, evidenciando uma velocidade de reação menor que aquela verificada para o zinco.

Ao se desligar a bomba peristáltica (ponto II) e interromper o processo em curso, verificou-se que a reação do cobre com o zinco continuou a ocorrer, pois o tempo de residência no sistema era insuficiente para que a mesma se completasse.

As curvas C e D também se referem à solução de cobre mas na presença da solução de KCN e refletem portanto a cinética do processo de descomplexação do íon Cu^{2+} e sua reação com o zinco. Quando se empregou solução 0,7% formaldeído (curva D), não se observou alteração de absorvância entre os pontos I e II, demonstrando que não se manifestou nenhum sinal analítico referente ao cobre. Entretanto, ao se desligar a bomba peristáltica nota-se que a destruição dos ciano-complexos ocorre, de modo que o controle da interferência do cobre é efetuado em função do tempo de reação permitido pelo sistema FIA.

Quando se aumentou a concentração da solução de formaldeído para 1,8 % (curva C) ficou evidente que a destruição dos ciano-complexos de cobre ocorreu durante o tempo de residência no sistema e que esta concentração era demasiado elevada para se evitar a liberação daquele metal. Verificou-se que a descomplexação do zinco ocorre para concentrações de formaldeído menores que 0,7%, embora com prejuízo proporcional da magnitude do sinal analítico, até o limite de 0,2%.

Em condições normais de trabalho, com água como solução transportadora, estudou-se a interferência do cobre na determinação de zinco, ambos presentes na solução injetada. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 6.4.

Tabela 6.4. Resultados da determinação de zinco pelo zincon, em solução $5 \text{ mg L}^{-1} \text{ Zn}^{2+}$, sob concentrações crescentes de cobre, para duas concentrações de formaldeído.

$\text{mg L}^{-1} \text{ Cu}^{2+}$	%formaldeído (v/v)	
	1,8	0,7
0	5,00	5,00
10	5,28	4,97
20	5,50	4,99
30	-	5,01
40	-	5,09

Os valores da Tabela 6.3 mostram que a concentração de 1,8% de formaldeído foi suficiente para liberar não somente o zinco mas também para destruir parcialmente os ciano-complexos de cobre. Quando se empregou a concentração de 0,7% em formaldeído não ocorreu interferência de cobre até a concentração de $40 \text{ mg L}^{-1} \text{ Cu}^{2+}$. Os efeitos de outros interferentes são apresentados na Tabela 6.5, através dos erros na análise de solução de concentração $5 \text{ mg L}^{-1} \text{ Zn}^{2+}$, provocados por concentrações variáveis de diversos íons metálicos.

O cádmio presente em igualdade de concentração ao zinco provocou erro de 5,2%, o que era de se esperar em virtude da similaridade de comportamento químico dos íons Zn^{2+} e Cd^{2+} . O interferente mais sério, contudo, foi o íon Cr^{3+} , pois na concentração de 5 mg L^{-1} , provocou erro de -36,8%.

Não se verificaram efeitos interferentes maiores que 1% para relações de concentração M/Zn^{2+} de até 40 para os íons $\text{M} = \text{K}^+, \text{Na}^+, \text{PO}_4^{3-}, \text{Mg}^{2+}$ e SO_4^{2-} .

Tabela 6.5. Erros na determinação de zinco pelo zincon, decorrentes da adição de metais à solução 5 mg L⁻¹ Zn²⁺.

metal	concentração(mg L ⁻¹)	erro %
Al ³⁺	5	-2,0
	10	-1,0
	15	-2,0
	20	-4,2

Fe ³⁺	10	-0,6
	20	-1,5
	30	-12,2

Mn ²⁺	10	-0,5
	20	-0,5
	30	-1,9
	40	-1,9

Ca ²⁺	50	+1,6
	100	+3,2
	150	+2,8

6.6. Análise de fertilizantes

Em vista dos resultados obtidos, pôde-se aplicar a metodologia estabelecida na determinação do zinco adicionado como micronutriente a misturas de fertilizantes, nas quais o mesmo ocorre na faixa de 0,1 a 1,0%. Elementos como Pb²⁺, Cr³⁺ ou Cd²⁺ em geral serão encontrados apenas em níveis de traço, enquanto que os íons Mn²⁺ e Cu²⁺, também micronutrientes, estarão normalmente presentes em concentrações inferiores a 0,5%.

Quanto ao íon Fe³⁺ a situação é delicada, pois pode ocorrer em misturas de fertilizantes a níveis relativamente elevados, como impureza dos adubos fosfatados presentes. Na Tabela 6.6 os resultados da determinação de zinco em 6 amostras de misturas NPK ilustram essa questão.

Tabela 6.6. Teores de zinco em fertilizantes determinados pelo zincon por espectrometria de absorção atômica (AAS).

am.	diluição do extrato original	% Zn ²⁺		%Fe ³⁺
		AAS	FIA	
1	1:20	0,70	0,71	0,7
2	1:20	0,44	0,46	0,6
3a	1:10	0,49	0,34	3,1
3	1:20	0,49	0,48	3,1
4a	1:10	0,31	0,30	1,1
4	1:20	0,31	0,29	1,1
5	1:20	0,63	0,64	1,4
6	1:40	17,00	16,44	0,8

Os dados da Tabela 6.6 mostram que houve interferência do ferro na análise da amostra 3, o que pode ser explicado com base na Tabela 6.5, pois na diluição 1:10 a concentração de Fe³⁺ na solução de amostra foi de 31 mg L⁻¹. Quando se aumentou a diluição do extrato original os resultados da determinação de zinco pelos dois métodos estudados foram concordantes, fato esse também observado para as demais amostras analisadas.

Tomando-se como base o procedimento rotineiro para preparo de extratos de fertilizantes para a determinação de metais, espera-se que misturas contendo acima de 2% de Fe³⁺ apresentarão problemas de interferência em função do grau de diluição do extrato original.

Na Figura 6.4 é apresentado o registro dos sinais analíticos correspondentes aos resultados da Tabela 6.6.

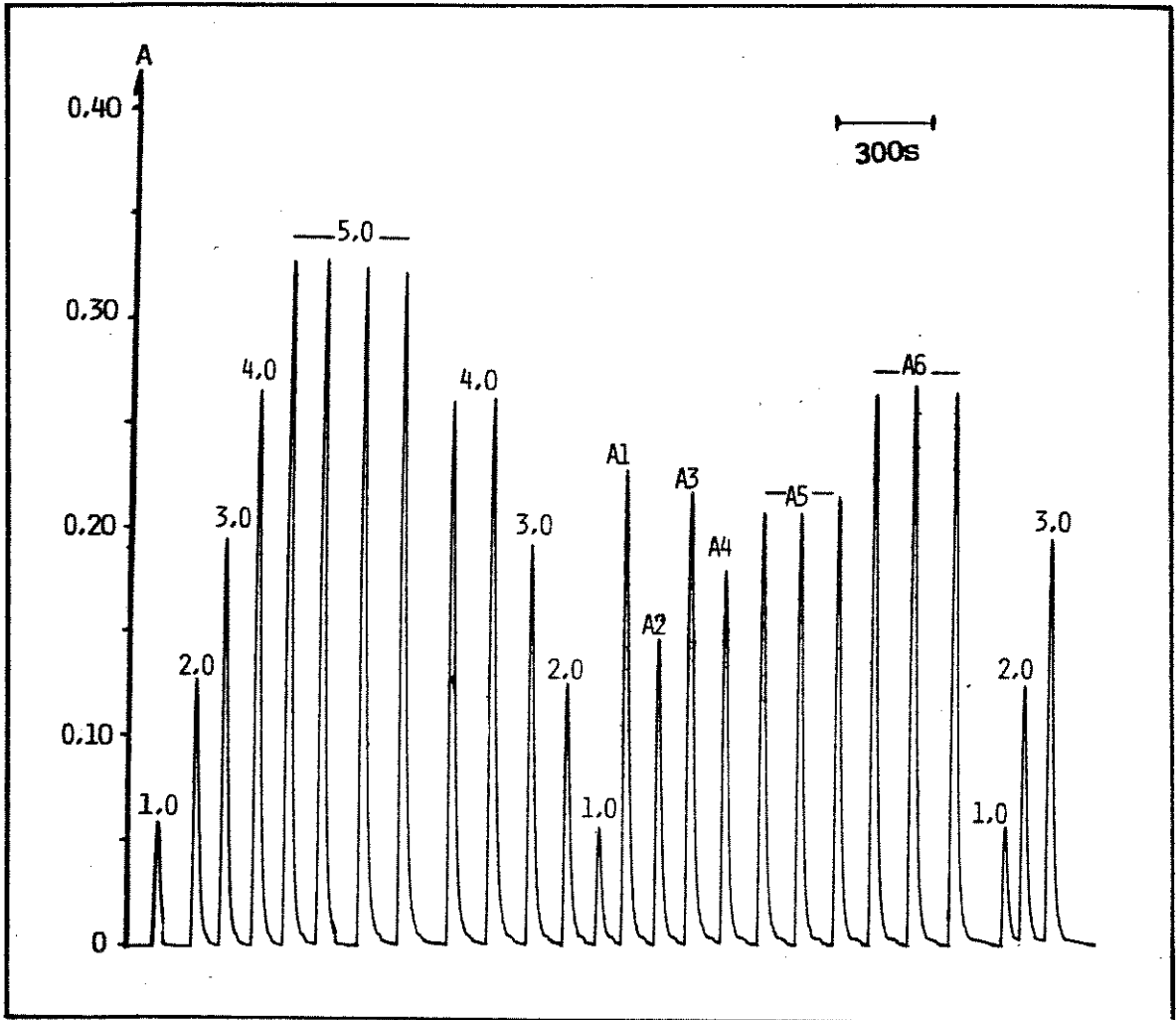


Figura 6.4. Sinais analíticos de soluções padrão de 1 a 5 mg L^{-1} Zn^{2+} e amostras de fertilizantes relacionadas na Tabela 6.6. (A1 a A6).

As mesmas misturas de fertilizantes e micronutrientes submetidas à determinação de cobre no item 5.8.1.1 do Capítulo 5, e cujas características foram apresentadas na Tabela 5.9, serviram igualmente para se comparar o método espectrofotométrico do zinco proposto e a espectrometria de absorção atômica, tomado como método de referência.

Tabela 6.7. Teores de zinco determinados pelo método do zincon (FIA) e por espectrometria de absorção atômica (AAS) em diferentes misturas de fertilizantes.

am.	N	P ₂ O ₅	K ₂ O	B	Zn	Fe	Mn	Cu	-%Zn - AAS	- FIA
				% adicionado						
1	4	14	8	0,00	0,00	0,74	0,00	0,00	0,55	0,55
2	4	14	8	0,02	0,10	0,74	0,05	0,05	0,65	0,64
3	4	14	8	0,10	0,30	0,85	0,10	0,15	0,85	0,86
4	4	14	8	0,20	0,50	0,96	0,15	0,30	1,05	1,05
5	5	25	25	0,00	0,00	0,60	0,00	0,00	0,01	0,00
6	5	25	25	0,02	0,10	0,71	0,05	0,05	0,11	0,10
7	5	25	25	0,10	0,30	0,82	0,10	0,15	0,31	0,31
8	5	25	25	0,20	0,50	0,92	0,15	0,30	0,51	0,51
9	20	5	20	0,00	0,00	0,30	0,00	0,00	0,03	0,02
10	20	5	20	0,02	0,10	0,41	0,05	0,05	0,13	0,12
11	20	5	20	0,10	0,30	0,52	0,10	0,15	0,33	0,33
12	20	5	20	0,20	0,50	0,62	0,15	0,30	0,53	0,53
13	20	0	32	0,00	0,00	0,06	0,00	0,00	0,00	0,00
14	20	0	32	0,02	0,10	0,28	0,05	0,05	0,10	0,10
15	20	0	32	0,10	0,30	0,49	0,10	0,15	0,30	0,30
16	20	0	32	0,20	0,50	0,60	0,15	0,30	0,50	0,50

As misturas de fertilizantes estudadas apresentavam os níveis de micronutrientes que podem ser encontrados nas formulações comerciais, apenas devendo ser citado que não é comum que todos os micronutrientes considerados na Tabela 6.7 sejam adicionados simultaneamente.

Pelos resultados obtidos pôde-se demonstrar que a determinação espectrofotométrica de zinco pelo zincon, em sistema FIA, adotando-se a decomplexação seletiva para remoção de interferentes, forneceu resultados plenamente concordantes com a espectrofotometria de absorção atômica e pode ser aplicada à análise de rotina de misturas de fertilizantes.

CAPÍTULO 7

CONCLUSÕES

Os métodos cinético-catalíticos estudados mostraram-se, em geral, apropriados para a determinação de cobre e zinco em materiais de interesse agrônomico. Permitiram obter sinais analíticos reprodutíveis, proporcionando resultados de excelente precisão e níveis de exatidão similares aos fornecidos pelo método de referência adotado. Mostraram que podem ser aplicados na análise de um grande número de amostras, como normalmente se exige em laboratórios de rotina.

Determinação catalítica do cobre empregando-se o sistema resorcinol/peróxido de hidrogênio

A reação de oxidação do resorcinol pelo peróxido de hidrogênio serviu de base para se estabelecer um procedimento analítico bastante sensível para a determinação de cobre.

Nas condições estabelecidas, máxima sensibilidade foi conseguida pelo uso de hidróxido de sódio como agente alcalinizante. Temperaturas superiores à ambiental acentuaram pronunciadamente o efeito catalítico do cobre.

A baixa seletividade observada dificultou a aplicação do método proposto à análise de matrizes complexas, sobretudo aquelas contendo altos teores de ferro. O método mostrou-se adequado à análise de aguardentes dentro de uma faixa ampla de concentrações de cobre.

Determinação catalítica do cobre empregando-se o sistema $Fe^{3+}/S_2O_3^{2-}$

O efeito catalítico do cobre sobre a reação entre íon tiosulfato e íon férrico permitiu estabelecer um procedimento bastante seletivo e apropriado para a determinação de cobre em fertilizantes, solos e material vegetal.

Estabeleceu-se uma marcha analítica que se desenvolve à temperatura ambiente, pouco sensível às variações de força iônica e à presença de ânions de características complexantes, mas que requer controle de acidez da amostra dentro de limites relativamente estreitos. Não se obteve relação linear entre absorvância e concentração de cobre, mas essa aparente desvantagem é plenamente compensada pelas características favoráveis já mencionadas, bem como pela economia que o método permite.

Determinação espectrofotométrica do zinco

Estabeleceu-se um procedimento para determinação de zinco pelo zincon, através do sistema FIA, empregando-se com eficiência a discriminação cinética para contornar a interferência de íons metálicos. O mesmo apresentou a vantagem de ser econômico ao utilizar quantidades reduzidas de reagentes; de resistir a variações na acidez da amostra; e de apresentar seletividade adequada à análise de misturas de fertilizantes contendo outros íons metálicos.

PROPOSTAS PARA NOVOS ESTUDOS

O desenvolvimento do presente trabalho permitiu estabelecer diferentes propostas de continuidade de pesquisa,

entre as quais podem ser citadas:

- melhoria de seletividade na determinação do cobre pelo resorcinol, bem como procurar obter níveis ainda maiores de sensibilidade conduzindo a reação a temperaturas mais elevadas que a ambiente. Neste sentido, procedimentos de concentração/separação "on line" podem ser considerados.

- estudo da determinação conjunta de zinco e cobre a partir das condições definidas no presente trabalho, pela descomplexação de zinco e, em seguida do cobre, em função da concentração e da monitorização automatizada do tempo de reação com formaldeído.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADRIANO, S. *Trace elements in the terrestrial environment*, New York, Spring-Verlag, 1986, 533p.
- ALLAN, J.E. The determination of copper by atomic absorption spectrophotometry. *Spectrochim. Acta*, Berlim, 17: 459-466, 1961.
- ALEXEIEV, A.A. & ANGELOVA, M.G. Determination of subnanogram amounts of cobalt through its catalytic effect on oxidation of catechol by hydrogen peroxide. *Mikrochimica Acta*, Viena, (II):187-194, 1980.
- ALEXEIEV, A.A. & ANGELOVA, M.G. Routine catalytic determination of trace amounts of cobalt in small urine samples. *Mikrochimica Acta*, Viena, (II):243-247, 1987.
- BABA, Y. FIA Bibliography, *J. Flow Injection Anal.*, Fukuoka, 9(1): 97-105, 1992.
- BECKER, P. *Phosphates and Phosphoric Acid : Raw materials, Technology and Economics of the Wet Process*, 2nd ed, Marcel Dekker, New York, 1989, 740p.
- BERGER, W. & ELVERS, H. 1-(2-pyridyl-azo)-2-naphthol (PAN) als photometrisches reagenz fuer Bestimmung von Zink und Cadmium in Nickel. *Z. Anal. Chem.*, Wiesbaden, 171: 255-261, 1959.
- BOGNAR, J. & JELLINEK, O. Bestimmung des Kupfers durch die beider Fe(III)-Thiosulfat Reaktion ausgeübte katalytische Wirkung mit der Simultankomparations-Methode Unter Anwendung neuer Indikatoren. *Anal. Chim. Acta*, Amsterdam, 29: 395-405, 1963.
- BONTCHEV, P.R. Catalytic reactions I- Mechanisms, *Talanta*, Londres, 17(6): 499-513, 1970

- BONTCHEV, P.R. Catalytic reactions II- Activation, *Talanta*, Londres, 19(5): 675-685, 1972.
- BRASIL. Ministério da Agricultura. Secretaria Nacional de Defesa Agropecuária. Análise de corretivos, fertilizantes e inoculantes; Métodos Oficiais. Brasília, 1988, 104p.
- BRASIL. Ministério da Agricultura. Secretaria Nacional de Defesa Agropecuária. Complementação de padrões de identidade e qualidade para destilados alcoólicos. Brasília, s.d. 78p.
- CADORE, S. Estudo da determinação espectrofotométrica de zinco e cobre com zincon em sistemas de análise por injeção em fluxo. Campinas, UNICAMP, Tese de mestrado, 143p. 1986.
- COLLEMAM, N.T.; McCLUNG, A.C. ; MOORE, D.P. Formation constants for Cu(II)-Peat. *Science*, Washington, 123: 330-331, 1956.
- COX, F.R & KRAMPRATH, E.J. Micronutrients soil tests In: MORTVEDT, J.J. ; GIORDANO, P.M.; LINDSAY, W.L. ed *Micronutrients in agriculture*. Soil Sci. Soc. Am. Madison, WI, 1972 p 289-313.
- DINIUS, R. H. & BAKER, J.M. Resorcinol as a reagent for zinc. *Microchem. J.*, San Diego, 25: 209-218, 1980.
- DITTEL, F. Quantitative selektive Bestimmung kleinster Mengen von Mangan und Kupfer in der Asche Biologischer Substanzen unter Verwendung von katalytischen Reaktionen. *Z. Anal. Chem.*, Wiesbaden, 29:193-201, 1967.
- DOLMANOVA, I.F.; PODDUBIENKO, V.P.; PESHKOVA, V.M. Determination of copper from its catalytic effect on the oxidation of hydroquinone by hydrogen peroxide in the presence of A-A'dipyridil. *J. Anal. Chem. USSR* 28:524-527, 1973.

- DOLMANOVA, I.F.; MEL'NIKOVA, O.I.; SHEKHOVTSOVA, T.N. Kinetic determination of copper(II) from its catalytic activity on the oxidation of hydroquinone by hydrogen peroxide in aqueous-organic media. *J. Anal. Chem. USSR* 33: 1607-1611, 1978.
- DOLMANOVA, I.F.; MEL'NIKOVA, O.I.; TSIZIN, G.I.; SHEKHOTSOVA, T.N. Influence of several organic solvents on the catalytic activity of copper in the oxidation of hydroquinone by hydrogen peroxide in the presence of various activators *J. Anal. Chem. USSR* 35: 494-498, 1980.
- E.MERCK. *Metodos complexometricos de valoration con titriplex*. 3 ed. Darmstad , s.d. 91p.
- FAJERIA, N.D.; BALIGAR, V.C.; JONES, C.A. *Growth and Mineral Nutrition of Field Crops*. Marcel Dekker, New York, 1991, 476p.
- FERREIRA, J.R. Determinação automatizada de zinco em águas, solos e plantas por espectrofotometria e espectrometria de absorção atômica incluindo troca iônica. Piracicaba, ESALQ, Tese de doutorado, 100p , 1988.
- FINK, A. *Fertilizers and Fertilization: Introduction and practical guide to crop fertilization*, Verlag Chemie, Weinheim, 1982, 439p.
- FUKASAWA, T; KANAKUBO, S.; TAN, L. Catalytic determination of copper(II) using iron (III)- thiosulphate reaction and its application to metals and biological samples. *Analyst*, Londres, 112: 1247-1251, 1987.
- GALLO, J.R. A determinação de zinco pelo método espectrofotométrico do zincon. Piracicaba, ESALQ, Tese de doutorado, 73 p. 1968.
- GOLDSTEIN, G.; MADOX, W.L.; KELLY, M.T. Spectrophotometric analysis with the GeMSAEC fast analyser. *Anal. Chem.*, Washington, 46:485-489, 1974.

- GREENWOOD, N.N. & EARNSHAW, A. *Chemistry of Elements*. Pergamon Press, Oxford 1984 1542p.
- GUNN, A.M.; WINNARD, D.A.; HUNT, D.T.E. Trace metal speciation in sediments and soils In: KRAMER, J.R. & ALLEN, H.E. ed *Metal Speciation Theory and Application* Lewis, 1988, p 262-293.
- HANSEN, E.H. Flow Injection Analysis. Technnical University of Denmark, Ph.D. Thesis, 139p, 1986.
- HAMOND, C.R. *The elements* In: WEAST, R.C. ed. *Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, Boca Raton, 67 ed., 1986.
- JAPÃO. *National Institute of Agriculture Sciences Official Methods of analysis of fertilizers* Yatabe-Machi 1982, 130p.
- JONES, J.B. Plant tissue analysis for micronutrients In: MORTVEDT, J.J.; GIORDANO, P.M.; LINDSAY, W.L. ed *Micronutrients in Agriculture*. Soil Sci Soc Am., Madison, 1972, p 319-346.
- JONES, U.S. *Fertilizers and Soil Fertility*. Reston Publishing Company, Reston, Virginia, 1979, 368p.
- KABATA-PENDIAS, A. & PENDIAS, H. *Trace Elements in Soil and Plants*. CRC Pres, Boca Raton, Florida, 1984, 315p.
- KAWAKUBO, S.; KATSUMATA, T.; IWATSUKI, M.; FUKASAWA, T. Flow injection spectrophotometric determination of copper (II) using the iron(II)-thiosulphate catalytic reaction. *Analyst*, Londres, 113: 1827-1830, 1988.
- KAWASIMA, T. & NAKANO, S. Flow injection analysis of trace elements by use of catalytic reactions. *Anal. Chim. Acta*, Amsterdam, 261:167-182, 1992.
- KHALIFA, K.; DOSS, H.; AWADALLAH, R. A simple micro-method for the determination of copper im blood serum. *Analyst*, Londres, 95: 207-214, 1970.

- KOUPPARIS M.A. & ANAGNOSTOULOPOULOU, P.I. Automated flow injection spectrophotometric determination of zinc using zincon applications to analysis of waters, alloys and insulin formulations. *Analyst*, Londres, 1311-1315, 1986.
- KRUG, F.J.; MORTATTI, J.; PESSEDA, L.C.R.; ZAGATTO, E.A.G.; BERGAMIN Fo., H. Flow injection spectrophotometric determination of boron in plant material with azomethine H. *Anal. Chim. Acta*, Amsterdam, 125: 29-35, 1981.
- KURODA, R. & MOCHIZUKI, T. Continuous spectrophotometric determination of copper, nickel and zinc in copper-base alloys by flow injection analysis. *Talanta*, Londres, 28: 389-393, 1981.
- LAMBERT, R.H. Estimation of tenths of a microgram of copper by its catalytic action on the auto oxidation of Resorcinol. *Anal. Chem.*, Washington, 24: 868-870, 1952.
- LINGANE, J.J. & PECSOK, R.L. Preparation of standard chromous sulphate or chromous chloride solutions of determinate concentration. *Anal. Chem.*, Washington, 20: 425-428, 1948.
- MARCZENKO, Z. Separations and spectrophotometric determination of elements, Ellis Horwood, Chichester, 1986, 678p.
- MCCALL J.T.; DAVIS, G.K.; STEARNS, T.W. Spectrophotometric determination of copper and zinc in animal tissues. *Anal. Chem.*, Washington, 30:1345-1347, 1958.
- MCLAREN, R.G. & CRAWFORD D.V. Studies on soil copper I- The fractionation of copper in soils. *J. Soil Sci.*, Londres, 24(2): 172-181, 1973.
- MICHAYLOVA, V.; EVTIMOVA, B.; BONTCHEV, P.R. Catalytic determination of microamounts of zinc. *Mikrochim. Acta*, Viena, 5: 922-926, 1968.

- MOELLER, T. *Qualitative analysis. An introduction to equilibrium and solution chemistry*, McGraw-Hill, New York, 1958 550p.
- MORENO, A.; SILVA, M.; PEREZ-BENDITO, D.; VALCARCEL, M. Application for a modified catalytic effect: determination of nanogram amounts of zinc in milk samples using a kinetic fluorimetric method. *Analyst*, Londres, 108:85-91, 1983.
- MOTTOLA, H.A. & PEREZ-BENDITO, D. Kinetic determinations and some kinetic aspects of analytical chemistry. *Anal. Chem.*, Washington, 64(12): 407R-428R, 1992.
- ONISHI, H. *Photometric Determination of Trace of Metals*. Part IIb. Individual Metals, Magnesium to Zirconium, John Wiley, New York, 1989, 821p.
- PASQUINI, C. Instrumentação e metodologia para análise em fluxo contínuo. Desenvolvimento de um entalpímetro de fluxo contínuo, de um sistema monosegmentado e construção de um circuito retetor de picos. Campinas, UNICAMP, Tese de doutorado, 123p. 1984.
- PEREZ-BENDITO, D. & SILVA M. *Kinetic methods in analytical chemistry*, Chichester, Ellis Horwood, 1988, 329 p.
- PERKIN-ELMER. *Analytical Methods for Atomic Absorption Spectrophotometry*, 1976 p.irreg. (catálogo industrial).
- PLATTE, J.A. & MARCY, V.M. Photometric determination of zinc with zincon. Application to water containing heavy metals *Anal. Chem.*, Washington, 31: 1226-1228, 1959.
- POLLAK, M. & KUBAN, V. Comparison of spectrophotometric methods of determination of zinc(II) in biological material and study of its complex formation reactions with 4-(2-pyridylazo)-resorcinol. *Collection Czechoslov. Chem. Commum.* 44: 725-741, 1979.

- PURVES, D. *Trace Element Contamination of the Environment*. Elsevier, Amsterdam, 1977, 260p.
- RAMASAMY, S.M. & MOTTOLA, H.A. Flow injection (closed loop configuration) catalytic determination of copper in human blood serum. *Anal. Chim. Acta*, Amsterdam, 127: 39-46, 1981.
- ROBERTS, J.D. & CASERIO, M.C. *Modern Organic Chemistry*. W.A. Benjamin, New York, 1967, 844 p.
- RUSH, R.M. & YOE, J.H. Colorimetric determination of zinc and copper with 2'-carboxy-2'-hidroxy-5'-sulphoformazyl-benzene. *Anal. Chem.*, Washington, 26: 1345-1347, 1954.
- RUZICKA, J. & HANSEN, E.H. Flow injection analysis. Part I. A new concept of fast continuous flow analysis. *Anal. Chim. Acta*, Amsterdam, 78: 145-157, 1975.
- RUZICKA, J. & HANSEN, E.H. *Flow injection analysis*, 2nd.ed., John Wiley, New York, 1988, 498 p.
- RYCHKOVA, V.I. & DOLMANOVA, I.F. Determination of microamounts of copper in station water from its catalytic effect on the oxidation of hydroquinone by hydrogen peroxide in the presence of ammonium salts. *J. Anal Chem USSR*, 29: 1048-1049, 1974.
- SANDELL, E.B. *Colorimetric Determination of Trace Metals* 3rd.ed. Interscience Publishers, New York, 1959, 1032 p.
- SHIBATA, S.; FURUKAWA, M.; SASAKI, S. An extraction spectrophotometric method for the determination of zinc with 1-[(5-chloro-2-pyridyl)azo]-2-naphthol. *Anal. Chim. Acta*, Amsterdam, 51: 255-261, 1970.
- SKEGGS, L.T. Automatic method for colorimetric analysis. *Am. J. Clin. Pathol.* Washington, 38: 311-322, 1957.
- SKOOG, D.A. *Principles of Instrumental Analysis*. 3rd ed. Saunders College Publishing, Philadelphia, 1986, 879p.

- SNYDER, L.; LEVINE, J.; STOY, R.; CONETTA, A. Automated chemical analysis: update on continuous flow approach. *Anal. Chem.*, Washington, 48(12): 942A-956A, 1976.
- SPIEGEL, M.R. *Estatística 2ª ed. Ao Livro Técnico S.A.*, Rio de Janeiro, 1970, 580p.
- TSALEV, D.T. *Atomic Absorption Spectrometry in Occupational and Environmental Health Practice vol II Determination of Individual Elements*. CRC Press, Boca Raton, 1984, 295p.
- VALCARCEL, M. & LUQUE DE CASTRO, M.D. *Flow Injection Analysis. Principles and applications*, 1st ed, Ellis Horwood, Chichester, 1987, 400p.
- VOGEL, A.I. *A text-book of macro and semimicro qualitative inorganic analysis*, Longmans, Londres, 1954 663p.
- WALSH, L.M. & BEATON, J.D. *Soil Testing and Plant Analysis*. Soil Sci. Soc. of America, Madison, WI, 1973, 490p.
- WANG, X. Catalytic kinetic photometric determination of trace copper. *Yejin Fenxi* 8(3):48-50, 1988. [Chem. Abstracts 111:247071m].
- WEISZ, A. & LUDWIG, H. Eine kinetische differenzmethode unter Verwendung Katalysierter Reaktionen, *Anal. Chim. Acta*, Amsterdam, 55: 303-310, 1971.
- WELCHER, F.J. *The Analytical Uses of Ethylenediamine Tetracetic Acid*. D. Van Nostrand, Princeton, 1958, 366p.
- WELZ, B. *Atomic Absorption Spectroscopy*, Verlag Chemie, New York, 1976, 267p.
- WEST, P.W. Microchemical applications of catalytic and induced reactions. *Anal. Chem.*, Washington, 23: 176-180, 1951.
- WILLARD, H.H.; MERRIT Jr., L.L.; DEAN, J.A.; SETTLE Jr., F.A.; *Instrumental Methods of Analysis*, 6th ed., D. van Nostrand, New York, 1030 p., 1981.

WILLIAMS, S. ed. *Official methods of analysis of the Association of Official Analytical Chemists*. 14 ed
Arlington AOAC , 1984, 1141 p.

YOE, J.H. & RUSH, R.M. A new colorimetric reagent for zinc
Anal. Chim. Acta, Amsterdam, 6: 526-527, 1952.