

Relatório de Estágio

APLICAÇÃO DE MÉTODOS AUTOMÁTICOS À ANÁLISE QUÍMICA DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS

Dr.ª Ana Margarida Henriques



Realizado por:
Sofia Cláudia Gonçalves Bonito

Abril 2003

66(047.3)
LEQ 2002/BONs

Universidade de Lisboa
Faculdade de Engenharia
Química
N.º
CDU
Data


UNIÃO EUROPEIA
Fundo Social Europeu


prodep III
Mais Educação

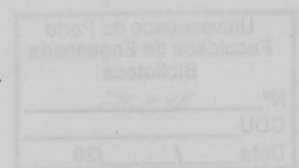
Relatório de Estágio

APLICAÇÃO DE MÉTODOS AUTOMÁTICOS À ANÁLISE QUÍMICA DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS



Realizado por:
Sofia Cláudia Gonçalves Bonito

Abril 2003



UNIÃO EUROPEIA
Fundo Social Europeu



66(047.3) / LEQ 2002 / BON 1

Universidade do Porto	
Faculdade de Engenharia	
Biblioteca	
Nº	78386
CDU	
Data	/ /20

1.- Agradecimentos

Durante a realização deste estágio foram surgindo obstáculos, que não poderiam ser ultrapassados sem a ajuda da minha orientadora. Obrigada pela sua disponibilidade, conhecimentos e motivação, sem os quais a realização deste estágio não seria possível.

Aqui fica o meu agradecimento à assessora do centro de qualidade hídrica do Instituto Nacional de Saúde Dr. Ricardo Jorge (Delegação do Porto):

Dr.^a Ana Margarida Heitor

Não posso deixar de prestar um agradecimento ao meu professor supervisor Eng. Rui Boaventura.

2.- Sumário

O objectivo do trabalho é a aplicação do método de fluxo contínuo segmentado na análise de águas subterrâneas.

Este estudo recai sobre a determinação do teor de vários iões (ferro, sulfatos, flúor, sílica, cloretos, nitritos, nitratos, azoto amoniacal e alumínio) presentes nas águas subterrâneas. Para tal foi realizada uma pesquisa bibliográfica sobre as características destas águas, dos diferentes iões e do método utilizado para a determinação dos iões.

Numa segunda fase procedeu-se à execução experimental.

Numa última fase estudou-se a variação do teor de alumínio em 4 estações monitorizadas pelo laboratório.

4.2.- Analisadores automáticos contínuos	12
4.2.1.- Introdução ao método	12
4.2.2.- Esquema geral de um analisador de ar segmentado	16
4.2.3.- Conceitos gerais	18
4.2.4.- Factores que afectam a qualidade do sinal	25
4.2.5.- Componentes essenciais num analisador de ar segmentado	28
4.2.6.- Configuração multi-canal	31
4.3.- Objectivos do trabalho	35
5.- Material e Método	35
5.1.- Material	35
5.2.- Método	35
5.2.1.- Preparação de Reagentes	36
5.2.2.- Preparação de padrões para a curva de calibração	47
5.2.3.- Preparação de Padrões de Controlo	50
6.- Execução Experimental	55
7.- Resultados e Discussão	58
8.- Conclusões	61
9.- Bibliografia	62
10.- Nomenclatura	63

3.- Índice

1.- Agradecimentos	1
2.- Sumário	2
3.- Índice	3
4.- Introdução	4
4.1.- Água para consumo humano	4
4.1.2- Águas subterrâneas	4
4.1.3- Qualidade da água	5
4.1.4.- Conhecimento dos vários iões	6
4.2.- Analisadores automáticos contínuos	12
4.2.1.- Introdução ao método	12
4.2.2.- Esquema geral de um analisador ar-segmentado	16
4.2.3.- Conceitos gerais	18
4.2.4.- Factores que afectam a qualidade do sinal	25
4.2.5.- Componentes essenciais num analisador de ar segmentado	28
4.2.6.- Configuração multi-canaís	33
4.3.- Objectivos do trabalho	35
5.- Material e Método	35
5.1.- Material	35
5.2.- Método	35
5.2.1.- Preparação de Reagentes	36
5.2.2.- Preparação de padrões para a curva de calibração	47
5.2.3.- Preparação de Padrões de Controlo	50
6.- Execução Experimental	55
7.- Resultados e Discussão	58
8- Conclusões	61
9- Bibliografia	62
10- Nomenclatura	63

4.- Introdução

4.1.- Água para consumo humano

A água para consumo humano (abastecimento) pode ter origem subterrânea ou superficial.

A água subterrânea está infiltrada no subsolo e pode ser captada de várias formas:

- ✓ nascentes
- ✓ galerias drenantes
- ✓ furos e poços até ao nível frático
- ✓ bombagem de onde exista água acumulada

A água de superfície é captada nos rios, canais, ribeiras, lagos, bacias de retenção e albufeiras.

Qualquer que seja a sua proveniência, raramente a água captada no meio natural pode ser distribuída sem tratamento.

As entidades produtoras orientam as suas escolhas preferencialmente para origens que naturalmente apresentem a melhor qualidade possível a fim de minimizar os custos de tratamento e consequentemente o preço final da água distribuída.

4.1.2.- Águas subterrâneas

As águas subterrâneas são aquelas que ocorrem debaixo da superfície do solo e ocupa os espaços vazios existentes nas rochas (poros, fissuras e fracturas). A água da chuva infiltra-se no solo, movendo-se na vertical até encontrar uma camada impermeável. Então vai-se acumulando sob esta camada e vai preencher os espaços vazios das rochas grandes, dando assim origem à formação de reservatórios subterrâneos de água.

Esta água encontra-se mais protegida pela natureza, do que a água superficial, devido ao facto de se encontrar no interior de formações geológicas e de estas funcionarem como filtros naturais contra a poluição. É, por isso, geralmente de melhor qualidade do que a água superficial.

A sua composição e características estão directamente associadas aos terrenos onde circula, mas podem também ser alteradas por contaminação.

Existem vários modos de contaminação da água subterrânea. São exemplos a intrusão de água do mar, as lixeiras, fossas sépticas e a actividade agrícola e industrial.

Devido ao facto de a água subterrânea se mover lentamente, a contaminação tende a permanecer concentrada e próxima do foco de poluição. A sua detecção é difícil e ocorre muito tempo depois do início da contaminação, geralmente só na captação.

Pode-se ter acesso às águas subterrâneas através de nascentes (aparecimento de forma natural), ou pode ser extraída por meio de captações, por exemplo, poços, galeria de minas e furos (extracção artificial).

A água subterrânea oferece também vantagens para o abastecimento:

- ✓ não é seriamente afectada por secas de curta duração
- ✓ está disponível em muitas áreas onde não existem acessos a água superficial
- ✓ mais económica (normalmente não requer tantos tratamentos)
- ✓ a qualidade é frequentemente superior à das águas superficiais

No planeta a água subterrânea constitui cerca de 97,6% da água doce existente. Enquanto que as águas de rios e lagos constituem menos de 1,5% do total. Em Portugal as zonas onde se encontra em maior abundância estão localizadas no litoral entre Aveiro e Setúbal e nas bacias dos rios Tejo e Sado.

4.1.3.- Qualidade da água

A água de distribuição deve satisfazer os parâmetros de qualidade fixados na legislação Portuguesa. Os parâmetros são fixados pela União Europeia, normalmente a partir das recomendações da Organização Mundial de Saúde (OMS). Em Portugal o Instituto da Água (INAG) transpõe as Directivas para o Direito Nacional.

Até à segunda guerra mundial eram entidades distribuidoras de água que fixavam os critérios de qualidade da água. Após a guerra apareceram as leis nacionais e as recomendações internacionais, nomeadamente da OMS.

A OMS fixa a dose diária admissível (DDA) para os seres humanos, expressa em miligramas por quilo de peso corporal. A partir desta dose diária, calcula-se a concentração máxima admissível (CMA) de uma substância na água para consumo humano tendo em conta o peso corporal médio, a percentagem de ingestão total que se faz por via da água de consumo humano e a quantidade de água ingerida em média por dia.

Qual a composição da água de distribuição?

De acordo com o Decreto Lei nº236/98, 1 de Agosto, as entidades deverão publicitar os resultados, trimestralmente, das análises efectuadas.

A composição da água varia em função da sua proveniência. No entanto a água de distribuição deverá satisfazer sempre as normas em vigor.

A qualidade e a potabilidade de uma água é definida pela composição da mesma. Existe um conjunto de valores de parâmetros físicos, químicos biológicos e microbiológicos da água que permite avaliar a sua adequação para determinados usos directos ou potenciais

A potabilidade caracteriza toda a água que pode ser consumida pelo homem sem que daí advenha qualquer risco para a sua saúde.

No Decreto Lei nº236/98, 1 de Agosto, estão presentes valores de VMR (valor máximo recomendado) que são os valores de norma de qualidade que, de preferência, devem ser respeitados ou não excedidos. Existem também valores de VMA (valor máximo admissível) que são os valores de norma de qualidade que não deverá ser ultrapassado, ou seja que devem ser respeitados.

Na análise físico-química de uma água subterrânea podemos encontrar vários tipos de iões:

- ✓ fundamentais de que são exemplo o ião cloreto, sulfato, sódio, cálcio e magnésio (encontram-se quase sempre presentes e representam quase a totalidade dos iões dissolvidos);
- ✓ menores de que são exemplo o ião nitrato, nitrito, flúor, potássio, ferro e amónia;
- ✓ metálicos de que são exemplo o ião arsénio, chumbo e crómio.

4.1.4.- Conhecimento dos vários iões

- ✓ **Cloreto**- encontram-se praticamente em todas as águas naturais. Podem resultar de infiltrações de águas marinhas, dejectos humanos, lixiviação de terrenos com elevadas

concentrações de cloretos, efluentes de indústrias extractivas, de papel, petrolífera, agroalimentar, etc.

V.M.R.=25 mg/L Cl

Efeitos para uso doméstico⇒ um teor elevado de cloretos altera o sabor da água e uma vez que os processos de tratamento convencionais não eliminam este constituinte, há uma necessidade de fixar um limite de concentração. As águas cloretadas alcalinas são laxantes e podem ser prejudiciais a doentes cardiovasculares ou renais.

✓ **Sulfatos**- ocorrem naturalmente nas águas como resultado da dissolução do gesso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Tal como acontece com os cloretos, o teor de sulfatos não é praticamente alterada pelos tratamentos convencionais. Teores muito elevados podem provocar a corrosão do betão e, em condições anaeróbias, os sulfatos podem ser reduzidos a sulfuretos com os inconvenientes destes compostos. Águas residuais de indústrias têxteis e de curtumes podem conter concentrações elevadas de sulfatos.

V.M.R.=25 mg/L SO_4 ; V.M.A.=250 mg/L SO_4

Efeitos para uso doméstico⇒ Concentrações de 250 mg/L SO_4 ou mesmo superiores não são perigosas, mas podem causar diarreias em crianças ou adultos não habituados a teores tão elevados.

✓ **Sódio**- não ocorre livre na natureza, mas os seus compostos constituem 2,8% da crosta terrestre. Os sais de sódio são muito solúveis, pelo que o Na^+ lixiviado do solo ou arrastado pelas águas residuais permanece normalmente em solução. Nos terrenos agrícolas, associado a outros elementos alcalinos ou alcalino-terrosos, mantém a permeabilidade do solo, desde que em quantidades não muito elevadas.

V.M.R.= 20 mg/L Na ; V.M.A.=150 mg/L Na

Efeitos para uso doméstico⇒ Concentrações elevadas de sódio na água de beber podem ser prejudiciais a pessoas com problemas cardíacos, renais ou circulatórios. Uma água de boa qualidade pode conter até 115 mg/L Na, mas é desejável que não ultrapasse 10 mg/L. A ingestão de uma quantidade de 200 mg de sódio pode ser prejudicial à saúde.

✓ **Cálcio**- o cálcio elementar não ocorre na natureza porque é oxidado na presença do ar e reage com a água libertando hidrogénio. Os sais de Ca estão, porém, entre as substâncias mais abundantes na água. O ião Ca^{2+} surge em grande parte em resultado do ataque de rochas calcárias pelo CO_2 dissolvido ou por dissolução de sulfatos. O teor de cálcio nas águas depende da composição das rochas e terrenos atravessados. Para além deste processo de enriquecimento das águas em cálcio por lixiviação de rochas ou solos, há a considerar águas residuais ricas neste elemento.

V.M.R.= 100 mg/L Ca

Efeitos para uso doméstico⇒ o corpo humano requer aproximadamente 0,7 a 2,0g de cálcio por dia, quantidade consideravelmente maior do que a concentração normalmente presente, mesmo em águas duras. Um excesso de cálcio na água é um dos factores que predispõe à formação de cálculos renais ou biliares. Por outro lado, parece haver uma correlação entre o estado sanitário da população e o teor de cálcio na água, nomeadamente tem-se observado estatisticamente uma taxa de doenças cardiovasculares superior em regiões cujas águas contêm um baixo teor de cálcio.

✓ **Magnésio**- a concentração de magnésio nas águas naturais depende da natureza geológica dos terrenos, mas não ultrapassa normalmente 10 mg/L. Aparece sob a forma de carbonatos e bicarbonatos, em resultado da acção do CO_2 sobre as rochas. Efluentes das indústrias da potassa, celulose, tratamentos de superfície e cerveja contêm Mg.

V.M.R.=30 mg/L Mg ; V.M.A.=50 mg/L Mg

Efeitos para uso doméstico⇒ o magnésio intervém na formação dos ossos, no funcionamento de certos sistemas enzimáticos e na biogénese de certas hormonas. Concentrações elevadas (superiores a 1 g/L) têm efeito laxativo, sobretudo em crianças, e conferem um sabor amargo à água. Podem também dar origem à formação de depósitos nas canalizações.

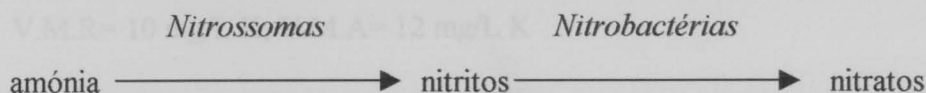
✓ **Nitratos**- Constituem o produto final de oxidação do azoto orgânico e do azoto amoniacal e a sua presença nos rios pode indicar a descarga de esgotos domésticos bem tratados (com oxidação de azoto a nitratos), poluição distante por azoto orgânico ou amoniacal, seguida de autodepuração, ou águas de drenagem de terrenos agrícolas

adubados. Os nitratos podem servir de fonte de oxigénio para microorganismos facultativos quando o teor de oxigénio dissolvido atinge valores muito baixos.

V.M.R. = 25 mg/L NO_3^- ; V.M.A. = 50 mg/L NO_3^- (25°C - 30°C)

Efeitos para uso doméstico → a meta-hemoglobinemia infantil é uma doença que resulta da redução do NO_3^- a NO_2^- no estômago dos lactentes, onde o líquido gástrico é menos ácido que o dos adultos. O NO_2^- combina-se no sangue com a hemoglobina, obtendo-se meta-hemoglobina, que não tem capacidade de fixar o oxigénio e, por conseguinte, de o transportar para as células. Pode daí resultar asfixia, sobretudo em lactentes com menos de 3 meses. Os nitratos estão entre as substâncias nocivas eventualmente presentes em águas mineralizadas, sendo o KNO_3 mais nocivo que NaNO_3 . Em excesso, provocam irritação na mucosa que reveste o aparelho gastro-intestinal e bexiga, com sintomas de diarreia

✓ **Nitritos**- os nitritos ocupam uma posição intermédia no processo de oxidação do azoto amoniacal a nitratos e na redução destes a azoto gasoso ou óxidos de azoto, em condições anaeróbias. Não aparecem em águas naturais não poluídas, pois são rapidamente oxidados a nitratos por acção de nitrobactérias:



Efluentes das indústrias química, de tratamento de superfícies e corantes podem conter nitritos e ser uma fonte de contaminação.

V.M.A. = 0,1 mg/L NO_2^-

Efeitos para uso doméstico → um excesso de nitritos na água de beber pode provocar hipotensão e meta-hemoglobinemia.

✓ **Flúor**- devido à sua extrema reactividade, o flúor encontra-se sempre combinado na natureza. Existe na água, devido à lixiviação de minérios fluoretados, em concentrações que podem ir das centésimas às décimas de mg/L. As águas com elevado teor de flúor são de origem eruptiva, como acontece, por exemplo, no Gerês, com teores da ordem de

10-12 mg/L. Os fluoretos são usados como insecticidas e fungicidas, em indústrias como a do aço, vidro, esmaltes, fertilizantes, etc. e no tratamento de água.

V.M.A= 1500 $\mu\text{g/L F}$ (8°C – 12°C) e 700 $\mu\text{g/L F}$ (25°C – 30°C)

Efeitos para uso doméstico $\Rightarrow$ o flúor, em doses elevadas, pode causar intoxicações crónicas ou agudas (hipercalcificação e fragilização do esqueleto, astenia) que podem levar à morte. É, no entanto, reconhecida a influência benéfica do flúor na prevenção da cárie dentária, durante o período de formação dos dentes, sendo aconselhável uma dose aproximada de 1 mg/L na água de beber. Doses mais elevadas são prejudiciais, provocando fluorose dentária (esmalta manchado, queda dos dentes).

✓ **Potássio**- aparece habitualmente nas águas em concentrações inferiores à do sódio, embora as suas abundâncias relativas na crosta terrestre sejam comparáveis (Na-3,83%; K-2,59%). É um elemento muito activo que reage energeticamente com o oxigénio e a água. Por esta razão não se encontra livre na natureza, mas sim na forma ionizada ou molecular. Embora os sais de potássio sejam solúveis, este elemento encontra-se sobretudo fixado no solo. As indústrias extractiva de potassa cáustica, do fabrico de adubos, do vidro, etc., originam aumentos da concentração de potássio nas águas superficiais.

V.M.R= 10 mg/L K; V.M.A= 12 mg/L K

Efeitos para uso doméstico $\Rightarrow$ o potássio é essencial à vida em quantidades reduzidas. Em quantidades elevadas actua como purgante.

✓ **Ferro**- o ferro contido nas águas superficiais pode estar já presente na origem, mas provém frequentemente da lixiviação de terrenos e da poluição associada às explorações mineiras ou à indústria metalúrgica. Na presença de oxigénio dissolvido, o Fe^{2+} é oxidado a Fe^{3+} e precipita sob a forma de $\text{Fe}(\text{OH})_3$, de cor amarelada ou ocre. Ocasionalmente pode precipitar sob a forma de Fe_2O_3 , tornando as águas vermelhas.

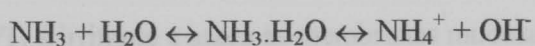
V.M.R= 50 $\mu\text{g/L Fe}$; V.M.A= 200 $\mu\text{g/L Fe}$

Efeitos para uso doméstico $\Rightarrow$ o ferro é extremamente importante para o homem, como constituinte dos tecidos e do sangue, na formação da hemoglobina ou sob outras formas.

Afecta, no entanto, o gosto da água e pode manchar a roupa na lavagem. No que se refere à água de beber o ferro provém frequentemente da acção da água sobre as canalizações e pode levar ao desenvolvimento de bactérias ferruginosas.

✓ **Azoto amoniacal**- o azoto na forma amoniacal está presente na maioria das águas, ainda que em baixas concentrações, como produto da degradação biológica da matéria orgânica azotada ou arrastada pela chuva ou neve. Pode aparecer também, através da descarga de esgotos domésticos ou águas residuais industriais (indústria têxtil com branqueamento, fabrico de adubos, etc.)

O equilíbrio da dissolução do amoníaco na água pode escrever-se como:



A toxicidade das soluções de amoníaco é atribuída à espécie NH_3 , cuja concentração depende do pH. A percentagem de NH_3 aumenta com o aumento de pH e com o aumento da temperatura.

V.M.R= 0,05 mg/L NH_4 ; V.M.A= 0,5 mg/L NH_4

Efeitos para uso doméstico⇒ teores elevados de azoto amoniacal exigem maior consumo de cloro no processo de desinfecção e um maior tempo de contacto água / desinfectante.

✓ **Chumbo**- as águas naturais podem conter chumbo em resultado de lixiviação de constituintes do solo, em concentrações da ordem de 0,2 a 0,6 mg/L. pode haver um aumento de concentração por contaminação com águas residuais ou por dissolução do chumbo das canalizações. Verifica-se a bioacumulação do chumbo ao longo da cadeia alimentar. As fábricas de pólvora, de corantes e as explorações de minérios de chumbo e respectivo tratamento são fontes de poluição deste metal. A toxicidade do chumbo na água é afectada pelo pH, dureza, teor de matéria orgânica e presença de outros metais.

V.M.A= 50 µg/L Pb (em água corrente)

Efeitos para uso doméstico⇒ o chumbo tem tendência a acumular-se nos ossos. Sintomas típicos de envenenamento por chumbo (saturnismo) são: prisão de ventre, perda de apetite, anemia, dores abdominais, dores e paralisia gradual dos músculos, especialmente dos braços.

✓ **Crómio-** é o vigésimo primeiro elemento não gasoso mais abundante na crosta terrestre: a sua concentração varia entre 80 e 200 mg/kg. Embora o crómio se apresente em vários estados de oxidação, de Cr^{2-} a Cr^{6+} , a forma mais comum é a trivalente. Este metal raramente se encontra nas águas doces e mesmo na água do mar aparece geralmente em concentrações inferiores a 1 $\mu\text{g/L}$. O crómio encontra-se também no ar, solos e na maioria dos sistemas biológico; é reconhecido como elemento essencial ao homem em quantidades vestigiais.

Efeitos para uso doméstico $\Rightarrow$ quando administrados oralmente, os sais de crómio não são retidos pelo organismo. Doses elevadas de cromatos atacam o aparelho digestivo. Por outro lado, o Cr(VI) é irritante e ataca as membranas mucosas. Pode ser responsável pelo cancro do pulmão, ulceração, perfuração do septo nasal e por uma variedade de complicações respiratórias e problemas de pele. Os sais de crómio conferem cor à água, mas o efeito só começa a ser visível a partir de 1,5 mg/L, sendo este também o limite de detecção para o paladar.

✓ **Arsénio-** encontra-se entre os metais mais nocivos à saúde humana. Em concentrações elevadas (acima de 10 $\mu\text{g/L}$ de água potável), podem provocar vários problemas de saúde. Pode ser libertado para a natureza através de causas naturais como o contacto da água de rios e nascentes com rochas que apresentam elevada concentração do metal.

V.M.A = 50 $\mu\text{g/L}$ As

Efeitos para uso doméstico $\Rightarrow$ em concentrações elevadas pode provocar vários tipos de cancro, como o de pele, pâncreas e pulmão, além de abalos ao sistema nervoso, malformação neurológica e abortos.

4.2.- ANALISADORES AUTOMÁTICOS CONTÍNUOS

4.2.1.- Introdução ao método

Os analisadores automáticos contínuos são caracterizados pelo facto de as amostras e os reagentes, ao longo do sistema, estabelecerem uma corrente múltipla. Essa corrente é formada por gás e líquidos que seguem através dos tubos.

Os reagentes e as amostras são misturados de múltiplas formas e por intermédio de diversas operações intermédias desde a simples paragem da corrente até à incorporação de unidades de separação contínua (extractores, dialisadores, etc.). Estas, podem ser envolvidas na operação deste tipo de analisadores que normalmente também usa sistemas de detecção constituídos por uma célula de fluxo através da qual passa a mistura reaccional, algumas técnicas como a espectroscopia atómica não necessitam de células de fluxo.

A dependência do tempo e a forma dos sinais transmissores que provêm do sistema de sensibilidade, são função do modo de operação usado do aparelho. Os sinais gravados e transmitidos pelo sistema de sensibilidade do equipamento – tempo, forma, altura do pico, dependem do modo de operação, concentração analítica das amostras e dos reagentes.

Funcionalmente, estes analisadores assemelham-se a cromatógrafos, líquidos ou gasosos, contudo o seu fundamento é diferente. Diferem também dos analisadores automáticos discretos, nomeadamente na forma como as amostras são transportadas e misturadas com diluentes e reagentes, na forma como a contaminação entre as amostras e os reagentes é evitada e no tipo de detecção usada- contínua ou discreta.

Na tabela 1 mostra-se a classificação dos métodos automáticos contínuos baseada no modo como as amostras que são introduzidas sucessivamente no analisador são contaminadas.

Método contínuo segmentado evita a contaminação pela introdução de bolhas de ar que estabelecem uma separação física (segmento) ao longo da corrente de fluxo contínua. Estes métodos são tipicamente implementados pela Technicon AutoAnalyzers e Skalar. As amostras são introduzidas sequencialmente por aspiração com o auxílio de uma pipeta articulada. Normalmente designados pelo nome genérico de “Analisadores contínuos segmentados”, eles devem ser tratados mais apropriadamente por “Analisadores de fluxo contínuo segmentado”.

NA tabela 1 está representado o modo de classificação dos métodos automáticos contínuos.

Tabela 1- Classificação dos métodos automáticos contínuos.

De acordo com a existência, ou não, de bolhas nas correntes	Introdução da amostra		Natureza da corrente	Nome
	De acordo com o procedimento	De acordo com o Tempo		
segmentado	por aspiração	sequencial	contínua	Segmented flow analysis (SFA)
	por injeção	sequencial	contínua	Flow-injection analysis (FIA)
		sequencial	descontínua	Stopped-flow kinetic methods
não segmentado	por aspiração	contínua	contínua	Completely continuous-flow analysis (CCFA)
		sequencial	contínua	
		sequencial	descontínua	Controlled-dispersion flow analysis (CDFA)

Métodos contínuos não segmentados são caracterizados pela ausência de bolhas de ar ao longo do sistema e pela grande simplicidade técnica. O modo como a

contaminação é evitada difere de método para método. Na Flow-injection analysis (FIA) as amostras são introduzidas sequencialmente por injeção ou inserção de um volume rigoroso numa corrente líquida ininterrupta de reagente ou diluente-transmissor. Na Stopped-flow kinetic methods, as amostras são injectadas simultaneamente com o reagente e a mistura de ambos é transportada a alta velocidade para a célula de leitura onde a corrente pára durante o tempo necessário para que a detecção ocorra. Toda a operação analítica, incluindo a recolha de dados decorre num curto intervalo de tempo. Estes métodos são normalmente implementados para estudos físico-químicos, em complexas, precisas e dispendiosas configurações comerciais. Contudo soluções mais baratas têm evidenciado resultados semelhantes. Em todos os métodos contínuos, a amostra e os reagentes são aspirados continuamente para o sistema e não existem descontinuidades resultantes da injeção ou da mudança de amostras. Nos métodos completamente contínuos as amostras e os reagentes são aspirados continuamente para o sistema de fluxo e não se formam descontinuidades resultantes da injeção. Em alguns métodos contínuos não segmentados com aspiração contínua sequencial de amostras, estas não são introduzidas até que o sinal transmissor seja obtido. Posteriormente ele é substituído por um novo, devido à introdução de uma descontinuidade, distinguindo-se assim de todos os métodos contínuos. Existem também métodos contínuos segmentados baseados em aspiração descontínua das amostras, cuja introdução sequencial no sistema é acompanhada por uma paragem periódica da corrente e com aspiração de bolhas como no método contínuo segmentado. Neste método, a bombagem intermitente tem a mesma função que as válvulas de injeção no método contínuo segmentado. Como mencionado acima, os analisadores automáticos contínuos segmentados foram os primeiros a ser desenvolvidos no campo dos métodos de análise automática. Eles são originários do contributo transcendental de Skeegs em 1957, materializado no primeiro sistema contínuo e dinâmico de medida com introdução sequencial de amostras e do uso de células de fluxo. A contaminação das amostras foi prevenida por segmentação com a introdução de bolhas de ar, entre as aspirações sucessivas de amostra. A ideia original de Skeegs foi consolidada no desenvolvimento e na comercialização massiva de Auto-analisadores Technicon e mais tarde as montagens Skalar e outras. Durante muitos anos estas foram as únicas alternativas possíveis. Contudo, o desenvolvimento posterior de outros modos de análise automática contínua demonstrou a invalidade da aproximação exclusiva de Skeegs. Então, alternativas como a FIA ou métodos completamente contínuos evidenciaram a excelência dos métodos segmentados na sua performance

(rapidez, salvaguarda de reagente, custo, flexibilidade, etc.). Todas as coisas consideradas, dão crédito à contribuição de Skeegs, o ponto de partida para o desenvolvimento sistemático dos processos laboratoriais automatizados.

Distintamente das configurações batch e discretas a nomenclatura usada com as configurações contínuas não é totalmente correcta, tendo em conta a clara distinção entre os termos “análise” e “determinação”, estabelecida por Pardue na sua hierarquial visão de química analítica. Sendo assim termos como análise como “análise de fluxo contínuo”, “análise de fluxo segmentado” ou “análise por injeção de fluxo” não requerem descrever o processo analítico assim como não incluem a amostragem preliminar e a operação de tratamento da amostra. Portanto, a palavra “análise” deve ser eliminada destas expressões.

4.2.2.- Esquema geral de um analisador ar-segmentado

São caracterizados pelo uso de uma ou várias correntes líquidas (diluentes, soluções de lavagem, reagentes), onde a aspiração sequencial das amostras é introduzida e espaçada por bolhas de ar.

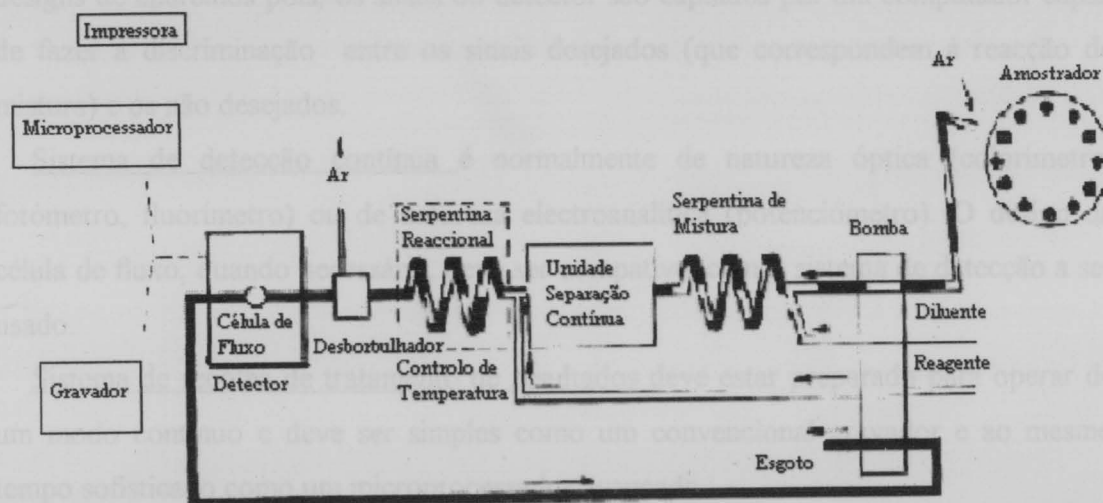


Figura 1- Esquema de um analisador automático de fluxo contínuo segmentado.

Sistema de amostragem consiste no movimento (rodagem) das amostras e no de aspiração articulada.

Unidade de bombagem é normalmente constituída por bombas peristálticas mas também podem servir como bombas pistão. Em alguns casos servem para manter as correntes em movimento. A velocidade das correntes deve ser mantida o mais constante possível. As correntes seguem através de tubos flexíveis que resistem a pressões mecânicas às quais eles estão sujeitos.

Serpentinas de reacção misturas são peças de polietileno, PTFE, ou tubos de vidro onde ocorre a mistura entre os reagentes e é onde a reacção analítica acontece. O seu comprimento e a velocidade de circulação das correntes, determina o tempo de residência da mistura nas serpentinas. A frequência de amostragem, inversamente proporcional ao tempo requerido para a análise completa.

Sistema de aquecimento consiste em banhos termostatizados ou em arames eléctricos que envolvem as serpentinas de modo a favorecer a reacção analítica.

Sistema de separação contínua é um elemento opcional como extractores liquido-líquido, colunas de sorção ou de permuta iónica, filtros, etc. que pode ser colocado antes das serpentinas de reacção de modo a remover espécies potencialmente interferentes.

Desborbulhador que funciona para remover a prévia introdução de bolhas de ar de modo a permitir que sinais parasitas, produzidos pelas suas interfaces, sejam removidos antes de chegar ao detector. Normalmente já não são utilizados nos mais recentes designs de aparelhos pois, os sinais do detector são captados por um computador capaz de fazer a discriminação entre os sinais desejados (que correspondem à reacção de mistura) e os não desejados.

Sistema de detecção contínua é normalmente de natureza óptica (colorímetro, fotómetro, fluorímetro) ou de natureza electroanalítica (potenciómetro). O design da célula de fluxo, quando necessária, deve ser compatível com o sistema de detecção a ser usado.

Sistema de recolha de tratamento de resultados deve estar preparado para operar de um modo contínuo e deve ser simples como um convencional gravador e ao mesmo tempo sofisticado como um microprocessador avançado.

Contudo, alguns destes elementos, como o aquecimento, o separador o desborbulhador ou o microprocessador, não são indispensáveis, o resto depende do design dos analisadores contínuos segmentados.

Figura 2- Aspecto de um sinal característico proveniente de um analisador automático contínuo segmentado e parâmetros que o definem.

4.2.3.- Conceitos gerais

A precisão e a rapidez das análises efectuadas neste analisador automático segmentado, nomeadamente a precisão e a rapidez, são fortemente influenciadas por factores técnicos como são exemplo a mistura dos reagentes, tempo de mistura dos reagentes, tempo em que a mistura permanece no sistema, a extensão da contaminação, etc.

➤ Fundamentos

As medições que são feitas neste tipo de equipamento assentam num equilíbrio duplo: físico (homogeneização da amostra- reagente na zona situada entre duas bolhas) e químico (a reacção analítica atinge o equilíbrio antes de chegar ao detector, excepto em métodos velocidade-reacção). Tais determinações são então não-cinéticas. A funcionalidade destes analisadores deve resultar na obtenção de sinais estacionários (i.e. constantes durante um determinado período de tempo).

Apesar da sua natureza não- cinética, os métodos contínuos segmentados são na realidade dinâmicos, contudo o movimento é um aspecto físico- dinâmico a ser considerado.

➤ Sinal analítico

O típico sinal transiente dado pelos analisadores contínuos segmentados está representado na figura 2.

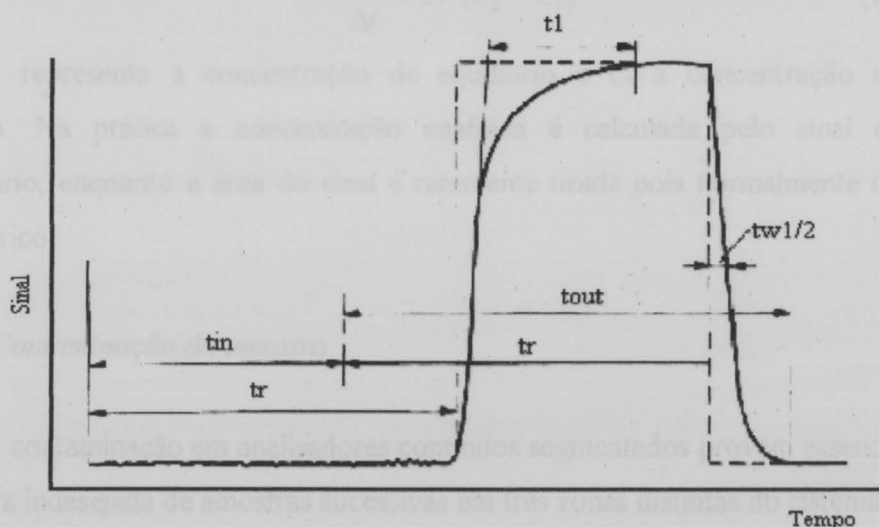


Figura 2- Aspecto de um sinal característico proveniente de um analisador automático contínuo segmentado e parâmetros que o definem.

A linha desenhada representa a resposta teórica. Este sinal é obtido por passagem da mistura de reacção, flanqueada por dois reagentes ou zonas de solução de lavagem- as bolhas de ar foram previamente removidas- antes do detector. O sinal está dividido em três partes: 1-zona crescente; 2-patamar (sinal de estado estacionário); 3-zona decrescente.

Na teoria, este sinal deveria ser uma linha quebrada formando um rectângulo com a linha de base. Esta divergência é o resultado de vários factores, mas basicamente da mistura entre segmentos após a remoção de bolhas de ar. Estão representados também uma série de parâmetros característicos. Em que t_r representa o tempo decorrido entre o início da aspiração e a chegada ao detector, t_{in} é o tempo que a agulha está mergulhada na amostra de modo a fazer a aspiração, t_{out} é o intervalo durante o qual a extremidade aspirante se mantém fora da amostra devido à entrada de ar e de solução de lavagem. Existem mais dois parâmetros com grande significado para o sinal transmissor, nomeadamente: t_l que representa a fase demorada e que está relacionada com a primeira porção do sinal e é definido como o tempo decorrido entre o início do sinal e a obtenção do sinal de estado- estacionário, isto é, o desvio ao comportamento ideal nesta zona. O tempo de meia lavagem, $t_{w1/2}$, é definido como o tempo necessário para o sinal num dado momento ser dividido ao meio. Após muitos estudos descobriu-se que a zona crescente do sinal transmissor responde a uma expressão de forma exponencial:

$$\frac{\Delta C}{\Delta t} = R \cdot (C_E - C_t) \quad (1)$$

onde C_E representa a concentração de equilíbrio e C_t a concentração num dado momento. Na prática a concentração analítica é calculada pelo sinal de estado estacionário, enquanto a área do sinal é raramente usada pois normalmente diverge do valor teórico.

➤ Contaminação da amostra

A contaminação em analisadores contínuos segmentados provém essencialmente da mistura indesejada de amostras sucessivas em três zonas distintas do sistema:

- a) o sistema de aspiração, a extremidade que é responsável pela contaminação- interiormente e exteriormente- por amostras prévias, a não ser que um sistema de lavagem esteja implementado;
- b) o sistema de fluxo, a fonte mais frequente de contaminação mútua entre amostras. O líquido está em contacto directo com as paredes da tubagem, onde geralmente fica resíduo de líquido. Quando S_2 passa pelo local onde anteriormente passou S_1 então ocorre aí uma mistura de correntes;

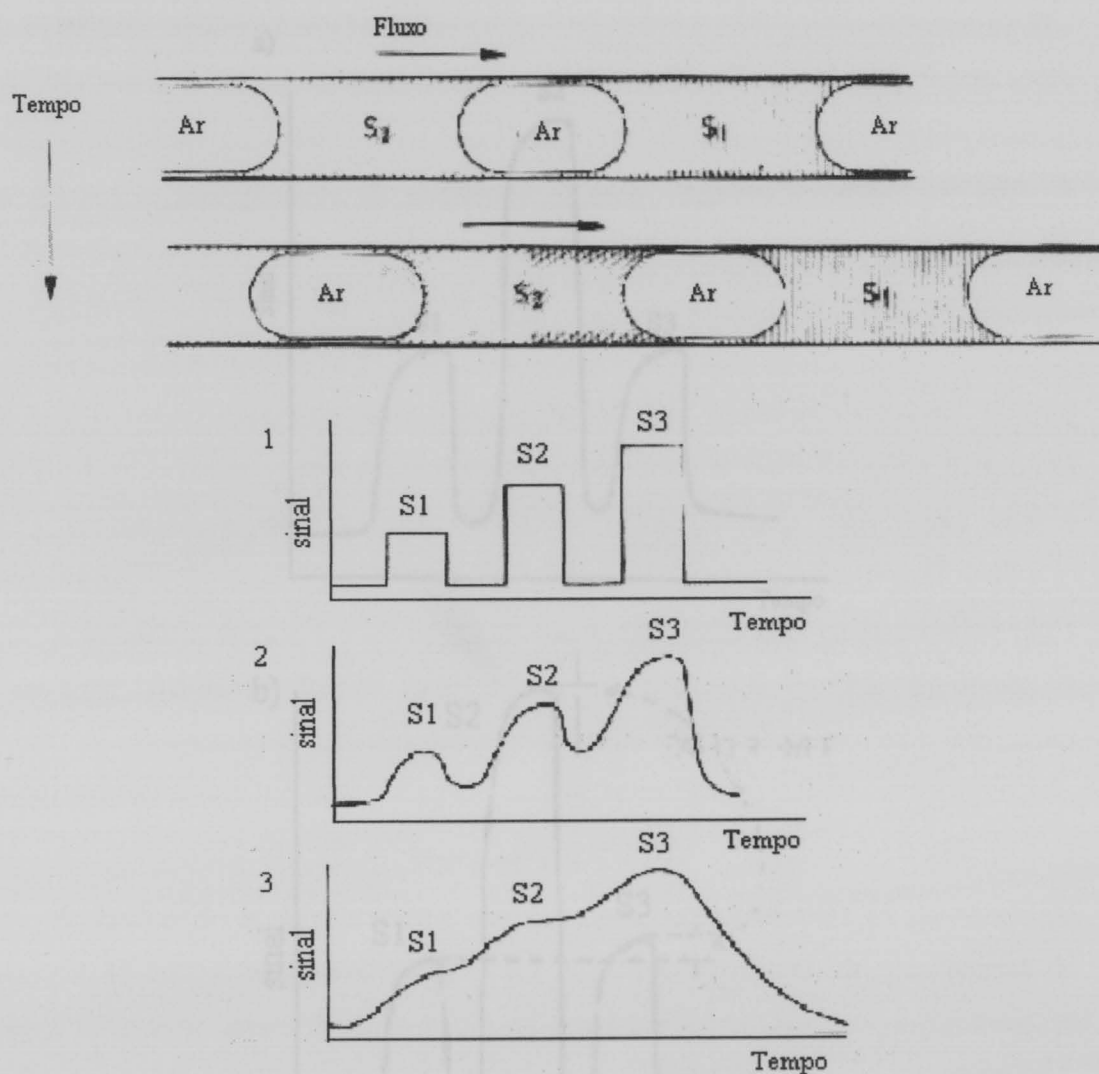


Figura 3- Representação esquemática da contaminação de amostras.

- c) a conexão entre o desborbulhador e a célula de fluxo, apesar do seu curto comprimento, ela favorece a mistura através da ausência de qualquer separação entre as amostras. A união deve ser o mais estreita possível de modo a evitar a difusão axial, e conter poucos cotovelos ou volumes vazios, que favorecem a mistura.

A figura seguinte mostra o efeito da contaminação em sinais transmissores, comparando-os com a situação teórica. Como se pode ver, a existência de contaminação resulta em sinais analíticos não usuais.

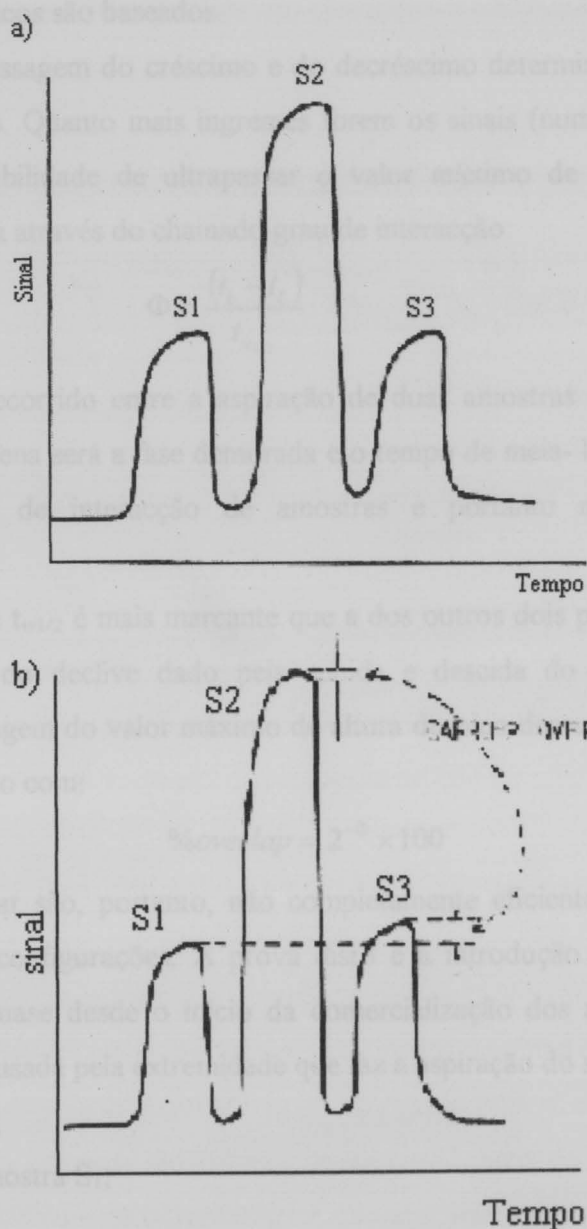


Figura 4- Representação do efeito de contaminação em sinais transientes.

6) A ocorrência de contaminações numa configuração segmentada pode ser obtida pela determinação sequenciada de três amostras (S_1 , S_2 e S_3), sendo S_1 e S_3 de baixa concentração e a intermédia S_2 de concentração muito elevada. Devido à ocorrência de contaminação mútua, os sinais de estado-estacionário que correspondem à primeira e à terceira amostra deve ser idêntica; se a terceira é muito maior que a primeira o analisador contínuo segmentado é sujeito a contaminação. O facto de o sinal entre as amostras poder não alcançar a linha de base não é geralmente do interesse da rotina da determinação desde que os sinais atinjam um equilíbrio, isto é, que alcance um patamar onde os cálculos analíticos são baseados.

Na teoria, a passagem do crêscimo e do decréscimo determina a extensão entre os sinais transmissores. Quanto mais íngremes forem os sinais (numa situação teórica) mais baixa é a probabilidade de ultrapassar o valor máximo de altura do pico. A contaminação é medida através do chamado grau de interacção:

$$\Phi = \frac{(t_b - t_L)}{t_{w1/2}} \quad (2)$$

onde t_b é o tempo decorrido entre a aspiração de duas amostras sucessivas. Quanto maior for t_b mais pequena será a fase demorada e o tempo de meia- lavagem, mais baixa será a probabilidade de interacção de amostras e portanto mais baixa será a contaminação.

A influência de $t_{w1/2}$ é mais marcante que a dos outros dois parâmetros devido a ele ser uma medida do declive dado pela subida e descida do sinal transiente. A extensão da ultrapassagem do valor máximo de altura do pico decresce com o aumento da interacção de acordo com:

$$\%overlap = 2^{-\Phi} \times 100 \quad (3)$$

As bolhas de ar são, portanto, não completamente eficientes na prevenção da contaminação nestas configurações. A prova disto é a introdução de uma técnica de lavagem intermédia quase desde o início da comercialização dos autoanalisadores. A solução de lavagem é usada pela extremidade que faz a aspiração do seguinte modo:

- 1) aspiração do ar;
- 2) aspiração da amostra S_1 ;
- 3) aspiração de ar;
- 4) aspiração da solução de lavagem;

5) aspiração de ar;

6) aspiração da amostra seguinte S_2

e este procedimento ocorre até à última amostra.

O processo de lavagem intermédia faz diminuir a contaminação nas três zonas onde ele normalmente aparece por: a) lavagem da extremidade que faz a aspiração interna e externa; b) permitindo que segmentos da amostra sejam transferidos através do filme de líquido graças a uma diluição substancial de uma quantidade “atrasada” da amostra; c) estabelecendo uma zona líquida entre as amostras que reduz drasticamente a possibilidade do aparecimento de zonas de reacção após o desborbulhador.

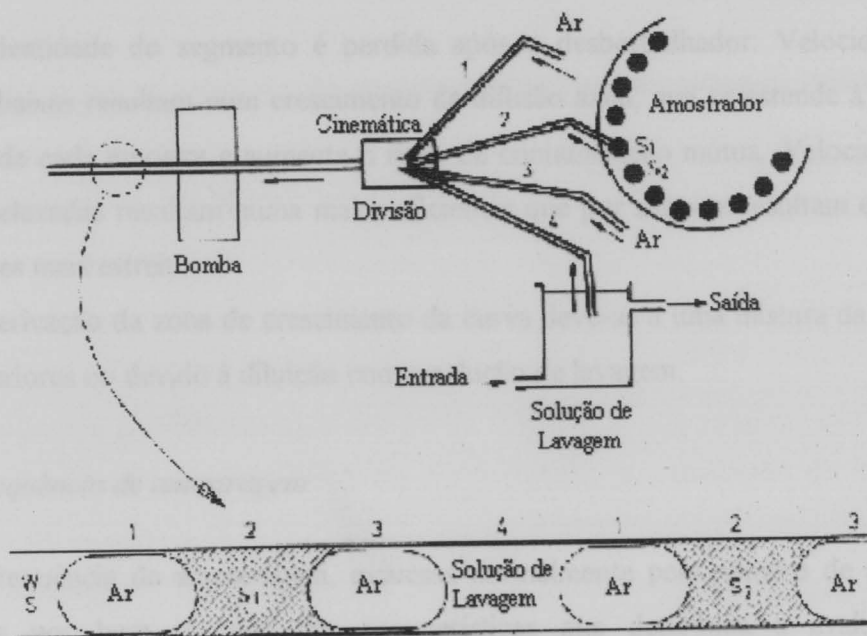


Figura 5- Esquema da sequência de funcionamento.

A velocidade de fluxo (mL/min) da reacção de mistura na passagem através da célula de fluxo, determinada pelo fluxo da corrente de desperdício através da bomba, é outro factor importante que influencia a ocorrência de contaminação.

A figura 6 ilustra o efeito de baixas velocidades de fluxo no aspecto do sinal transmissor. Juntamente com o pequeno tempo requerido para o sinal atingir o estado estacionário, ela atrasa o tempo de reatingir novamente a linha de base, levando assim ao aumento da probabilidade de ultrapassagem do valor máximo de altura do pico com o sinal produzido a passar para a amostra seguinte.

4.2.4 - Factores que afectam a qualidade do sinal

Apesar da influência de factores experimentais na operação de um analisador de fluxo segmentado, vale a pena considerar as repercussões de tais variáveis em três aspectos de grande importância na qualidade do sinal e na performance do analisador. Os aspectos considerados são:

➤ *Resposta do sistema*

O termo "resposta" é usado para referir a "resposta" a uma quantidade aspirada de amostra.

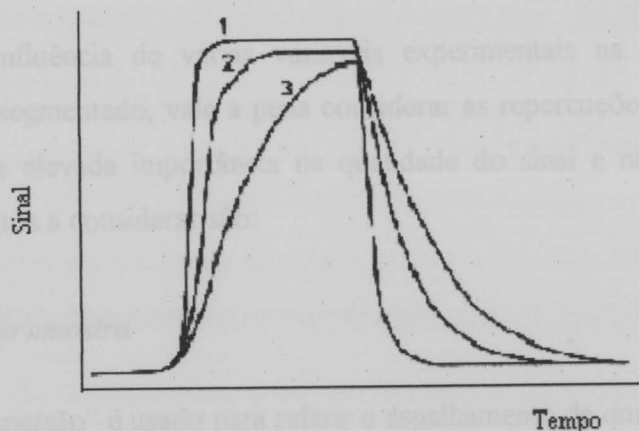


Figura 6- Aspecto do sinal transiente produzido com velocidades de fluxo baixas.

A identidade do segmento é perdida após o desborbulhador. Velocidades de fluxo mais baixas resultam num crescimento da difusão axial, que se estende à zona de ocorrência de cada amostra e aumenta o risco de contaminação mútua. Velocidades de fluxo mais elevadas resultam numa maior eficiência que por sua vez resultam em sinais transmissores mais estreitos.

A derivação da zona de crescimento da curva deve-se a uma mistura da amostra com as anteriores ou devido à diluição com a solução de lavagem.

A dispersão é directamente proporcional a t_r , d e λ , que deve ser o mais baixa possível. A dispersão é inversamente proporcional a Q , d e λ . A velocidade de fluxo tem também grande influência na dispersão, sendo a dispersão inversamente proporcional a Q , d e λ .

➤ *Frequência de amostragem*

A frequência de amostragem, expressa normalmente pelo número de amostras processadas por hora, é uma das características que determina a avaliação da performance do analisador. A determinação só será fiável se o sinal transmissor atingir o estado estacionário num tempo suficientemente pequeno que permita o registo electrónico. Isto, por um lado, envolve minimizar t_{in} , o tempo de aspiração da amostra, e t_r , o tempo que a amostra reside no sistema. Contudo, não deve ser tão rápido que não se atinja o equilíbrio químico. A contaminação é outro factor limitante da frequência de amostragem. Por um lado o uso de soluções de lavagem intermediária confere atrasos consideráveis na operação de amostragem, por outro lado fases de grande demora e o tempo de meia-lavagem irão impôr um aumento de volume de amostra aspirado, diminuindo assim a frequência.

4.2.4.- Factores que afectam a qualidade do sinal

Apesar da influência de várias variáveis experimentais na operação de um analisador de fluxo segmentado, vale a pena considerar as repercussões de tais variáveis em três aspectos de elevada importância na qualidade do sinal e na performance do analisador. Os aspectos a considerar são:

➤ *Dispersão da amostra*

O termo “dispersão” é usado para referir o espalhamento da quantidade aspirada de uma amostra para o sistema de fluxo.

Foi feito um estudo à influência de uma série de variáveis experimentais na dispersão, tais como: a) variáveis do analisador (diâmetro dos tubos d , velocidade de fluxo q , tempo de residência t_r , velocidade de segmentação n expressa como o número de bolhas que circulam por segmento); b) variáveis das amostras (viscosidade η , tensão superficial γ , coeficiente de difusão iónica ou molecular D). Destas variáveis, a velocidade de segmentação, a viscosidade e o tempo de residência influenciam de uma maneira muito acentuada a contaminação.

A dispersão é directamente proporcional a t_r , d e n , que deve ser o mais baixa possível de modo a assegurar o mínimo de dispersão. A velocidade de fluxo tem também grande influência na dispersão, devido a ser inversamente proporcional a t_r e portanto à dispersão. Quanto maior ela for menos contaminação ocorrerá. No geral, qualquer alteração nas variáveis acima mencionadas é em detrimento de outras de maior destaque do analisador, nomeadamente a frequência de amostragem.

Nos estudos acima mencionados, Snyder e Adler usaram um modelo teórico que eles contrastaram com os resultados experimentais. Avaliaram a dispersão assumindo um sinal transmissor Gaussiano (figura 4b). Expressando as bandas associadas como derivações standard (8δ e 4δ para sinais com ou sem um patamar, respectivamente), a dispersão pode ser relacionada com o analisador e com as variáveis das amostras através de:

$$\delta = \left[\frac{538 \cdot d^{\frac{2}{3}} \cdot (q + 0,92 \cdot d^3 \cdot \eta)^{\frac{5}{3}} \cdot \eta^{\frac{7}{3}}}{\gamma^{\frac{2}{3}} \cdot q \cdot D} + \frac{1}{n} \right] \cdot \left[\frac{2,35 \cdot (q + 0,92 \cdot d^3 \cdot \eta)^{\frac{5}{3}} \cdot \eta^{\frac{2}{3}} \cdot t_r}{\gamma^{\frac{2}{3}} \cdot q \cdot d^{\frac{4}{3}}} \right]$$

onde d vem em cm, q em mL/s, n em bolhas/s, η em poise, γ em dyne/cm, t_r em s e δ em s.

A última figura representada mostra a variação da derivação standard como função do número de bolhas por cm (escala logarítmica) para diferentes velocidades de fluxo e constantes $t_r=500$ s e $d=1$ mm. Como pode ser visto, existe uma derivação standard mínima (ótimo) para cada velocidade de fluxo. As variáveis devem ser optimizadas de modo a diminuir as bandas associadas e portanto δ o mais possível.

A velocidade máxima de amostragem (número de amostras processadas por hora) conseguida sem nenhum sinal que ultrapasse o valor máximo de altura do pico é dada por:

$$v = \frac{3600}{4\delta} = \frac{900}{\delta} \quad (\text{sinais com patamar})$$

$$v = \frac{3600}{8\delta} = \frac{450}{\delta} \quad (\text{sinais sem patamar})$$

Obviamente estas velocidades de amostragem podem ser seguramente aumentadas (em 20%- 30%) com uma ligeira ultrapassagem do valor máximo de altura do pico entre os finais de dois sinais é aceitável assegurando que isso não afecta as suas porções de estado estacionário.

➤ Mistura amostra-reagente

O princípio básico que está por detrás dos analisadores de fluxo segmentado é a homogeneização de amostra- reagente- diluente entre duas bolhas.

Este equilíbrio físico é alcançado graças à existência de um tempo de residência mínimo, t_r , sobre o qual dois fenómenos físicos contribuem para a homogeneização das amostras que vão sendo continuamente introduzidas. Por um lado, os tubos estão posicionados em hélice de modo a favorecer a difusão radial através da força centrífuga adicionada ao processo de troca das respectivas correntes, que encurta claramente o tempo de homogeneização. Os factores que mais influenciam o efeito de mistura nestes

sistemas contínuos são o diâmetro do tubo, diâmetro da serpentina, comprimento do segmento, velocidade de fluxo (ou comprimento do tubo) e características da respectiva solução (viscosidade, densidade, coeficiente de difusão dos reagentes).

➤ *Estabilidade do fluxo*

Um perfil regular e estável são indispensáveis para se obter um real e reproduzível resultado num analisador de fluxo segmentado. Por outras palavras, todos os segmentos de líquido circulantes devem ter o mesmo comprimento, de modo a garantir que a velocidade de fluxo seja constante assim como a velocidade das bolhas.

Irregularidades no comprimento dos segmentos são normalmente acompanhadas por oscilações no volume de amostra que é misturada com o reagente e diluente, que de certo modo resulta de:

- a) velocidade de fluxo inconstante
- b) pulsações das bombas peristálticas
- c) variações de temperatura, que resultam em alterações na compressibilidade das bolhas
- d) escassez de amostra (duas pequenas aspirações)
- e) sujidade na amostra ou nos tubos de reagente, que pode colapsar o sistema
- f) o uso de líquidos que não “molhem” as paredes.

As alterações resultantes em derivações a partir de perfis de fluxos ideais são causadas na sua maioria pelas bombas peristálticas (a, b). Manter a velocidade de fluxo constante não é fácil e requer frequente inspecção e substituição dos tubos das bombas o número de vezes que for recomendado pelo fabricante.

A supressão destes pulsos é incómoda visto que normalmente requer o uso de cuidados especiais relacionados com as saídas das bombas contudo os seus efeitos perturbadores podem também ser evitados por sincronização desses com a aspiração de ar no sistema.

Esta mistura eficiente de reagentes é sem dúvida uma das maiores limitações dos analisadores de fluxo segmentado, e que requer uma inspecção mais frequente do que os outros não segmentados e têm tempos de aquecimento mais longos (entre 0,5 e 1 hora) o que leva a um atraso no começo das determinações.

4.2.5.- Componentes essenciais num analisador de ar segmentado

Apesar dos analisadores automáticos contínuos comercializados pela Technicon serem de longe os mais conhecidos, outras firmas fabricam uma variedade de configurações com uma nota merecida (e.g, a FlowComp 1500, da Carlo Erba Instrumentazione). Existe também uma tentativa recente de desenvolver analisadores contínuos capazes de implementar metodologias segmentadas e não- segmentadas.

Esse é o caso com as mais recentes montagens desenvolvidas pela Skalar, uma firma que está formalmente concentrada em configurações segmentadas mas que agora fabrica uma gama de sistemas automáticos híbridos SFA- FIA adaptáveis a uma larga variedade de aplicações analíticas. Por outro lado, as últimas novidades introduzidas pela Technicon nesta área envolvem meras modificações técnicas das mais recentes configurações segmentadas.

➤ Sistema de amostragem

A operação de amostragem é levada a cabo com a ajuda de uma aspiração móvel implementada em sistemas de segmentação contínua. Contudo, distinta noutras configurações, algum ar é também retirado entre a aspiração das amostras.

O volume retirado em cada extremidade pode ser quantificado de duas maneiras distintas:

- a) Durante um tempo fixo, isto é, mantendo a extremidade de aspiração submergida na solução (amostra ou solução de lavagem) durante um intervalo de tempo pré- estabelecido, de modo a que a velocidade de fluxo seja constante, o volume de amostra retirado em cada operação será o mesmo. A sua eficiência depende criticamente do funcionamento tranquilo da unidade de bombagem;
- b) Por remoção de um volume fixo todas as vezes através do uso de dois pares de eléctrodos condutimétricos estrategicamente colocados perto do sistema de aspiração. A passagem de uma bolha entre eles dá origem a um sinal eléctrico que troca numa simples montagem electrónica que governa o movimento e a bandeja das amostras roda. Esta alternativa, tecnicamente mais complicada, conduz a resultados mais reprodutíveis e é menos sujeito ao funcionamento de uma unidade de bombagem.

➤ *Sistema propulsor*

As bombas peristálticas são sem dúvida as mais usadas para propulsar fluidos ou longo de sistemas contínuos segmentados. O seu funcionamento é baseado no apertar dos tubos de plástico flexíveis por uma série de rolamentos que resulta no movimento dos fluidos. Eles normalmente permitem trabalhar com várias correntes (4 - 9 linhas). A velocidade de fluxo dos líquidos circulantes é determinada pelo diâmetro interno dos tubos, como regra ela é controlada por selecção do diâmetro apropriado. Alguns modelos de bombas estão aptas a isto graças à sua velocidade de rotação poder ser seleccionada.

A tubagem das bombas é um dos elementos que tem uma influência mais decisiva na performance dos analisadores contínuos. Do mesmo modo, o seu desgaste contínuo devido à fricção mecânica resulta numa alteração progressiva do seu diâmetro interno e portanto na velocidade de circulação dos líquidos que passam por eles, o que leva a que seja necessário proceder à sua substituição muito frequentemente. Por outro lado, existe o risco de o líquido que circula dentro dos tubos interagir com as paredes dos mesmos, por isso o material que os constituem deve ser bastante resistente a agentes agressivos (solventes orgânicos, ácidos oxidantes, etc.).

➤ *Sistema reaccional*

Esta função é constituída por tubos compactos e em forma de hélice (ou serpentina) de um dado material com um determinado diâmetro de acordo com o uso que vai ter. Eles encontram-se prontamente conectados com os outros elementos do sistema, de modo a que os volumes vazios ou nulos sejam minimizados. Ocasionalmente eles são aquecidos por meio de arames eléctricos ou de um banho termostatzado.

➤ *Unidade de separação*

Uma das mais apreciadas vantagens de analisadores contínuos é a possibilidade de incorporação de unidades de separação eficientes que alargam assim consideravelmente a sua saída de aplicações no melhoramento em aspectos analíticos, nomeadamente a sensibilidade e a selectividade. Cerca de 70% de todas as aplicações clínicas dos analisadores contínuos segmentados, até à data, usam amostradores contínuos. Estes requerem a segmentação de duas correntes que fluem: o portador/

transmissor (amostra) e o receptor (normalmente o que contém o reagente e que eventualmente conduz a mistura reaccional até ao detector).

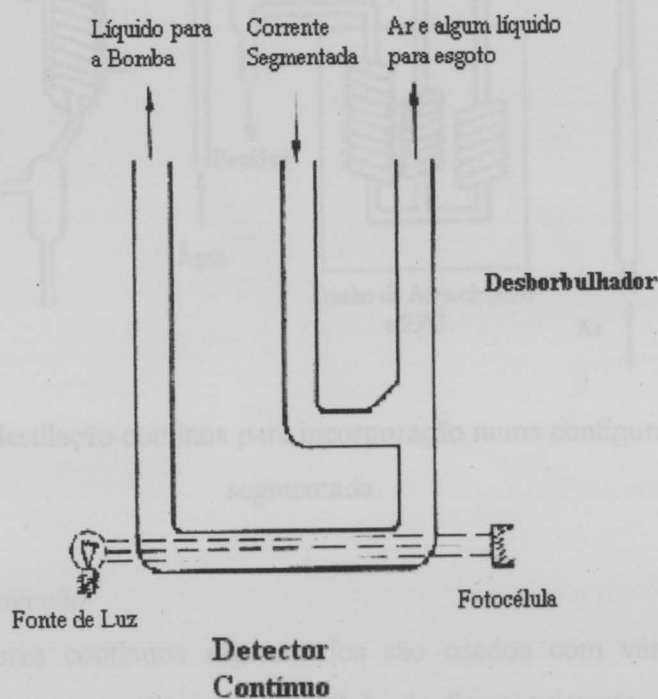
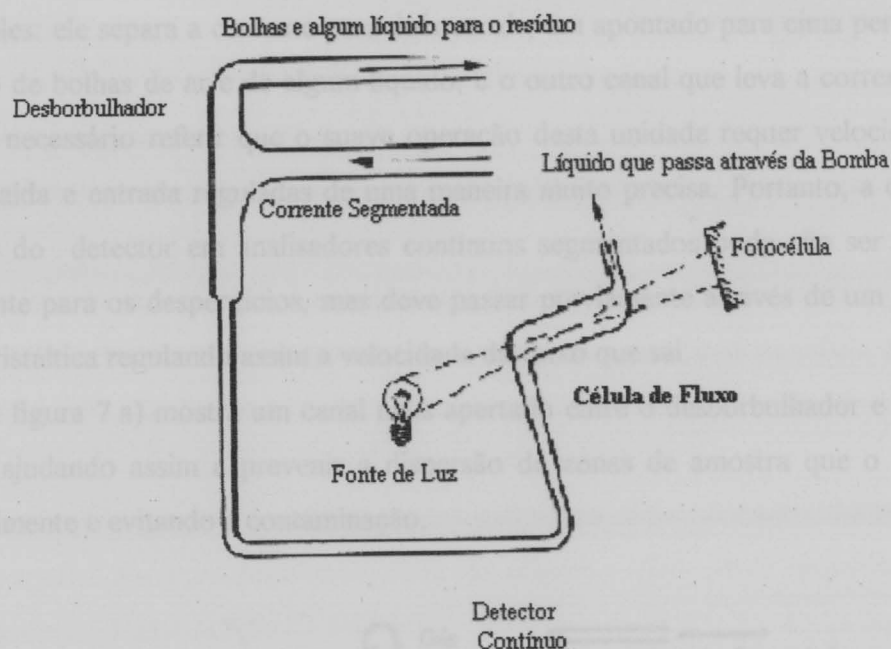


Figura 7- Esquema do sistema de desborbulhamento e detecção (colorimétrica) usados.

➤ Desborbulhador

O ar introduzido no sistema segmentado é normalmente removido de um dispositivo de alta precisão construído na célula de fluxo. O seu funcionamento é um tanto simples: ele separa a corrente para dois canais, um apontado para cima permitindo a remoção de bolhas de ar e de algum líquido, e o outro canal que leva a corrente livre de gás. É necessário referir que a suave operação desta unidade requer velocidade de fluxo de saída e entrada reguladas de uma maneira muito precisa. Portanto, a corrente emergente do detector em analisadores contínuos segmentados pode não ser enviada directamente para os desperdícios, mas deve passar previamente através de um tubo de bomba peristáltica regulando assim a velocidade do fluxo que sai.

Na figura 7 a) mostra um canal mais apertado entre o desborbulhador e a célula de fluxo, ajudando assim a prevenir a dispersão de zonas de amostra que o atingem sequencialmente e evitando a contaminação.

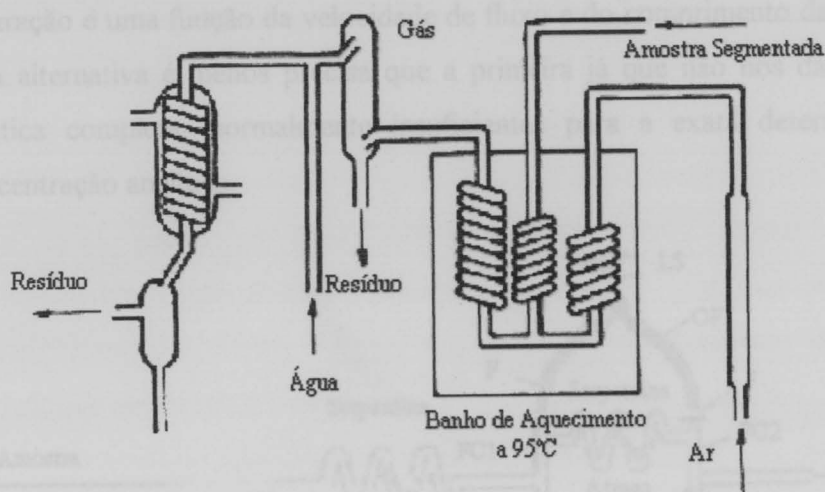


Figura 8- Microdestilação contínua para incorporação numa configuração contínua segmentada.

➤ Sistema de detecção

Os analisadores contínuos segmentados são usados com vários sistemas de detecção que geralmente consistem numa célula de fluxo existente em instrumentos ópticos ou electro-analíticos.

O uso de fotodetectores na mesma montagem óptica permite a contínua e diferencial monitorização dos sinais analíticos tendo em conta a respectiva linha de base. As células fluorescentes usadas neste tipo de sistemas são diferentes no design

devido à sua perpendicularidade entre a excitação e emissão dos feixes de luz. As técnicas de espectroscopia, também implementadas nestas montagens, não requerem células de fluxo, ela é substituída por uma chama, plasma, etc. A detecção electroquímica requer o uso de células de fluxo colocadas do mesmo modo que a parte sensível do eléctrodo de trabalho (cilíndrico ou alongado) é exposto à corrente que está em movimento enquanto que o eléctrodo de referência está acomodado numa pequena e simples câmara ou colocado em qualquer outro lado no sistema, sempre em contacto com a mesma corrente circulante.

Os sistemas contínuos podem ser usados de duas maneiras neste caso:

- por paragem da corrente enquanto a mistura reaccional está na célula de fluxo. Esta opção não é aconselhada para analisadores contínuos segmentados levando o sistema a dar resultados significativamente irregulares.
- Usando dois pontos de detecção colocados em série ao longo do sistema e separados por uma serpentina. Esta dá origem a dois sinais sequenciais cuja separação é uma função da velocidade de fluxo e do comprimento da serpentina. Esta alternativa é menos precisa que a primeira já que não nos dá uma curva cinética completa, normalmente insuficientes para a exata determinação da concentração analítica.

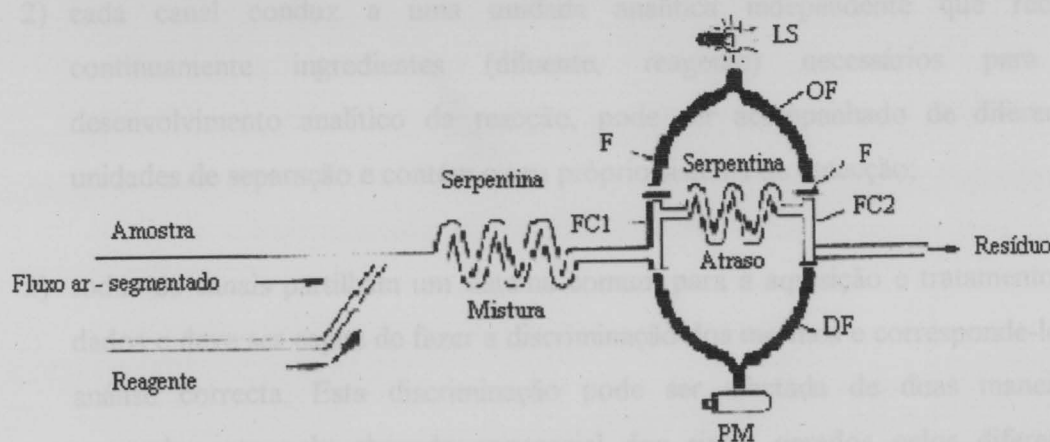


Figura 9- Assembly para determinações cinéticas com analisadores contínuos segmentados sem desborbulhador. LS, fonte de luz; PM, fotodetector; OF, fibra óptica; F, filtro óptico; FC, células de Fluxo.

Os sinais provenientes ou resultantes dos detectores são registados, o que implica uma participação humana no estágio final desse processo analítico: o operado

deve medir os sinais, comparar amostras com padrões e relacionar amostras e resultados.

4.2.6.- Configuração multi-canais

A determinação de vários parâmetros na mesma amostra é usada regularmente em várias áreas, particularmente na química analítica.

Em analisadores contínuos segmentados o termo “multi-parâmetro” pode ser substituído por “multi- canal” porque o seu princípio operacional é o uso de um canal para a determinação analítica.

Analisadores contínuos segmentados com multi-canais automáticos são fundamentados nos seguintes princípios:

- 1) o volume de amostra aspirado é dividido por vários canais de modo a que cada bocado de amostra seja conduzido regularmente junto com os restantes ingredientes (diluyente, reagente) através de cada canal;
- 2) cada canal conduz a uma unidade analítica independente que recebe continuamente ingredientes (diluyente, reagente) necessários para o desenvolvimento analítico da reacção, pode ser acompanhado de diferentes unidades de separação e contém o seu próprio sistema de detecção;
- 3) todos os canais partilham um sistema comum para a aquisição e tratamento de dados e deve ser capaz de fazer a discriminação dos mesmos e corresponde-los à análise correcta. Esta discriminação pode ser afectada de duas maneiras, nomeadamente pela chegada sequencial dos sinais gerados pelos diferentes detectores. Isto é baseado no simples princípio relacionado com a dinâmica de fluxo do sistema: as velocidades de fluxo e o comprimento dos tubos são escolhidos de modo a que o tempo de residência de cada alíquota no seu canal atrase a recepção do sinal no detector de modo a evitar que coincida com outro qualquer sinal gerado por outros canais.

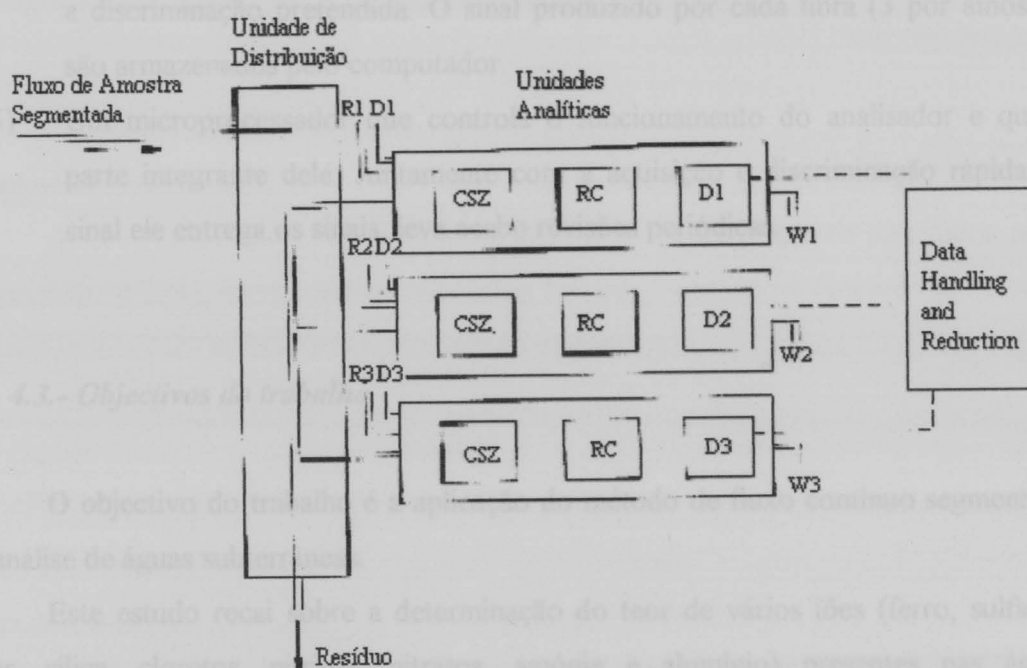


Figura 10- Criação de determinações multi-analíticas para a mesma amostra no analisador de fluxo segmentado.

Uma segunda opção são os complexos sistemas analíticos capazes de determinar mais de vinte parâmetros por amostra numa média de 150 amostras por hora. Estes analisadores consistem em:

- 1) unidade de amostragem que carrega mais de 152 vias. Uma aspiração de 450 μ L que permite a determinação de mais de 20 parâmetros. A contaminação é evitada por sistemas de limpeza externos. As amostras são inseridas em triplicado e separadas por quatro bolhas de ar e duas zonas de lavagem da solução. No final temos três sinais analíticos por amostra.
- 2) Um sistema de dispersão central, nomeadamente um tubo vertical submerso na corrente de lavagem da amostra. Estão distribuídos por todo o comprimento e distribuídos por 20 sub-canaís.
- 3) 20 unidades analíticas para determinações individuais. Em adição a reagentes independentes e correntes diluentes, aquecidas, dialisadores, etc. eles têm o seu próprio detector.
- 4) Um único sistema de fibra óptica para a detecção e geração de um único caminho de luz partilhado por todas as unidades fotométricas. A luz transmitida é enviada para um único tubo fotomúltiplo e para um disco rotativo sequencial que esquadilha os feixes de luz de cada unidade, alcançando então

a discriminação pretendida. O sinal produzido por cada fibra (3 por amostra) são armazenados pelo computador.

- 5) Um microprocessador que controla o funcionamento do analisador e que é parte integrante dele. Juntamente com a aquisição e discriminação rápida do sinal ele entrega os sinais, leva a cabo revisões periódicas.

4.3.- Objectivos do trabalho

O objectivo do trabalho é a aplicação do método de fluxo contínuo segmentado na análise de águas subterrâneas.

Este estudo recai sobre a determinação do teor de vários iões (ferro, sulfatos, flúor, sílica, cloretos, nitritos, nitratos, amónia e alumínio) presentes nas águas subterrâneas.

5.- Material e Métodos

5.1.- Material

- Balança analítica
- Material corrente de laboratório
- Auto-analisador Technicon Skalar

5.2.- Método

Antes de se iniciar a análise no autoanalisador de fluxo segmentado é necessário fazer a preparação dos reagentes, dos padrões da curva de calibração e dos padrões de controlo para cada um dos iões. De seguida dá-se início à análise e por fim imprimem-se os resultados obtidos.

5.2.1.-Preparação de reagentes

Determinação do Ferro

Princípio:

Após a hidrólise a amostra é misturada com reagente de cor num meio tamponado. Posteriormente o ferro forma um complexo corado. A absorção é medida a 570nm e está relacionada com a concentração de ferro.

Reagentes:

A- Ácido clorídrico

Ácido clorídrico HCl (32%).....	10ml
Água destilada H ₂ O.....	1000ml
MSD (20%).....	1ml

Preparação: diluir o ácido clorídrico em $\pm$ 500mL de água destilada. Prefazer até 1L. Adicionar o MSD e misturar bem.

B- Solução tampão

Acetato de sódio CH ₃ COONa.3H ₂ O.....	100gr
Cloreto hidroxilamónia HONH ₃ Cl.....	25gr
Cloridrato de Neocuproin C ₁₄ H ₁₃ ClN ₂	1gr
Água destilada H ₂ O.....	1000ml
MSD (20%).....	1ml

Preparação: dissolver sucessivamente o acetato de sódio, o cloreto hidroxilamónia e o Cloridrato de Neocuproin em $\pm$ 750ml de água destilada. Diluir até 1L, adicionar o MSD e misturar bem.

NOTA: Verificar o pH e corrigir se necessário com ácido acético até pH 5,0.

C- Reagente de cor

Ferrozina C ₂₀ H ₁₂ N ₄ Na ₂ O ₆ S ₂	1gr
Ácido hidroclórico HCl (32%).....	10ml
Água destilada H ₂ O.....	1000ml

Preparação: dissolver a ferrozina no ácido clorídrico. Posteriormente diluir até 1L com água destilada e misturar bem.

Determinação dos Sulfatos

Princípio:

A amostra é bombada para uma coluna de permuta iônica para remover os cátions. Posteriormente é adicionado um complexo de bário azul metil timol. O íon sulfato reage com o bário azul metil timol e forma o sulfato de bário. A absorção do então libertado bário azul metil timol é medida a 460nm e está relacionada com a concentração do sulfato.

Reagentes:

A- Água destilada

Água destilada H₂O.....1000mL

Brij 35 (30%).....0,5mL

Preparação: dissolver o Brij 35 em 1000mL de água destilada e misturar.

B- Solução stock de Cloreto de bário

Cloreto de bário BaCl₂.2H₂O.....1,50gr

Água destilada H₂O.....1000mL

Preparação: dissolver o cloreto de bário em ± 800mL de água destilada. Diluir até 1L e misturar.

C- Reagente de cor

Azul metil timol C₃₇H₄₀N₂Na₄O₁₃S.....140mg

Solução stock de cloreto de bário.....17,5mL

Ácido clorídrico HCl 1N.....6,5mL

Etanol C₂H₅OH (abs.).....200mL

Água destilada H₂O.....275mL

Brij 35 (30%).....1mL

Preparação: dissolver o azul metil timol em solução stock de cloreto de bário. Posteriormente são adicionados o ácido clorídrico e o etanol. Prefazer até 500mL com água destilada. Adicionar o Brij 35 e misturar bem.

NOTA: Preparar 12 horas antes de usar. Desgaseificar bem antes de usar.

D- Hidróxido de sódio 0,18N

Hidróxido de sódio NaOH.....	7,2gr
Água destilada H ₂ O.....	1000mL
Brij 35 (30%).....	1mL

Preparação: dissolver o hidróxido de sódio em $\pm$ 50mL de água destilada. Diluir a 1L, adicionar brij 35 e misturar bem.

E- Solução de lavagem

Cloreto de amónia Na ₄ Cl.....	6,75gr
Hidróxido de amónia NH ₄ OH (25%).....	57mL
Etileno Diamino Tetracético (EDTA).....	40gr
C ₁₀ H ₁₄ N ₂ Na ₂ O ₈ .2H ₂ O	
Água destilada H ₂ O.....	1000mL

Preparação: dissolver o cloreto de amónia em $\pm$ 800mL de água destilada. Posteriormente a solução de amónia é cuidadosamente adicionada e misturada. O sal sódico do ácido Etileno Diamino Tetracético (EDTA) é adicionado e dissolvido. Prefazer até 1L com água destilada e misturar.

NOTA: Verificar o pH e corrigir se necessário para o valor de 10,5 com uma solução de amónia 1N ou com ácido clorídrico 1N.

Determinação do Flúor

Princípio:

O procedimento automático para a determinação do flúor está baseado no método da Alizarina; a amostra é destilada. O flúor e subsequente reacção do destilado com o reagente alizarina - lantâneo dá origem a um complexo de cor azul que absorve a um comprimento de onda de 620nm.

Reagentes: dissolver o nitrato de lantânio em $\pm 800\text{mL}$ em água destilada. Completar a

A- Reagente de destilação

Ácido sulfúrico H_2SO_4 (97%).....	50mL
Solução stock 100ppm F.....	100mL
Água destilada H_2O	950mL

Preparação: diluir com cuidado o ácido sulfúrico em $\pm 800\text{mL}$ em água destilada. Adicionar a solução stock de flúor. Completar a 1 L com água destilada e misturar.

B- Solução stock tampão

Acetato de sódio $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	60gr
Ácido acético CH_3COOH (100%).....	100mL
Água destilada H_2O	900mL

Preparação: dissolver o acetato de sódio em $\pm 800\text{mL}$ em água destilada. Adicionar o ácido acético. Completar a 1 L com água destilada e misturar.

C- Solução stock alizarina

Alizarina-3-metilamina

N,N- di- ácido acético $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	960mg
Hidróxido de amónia NH_4OH (25%).....	2mL
Ácido Acético CH_3COOH (100%).....	2mL
Água destilada H_2O	250mL

Preparação: diluir o hidróxido de amónia em $\pm 100\text{mL}$ em água destilada. Adicionar a alizarina e dissolver. Adicionar posteriormente o ácido acético Completar a 250mL com água destilada e misturar.

Guardar em garrafa de cor escura e a uma temperatura de 4°C .

D- Solução stock de nitrato de lantânio

Nitrato de lantânio $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	4,32gr
Água destilada H_2O	1000mL

Preparação: dissolver o nitrato de lantâneo em $\pm 800\text{mL}$ em água destilada. Completar a 1 L com água destilada e misturar.
Guardar a 4°C .

NOTA: Guardar em garrafas de polietileno.

E- Reagente de cor

Solução stock tampão.....	300mL
Acetona CH_3COCH_3	150mL
Propanol $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$	50mL
Solução stock alizarina.....	36mL
Solução stock nitrato de lantâneo.....	40mL
Água destilada H_2O	426mL
Brij 35 (30%).....	2mL

Preparação: adicionar sucessivamente os reagentes pela ordem descrita. Completar com água destilada, adicionar o Brij 35 e misturar.

A solução é estável por 1 semana.

Determinação da Sílica

Princípio:

A amostra é misturada com uma solução ácida de molibdato de amónia. Posteriormente o silicato reage com o ácido silicomolibdico. O ácido ascórbico é adicionado para reduzir o ácido silicomolibdico a um complexo silicomolibdico azul. A absorção deste é medida a 810nm e está relacionada com a concentração do silicato. A interferência do fosfato é evitada pela adição de uma solução de ácido oxálico, antes de ocorrer a redução.

Reagentes:

A- Solução de molibdato de amónia

Molibdato de amónia $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	10gr
Ácido sulfúrico H_2SO_4 (96%).....	2,5mL
Água destilada H_2O	1000mL
Lauril sulfato de sódio.....	100mg

Preparação: diluir cuidadosamente o ácido sulfúrico em $\pm 900\text{mL}$ de água destilada. Adicionar o molibdato de amônia e dissolver. Prefazer até 1L, adicionar o Lauril sulfato e dissolver.

NOTA: Guardar em garrafas de polietileno.

B- Solução de ácido oxálico

Ácido oxálico $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	44gr
Água destilada H_2O	1000mL

Preparação: diluir o ácido oxálico em $\pm 800\text{mL}$ de água destilada. Prefazer até 1L e misturar.

NOTA: Guardar em garrafas de polietileno.

C- Solução de ácido ascórbico

Ácido ascórbico $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$	40gr
Água destilada H_2O	1000mL

Preparação: dissolver o ácido ascórbico em $\pm 900\text{mL}$ de água destilada. Prefazer até 1L e misturar.

NOTA: Guardar em garrafas de polietileno. Estável durante 1 semana a 4°C .

Determinação dos Cloretos

Princípio:

O tiocianato é libertado do tiocianato mercúrico, através da retenção do mercúrio pelo ião cloreto para cloreto mercúrico unionizado. Na presença do ião férrico, as formas de tiocianato libertadas coloram altamente o tiocianato férrico. A absorção deste complexo é medida a um comprimento de onda de 490nm e está relacionado com a concentração de cloretos.

Reagentes:**A- Solução de ácido nítrico**

Ácido nítrico HNO ₃ (70%).....	15,8mL
Brij 35 (30%).....	1mL
Água destilada H ₂ O.....	1000mL

Preparação: diluir o ácido nítrico em ± 900mL em água destilada. Diluir a 1 L com água destilada e adicionar o Brij 35 e misturar.

B- Água destilada

Brij 35 (30%).....	1mL
Água destilada H ₂ O.....	1000mL

Preparação: Diluir o Brij 35 em 1L de água destilada e misturar.

C- Reagente de cor

Tiocianato mercúrico Hg(SCN).....	945mg
Metanol CH ₃ OH.....	225mL
Nitrato férrico Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O.....	45,5mg
Ácido nítrico HNO ₃ (70%).....	7,1mL
Água destilada H ₂ O.....	1000mL

Preparação: Dissolver o tiocianato mercúrico em metanol. Diluir a ± 800mL com água destilada. Posteriormente são adicionados o ácido nítrico e o nitrato férrico. Diluir a 1L e misturar.

Determinação dos Nitritos e dos Nitratos**Princípio:**

A amostra é diluída em tampão de cloreto de amónia e bombada para uma coluna de cádmio. Na presença de cádmio os nitratos são reduzidos na grande maioria a nitritos. Os nitritos produzidos são determinados por diazotação com sulfanilamida e N-1-Naftileno-diamina cloridrato, formando um composto corado. A absorção é medida a 540 nm e está relacionada com a concentração do nitrato.

Reagentes:

A- Solução tampão

Cloreto de amónia NH_4Cl	25gr
Solução de amónia NH_4OH ($\pm 10\%$).....	$\pm 1\text{mL}$
Água destilada H_2O	1000mL
Brij 35 (30%).....	1mL

Preparação:

Dissolver o cloreto de amónia em $\pm 900\text{mL}$ de água destilada. Ajustar o pH a 8,2 com a solução de amónia. Prefazer até 1L, adicionar o Brij 35 e misturar bem.

NOTA: É aconselhável desgaseificar o reagente antes de adicionar o Brij 35.

B- Reagente de cor

Ácido o-fosfórico H_3PO_4 (85%).....	150ml
Sulfanilamida $\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$	10gr
Cloridrato de α naftileno diamina.....	0,5gr
$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{Cl}_2\text{N}_2$	
Água destilada H_2O	1000mL

Preparação: diluir cuidadosamente o ácido o-fosfórico em $\pm 700\text{mL}$ de água destilada. Posteriormente são adicionados a sulfanilamida e o cloridrato de α naftileno diamina e dissolvidos. Prefazer até 1L e misturar bem.

NOTA: Guardar em garrafa de cor escura.

Determinação do Azoto AmoniacalPrincípio:

A amostra é diluída com uma solução de fenol com um tampão alcalino. O ião amónia reage e forma um complexo azul de indofenol. Para catalisar a reacção adiciona-se nitroprussiato de sódio. A presença do catiões hidróxido é evitada através da adição de citrato de sódio. A absorção do complexo é medida a 630nm e está relacionada com a concentração da amónia.

Reagentes:

A- Solução de citrato de sódio

Citrato de sódio $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	112gr
Água destilada H_2O	1000mL
Brij 35 (30%).....	1mL

Preparação: dissolver o citrato de sódio em $\pm 800\text{mL}$ de água destilada. Completar até 1L adicionar o Brij 35 e misturar.

B- Solução de hipoclorito

Citrato de sódio $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	112gr
Hidróxido de sódio NaOH	12,4gr
Hipoclorito de sódio NaClO	17mL
($\pm 10\%$ em 0,1N NaOH)	
Água destilada H_2O	1000mL

Preparação: dissolver o hidróxido de sódio em $\pm 50\text{mL}$ de água destilada. Completar até 900mL e adicionar o citrato de sódio. Após se dissolver adicionar a solução de hipoclorito de sódio. Completar até 1L com água destilada e misturar.

Estável durante 1 semana..

C- Solução de fenol

Fenol $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ (cristais brancos).....	9,4gr
Nitroprussiato de sódio $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	125mg
Água destilada H_2O	1000mL

Preparação: dissolver o nitroprussiato de sódio e o fenol em $\pm 900\text{mL}$ de água destilada. Completar até 1L e misturar.

Guardar numa garrafa de cor escura.

Determinação do Alumínio

Princípio:

O método automático para a determinação do alumínio hidrolizado é baseado no método violeta pirocatecol; o violeta pirocatecol reage com o alumínio produzindo um complexo corado que absorve a 580nm. O desenvolvimento da cor depende do pH, que é ajustado a um ótimo que corresponde a 6,1.

Reagentes:

A- Solução de ácido sulfúrico

Ácido sulfúrico H_2SO_4 (97%).....220mL

Água destilada H_2O780mL

Preparação: Diluir o ácido sulfúrico em $\pm 700\text{mL}$ de água destilada. Completar até 1L e misturar.

Procedimento: Adicionar 1mL de ácido sulfúrico a 100mL de amostras. Guardar em garrafas de polietileno durante uma semana a 4°C .

Reagentes:

B- Reagente de hidrólise

Ácido clorídrico HCl (32%)..... 10mL

Água destilada H_2O1000mL

Brij 35 (30%).....3mL

Preparação: diluir o ácido clorídrico em $\pm 800\text{mL}$ de água destilada. Completar até 1L com água destilada. Adicionar o Brij 35 e misturar.

C- Reagente Fenantrolina

Cloridrato Hidroxilamina HONH_2Cl 100gr

Hidrocloro 1, 10- fenantrolina $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{ClN}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 1gr

Água destilada H_2O1000mL

Brij 35 (30%).....3mL

Preparação: dissolver a cloridrato hidroxilamina e a hidrócloro 1, 10- fenentrolina em $\pm$ 800mL de água destilada. Completar até 1L com água destilada. Adicionar o Brij 35 e misturar.

D- Violeta de Pirocatecol

Violeta de pirocatecol $C_{19}H_{14}O_7S$500gr
Água destilada H_2O1000mL

Preparação: dissolver o violeta de pirocatecol em 20mL de água destilada. Completar até 1L e misturar.

E- Tampão de Hexamina

Hexamina $C_6H_{12}N_4$ 150gr
Etanolamina C_2H_7NO7,5mL
Água destilada H_2O1000mL

Preparação: dissolver a hexamina em $\pm$ 700mL de água destilada, adicionar a etanolamina. Completar até 1L e misturar.

Guardar em garrafa de políteno.

F- Tampão de Ftalato

Hidrogenoftalato de potássio $C_8H_5KO_4$20gr
Hidróxido de Sódio $NaHO$3,2gr
Água destilada H_2O1000mL

Preparação: dissolver o hidrogenoftalato de potássio em $\pm$ 800mL de água destilada, adicionar o hidróxido de sódio e dissolver. Completar até 1L e misturar.

Verificar o pH=6,3.

G- Solução de Alumínio

Solução stock 10ppm de Al.....25mL
Água destilada H_2O500mL

Preparação: diluir a solução de stock 10ppm Al em 500mL de água destilada e misturar.

H- Solução de lavagem

- Ácido sulfúrico H₂SO₄ (97%).....2,2mL
- Água destilada H₂O.....1000mL

Preparação: diluir o ácido sulfúrico em ± 800mL de água destilada. Completar até 1L e misturar.

5.2.2.- Preparação de padrões para a curva de calibração

Nas tabelas 1, 2, 3, 4, 5 e 6 está representado o método de preparação de padrões para a determinação dos diferentes parâmetros.

Tabela 1- Preparação de padrões para a determinação do teor de ferro.

Preparação feita para balões de 200ml a partir da Solução Mãe: Fe- 1000mg/L ⇒ 1mg%

Padrões	V _{Solução Mãe} (mL)	C _{final} (mg/L)
1	1	0,05
2	2	0,10
3	3	0,15
4	4	0,20
5	6	0,25

* todos os padrões devem ser preparados em H₂SO₄ N/100

Tabela 2- Preparação de padrões para a determinação do teor de sulfatos.

Preparação feita para balões de 200ml a partir da Solução Mãe: Fe- 1000mg/L

Padrões	V _{Solução Mãe} (mL)	C _{final} (mg/L)
1	1,4	7
2	2,0	10
3	4,0	20
4	6,0	30
5	10,0	50

Tabela 3- Preparação de padrões para a determinação do teor de flúor e sílica.

Preparação feita para balões de 200ml a partir da Solução Mãe: F- 1000mg/L $\Rightarrow$ 1mg%
 SiO₂- 1000mg/L

Padrões	V _{Solução Mãe} (mL)		C _{final} (mg/L)	
	F	SiO ₂	F	SiO ₂
1	1	0,5	0,05	5,35
2	2	1,0	0,10	10,70
3	8	2,0	0,40	21,40
4	12	3,0	0,60	32,10
5	16	4,0	0,80	42,80

* todos os padrões devem ser preparados em NaOH N/10

Tabela 4- Preparação de padrões para a determinação do teor de cloretos e nitratos.

Preparação feita para balões de 250ml a partir da Solução Mãe: Cl- 1000mg/L,
 NO₃- 1000mg/L

Padrões	V _{Solução Mãe} (mL)		C _{final} (mg/L)	
	Cl	NO ₃	Cl	NO ₃
1	1,25	0,25	5,0	1,0
2	2,5	1,25	10	5
3	5	5	20	20
4	10	10	40	40
5	20	20	80	80

5.2.3.- Preparação do Padrão de Controlo

Tabela 5- Preparação de padrões para a determinação do teor de azoto amoniacal e nitritos. Preparação feita para balões de 250ml a partir da Solução Mãe: NH₄- 1000mg/L
⇒ 1mg%, NO₂- 1000mg/L ⇒ 1mg%

Padrões	V _{Solução Mãe} (mL)		C _{final} (mg/L)	
	NH ₄	NO ₂	NH ₄	NO ₂
1	1,25	0,25	0,05	0,01
2	2,0	1,0	0,08	0,04
3	3,0	2,0	0,12	0,08
4	4,0	3,0	0,16	0,12
5	5,0	4,0	0,20	0,16

1.3. Solução padrão de ferro a 10 mg/L

Para um balão de 100 mL, transferir cuidadosamente por pipeta de precisão, 1 mL da solução padrão preparada em 1.2. Completar o volume com ácido sulfúrico 0,01N

Tabela 7- Preparação de padrões para a determinação do teor de alumínio.
Preparação feita para balões de 100ml a partir da Solução Mãe: Al- 1000mg/L ⇒ 1mg%,

Padrões	V _{Solução Mãe} (mL)		C _{final} (mg/L)	
	Gama Alta	Gama Baixa	Gama Alta	Gama Baixa
1	0,5	0,1	0,05	0,01
2	1	0,5	0,10	0,05
3	2	0,6	0,20	0,06
4	3	0,8	0,30	0,08
5	3,5	1,0	0,35	0,10

* todos os padrões devem ser preparados em H₂SO₄ N/100

5.2.3.- Preparação do Padrão de Controlo

Padrão de Controlo do Ferro

1. Reagentes

1.1. Ácido sulfúrico 0,01N

1.2. Solução padrão de ferro a 1000 mg/L

Pesar:

Nitrato de ferro $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 1,4467 g

Dissolver a quantidade pesada de nitrato de ferro em ácido sulfúrico 0,01 N, para um volume final de 200 mL

1.3. Solução padrão de ferro a 10 mg/L

Para um balão de 100 mL, transferir medidos por pipeta de precisão, 1 mL da solução padrão preparada em 1.2. Completar o volume com ácido sulfúrico 0,01N.

2. Modo Operatório

Para um balão de 1000 mL, transferir, medidos por pipeta de precisão, 15 mL da solução padrão de ferro preparada em 1.3. Completar o volume com ácido sulfúrico 0,01 N.

NOTA: (i) Esta solução tem uma concentração de 0,15 mg/L em Fe

(ii) Guardar o padrão de controlo em frasco de polietileno

Padrão de Controlo do Sulfato a 1000 mg/L**1. Reagentes****1.1. Solução padrão de sulfatos a 1000 mg/L**

Pesar:

Sulfato de sódio Na_2SO_4 0,2958 g

Dissolver a quantidade pesada de sulfato de sódio em água destilada, para um volume final de 200 mL

2. Modo Operatório

Para um balão de 1000 mL, transferir, medidos por pipeta de precisão, 40 mL da solução padrão de sulfatos preparada em 1.1. Completar o volume com água destilada.

NOTA: (i) Esta solução tem uma concentração de 40 mg/L em SO_4

(ii) Guardar o padrão de controlo em frasco de polietileno

Padrão de Controlo misto de Sílica e Flúor**1. Reagentes****1.1. Hidróxido de sódio 0,1 N****1.2. Solução padrão de flúor a 1000 mg/L**

Pesar:

Fluoreto de sódio NaF0,4210 g

Dissolver a quantidade pesada de fluoreto de sódio em hidróxido de sódio, para um volume final de 200 mL

1.3. Solução padrão de flúor a 100,0 mg/L

Para um balão de 100 mL, transferir, medidos por pipeta de precisão, 10 mL da solução padrão de flúor preparada em 1.2. Completar o volume com hidróxido de sódio.

1.4. Solução padrão de sílica a 1000 mg/L

Solução padrão de sílica a 1000 mg/L (MERCK).

2. Modo Operatório

Para um balão de 1000 mL, transferir, medidos por pipeta de precisão, 4 mL da solução padrão de flúor preparada em 1.3 3 9,3 mL da solução padrão de sílica (1.4). Completar o volume com hidróxido de sódio 0,1 N.

NOTA: (i) Esta solução tem uma concentração de 0,4 mg/L em F e 20,0 mg/L em SiO₂

(ii) Guardar o padrão de controlo em frasco de polietileno

Padrão de Controlo misto de Cloretos e Nitratos**1. Reagentes****1.1. Solução padrão mista de cloretos e nitratos a 1000 mg/L**

Pesar:

Cloreto de sódio NaCl.....0,3296 g

Nitrato de sódio NaNO₃0,2742 g

Dissolver as quantidades pesadas de cloreto de sódio e nitrato de sódio em água destilada, para um volume final de 200 mL

2. Modo Operatório

Para um balão de 1000 mL, transferir, medidos por pipeta de precisão, 50 mL da solução padrão mista de cloretos e nitratos a 1000 mg/L. Completar o volume com água destilada.

NOTA: (i) Esta solução tem uma concentração de 50 mg/L em Cl e 50 mg/L em NO₃

(ii) Guardar o padrão de controlo em frasco de polietileno

Padrão de Controlo misto do Azoto amoniacal e Nitritos**1. Reagentes****1.1. Ácido sulfúrico 0,01N****1.2. Solução padrão mista de amónio e nitritos a 1600 mg/L em NH_4 e 1000 mg/L em NO_2 .**

Pesar:

Cloreto de amónio NH_4Cl0,9511 g

Nitrito de sódio NaNO_2 0,3000 g

Dissolver as quantidades pesadas de cloreto de amónio e nitrito de sódio num volume total de água destilada de 200 mL

1.3. Solução padrão de amónio e nitritos a 16,0 mg/L em NH_4 e 10 mg/L em NO_2

Para um balão de 100 mL, transferir medidos por pipeta de precisão, 1 mL da solução padrão mista de amónio e nitritos preparada em 1.2. Completar o volume com ácido sulfúrico 0,01N.

2. Modo Operatório

Para um balão de 1000 mL, transferir, medidos por pipeta de precisão, 10 mL da solução padrão de amónio e nitritos preparada em 1.3. Completar o volume com ácido sulfúrico 0,01 N.

NOTA: (i) Esta solução tem uma concentração de 0,16 mg/L em NH_4 e 0,1 mg/L em NO_2

(ii) Guardar o padrão de controlo em frasco de polietileno e no frigorífico.

Padrão de Controlo do Alumínio

1. Reagentes

1.1. Ácido sulfúrico 0,01N

1.2. Solução padrão de alumínio a 1000 mg/L

Pesar:

Sulfato de alumínio e potássio.....3,5141 g

$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$

Dissolver a quantidade pesada de sulfato de alumínio e potássio em ácido sulfúrico 0,01 N, para um volume final de 200 mL

1.3. Solução padrão de alumínio a 10 mg/L

Para um balão de 100 mL, transferir medidos por pipeta de precisão, 1 mL da solução padrão preparada em 1.2. Completar o volume com ácido sulfúrico 0,01N.

2. Modo Operatório

Para um balão de 1000 mL, transferir, medidos por pipeta de precisão, 20 mL da solução padrão de ferro preparada em 1.3. Completar o volume com ácido sulfúrico 0,01 N.

NOTA: (i) Esta solução tem uma concentração de 0,20 mg/L em Al.

(ii) Guardar o padrão de controlo em frasco de polietileno e no frigorífico.

6.- Execução Experimental

Para se realizar uma determinação no autoanalisador de fluxo segmentado, é necessário começar por fechar as bombas e só depois é que se ligam os vários módulos do aparelho assim como os respectivos amostradores automáticos. Ligam-se os fotômetros referentes aos iões que vão ser analisados, assim como os aquecimentos para aqueles iões que o exijam. Para o flúor é necessário ligar também uma coluna de destilação, a qual faz parte integrante do autoanalisador. Neste caso primeiro abre-se a torneira da água, de seguida o gás (azoto) e por fim abre-se a válvula que dá acesso à coluna de destilação.

Posteriormente mergulham-se os tubos em cada um dos reagentes correspondentes que foram previamente preparados (procedimento descrito na secção 5.2.1) e deixa-se correr os reagentes até que o aparelho esteja estabilizado. A luz correspondente aos aquecimentos deve de estar a piscar antes de se iniciar uma corrida. Liga-se a aquisição de dados e a impressora.

A figura 11 é uma fotografia de uma autoanalisador de fluxo segmentado.



Figura 11- fotografia de um autoanalisador de fluxo segmentado.

Colocam-se os padrões previamente preparados (ver secção 5.2.2. e 5.2.3) nas cuvettes e pela seguinte ordem:

Posição 1 do amostrador automático → padrão 5

Posição 2 do amostrador automático → água

Posição 3 do amostrador automático → padrão 1

Posição 4 do amostrador automático → padrão 2

Posição 5 do amostrador automático → padrão 3

Posição 6 do amostrador automático → padrão 4

Posição 7 do amostrador automático → padrão 5

Posição 8 do amostrador automático → padrão 3

Posição 9 do amostrador automático → água

Posição 10 do amostrador automático → água

Posição 11 do amostrador automático → controlo

Após as cuvettes com os padrões estarem colocados no amostrador automático, de o sistema estar estável, é necessário acertar o valor da linha de base para um valor de ADC por volta dos 160 (valor que corresponde a uma linha de base não muito alto nem demasiado baixo).

Após estes passos terem sido ultrapassados inicia-se a corrida no software do aparelho, de acordo com as instruções do mesmo.

Após a curva de calibração as cuvettes colocam-se do seguinte modo:

12- amostra (u)	24- amostra (u)	34- amostra (u)	44- amostra (u)
13- amostra (u)	25- amostra (u)	35- amostra (u)	45- amostra (u)
14- amostra (u)	26- amostra (u)	36- amostra (u)	46- amostra (u)
15- amostra (u)	27- amostra (u)	37- amostra (u)	47- amostra (u)
16- amostra (u)	28- amostra (u)	38- amostra (u)	48- amostra (u)
17- amostra (u)	29- amostra (u)	39- amostra (u)	49- amostra (u)
18- amostra (u)	30- concafé (u)	40- torneira (u)	50- concafé (u)
19- amostra (u)	31- padrão 3 (d)	41- padrão 3 (d)	51- padrão 3 (d)
20- torneira (u)	32- água (w)	42- água (w)	52- água (w)
21- padrão 3 (d)	33- controlo (u)	43- controlo (u)	53- controlo (u)
22- água (w)			
23- controlo (u)			(...)

e segue-se este esquema de trabalho até não haver mais amostras para analisar. Para terminar uma corrida colocam-se as cuvettes do seguinte modo:

- (...)- amostra (u)
- (...)- última amostra (u)
- (...)- torneira / concafé (u)
- (...)- controlo (u)
- (...)- padrão 3 (d)
- (...)- água (rw)

As letras colocadas entre parênteses é a letra que se coloca na tabela do programa e que têm o seguinte significado: u- amostra, d- padrão, w- lavagem e rw- última lavagem. Para terminar uma corrida é também necessário colocar no amostrador automático o número que corresponde à água de lavagem (rw) visto esta ser a última a ser pipetada. O número correspondente é dado na tabela de trabalho que é feito previamente no software. A amostra concafé é uma amostra cega de gama alta e a torneira é uma amostra cega de gama baixa. Durante a execução experimental todas as amostras que vão ser analisados são colocadas no aparelho em duplicado.

Depois de terminada a corrida imprimem-se os resultados, retiram-se os tubos dos reagentes e faz-se passar água destilada pelos mesmos de modo a fazer uma limpeza. Por fim desliga-se tudo e abrem-se as bombas para que os tubos que passam por elas não fiquem atrofiados.

Como já foi mencionado, a técnica de fluxo contínuo segmentado foi aplicada na determinação dos parâmetros cloretos, sulfatos, nitratos, flúor, sílica, ferro, azoto amoniacal, e alumínio.

Neste relatório vai ser apenas mencionado o estudo de um caso – variação da concentração de alumínio em 4 estações monitorizadas pelo laboratório.

O princípio do método automático para a determinação do alumínio hidrolizado é baseado no método violeta pirocatecol; o violeta pirocatecol reage com o alumínio produzindo um complexo corado que absorve a 580nm. O desenvolvimento da cor depende do pH, que é ajustado a um óptimo que corresponde a 6,1.

Durante a realização do estágio foi possível a integração dos resultados obtidos por fluxo contínuo segmentado em programas de avaliação externa de qualidade, entre os quais se destacam a AQUACHECK (controlo internacional) e o Instituto Português da Qualidade.

7.- Resultados e Discussão

➤ Curvas de calibração

A análise por fluxo contínuo segmentado fornece resultados de elevada precisão. Como exemplo Para demonstrar isso mesmo na figura 12 está representada uma curva de calibração do alumínio obtida numa dada corrida.

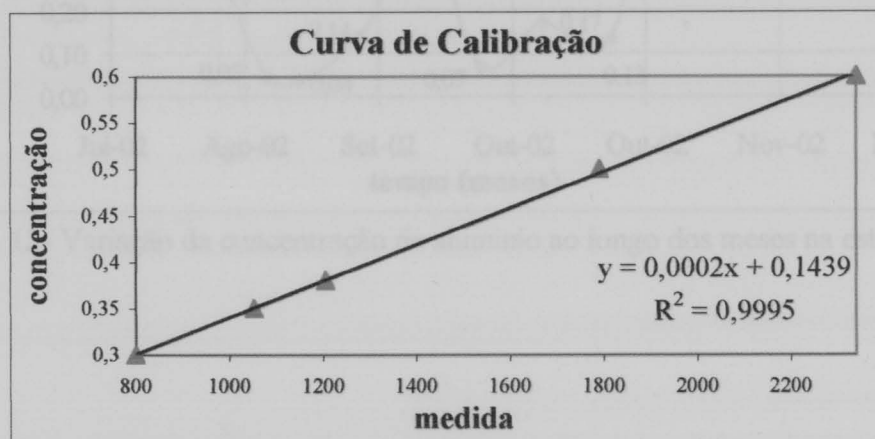


Figura 12- Curva de calibração obtida para o alumínio numa dada corrida.

Analisando esta figura verifica-se que este método fornece curvas de calibração com uma correlação muito boa, o que é um bom início para a obtenção de resultados concordantes e fiáveis.

➤ Resultados obtidos

Foram registados os valores de concentração de alumínio em 4 estações monitorizadas pelo laboratório

Nas Figuras 13, 14, 15 e 16 está representada a variação da concentração deste parâmetro ao longo do tempo para essas 4 estações.

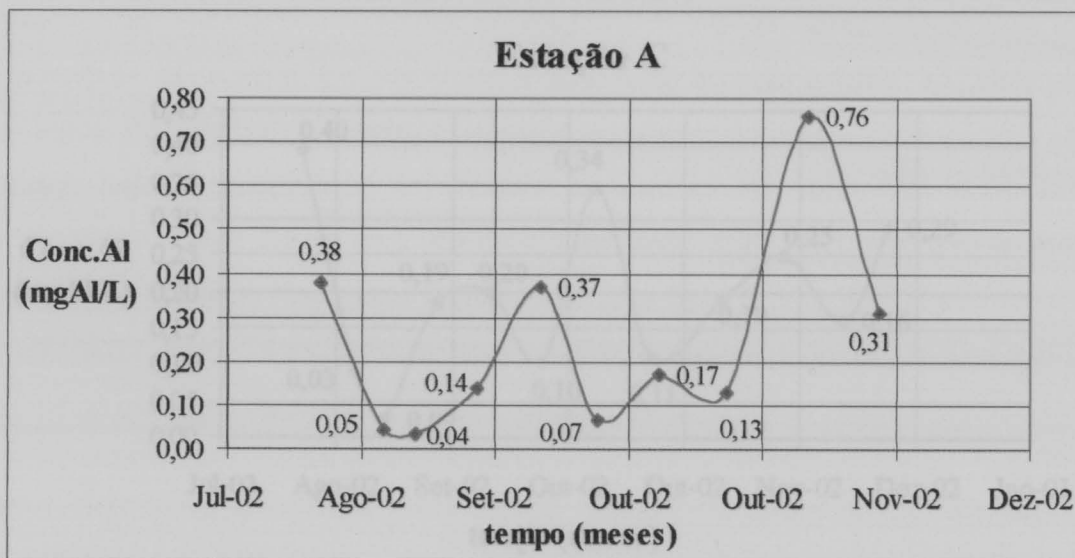


Figura 13- Variação da concentração de alumínio ao longo dos meses na estação A.

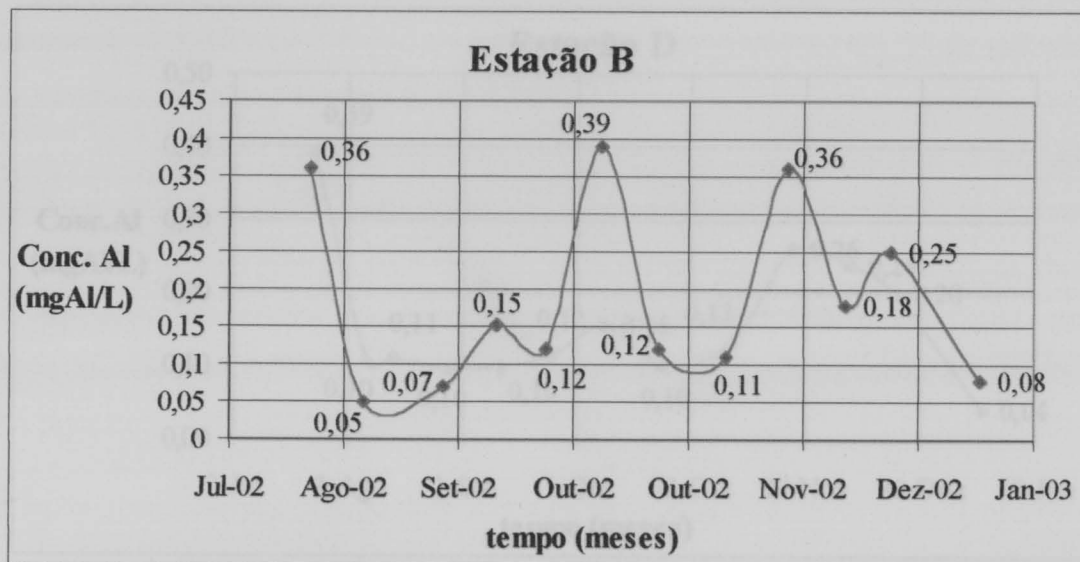


Figura 14- Variação da concentração de alumínio ao longo dos meses na estação B.

Analisando as Figuras 13, 14, 15 e 16 nota-se que a concentração de alumínio varia bastante ao longo do tempo. É de notar que, para as 4 estações, essa variação é mais acentuada nos meses de Verão do que nos restantes.

Para que as águas se tornem próprias para consumo humano é necessário aplicar-lhes um tratamento à base de sulfato de alumínio. Este sulfato de alumínio é um floculante, ou seja, vai agregar toda a matéria em suspensão para que, posteriormente,

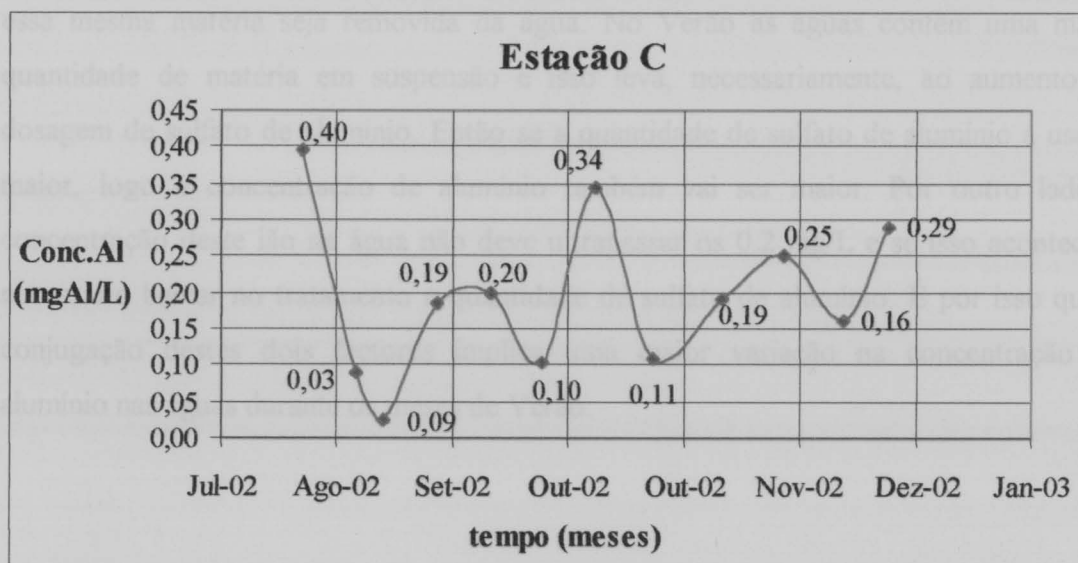


Figura 15- Variação da concentração de alumínio ao longo dos meses na estação C.

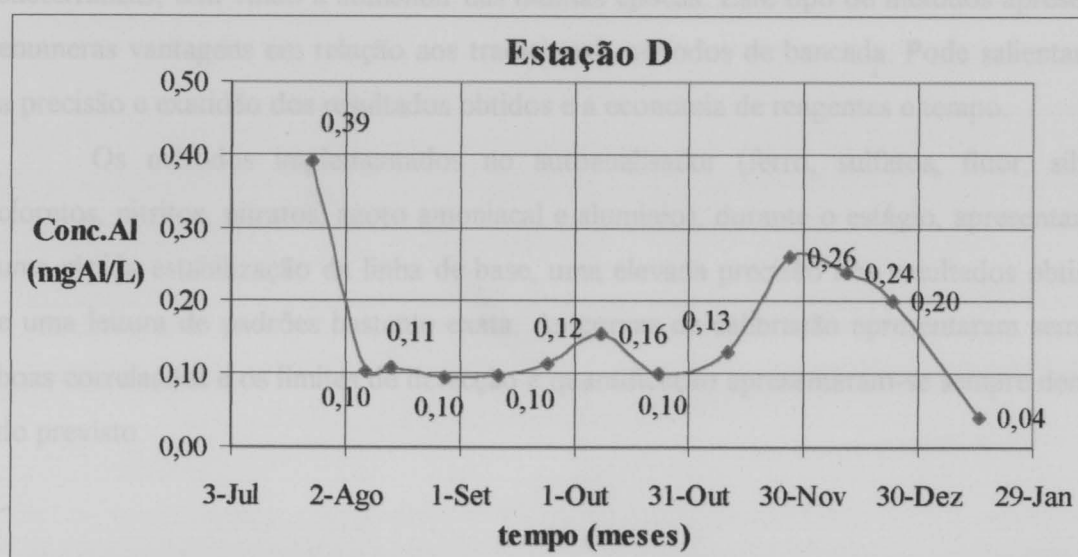


Figura 16- Variação da concentração de alumínio ao longo dos meses na estação D.

Analisando as figuras 13, 14, 15 e 16 nota-se que a concentração de alumínio varia bastante ao longo do tempo. É de notar que, para as 4 estações, essa variação é mais acentuada nos meses de Verão do que nos restantes.

Para que as águas se tornem próprias para consumo humano é necessário aplicar-lhes um tratamento à base de sulfato de alumínio. Este sulfato de alumínio é um floculante, ou seja, vai agregar toda a matéria em suspensão para que, posteriormente

essa mesma matéria seja removida da água. No Verão as águas contêm uma maior quantidade de matéria em suspensão e isso leva, necessariamente, ao aumento da dosagem de sulfato de alumínio. Então se a quantidade de sulfato de alumínio a usar é maior, logo a concentração de alumínio também vai ser maior. Por outro lado a concentração deste ião na água não deve ultrapassar os 0.2 mg/L e se isso acontece é necessário baixar no tratamento a quantidade de sulfato de alumínio. É por isso que a conjugação destes dois factores implica uma maior variação na concentração de alumínio nas águas durante os meses de Verão.

8- Conclusões

A aplicação de métodos automáticos e semi-automáticos na análise de águas subterrâneas, tem vindo a aumentar nas últimas épocas. Este tipo de métodos apresenta numerosas vantagens em relação aos tradicionais métodos de bancada. Pode salientar-se a precisão e exatidão dos resultados obtidos e a economia de reagentes e tempo.

Os métodos implementados no autoanalisador (ferro, sulfatos, flúor, sílica, cloretos, nitritos, nitratos, azoto amoniacal e alumínio), durante o estágio, apresentaram uma rápida estabilização da linha de base, uma elevada precisão nos resultados obtidos e uma leitura de padrões bastante exata. As curvas de calibração apresentaram sempre boas correlações e os limites de detecção e quantificação apresentaram-se sempre dentro do previsto.

9.- Bibliografia

- [1]- M. Valcárcel, M. D. Luque de Castro, Automatic Methods of Analysis, Espanha, volume 9 (1998)
- [2]- Andrew D. Eaton, Lenore S. Clesceri, Arnold E. Greenberg, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, Washington, 19ª Edição (1995)
- [3]- Decreto Lei nº 236/ 98
- [4]- Organização Mundial de Saúde, Directivas de Qualidade para a água de consumo, Genebra, volume 2 (2000)
- [5]- Skalar, Segmented Flow Analysers for the Analytical and Process Laboratories, Holanda, 1989

10.- NOMENCLATURA

ml- mililitros

mg/L- miligramas/ litro

$\mu\text{g/L}$ - micrograma/ litro

mg- miligramas

%- percentagem

$V_{\text{Solução Mãe}}$ - volume da solução mãe

C_{final} - concentração final

N- normal

nm- nanómetro

L- litro

gr- grama

$^{\circ}\text{C}$ - grau centígrado

t- tempo

C- concentração





FACULDADE DE ENGENHARIA
UNIVERSIDADE DO PORTO

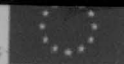
BIBLIOTECA



0000088386


prodep III

Mais Educação



UNIÃO EUROPEIA
Fundo Social Europeu

Nome: Sofia Cláudia Gonçalves Bonito

Curso: Eng. Química

Datas: 10/1/2002 a 3/31/2003

Tema: Análise química de águas subterrâneas

Empresa: Instituto Nacional de Saúde - Dr. Ricardo Jorge

Concurso: 306/012-03 – PRODEPII – Medida 3/Ação 3.2 - Estágios