

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

DESENVOLVIMENTO DE PROCEDIMENTOS EM FLUXO ENVOLVENDO
ESPECTROFOTOMETRIA CONVENCIONAL E COM LONGO CAMINHO
ÓPTICO PARA DETERMINAÇÃO DE ÂNIOS EM ÁGUAS

VIVIANE GOMES BONIFÁCIO*

Tese apresentada como parte dos requisitos
para a obtenção do título de DOUTOR EM
CIÊNCIAS (área: QUÍMICA ANALÍTICA)

Orientador: Prof. Dr. Orlando Fatibello Filho

*Bolsista FAPESP

SÃO CARLOS
2008

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária/UFSCar**

B715dp

Bonifácio, Viviane Gomes.

Desenvolvimento de procedimentos em fluxo envolvendo espectrofotometria convencional e com longo caminho óptico para determinação de ânions em águas / Viviane Gomes Bonifácio. -- São Carlos : UFSCar, 2008.
149 f.

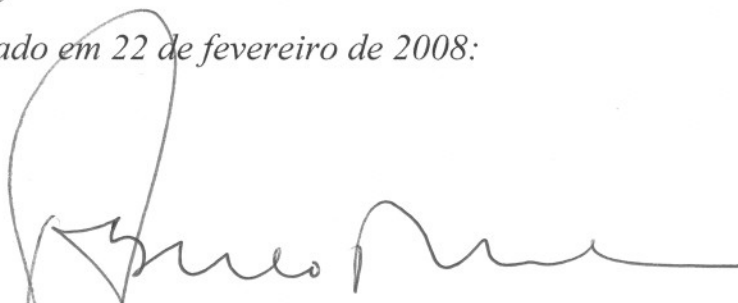
Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2008.

1. Instrumentação. 2. Análise por injeção de fluxo. 3. Espectrofotometria. 4. Reator em fase sólida. I. Título.

CDD: 543.07 (20^a)

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Departamento de Química
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
Curso de Doutorado


*Assinaturas dos membros da banca examinadora que avaliaram e aprovaram a defesa de tese de doutorado da candidata **Viviane Gomes Bonifácio** realizado em 22 de fevereiro de 2008:*



Prof. Dr. Orlando Fatibello Filho



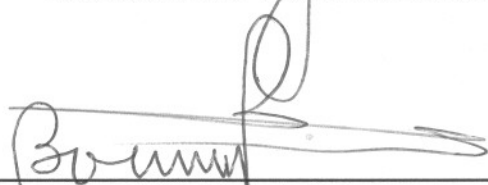
Prof. Dr. Fábio Rodrigo Piovezani Rocha



Prof. Dr. Marcos Fernando de Souza Teixeira



Prof. Dr. Eder Tadeu Gomes Cavalheiro



Prof. Dr. Boaventura Freire dos Reis

Dedico este trabalho aos meus pais Valdemar e Maria Benta, aos meus irmãos Nádia Regina e Welberg Vinicius, aos meus tios Lenira e Virgilio e ao meu querido companheiro Luiz Humberto por todo amor, atenção carinho e dedicação e por serem a minha família.

“Ser Sábio

Da loucura que me fez brilhante
Só sobrou-me um resto de realidade,
Vivi cada momento e cada instante.
Com muita intensidade.

Tenho saudades de um passado
Que não esta assim tão distante,
Componho-me sóbrio e apressado,
Para um futuro relevante.

Não choro pelo pássaro que voou
O que tenho nas mãos é o importante,
Conservo intacto tudo o que sobrou
Um pouco além do nada já e o bastante.

Viver do passado é ignorar o presente
É sonhar acordado e viver divagando,
Ser sábio, porém..., É guardar dentro da gente,
Tudo o que, ao longo da vida fomos aprendendo;
E ensinando.

Não torne sua vida irrelevante.”

Jose Aparecido Botacini

Agradeço,

A Deus pela divina graça de me conceder a vida me oferecendo sempre grandes oportunidades.

Ao Prof. Dr. Orlando Fatibello Filho pela orientação, dedicação, e incentivo em todas as etapas deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Fábio Rodrigo Piovezani Rocha pelo auxílio com a parte de programação no início do desenvolvimento deste trabalho.

A todos os professores do programa de pós-graduação em química analítica, pela contribuição em minha formação acadêmica.

Ao meu fiel companheiro Luiz Humberto pelo amor, carinho, paciência e compreensão em todos os momentos ao longo desses cinco anos de convivência, e principalmente pela persistência em não me deixar desistir.

Aos colegas do LABBES Alexandro (G. I. Joe) Bruna, Bruno, Elen, Érica, Gêiser, Heloizy, Humberto, Lúcia, Luiz Carlos (Cyber), Marina (Garça), Mônica, Roberta, Willian (Cabelo) por todos os momentos de trabalho, descontração e alegria, e em especial à Fernanda Helena (Fernandinha) que segurou na minha mão e caminhou comigo até o final dessa empreitada, sempre com muito carinho e principalmente com muito humor.

Aos amigos Fernando (Avaré) e Fernanda Sant'Ana que já não estão mais no DQ mas que eu trago sempre como grandes amigos pelo carinho, apoio e companheirismo.

A todos os meus amigos, em especial à Marilene por ainda ser minha melhor amiga depois de onze anos de convivência e ao Tony por ser sempre um ombro amigo nos bons e nos maus momentos. Sei que são amigos para o que der e vier.

A todos que de forma direta ou indireta tornaram mais agradável este momento da minha vida.

Às meninas da secretaria Ariane, Carol, Luciani e Cristina pela simpatia e competência.

À FAPESP, pela bolsa concedida.

SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS.....	xi
LISTA DE FIGURAS.....	xiii
RESUMO.....	xxiii
ABSTRACT.....	xxv
CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO.....	1
1.1 – Análise por Injeção em Fluxo.....	3
1.1.1 – Abordagem Histórica.....	3
1.1.2 – Princípios Fundamentais.....	4
1.1.3 – Configurações do Sistema FIA.....	5
1.1.4 – Multicomutação.....	7
1.2 – Reatores em Fase Sólida (RFS).....	8
1.3 – Descrição dos Analitos.....	11
1.3.1 – Cloreto.....	11
1.3.1.1 – Aspectos Gerais.....	11
1.3.1.2 – Métodos para Determinação de Cloreto.....	11
1.3.1.2.1 – Sistemas de Análises por Injeção em Fluxo com Detecção Espectrofotométrica.....	11
1.3.1.2.2 – Sistemas de Análises por Injeção em Fluxo com Detecção Eletroquímica.....	13
1.3.2 – Sulfato.....	14
1.3.2.1 – Aspectos Gerais.....	14
1.3.2.2 – Métodos para determinação de sulfato.....	14
1.3.2.2.1 – Sistemas de Análises por Injeção em Fluxo Com Detecção Espectrofotométrica.....	15
1.3.2.2.2 – Sistemas de Análises por Injeção em Fluxo Com Detecção Eletroquímica.....	16
1.3.3 – Fosfato.....	16
1.3.3.1 – Aspectos Gerais.....	16
1.3.3.2 – Métodos para determinação de fosfato.....	17
1.3.3.2.1 – Sistemas de Análises por Injeção em Fluxo Com Detecção Espectrofotométrica.....	17

1.3.3.2.2 – Sistemas de Análises por Injeção em Fluxo Com Detecção Eletroquímica.....	18
1.3.4 – Fluoreto.....	19
1.3.4.1 – Aspectos Gerais.....	19
1.3.4.2 – Métodos para determinação de fluoreto.....	19
1.3.4.2.1 – Sistemas de Análises por Injeção em Fluxo Com Detecção Espectrofotométrica.....	20
1.3.4.2.2 – Sistemas de Análises por Injeção em Fluxo Com Detecção Eletroquímica.....	20
1.4 – Objetivos.....	21
CAPÍTULO 2 – PARTE EXPERIMENTAL.....	22
2.1 – Instrumentação Básica.....	23
2.1.1 – Balança Analítica.....	23
2.1.2 – pHmetro.....	23
2.1.3 – Eletrodo de Vidro Combinado.....	23
2.1.4 – Bomba Peristáltica.....	23
2.1.5 – Tubos e Conexões.....	23
2.1.6 – Válvulas Solenóides.....	24
2.1.7 – Interface de Potência.....	24
2.1.8 – Fonte de Radiação.....	26
2.1.9 – Microcomputador.....	26
2.1.10 – Espectrofotômetro.....	27
2.1.11 – Células Espectrofotométricas.....	28
2.1.11.1 – Célula de Fluxo de Longo Caminho Óptico (LWCC).....	28
2.1.11.2 – Célula de Fluxo de 1 cm de Caminho Óptico.....	29
2.1.12 – Programa para Controle e Aquisição de Dados.....	29
2.2 – Método Espectrofotométrico com Longo Caminho Óptico para a Determinação de Cloreto em Águas Utilizando Tiocianato de Mercúrio.....	33
2.2.1 – Reagentes e Soluções.....	33
2.2.1.1 – Soluções Estoque.....	33
2.2.2 – Método de Referência.....	34
2.2.3 – Procedimento Experimental.....	34

2.2.4 – Preparo das Amostras.....	35
2.3 – Método Espectrofotométrico para Determinação de Cloreto em Águas Utilizando Reator em Fase Sólida de Cloranilato de Prata Imobilizado em Resina de Poliéster.....	35
2.3.1 – Reagentes e Soluções.....	35
2.3.1.1 – Soluções Estoque.....	35
2.3.1.2 – Preparação do Cloranilato de Prata.....	36
2.3.1.3 – Imobilização do Cloranilato de Prata.....	36
2.3.1.4 – Construção dos reatores em Fase Sólida.....	36
2.3.2 – Método de referência.....	37
2.3.3 – Procedimento Experimental.....	37
2.3.4 – Preparo das Amostras.....	38
2.4 – Método Espectrofotométrico para Determinação de Sulfato em Águas Utilizando Reator em Fase Sólida de Cloranilato de Bário Imobilizado em Resina de Poliéster.....	38
2.4.1 – Reagentes e Soluções.....	38
2.4.1.1 – Soluções Estoque.....	38
2.4.1.2 – Preparação do Cloranilato de Bário.....	38
2.4.1.3 – Imobilização do Cloranilato de Bário.....	39
2.4.1.4 – Construção dos reatores em Fase Sólida.....	39
2.4.2 – Método de referência.....	39
2.4.3 – Procedimento Experimental.....	39
2.4.4 – Preparo das Amostras.....	40
2.5 – Método Espectrofotométrico com Longo Caminho Óptico para a Determinação de Fosfato em Águas.....	40
2.5.1 – Reagentes e Soluções.....	40
2.5.1.1 – Soluções Estoque.....	40
2.5.2 – Método de Referência.....	41
2.5.3 – Procedimento Experimental.....	41
2.5.4 – Preparo das Amostras.....	42
2.6 – Método Espectrofotométrico para a Determinação de Fluoreto em Águas.....	43
2.6.1 – Reagentes e Soluções.....	43
2.6.1.1 – Soluções Estoque.....	43

2.6.2 – Método de Referência.....	43
2.6.3 – Procedimento Experimental.....	44
2.6.4 – Preparo das Amostras.....	45
CAPÍTULO 3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	46
3.1 – Método Espectrofotométrico com Longo Caminho Óptico para a Determinação de Cloreto em Águas Utilizando Tiocianato de Mercúrio.....	47
3.1.1 – Estudos Preliminares.....	47
3.1.2 – Estudo dos Parâmetros Químicos.....	48
3.1.3 – Estudo dos Parâmetros do Sistema FIA.....	51
3.1.4 – Estudo da Repetibilidade e Frequência de Amostragem.....	54
3.1.5 – Estudo de Interferentes em Potencial.....	55
3.1.6 – Teste de Adição e Recuperação.....	56
3.1.7 – Curva Analítica.....	57
3.1.8 – Análise das Amostras.....	58
3.2 – Método Espectrofotométrico para Determinação de Cloreto em Águas Utilizando Reator em Fase Sólida de Cloranilato de Prata Imobilizado em Resina de Poliéster.....	60
3.2.1 – Estudos Preliminares.....	60
3.2.2 – Estudo dos Parâmetros do Reator em Fase Sólida.....	62
3.2.3 – Estudo dos Parâmetros do Sistema FIA.....	65
3.2.4 – Estudo da Repetibilidade e Frequência de Amostragem.....	67
3.2.5 – Estudo de Interferentes em Potencial.....	68
3.2.6 – Teste de Adição e Recuperação.....	69
3.2.7 – Tempo de Vida do RFS.....	70
3.2.8 – Curva Analítica	70
3.2.9 – Análise das Amostras.....	71
3.3 – Método Espectrofotométrico para Determinação de Sulfato em Águas Utilizando Reator em Fase Sólida de Cloranilato de Bário Imobilizado em Resina de Poliéster.....	73
3.3.1 – Estudos Preliminares.....	73
3.3.2 – Estudo dos Parâmetros do Reator em Fase Sólida.....	75
3.3.3 – Estudo dos Parâmetros do Sistema FIA.....	77
3.3.4 – Estudo da Repetibilidade e Frequência de Amostragem.....	80

3.3.5 – Estudo de Interferentes em Potencial.....	81
3.3.6 – Teste de Adição e Recuperação.....	81
3.3.7 – Tempo de Vida do RFS.....	82
3.3.8 – Curva Analítica.....	82
3.3.9 – Análise das Amostras.....	83
3.4 – Método Espectrofotométrico com Longo Caminho Óptico para a Determinação de Fosfato em Águas.....	85
3.4.1 – Estudo dos Parâmetros Químicos.....	85
3.4.2 – Estudo dos Parâmetros do Sistema FIA.....	88
3.4.3 – Estudo da Repetibilidade e Freqüência de Amostragem.....	90
3.4.4 – Estudo de Interferentes em Potencial.....	91
3.4.5 – Teste de Adição e Recuperação.....	92
3.4.6 – Curva Analítica.....	93
3.4.7 – Análise das Amostras.....	94
3.5 – Método Espectrofotométrico para a Determinação de Fluoreto em Amostras de Água Mineral.....	96
3.5.1 – Estudo dos Parâmetros Químicos.....	96
3.5.2 – Estudo dos Parâmetros do Sistema FIA.....	99
3.5.3 – Estudo da Repetibilidade e Freqüência de Amostragem.....	102
3.5.4 – Estudo de Interferentes em Potencial.....	103
3.5.5 – Teste de Adição e Recuperação.....	104
3.5.6 – Curva Analítica.....	106
3.5.7 – Análise das Amostras.....	106
CAPÍTULO 4 – CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	108
CAPÍTULO 5 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	113

LISTA DE TABELAS

TABELA 3.1 – Avaliação de alguns ânions como possíveis interferentes na determinação de cloreto pelo método proposto.....	56
TABELA 3.2. – Estudo de adição e recuperação de cloreto.....	57
TABELA 3.3. Resultados obtidos para a determinação de cloreto utilizando o procedimento proposto e o método agentométrico oficial.....	58
TABELA 3.4 – Avaliação de alguns ânions como possíveis interferentes na determinação de cloreto pelo método proposto.....	68
TABELA 3.5 – Estudo de adição e recuperação de cloreto.....	69
TABELA 3.6 – Resultados obtidos para a determinação de cloreto utilizando o procedimento proposto e o método agentométrico de referência.....	71
TABELA 3.7 – Avaliação de alguns ânions como possíveis interferentes na determinação de sulfato pelo método proposto.....	81
TABELA 3.8 – Estudo de adição e recuperação de Sulfato.....	82
TABELA 3.9 – Resultados obtidos para a determinação de sulfato utilizando o procedimento proposto e o método turbidimétrico de referência.....	84
TABELA 3.10 – Efeito de íons como possíveis interferentes em potencial na determinação de fosfato.....	92
TABELA 3.11 – Estudo de adição e recuperação de fosfato.....	93
TABELA 3.12 – Resultados obtidos para a determinação de fosfato utilizando o procedimento proposto e o método oficial.....	94
TABELA 3.13 – Efeito de íons como possíveis interferentes em potencial na determinação de fluoreto.....	103

TABELA 4.34 – Estudo de adição e recuperação de fluoreto.....	105
TABELA 3.15 – Resultados obtidos para a determinação de fluoreto utilizando o procedimento proposto e o método oficial.....	107
TABELA 4.1 – Comparação entre o método proposto e dois métodos da literatura para a determinação de cloreto.....	110
TABELA 4.2 – Comparação entre o método proposto e dois métodos da literatura para a determinação de sulfato.....	111
TABELA 4.3 – Comparação entre o método proposto e dois métodos da literatura para a determinação de fosfato.....	111
TABELA 4.4 – Comparação entre o método proposto e dois métodos da literatura para a determinação de fluoreto.....	112
TABELA 4.5 – Sinopse dos resultados obtidos para os cinco procedimentos descritos neste trabalho.....	112

LISTA DE FIGURAS

- FIGURA 1.1** – Representação esquemática de um sistema FIA simples de linha única. Onde: T representa a solução transportadora; 1 a unidade de propulsão; 2 a unidade de comutação; 3 a unidade de reação; 4 a unidade de detecção e D o descarte..... 5
- FIGURA 1.2** – Representação esquemática de um sistema FIA com multicomutação. Onde: T representa a solução transportadora; A, R₁ e R₂ amostra e reagentes; V₁, V₂, V₃ e V₄ as unidade de comutação; B a unidade de reação; DET a unidade de detecção e D o descarte..... 8
- FIGURA 2.1** – Módulo de análise e interface de potência construídos para o acionamento das válvulas..... 24
- FIGURA 2.2** – Representação dos circuitos eletrônicos empregados para o acionamento das válvulas solenóides. a) Fonte de diferença de potencial constante (12 V). D₁, D₂ diodos; LM 317 regulador de voltagem. As linhas pontilhadas representam placas metálicas empregadas para dissipação de calor. b) Interface de potência (*driver* de corrente): d₀-d₇ linhas de saída digital da interface PCL-711S; V₁-V₈- válvulas solenóides; ULN2803 circuito integrado; GND-terra..... 25
- FIGURA 2.3** – (a)Fonte de radiação, lâmpada de tungstênio-halogênio, (b) discos de Teflon..... 26
- FIGURA 2.4** – Espectrofotômetro USB-2000 utilizado para as medidas espectrofotométricas. Em (a) a conexão para o cabo USB que liga o espectrofotômetro ao microcomputador, e em (b) a conexão para o cabo de fibra óptica..... 27
- FIGURA 2.5** – (a)Célula de longo caminho óptico (LPC-1) da Ocean Optics. (b)Corte seccional da célula de longo caminho óptico..... 28
- FIGURA 2.6** – Formulário empregado para interface com o usuário..... 31

FIGURA 2.7 – Formulário empregado para interface com o usuário, utilizado para carregar os dados salvos. Esta figura mostra os sinais em quintuplicata de dois arquivos diferentes..... 32

FIGURA 2.8 – Sistema de análise em fluxo com válvulas solenóides utilizado para determinação de cloreto, onde: C= carregador (água desionizada); A= amostra; $R_1 = \text{Hg}(\text{SCN})_2$ $0,12 \text{ mg mL}^{-1} + \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ $6,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, B= reator helicoidal (50 cm); LCO- célula de longo caminho óptico; DET= sistema de detecção; $R_2 = \text{tioacetamida}_{\text{sat}}$; D= descarte de soluções..... 35

FIGURA 2.9 – Sistema de análise em fluxo com válvulas solenóides utilizado para determinação de cloreto, onde: C= transportador (água desionizada); A= amostra; RFS = reator em fase sólida contendo Ag_2Ch imobilizado em resina de poliéster; B= reator helicoidal (80 cm); LCO- célula de longo caminho óptico; DET= sistema de detecção; D= descarte de soluções..... 37

FIGURA 2.10 – Sistema de análise em fluxo com válvulas solenóides utilizado para determinação de sulfato, onde: C= transportador (água etanol 50% v v⁻¹); A= amostra; RFS= reator em fase sólida contendo BaCh imobilizado em resina de poliéster; B= reator helicoidal; LCO- célula de longo caminho óptico; DET= sistema de detecção; D= descarte de soluções..... 40

FIGURA 2.11 – Sistema de análise em fluxo com válvulas solenóides utilizado para determinação de fosfato, onde: C= transportador (HCl $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$); A= amostra; $R_1 = \text{NaSCN}$ $1,5 \text{ mmol L}^{-1}$; $R_2 = \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ $1,5 \text{ mmol L}^{-1}$, B= reator helicoidal (50 cm); LCO- célula de longo caminho óptico; DET= sistema de detecção; D= descarte de soluções..... 42

FIGURA 2.12 – Sistema de análise em fluxo com válvulas solenóides utilizado para determinação de fluoreto, onde: C= transportador (HCl $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$); A= amostra; $R_1 = \text{NaSCN}$ $R_2 = \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, B= reator helicoidal; S- célula 1 cm de caminho óptico; DET= sistema de detecção; D= descarte de soluções..... 44

FIGURA 3.1 – Determinação de cloreto utilizando-se as células de 1 cm e de 100 cm de caminho óptico.....	48
FIGURA 3.2 – Efeito da concentração de Fe^{3+} sobre o sinal analítico para concentrações de $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ $0,06 \text{ mg L}^{-1}$ e HNO_3 $10\% \text{ v v}^{-1}$, tempo de amostragem de 3s, vazão de $1,5 \text{ mL min}^{-1}$ e comprimento da bobina helicoidal de 50 cm, a $25 \text{ }^\circ\text{C}$, $n = 3$	49
FIGURA 3.3 – Efeito da concentração de $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ sobre o sinal analítico para concentrações de Fe^{3+} $6,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e HNO_3 $10\% \text{ v v}^{-1}$, com tempo de amostragem de 3s, vazão de $1,5 \text{ mL min}^{-1}$ e comprimento da bobina helicoidal de 50 cm, a $25 \text{ }^\circ\text{C}$, $n = 3$	50
FIGURA 3.4 – Efeito da concentração de HNO_3 sobre o sinal analítico para concentrações de Fe^{3+} $6,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ $0,12 \text{ mg mL}^{-1}$, com tempo de amostragem de 3 s, vazão de $1,5 \text{ mL min}^{-1}$ e comprimento da bobina helicoidal de 50 cm, a $25 \text{ }^\circ\text{C}$, $n = 3$	51
FIGURA 3.5 – Efeito da vazão total das soluções sobre o sinal analítico para concentrações de Fe^{3+} $6,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ $0,12 \text{ mg mL}^{-1}$, HNO_3 $2,0\% \text{ v v}^{-1}$ e Cl^- 20 mg L^{-1} , com tempo de amostragem de 3 s e comprimento da bobina helicoidal de 50 cm, a $25 \text{ }^\circ\text{C}$, $n = 3$	52
FIGURA 3.6 – Efeito do volume de amostragem, sobre o sinal analítico para concentrações de Fe^{3+} $6,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ $0,12 \text{ mg mL}^{-1}$, HNO_3 $2,0 \text{ } \%$ v v^{-1} e Cl^- 20 mg L^{-1} , vazão de $1,5 \text{ mL min}^{-1}$ e comprimento da bobina helicoidal de 50 cm, a $25 \text{ }^\circ\text{C}$, $n = 3$	53
FIGURA 3.7 – Efeito do comprimento da bobina helicoidal sobre o sinal analítico para concentrações de Fe^{3+} $6,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ $0,12 \text{ mg mL}^{-1}$, HNO_3 $2,0 \text{ } \%$ v v^{-1} e Cl^- 20 mg L^{-1} , com tempo de amostragem de 3s, vazão de $1,5 \text{ mL min}^{-1}$, a $25 \text{ }^\circ\text{C}$	54

- FIGURA 3.8** – Estudo da repetibilidade do procedimento em fluxo para soluções de Fe^{3+} $6,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ $0,12 \text{ mg L}^{-1}$, HNO_3 $2,0 \% \text{ v v}^{-1}$ e cloreto 20 mg L^{-1} ; com tempo de amostragem de 3 s , vazão de $1,5 \text{ mL min}^{-1}$ e comprimento da bobina helicoidal de 50 cm , a $25 \text{ }^\circ\text{C}$, $n = 20$, $\text{RSD} < 1,0 \%$ 55
- FIGURA 3.9** – Curva analítica obtida para a determinação de cloreto ($1,0$; $2,5$; $5,0$; 10 ; 20 ; 25 ; 50 mg L^{-1}) utilizando a célula de 100 cm de caminho óptico, $[\text{Fe}^{3+}]$ $6,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{Hg}(\text{SCN})_2]$ $0,12 \text{ mg mL}^{-1}$, $[\text{HNO}_3]$ $2,0 \% \text{ v v}^{-1}$, com tempo de amostragem de 3 s , vazão de $1,5 \text{ mL min}^{-1}$ e comprimento da bobina helicoidal de 50 cm , a $25 \text{ }^\circ\text{C}$, $n = 3$ 58
- FIGURA 3.10** – Sinais transientes obtidos na determinação de cloreto com base no procedimento padrão utilizando célula de longo caminho óptico. Da esquerda para a direita os sinais transientes correspondem a triplicatas das soluções de referência de cloreto nas concentrações de $1,0$; $2,5$; $5,0$; 10 ; 20 ; 25 e 50 mg L^{-1} , seguidos de triplicatas das soluções das amostras (A, B e C) e das soluções de referência novamente em concentrações decrescentes..... 59
- FIGURA 3.11** – Determinação de cloreto utilizando-se as células de 1 cm e de 100 cm de caminho óptico..... 61
- FIGURA 3.12** – Variação do sinal analítico em diferentes valores de pH para uma concentração de cloreto de 20 mg L^{-1} , solução a uma vazão de $1,7 \text{ mL min}^{-1}$, tempo de amostragem de $2,4 \text{ s}$, bobina helicoidal de 50 cm , comprimento do reator de 5 cm , a $25 \text{ }^\circ\text{C}$, $n = 3$ 62
- FIGURA 3.13** – Efeito da composição em massa entre o Ag_2Ch e a resina de poliéster para uma concentração de cloreto de 20 mg L^{-1} , tempo de amostragem de $2,4 \text{ s}$, solução transportadora água desionizada a uma vazão de $1,7 \text{ mL min}^{-1}$ e bobina helicoidal de 50 cm , a $25 \text{ }^\circ\text{C}$, $n = 3$ 63
- FIGURA 3.14** – Efeito do comprimento do reator em fase sólida sobre o sinal analítico para uma concentração de cloreto de 20 mg L^{-1} , tempo de amostragem de $2,4 \text{ s}$, solução transportadora água desionizada a uma vazão de $1,7 \text{ mL min}^{-1}$ e bobina helicoidal de 50 cm , a $25 \text{ }^\circ\text{C}$, $n = 3$ 64

- FIGURA 3.15** – Efeito da vazão total das soluções sobre o sinal analítico para concentração de Cl^- 20 mg L^{-1} , com volume de amostra de $68 \mu\text{L}$, e comprimento da bobina helicoidal de 50 cm , a $25 \text{ }^\circ\text{C}$, $n = 3$ 65
- FIGURA 3.16** – Efeito do volume de amostragem sobre o sinal analítico para concentração de cloreto de 20 mg L^{-1} , vazão de $2,0 \text{ mL min}^{-1}$ e comprimento da bobina helicoidal de 50 cm , a $25 \text{ }^\circ\text{C}$, $n = 3$ 66
- FIGURA 3.17** – Efeito do comprimento da bobina helicoidal sobre o sinal analítico para concentração de cloreto de 20 mg L^{-1} , vazão de $2,0 \text{ mL min}^{-1}$ e comprimento do reator em fase sólida de 10 cm , a $25 \text{ }^\circ\text{C}$, $n = 3$ 67
- FIGURA 3.18** – Estudo da repetibilidade do procedimento em fluxo para soluções de cloreto 20 mg L^{-1} ; com tempo de amostragem de $2,5 \text{ s}$, vazão de $2,0 \text{ mL min}^{-1}$ e comprimento da bobina helicoidal de 50 cm , a $25 \text{ }^\circ\text{C}$, $n = 20$, $\text{RSD} = 1,05 \%$ 68
- FIGURA 3.19** – Curva analítica obtida para a determinação de cloreto ($0,5$; $1,0$; $2,5$; $5,0$; 10 ; 20 ; 25 ; 50 ; 75 ; 100 mg L^{-1}) utilizando a célula de 100 cm de caminho óptico, com tempo de amostragem de $2,5 \text{ s}$, vazão de $2,0 \text{ mL min}^{-1}$, RFS contendo Ag_2Ch de 10 cm e comprimento da bobina helicoidal de 50 cm , a $25 \text{ }^\circ\text{C}$, $n = 3$ 70
- FIGURA 3.20** – Sinais transientes obtidos na determinação de cloreto utilizando um reator em fase sólida contendo cloranilato de prata acoplado ao sistema de análises por injeção em fluxo. Da esquerda para a direita os sinais transientes correspondem a triplicatas das soluções de referência de cloreto nas concentrações de $0,5$; $1,0$; $2,5$; $5,0$; 10 ; 20 ; 25 ; 50 ; 75 e 100 mg L^{-1} , seguidos de quintuplicatas das soluções das amostras (A, B C e D) e das soluções de referência novamente em concentrações decrescentes..... 72
- FIGURA 3.21** – Sinais analíticos obtidos para uma concentração de 50 mg L^{-1} de sulfato utilizando-se as células de 1 cm e de 100 cm de caminho óptico..... 74

- FIGURA 3.22** – Variação do sinal analítico em: a) água, b) solução de etanol 50% v v⁻¹, c) tampão acetato (pH 4,0), d) tampão fosfato (pH 4,0) e e) NH₄Cl (0,5%) em etanol (50%), a uma concentração de sulfato de 15 mg L⁻¹, vazão de 1,0 mL min⁻¹, tempo de amostragem de 5 s, bobina helicoidal de 30 cm, comprimento do reator de 4 cm, a 25 °C, n = 3..... 75
- FIGURA 3.23** – Efeito das composições em massa entre o BaCh e a resina de poliéster (n = 3) para uma concentração de sulfato de 50 mg L⁻¹, tempo de amostragem de 5 s, solução transportadora etanol 50 % v v⁻¹, uma vazão de 1,0 mL min⁻¹e bobina helicoidal de 30 cm, a 25 °C..... 76
- FIGURA 3.24** – Efeito do comprimento do reator em fase sólida sobre o sinal analítico para uma concentração de sulfato 50 mg L⁻¹, tempo de amostragem de 7 s, solução transportadora água desionizada a uma vazão de 1,0 mL min⁻¹e bobina helicoidal de 30 cm, a 25 °C, n = 3..... 77
- FIGURA 3.25** – Efeito da vazão total das soluções sobre o sinal analítico para concentração de sulfato 25 mg L⁻¹, com volume de amostra de 108 µL, e comprimento da bobina helicoidal de 30 cm, a 25 °C, n = 3..... 78
- FIGURA 3.26** – Efeito do volume de amostragem sobre o sinal analítico para concentração de sulfato de 50 mg L⁻¹, vazão de 1,0 mL min⁻¹ e comprimento da bobina helicoidal de 30 cm, a 25 °C, n = 3..... 79
- FIGURA 3.27** – Efeito do comprimento da bobina helicoidal sobre o sinal analítico para concentração de sulfato de 25 mg L⁻¹ e vazão de 1,0 mL min⁻¹, a 25 °C, n = 3..... 79
- FIGURA 3.28** – Estudo da repetibilidade do procedimento em fluxo para soluções de sulfato 10 mg L⁻¹; com tempo de amostragem de 7 s, vazão de 1,0 mL min⁻¹ e comprimento da bobina helicoidal de 20 cm, a 25 °C, n = 10, RSD < 1,0 %..... 80

FIGURA 3.29 – Curva analítica obtida para a determinação de sulfato (2,5; 5,0; 10; 20; 30; 40 mg L⁻¹) utilizando a célula de 100 cm de caminho óptico, com tempo de amostragem de 7 s, vazão de 1,0 mL min⁻¹ e comprimento da bobina helicoidal de 20 cm, a 25 °C, n = 3..... 83

FIGURA 3.30 – Sinais transientes obtidos na determinação de sulfato utilizando um reator em fase sólida contendo cloranilato de bário acoplado ao sistema de análise por injeção em fluxo. Da esquerda para a direita os sinais transientes correspondem a triplicatas das soluções de referência de cloreto nas concentrações de 2,5; 5,0; 10; 20; 30 e 40 mg L⁻¹, seguidos de triplicatas das soluções das amostras (A, B e C) e das soluções de referência novamente em concentrações decrescentes..... 84

FIGURA 3.31 – Efeito da concentração de HCl sobre o sinal analítico para concentrações de SCN⁻ e Fe³⁺ iguais a 1,0 mmol L⁻¹ e PO₄³⁻ 25 mg L⁻¹, com tempo de amostragem de 5 s, vazão de 0,8 mL min⁻¹ e comprimento da bobina helicoidal de 50 cm, a 25 °C, n = 3..... 86

FIGURA 3.32 – Efeito da concentração de Fe³⁺ sobre o sinal analítico para concentrações de SCN⁻ 1,0 x 10⁻⁴ mol L⁻¹, PO₄³⁻ 25 mg L⁻¹ e HCl 1,0 x 10⁻² mol L⁻¹, com tempo de amostragem de 5 s, vazão de 0,8 mL min⁻¹ e comprimento da bobina helicoidal de 50 cm, a 25 °C, n = 3..... 86

FIGURA 3.33 – Efeito da concentração de SCN⁻ sobre o sinal analítico para concentrações de Fe³⁺ 1,0 x 10⁻³ mol L⁻¹, PO₄³⁻ 25 mg L⁻¹ e HCl 1,0 x 10⁻² mol L⁻¹, com tempo de amostragem de 5s, vazão de 0,8 mL min⁻¹ e comprimento da bobina helicoidal de 50 cm, a 25 °C..... 87

FIGURA 3.34 – Efeito da vazão total das soluções sobre o sinal analítico para concentrações de Fe³⁺ 1,0 x 10⁻³ mol L⁻¹, SCN⁻ 5,0 x 10⁻⁴ mol L⁻¹, PO₄³⁻ 25 mg L⁻¹ e HCl 1,0 x 10⁻² mol L⁻¹, com volume de amostragem de 67 µL e comprimento da bobina helicoidal de 50 cm, a 25 °C, n = 3..... 88

FIGURA 3.35 – Efeito do volume de amostragem das soluções sobre o sinal analítico para concentrações de Fe^{3+} $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, SCN^- $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, PO_4^{3-} 25 mg L^{-1} e HCl $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, com vazão de $0,8 \text{ mL min}^{-1}$ e comprimento da bobina helicoidal de 50 cm , a $25 \text{ }^\circ\text{C}$, $n = 3$ 89

FIGURA 3.36 – Efeito do comprimento da bobina helicoidal sobre o sinal analítico para concentrações de Fe^{3+} $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, SCN^- $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, PO_4^{3-} 25 mg L^{-1} e HCl $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, com tempo de amostragem de 6 s , vazão de $0,8 \text{ mL min}^{-1}$, a $25 \text{ }^\circ\text{C}$, $n = 3$ 90

FIGURA 3.37 – Estudo da repetibilidade do procedimento em fluxo para soluções de Fe^{3+} $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, SCN^- $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, PO_4^{3-} 25 mg L^{-1} e HCl $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, com tempo de amostragem de 6 s , vazão de $0,8 \text{ mL min}^{-1}$ e comprimento da bobina helicoidal de 30 cm , a $25 \text{ }^\circ\text{C}$, $n = 10$, $\text{RSD} = 0,5 \%$ 91

FIGURA 3.38 – Curva analítica obtida para a determinação de fosfato ($10, 20, 35, 50, 80, 100 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$) utilizando a célula de 100 cm de caminho óptico, com tempo de amostragem de 6 s , vazão de $0,8 \text{ mL min}^{-1}$ e comprimento da bobina helicoidal de 30 cm , a $25 \text{ }^\circ\text{C}$, $n = 5$. Para soluções de Fe^{3+} $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, SCN^- $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, e HCl $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ $n = 3$ 94

FIGURA 3.39 – Sinais transientes obtidos na determinação de fosfato utilizando um reator em fase sólida contendo cloranilato de prata acoplado ao sistema de análise por injeção em fluxo. Da esquerda para a direita os sinais transientes correspondem a triplicatas das soluções de referência de fosfato nas concentrações de $10, 20, 35, 50, 80, 100 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$, seguidos de triplicatas das soluções das amostras (A, B e C) e das soluções de referência novamente em concentrações decrescentes..... 95

FIGURA 3.40 – Efeito da solução transportadora sobre o sinal analítico para concentrações de SCN^- e Fe^{3+} iguais a $5,0 \text{ mmol L}^{-1}$ e F^- 25 mg L^{-1} , com tempo de amostragem de $1,5 \text{ s}$, vazão de $2,5 \text{ mL min}^{-1}$ e comprimento da bobina helicoidal de 50 cm , a $25 \text{ }^\circ\text{C}$, $n = 3$ 97

- FIGURA 3.41** – Efeito da concentração de Fe^{3+} sobre o sinal analítico para concentrações de SCN^- $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, F^- 25 mg L^{-1} , e HCl $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, com tempo de amostragem de 1,5s, vazão de $2,5 \text{ mL min}^{-1}$ e comprimento da bobina helicoidal de 50 cm, a $25 \text{ }^\circ\text{C}$,. $n = 3$ 98
- FIGURA 3.42** – Efeito da concentração de SCN^- sobre o sinal analítico para concentrações de Fe^{3+} $8,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, F^- 25 mg L^{-1} , e HCl $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, com tempo de amostragem de 1,5s, vazão de $2,5 \text{ mL min}^{-1}$ e comprimento da bobina helicoidal de 50 cm, a $25 \text{ }^\circ\text{C}$, $n = 3$ 99
- FIGURA 3.43** – Efeito da vazão total das soluções sobre o sinal analítico para concentrações de Fe^{3+} $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, SCN^- $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, F^- 25 mg L^{-1} e HCl $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, com volume de amostragem de $67 \text{ } \mu\text{L}$ e comprimento da bobina helicoidal de 50 cm, a $25 \text{ }^\circ\text{C}$, $n = 3$ 100
- FIGURA 3.44** – Efeito do volume de amostragem das soluções sobre o sinal analítico para concentrações de Fe^{3+} $8,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, SCN^- $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, F^- 25 mg L^{-1} , e HCl $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, com vazão de $3,0 \text{ mL min}^{-1}$ e comprimento da bobina helicoidal de 50 cm, a $25 \text{ }^\circ\text{C}$, $n = 3$ 101
- FIGURA 3.45** – Efeito do comprimento da bobina helicoidal sobre o sinal analítico para concentrações de Fe^{3+} $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, SCN^- $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, F^- 25 mg L^{-1} , e HCl $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, com tempo de amostragem de 1,8 s, vazão de $3,0 \text{ mL min}^{-1}$, a $25 \text{ }^\circ\text{C}$, $n = 3$ 102
- FIGURA 3.46** – Estudo da repetibilidade do procedimento em fluxo para soluções de Fe^{3+} $8,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, SCN^- $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, SCN^- $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, F^- 25 mg L^{-1} , e HCl $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, com tempo de amostragem de 1,8 s, vazão de $3,0 \text{ mL min}^{-1}$ e comprimento da bobina helicoidal de 50 cm, a $25 \text{ }^\circ\text{C}$, $n = 20$, $\text{RSD} = 1,9 \%$ 103

FIGURA 3.47 – Curva analítica obtida para a determinação de fluoreto (0,02; 0,27; 0,53; 2,67; 5,33) utilizando a célula de 1 cm de caminho óptico, com tempo de amostragem de 1,8 s, vazão de 3,0 mL min⁻¹ e comprimento da bobina helicoidal de 50 cm, a 25 °C. Para soluções de Fe³⁺ 8,0 x 10⁻³ mol L⁻¹, SCN⁻ 5,0 x 10⁻³ mol L⁻¹, e HCl 1,0 x 10⁻⁵ mol L⁻¹, n = 3..... 106

FIGURA 4.1 – Consumo de reagentes e volume de efluentes na determinação de cloreto utilizando o método proposto comparado ao da literatura..... 109

RESUMO

DESENVOLVIMENTO DE PROCEDIMENTOS EM FLUXO ENVOLVENDO ESPECTROFOTOMETRIA CONVENCIONAL E COM LONGO CAMINHO ÓPTICO PARA DETERMINAÇÃO DE ÂNIONS EM ÁGUAS

Neste trabalho, cinco procedimentos foram desenvolvidos para a determinação de ânions (cloreto, sulfato, fosfato e fluoreto), com detecção espectrofotométrica, sendo quatro empregando célula de 100 cm de caminho óptico e um empregando célula de 1 cm de caminho óptico. O primeiro procedimento utilizando análise por injeção em fluxo com longo caminho óptico para a determinação de cloreto em águas naturais baseou-se no método espectrofotométrico descrito no *Standard Methods*¹³⁰ onde a reação entre tiocianato de mercúrio(II) e cloreto leva ao deslocamento dos íons tiocianato e à formação de um complexo de coloração vermelho intenso com Fe(III), que foi monitorado em 455 nm. A curva analítica obtida foi linear para o intervalo de concentrações de 1,0 a 50 mg L⁻¹ de cloreto ($r = 0,9989$), com um limite de detecção de 0,2 mg L⁻¹ ($3\sigma_{\text{branco}} / \text{inclinação}$), um limite de quantificação de 0,7 mg L⁻¹ ($10\sigma_{\text{branco}} / \text{inclinação}$), RSD menor que 1,0 % ($n = 20$) e uma frequência de amostragem de 72 h⁻¹. O segundo procedimento utilizando análise por injeção em fluxo com longo caminho óptico para a determinação de cloreto em águas naturais empregou um reator em fase sólida contendo cloranilato de prata imobilizado. A determinação é baseada na reação entre o cloreto e o cloranilato de prata, formando cloreto de prata que fica retido no reator, deslocando os íons cloranilato que foram detectados espectrofotometricamente em 530 nm, sendo os sinais de absorbância proporcionais à concentração de cloreto. A curva analítica obtida apresentou linearidade no intervalo de concentrações de 0,5 a 100 mg L⁻¹ de cloreto ($r = 0,9997$), um limite de detecção de 0,3 mg L⁻¹ ($3\sigma_{\text{branco}} / \text{inclinação}$), um limite de quantificação de 0,5 mg L⁻¹ ($10\sigma_{\text{branco}} / \text{inclinação}$), RSD de 1,05 % ($n = 20$) e uma frequência de amostragem de 80 h⁻¹. O procedimento para a determinação de sulfato em águas naturais empregou um reator em fase sólida contendo cloranilato de bário imobilizado. O princípio da determinação é baseado na reação entre o sulfato e o cloranilato de bário, formando sulfato de bário que fica retido no reator, deslocando os íons cloranilato que foram detectados espectrofotometricamente em 530 nm. A curva analítica obtida foi linear para o intervalo de concentração de sulfato de 2,5 a 40 mg L⁻¹ ($r = 0,9994$), com limite

de detecção de $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ ($3\sigma_{\text{branco}} / \text{inclinação}$), limite de quantificação de $0,3 \text{ mg L}^{-1}$ ($10\sigma_{\text{branco}} / \text{inclinação}$), RSD menor que 1,0 % ($n = 10$) e uma frequência de amostragem de 50 h^{-1} . O procedimento proposto para a determinação de fosfato em águas naturais utilizando análise por injeção em fluxo com longo caminho óptico, baseia-se na reação de descoloração do tiocianato de ferro (III) pelo fosfato. O nitrato de ferro (III) reage com o tiocianato de sódio formando o tiocianato de ferro (III), um composto de coloração avermelhada que possui absorção máxima em 468 nm. Quando os íons fosfato entram em contato com o complexo FeSCN^{2+} , forma-se o complexo entre o fosfato e o ferro(III), de estequiometria não definida, que é incolor. O decréscimo da absorbância, é proporcional à concentração de fosfato na amostra. A curva analítica foi linear para o intervalo de concentrações de 10 a $100 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ de fosfato ($r = 0,9996$), com limite de detecção de $4,5 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ ($3\sigma_{\text{branco}} / \text{inclinação}$), limite de quantificação de $15,6 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ ($10\sigma_{\text{branco}} / \text{inclinação}$), RSD de 0,5 % ($n = 10$) e frequência de amostragem de 55 h^{-1} . O procedimento para determinação de fluoreto em amostras de água mineral, empregando uma célula de 1 cm de caminho óptico, baseia-se no método empregado para a determinação de fosfato, sendo que quando os íons fluoreto entram em contato com o complexo FeSCN^{2+} , forma-se o complexo FeF_6^{3-} entre o fluoreto e o ferro, que é incolor, ocasionando um decréscimo da absorbância que é proporcional à concentração de fluoreto na amostra. A curva analítica apresentou boa linearidade para o intervalo de concentração de 0,02 a $5,33 \text{ mg L}^{-1}$ de fluoreto ($r = 9997$), limite de detecção de $5,3 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ ($3\sigma_{\text{branco}} / \text{inclinação}$), limite de quantificação de $17,6 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ ($10\sigma_{\text{branco}} / \text{inclinação}$), RSD de 1,9 % ($n = 20$) com frequência de amostragem de 110 h^{-1} . Os valores obtidos com os procedimentos propostos foram comparados com aqueles obtidos pelo método oficial do Standard Methods, e os resultados estão em concordância a um nível de confiança de 95%.

ABSTRACT

DEVELOPMENT OF FLOW PROCEDURES INVOLVING CONVENTIONAL SPECTROPHOTOMETRY AND LONG PATHLENGTH FOR DETERMINATION OF ANIONS IN WATERS. In this work, five procedures were developed for determination of anions (chloride, sulphate, phosphate and fluoride), with spectrophotometric detection, being four employing a 100-cm optical length flow-cell and one of them employing a cell with 1 cm optical length. The first procedure employing flow injection analysis with long pathlength for chloride determination in natural waters was based in the spectrophotometric procedure described in *Standard Methods*¹³⁰ in which the reaction between mercury(II) thiocyanate and chloride displaces the thiocyanate ions yielding a reddish complex with iron(III), that was spectrophotometrically monitored at 455 nm. The analytical curve obtained was linear in the chloride concentration range of 1.0 to 50 mg L⁻¹ ($r = 0.9989$) with a detection limit of 0.2 mg L⁻¹ ($3\sigma_{\text{blank}} / \text{slope}$) and a quantification limit of 0.7 mg L⁻¹ ($10\sigma_{\text{blank}} / \text{slope}$), RSD < 1.0% ($n = 20$) and a sampling rate of 72 h⁻¹. The second procedure for chloride determination employed a solid-phase reactor containing silver chloranilate immobilized coupled to the FIA system. The chloride determination is based on the reaction between chloride and silver chloranilate yielding silver chloride, displacing chloranilate ions which were spectrophotometrically detected at 530 nm and the absorbance signals proportional to the chloride concentration. The analytical curve showed a good linearity in the chloride concentration range of 0.5 to 100 mg L⁻¹ ($r = 0.9997$) with a detection limit of 0.3 mg L⁻¹ ($3\sigma_{\text{blank}} / \text{slope}$) and a quantification limit of 0.5 mg L⁻¹ ($10\sigma_{\text{blank}} / \text{slope}$), RSD of 1.05% ($n = 20$) and a sampling rate of 80 h⁻¹. The flow procedure for sulphate determination in natural waters employed a solid-phase reactor containing barium chloranilate immobilized. The determination is based on the reaction between sulphate ions and barium chloranilate yielding barium sulphate, displacing the chloranilate ions that were spectrophotometrically detected at 530 nm. The analytical curve obtained was linear in the sulphate concentration range of 2.5 to 40 mg L⁻¹ ($r = 0.9994$) a detection limit of 0.1 mg L⁻¹ ($3\sigma_{\text{blank}} / \text{slope}$) and a quantification limit of 0.3 mg L⁻¹ ($10\sigma_{\text{blank}} / \text{slope}$), RSD < 1.0% ($n = 10$) and a sampling rate of 50 h⁻¹. The proposed procedure for phosphate determination in natural waters employing flow injection analysis with long pathlength spectrophotometry is based on the colorless reaction of iron(III) thiocyanate and

phosphate ions. Iron(III) reacts with thiocyanate yielding FeSCN^{2+} , a reddish complex with maximum absorbance in 468 nm. The phosphate ions in contact with FeSCN^{2+} yield a colorless complex between iron(III) and phosphate, with non-defined stoichiometry. The decrease of the absorbance signals is proportional to the phosphate concentration in the samples. The analytical curve obtained was linear in the phosphate concentration range of 10 to 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ ($r = 0.9996$) a detection limit of 4.5 $\mu\text{g L}^{-1}$ ($3\sigma_{\text{blank}} / \text{slope}$) and a quantification limit of 15.6 $\mu\text{g L}^{-1}$ ($10\sigma_{\text{blank}} / \text{slope}$), RSD < 1.0% ($n = 10$) and a sampling rate of 55 h^{-1} . The procedure for fluoride determination in mineral waters employing a 1-cm optical flow-cell was based on the same procedure for phosphate determination. The reaction between fluoride ions and FeSCN^{2+} yield the colorless FeF_6^{3-} -complex causing an absorbance decrease, proportional to the fluoride concentration in the samples. The analytical curve showed a good linearity for the fluoride concentration range of 0.02 to 5.33 mg L^{-1} ($r = 0.9997$) with a detection limit of 5.3 $\mu\text{g L}^{-1}$ ($3\sigma_{\text{blank}} / \text{slope}$) and a quantification limit of 17.6 $\mu\text{g L}^{-1}$ ($10\sigma_{\text{blank}} / \text{slope}$), RSD of 1.9% ($n = 20$) and a sampling rate of 110 h^{-1} . Results obtained with the proposed procedures were compared with those obtained with the official methods from Standard Methods showing a good agreement at the 95% confidence level.

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

A química tem uma grande presença em nossas vidas, sendo responsável por inúmeros produtos importantes para a humanidade, desde diversos medicamentos até combustíveis que movimentam carros e aviões. No entanto, as atividades ligadas à química muitas vezes trazem graves prejuízos à natureza e ao próprio homem. Nos últimos anos, porém, uma nova filosofia para a química vem tomando grande força: a chamada 'química verde', 'química limpa' ou 'química sustentável', que tem como alguns de seus princípios evitar ao máximo a geração de rejeitos e utilizar processos mais seguros para o meio ambiente.

De todos os problemas ambientais, a contaminação das águas é a que apresenta conseqüências mais devastadoras. Estima-se que nada menos de 72% dos leitos hospitalares são ocupados por pacientes vítimas de doenças transmitidas através da água¹.

A crescente expansão demográfica e industrial trouxe como conseqüência o comprometimento das águas dos rios, lagos e reservatórios. A falta de recursos financeiros nos países em desenvolvimento tem agravado esse problema, pela impossibilidade da aplicação de medidas corretivas para reverter essa situação.

A poluição das águas é gerada por efluentes domésticos (poluentes orgânicos biodegradáveis, nutrientes e bactérias); efluentes industriais (poluentes orgânicos e inorgânicos, dependendo da atividade industrial) e carga difusa urbana e agrícola (poluentes advindos da drenagem destas áreas: fertilizantes, defensivos agrícolas, fezes de animais e material em suspensão).

A Companhia de Tecnologia de Saneamento Básico (CETESB), em vista da grande importância do monitoramento da poluição no meio aquático, apresenta 35 parâmetros físico-químicos e microbiológicos que, devido ao seu alto caráter representativo, caracterizam a qualidade das águas no Brasil².

As espécies a serem monitoradas em águas naturais ou residuárias estão, na maioria das vezes, presentes em baixas concentrações, tornando o monitoramento freqüentemente limitado pela disponibilidade de procedimentos analíticos sensíveis, visto que alguns métodos oficiais apresentam limites de detecção superiores às concentrações máximas toleradas.

Em química analítica, várias metodologias têm sido aplicadas no monitoramento de espécies químicas presentes em dejetos industriais, efluentes, esgotos domésticos etc., os quais são responsáveis por gravíssimos problemas ambientais. Paradoxalmente, muitas dessas metodologias utilizam reagentes tóxicos que terminam por participar do ciclo de contaminação do meio ambiente. Nesse contexto, tem surgido, na química analítica, pesquisas envolvendo a 'química limpa' com o objetivo de desenvolver metodologias que empreguem reagentes de baixa toxicidade e que não ofereçam riscos ao analista e ao ambiente³.

Atualmente, pesquisas envolvendo ciência ambiental, agricultura e processos industriais apresentam uma demanda muito grande de resultados analíticos. Para atender a essa demanda, é necessário buscar procedimentos automatizados que apresentem uma maior frequência de resultados. O uso da análise por injeção em fluxo com detecção espectrofotométrica constitui em uma das principais ferramentas utilizada na quantificação de espécies de interesse ambiental, devido, principalmente, à sua alta frequência analítica, à simplicidade de seus equipamentos, à economia de amostras e reagentes, e à boa precisão e exatidão.

1.1 – Análise por Injeção em Fluxo (FIA)

1.1.1 – Abordagem Histórica

A crescente necessidade de automação de procedimentos analíticos se deve ao aumento significativo do número de amostras laboratoriais a serem analisadas e à demanda por técnicas rápidas e confiáveis operando 24 horas por dia, frequentemente requeridas para controle de processos industriais.

As sementes para o desenvolvimento da análise por injeção em fluxo foram apresentadas no final de 1959. O conceito de uma amostra sendo injetada em um fluxo contínuo e registrada continuamente é inerente aos conceitos básicos da cromatografia gasosa desenvolvida por JAMES e MARTIN em 1952^{4,5}. O desenvolvimento em 1957 por SKEGGS⁶ de uma técnica automatizada para análises de volumes discretos de amostras pelo uso de um fluxo contínuo segmentado por ar foi a chave para o desenvolvimento da origem histórica da análise por injeção em fluxo.

Durante aproximadamente vinte anos, foi aceito que a segmentação, dividindo o fluxo em compartimentos pequenos, regulares e separados por bolhas de ar, era a melhor estratégia para se evitar o alargamento de uma zona discreta da amostra (freqüentemente denominada de *dispersão da amostra*) no percurso, desde o ponto de sua introdução até o detector⁷.

Apesar de algumas publicações ao final dos anos sessenta e início dos anos setenta já abordarem procedimentos nos quais a segmentação não era aplicada, somente a partir da metade da década de setenta é que foi amplamente aceito que a segmentação podia ser omitida, utilizando-se sistemas em fluxo com dimensões e vazões adequadas, simplificando-se assim o sistema analítico e aumentando-se o número de amostras que poderiam ser analisadas por unidade de tempo (freqüentemente denominado de *freqüência de amostragem*). Esta abordagem tornou-se conhecida como Análise por Injeção em Fluxo (FIA)⁷.

1.1.2 – Princípios Fundamentais

A análise por injeção em fluxo contínuo (FIA, do inglês *flow injection analysis*), pode ser definida como um processo de mecanização/automação de procedimentos analíticos, no qual a amostra em solução é introduzida em um fluido que a transporta em direção ao detector. Durante o transporte, a amostra se dispersa, originando um gradiente de concentração e fazendo com que um sinal transiente seja gerado pelo detector. O emprego de sistemas FIA possibilita a implementação de praticamente todas as etapas envolvidas no processo de análise química (amostragem, separações, diluições, pré-concentrações, adição de reagentes, etc)^{8,9}.

Os sistemas de análises por injeção em fluxo são constituídos por uma unidade propulsora de fluídos, uma unidade de introdução da amostra, um sistema de transporte da amostra e reação e uma unidade de detecção¹⁰.

Os fluídos podem ser propulsionados através dos tubos do sistema FIA por vários mecanismos como gravidade, uso de bomba peristáltica e gases pressurizados. A bomba peristáltica é o tipo de unidade de propulsão mais amplamente usada em análises por injeção em fluxo. Esta deve possuir torque suficiente para manter a vazão constante, mesmo que ocorram variações na impedância hidrodinâmica do sistema^{10,11}.

O sistema de introdução da amostra é o dispositivo fundamental em FIA, além de introduzir a amostra de modo reprodutivo no percurso analítico, pode ser empregado para selecionar as vazões do transportador e dos reagentes e também variar o comprimento do percurso analítico, o que aumenta a flexibilidade do processo¹⁰⁻¹⁴. Vários tipos de injetores têm sido apresentados na literatura, sendo o mais comum a válvula de 6 vias, desenvolvido por RUZICKA e HANSEN¹⁵, e o injetor proporcional desenvolvido pelos pesquisadores do CENA/USP¹⁶.

O percurso analítico é onde ocorrem as reações químicas necessárias à detecção da espécie de interesse. O dimensionamento do mesmo deve levar em conta o tempo de residência da amostra e, portanto, as vazões do transportador e dos reagentes. O aumento do percurso analítico implica em diminuição da absorvância, devido ao processo de dispersão¹⁵. O comprimento do percurso analítico deve ser escolhido em função da cinética da reação¹¹.

Devido à sua grande versatilidade, a análise por injeção em fluxo permite o uso dos detectores mais comumente aplicados à química analítica. Dentre eles os espectrofotométricos e eletroquímicos são os mais utilizados.

1.1.3 – Configurações do sistema FIA

O sistema de análises por injeção em fluxo contínuo mais elementar, é o de linha única, mostrado na Figura 2.1.

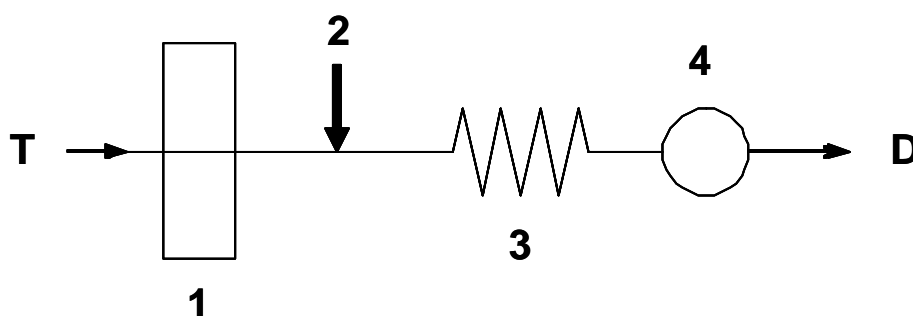


FIGURA 1.1 – Representação esquemática de um sistema FIA simples de linha única. Onde: T representa a solução transportadora; 1 a unidade de propulsão; 2 a unidade de comutação; 3 a unidade de reação; 4 a unidade de detecção e D o descarte.

A análise por injeção em fluxo¹⁷⁻²⁰ envolve a injeção rápida de uma amostra em um fluxo contínuo de transportador não-segmentado. Uma ou mais soluções de reagentes confluem continuamente com o transportador, anteriormente à detecção. A zona de amostra injetada apresenta dispersão, sendo misturada com as soluções transportadora e reagente. O produto resultante é transportado em direção a um detector no qual ocorrerão as medidas e, daí então, para o descarte. A dispersão ou a diluição da zona de amostra pode ser controlada ou adaptada às análises requeridas pela otimização de vários fatores, tais como o volume injetado da amostra, as vazões do fluido transportador e dos reagentes, o comprimento da bobina de reação e o diâmetro interno da tubulação.

As limitações do sistema em linha única foram resolvidas, adotando-se a adição do reagente por confluência¹⁶. O reagente adicionado logo após o injetor permite que cada fração da amostra receba a mesma quantidade de reagente, desta forma não há a formação de gradiente de concentração de reagentes no percurso analítico²¹.

Visando minimizar o consumo de reagentes, foi proposto o processo *merging zones* ou de zonas coalescentes²²⁻²⁷. Neste processo, alíquotas da amostra e do reagente são coletadas ao mesmo tempo, quando o injetor é comutado para a posição de inserção, ambas as alíquotas são deslocadas pelos respectivos transportadores e coalescem na confluência.

O processo chamado *sampling zones* ou reamostragem²⁸ é equivalente a duas diluições sucessivas feitas manualmente. Devido à dispersão, a concentração da amostra varia ponto a ponto, na fração do percurso analítico onde a amostra está distribuída, tomando-se uma fração da amostra dispersa e inserindo-se em um segundo percurso analítico, ela se dispersa novamente enquanto é transportada para o detector.

O processo de fluxo monossegmentado²⁹⁻³¹ consiste da intercalação de um fluido imiscível (bolhas de ar) entre a amostra e o transportador, evitando o contato entre ambos. A fração do percurso analítico ocupado pela amostra permanece constante, enquanto a mesma é transportada para o detector.

Além dos sistemas descritos, vários procedimentos analíticos usuais tem sido incorporados ao processo de análise química por injeção em fluxo.

1.1.4 – Multicomutação³²

A multicomutação se refere a sistemas em fluxo, projetados com comutadores discretos controlados por computador, que resultam em um sistema integrado em fluxo no qual podem ser implementados todos os passos envolvidos no processamento da amostra. Os sistemas em fluxo podem ser re-configurados pelo software de controle, apresentando aumento da versatilidade, potencial para automatização e para minimização de consumo de reagentes e geração de resíduo. Um sistema em fluxo pode ser considerado como um compartimento com um número de entrada (amostras, reagentes, 'teclado de comandos') e várias saídas (resultados, soluções recicladas, descarte). Quando a comutação não é característica, como nas análises clássicas de fluxo segmentado, a influência de parâmetros de entrada e saída e vice-versa, bem como modificações, em tempo real, no processamento de amostras não são facilmente realizáveis. Com a comutação simples, somente parte das potencialidades inerentes ao fluxo é possível³³. Estas capacidades são expandidas em relação aos sistemas de comutação, para sistemas mais avançados, a multicomutação.

Um sistema de multicomutação pode ser considerado como uma rede de comunicação analítica que envolve a atuação de n dispositivos ativos (ou n operações com um simples dispositivo) em uma simples amostra permitindo o estabelecimento de até 2^n estados. Nestes instrumentos vários parâmetros de entrada e saída são freqüentemente independentes. Os passos analíticos requeridos para o processo de amostragem podem ser definidos por um software de controle, sendo eventualmente modificados em tempo real. Em resumo, a multicomutação é inerente para sistemas em fluxo que podem apresentar vários estados; a amostra em processamento normalmente é submetida a diferentes operações, como fragmentação e mistura, sob diferentes condições.

A multicomutação é normalmente realizada com o uso de válvulas solenóides, dispositivos controlados pelo tempo e outros artefatos para melhorar o desempenho do sistema. Estes dispositivos podem ser operados de uma maneira passiva ou ativa, e o controle adequado do tempo de acionamento das válvulas é explorado freqüentemente buscando uma maior versatilidade do sistema.

A Figura 1.2 esquematiza um sistema de multicomutação para análises por injeção em fluxo composto de quatro válvulas solenóides.

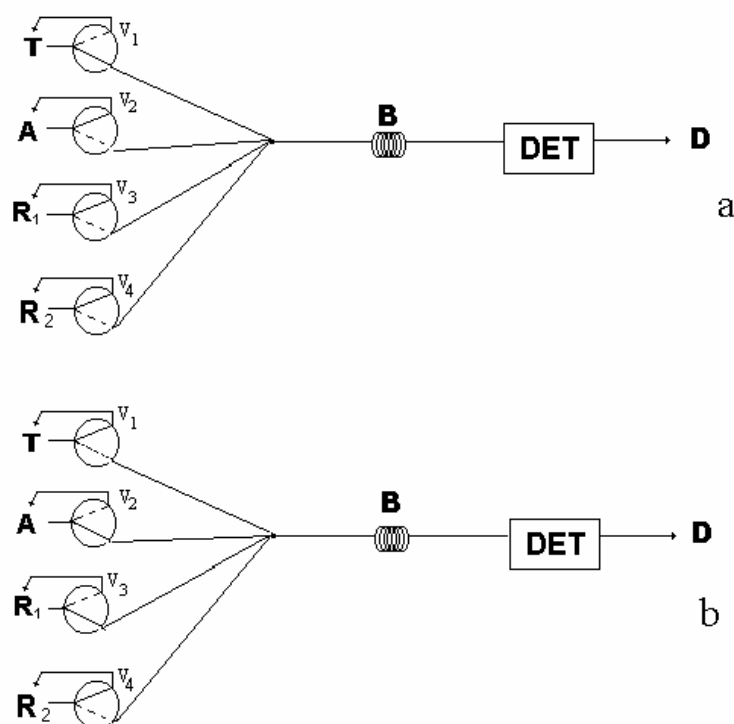


FIGURA 1.2 – Representação esquemática de um sistema FIA com multicomutação. Onde: T representa a solução transportadora; A, R₁ e R₂ amostra e reagentes; V₁, V₂, V₃ e V₄ as unidade de comutação; B a unidade de reação; DET a unidade de detecção e D o descarte.

Na representação das válvulas acima, a linha contínua, representa o fluxo das soluções. Na válvula do transportador, a solução é introduzida no sentido contrário ao do reagente/amostra, dessa forma, quando as válvulas não estão acionadas (a), somente o transportador passa pelo detector, enquanto que as demais soluções retornam para os respectivos frascos de origem. Quando as mesmas são acionadas (b), somente reagente/amostra são inseridos no percurso analítico, desviando o fluxo do transportador, evitando-se assim a diluição de reagente/amostra. Dessa forma, somente uma quantidade estritamente necessária para a determinação é utilizada.

1.2 – Reatores em Fase Sólida (RFS)

Desde muito tempo reagentes no estado sólido tem sido empregados no desenvolvimento de procedimentos analíticos, mas estes processos se tornaram pouco freqüentes devido às limitações do seu uso prático. A iniciativa de imobilizar

estes reagentes para a construção de reatores a serem incorporados em sistema FIA surgiu como uma proposta para diminuir essas limitações e tornar mais viável o uso destes reagentes.

A utilização de reagentes sólidos em sistemas de análises por injeção em fluxo constitui-se numa das modificações mais interessantes neste tipo de sistema e tem sido explorada em diferentes áreas da química analítica³⁴. Esta modificação consiste no acoplamento de um reator em fase sólida contendo reagentes imobilizados em um dado ponto do sistema em fluxo, através do qual deve passar o par amostra-solução transportadora para facilitar a reação na interface sólido solução. O confinamento do reagente pode ser obtido diretamente, no caso de um composto de baixa solubilidade no meio utilizado. Este tipo de imobilização é conhecida como “natural”³⁵⁻⁴². Se esta não é possível, imobiliza-se o reagente em um suporte sólido estável com ajuda de algum processo físico⁴³⁻⁵² ou químico⁵³⁻⁵⁹.

O emprego de reatores em fase sólida em sistemas de análises por injeção em fluxo pode resultar em diversas vantagens analíticas em relação aos sistemas homogêneos em solução^{10,28,60}. Esses reatores geralmente aumentam tanto a sensibilidade analítica como também a frequência de amostragem, ambas derivadas de uma menor dispersão sofrida pela amostra. Essa menor dispersão da amostra deve-se fundamentalmente a dois fatores: a transferência radial de massas em um leito empacotado é muito maior, conseqüentemente a conversão do analito na zona de amostra se processa com maior rapidez, uma vez que tal conversão ocorre na interface sólido-solução. Isso leva a um aumento do sinal analítico e a possibilidade de diminuir o volume de amostra em uma única injeção. Por outro lado, o aumento da sensibilidade com o emprego de reagentes sólidos se deve também as características de trabalho, visto que o reagente está na sua forma mais concentrada, uma vez que não há uma diluição prévia do mesmo.

Outro fator a ser considerado, é a ausência de excesso de reagente no detector. Neste tipo de sistema, apesar de se trabalhar com o reagente no estado sólido (maior concentração possível) promovendo assim altas velocidades de reações químicas, o reagente imobilizado não é transportado ao detector do sistema FIA, a reação ocorre no interior da coluna e só é consumido quantidades estequiométricas ao analito de interesse.

O baixo consumo de reagentes se deduz da possibilidade de reutilização do leito ou a regeneração “on-line” do mesmo. Outro aspecto vantajoso que deve ser enfatizado é que se conseguem montagens FIA mais simples, por diminuição do número de canais, sendo muito freqüente os sistemas FIA monocanais (linha única) ou no máximo de dois canais.

A miniaturização dos sistemas FIA tem sido possível mediante o deslocamento dos reatores em fase sólida para a cela de detecção sob a modalidade de sensor ótico (optosensor)⁶¹.

A utilização de reagentes imobilizados tem permitido o emprego analítico de reagentes cuja utilização era impraticável em condições normais, tais como reagentes insolúveis ou oxidantes e redutores fortes, cujas soluções são instáveis. Isso possibilita assim uma extensão das aplicações analíticas ao facilitar determinados processos analíticos. A crescente popularização do processo FIA se deve em boa parte ao aumento da versatilidade e de sua eficácia em operações de pré-concentração, purificação, separação, catálise etc, uma vez que todas elas podem ser simplificadas “on-line” mediante a incorporação na montagem FIA de reatores em fase sólida.

Como características gerais, os reagentes sólidos imobilizados devem reunir uma série de requisitos que afetam tanto os reagentes imobilizados como os suportes usados nas imobilizações, tais como: tamanho de partículas adequadas para que permita o fluxo do líquido livremente, tendo em conta que uma das vantagens da metodologia FIA é o trabalho em baixas pressões; elevada velocidade de reação e de difusão dos reagentes e produtos; não retenção dos analitos e produtos por adsorção, a fim de se evitar a contaminação entre as amostras; estabilidade mecânica do fluxo contínuo, com a finalidade de não desenvolver espaços vazios ou caminhos preferenciais durante o uso continuado dos mesmos e inércia química frente ao transportador dos reagentes, necessária para garantir um prolongado tempo de uso do reator.

1.3 – Descrição dos Analitos

1.3.1 – Cloreto

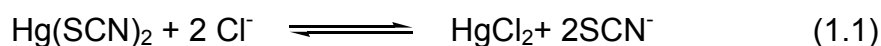
1.3.1.1 – Aspectos Gerais

O cloreto é um dos principais íons presentes em águas naturais e residuárias. Um alto teor de cloreto é indesejável tanto nas indústrias, onde pode causar corrosão de tubos e estruturas metálicas, como na agricultura, pois prejudica o crescimento das plantas. A alta concentração de cloreto em água pode indicar uma possível contaminação por esgotos domésticos (urina) ou por despejos industriais. Por esse motivo, métodos simples e rápidos para a determinação de cloreto a níveis traço vêm sendo desenvolvidos ao longo dos anos.

1.3.1.2 – Métodos para Determinação de Cloreto

1.3.1.2.1 – Sistemas de Análises por Injeção em Fluxo com Detecção Espectrofotométrica

A determinação de cloreto utilizando o processo de análise por injeção em fluxo baseia-se principalmente em procedimentos espectrofotométricos onde a reação entre tiocianato de mercúrio(II) e cloreto leva ao deslocamento dos íons tiocianato (eq. 1.1) e a formação de um complexo de coloração vermelho intenso com Fe(III)⁶²(eq. 1.2).



Na literatura são descritos diversos procedimentos de análise utilizando esta reação⁶³⁻⁶⁷. CHEREGI e DANET⁶³ desenvolveram um procedimento FIA de linha única baseado no sistema Fe(III) / Hg(SCN)₂ / Cl⁻ onde o produto formado foi monitorado espectrofotometricamente em 480 nm. O método foi aplicado para a

determinação de cloreto em diferentes tipos de águas com um limite de detecção da ordem de 10 mg L^{-1} e uma frequência de amostragem de 15 h^{-1} .

Outro procedimento FIA em linha única para a determinação de cloreto é descrito por EGAMINO e BRINDL⁶⁴ Neste trabalho, os autores propuseram a formação de um complexo entre o $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ e os íons Cl^- que pode ser monitorado espectrofotometricamente em 254 nm, sem a necessidade da adição de íons $\text{Fe}(\text{III})$ ao sistema. O procedimento apresentou uma resposta logarítmica linear na faixa de concentração de 0 a 2000 mg L^{-1} de íons cloreto, com um limite de detecção de $0,16 \text{ mg L}^{-1}$.

Apesar de estes procedimentos apresentarem características analíticas favoráveis, os mesmos não são recomendáveis do ponto de vista da química limpa devido ao emprego de compostos de $\text{Hg}(\text{II})$ ou soluções desse cátion de alta toxicidade, que são descartadas no ambiente sem tratamento prévio. Nesse sentido, investigações e/ou trabalhos envolvendo química limpa (green chemistry), a qual faz parte da química analítica moderna, estão sendo implementados em número cada vez maior,^{3,68,69} a fim de aumentar o número de procedimentos cujos descartes não causem impactos ao meio ambiente.

ZENKI e IWADOU⁷⁰ desenvolveram um sistema para a determinação turbidimétrica de Cl^- a partir da reação com íons Ag^+ . O precipitado formado (AgCl) é então monitorado em 500 nm. O procedimento foi linear na faixa de concentração de cloreto de 3 a 30 mg L^{-1} tendo boa repetibilidade entre os resultados.

ALMUAIBED e TOWNSHEND⁶⁵ desenvolveram um sistema de injeção em fluxo para a determinação de cloreto e brometo utilizando uma minicoluna contendo $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ e AgSCN e uma solução de $\text{Fe}(\text{III})$ em confluência. A resposta linear para os íons cloreto variou de $2,8 \times 10^{-5}$ e $8,5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, com um limite de detecção de $5,5 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ e uma frequência de amostragem de 100 h^{-1} . Utilizando esta mesma metodologia, SILVA *et al.*⁷¹ desenvolveram um procedimento para a determinação de cloreto utilizando análises por injeção em fluxo com reator em fase sólida contendo $\text{Hg}(\text{SCN})_2$, imobilizado em resina epóxi, inserido no sistema. Com este procedimento foi possível diminuir em até 500 vezes a concentração de mercúrio gerado, sendo aplicado na análise de cloreto em águas naturais e residuárias. Ademais, no sistema desenvolvido o $\text{Hg}(\text{II})$ em concentrações da ordem de $\mu\text{g L}^{-1}$ antes de ser descartado no frasco de resíduos, esse foi tratado

em linha com solução de tioacetamida. Em etapas posteriores, esse cátion metálico foi reaproveitado, não sendo assim descartado no ambiente.

O uso de reagente em fase sólida foi também reportado por SAGARA *et al.*⁷² que utilizaram uma coluna contendo cloranilato de prata para a determinação de cloreto. O procedimento foi baseado na formação de AgCl na coluna e o deslocamento dos íons cloranilato para a solução. Estes então foram monitorados espectrofotometricamente em 530 nm, sendo a absorbância medida linearmente proporcional à concentração de cloreto inicialmente inserida no sistema. Com este procedimento foi possível determinar íons cloreto na faixa de concentração de 2 a 10 $\mu\text{g mL}^{-1}$ e limite de detecção de 1 $\mu\text{g mL}^{-1}$.

O conceito de multicomutação foi explorado por ROCHA *et al.*⁷³ no desenvolvimento de um sistema para a determinação de alguns ânions dentre eles o cloreto. O método proposto é também baseado na formação do complexo FeSCN^{2+} após reação dos íons Cl^- com o $\text{Hg}(\text{SCN})_2$. Foi obtida uma linearidade na faixa de concentração de cloreto entre 1 e 10 mg L^{-1} , com um limite de detecção de 400 $\mu\text{g L}^{-1}$.

1.3.1.2.2 – Sistemas de Análises por Injeção em Fluxo com Detecção Eletroquímica

O uso de sistemas automatizados com detecção eletroquímica para a determinação de cloreto é quase que exclusivamente baseado em sistemas potenciométricos utilizando eletrodos íon seletivo.

SANTOS *et al.*⁷⁴ utilizaram um eletrodo de AgCl recoberto com Ag_2S acoplado a um sistema SIA (sequential Injection Analysis) para a determinação de cloreto em águas. O procedimento apresentou uma resposta linear na faixa de concentração de cloreto entre 0,1 e 1,0 $\times 10^{-4}$ mol L^{-1} e um coeficiente angular de $-57,8 \text{ mV dec}^{-1}$. A resposta do eletrodo é baseada na variação de potencial em função do logaritmo da concentração de cloreto, que altera o equilíbrio formado entre a membrana de Ag_2S e os íons S^{2-} livres em solução.

Em um outro sistema SIA proposto por JAKMUNEE *et al.*⁷⁵, os íons cloreto foram determinados em um sistema miniaturizado (μTAS - micro total analysis systems) constituído por dois eletrodos de Ag/AgCl. A resposta obtida foi

linear na faixa de concentração de 0,10 a 0,80 mmol L⁻¹, com uma frequência de amostragem de 50 h⁻¹.

PIMENTA *et al.*⁷⁶ desenvolveram um sistema SIA com detecção potenciométrica de cloreto utilizando um eletrodo de porfirina de índio(III). O eletrodo apresentou uma resposta super-Nernstiniana sendo linear para o intervalo de concentração entre $1,0 \times 10^{-5}$ e $1,0 \times 10^{-2}$ mol L⁻¹ de cloreto e um coeficiente angular de -87,5 mV dec⁻¹. O procedimento permitiu uma frequência de amostragem de 60 h⁻¹ e a resposta da membrana seletiva permaneceu constante por pelo menos 4 meses.

ARAÚJO *et al.*⁷⁷ também utilizaram um sistema SIA com detecção potenciométrica baseado na titulação automatizada dos íons cloreto com uma solução de Ag⁺. O procedimento proposto permitiu a determinação de íons cloreto na faixa de concentração entre $6,0 \times 10^{-6}$ e $1,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ utilizando uma solução de Ag⁺ de $5,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹.

1.3.2 – Sulfato

1.3.2.1 – Aspectos Gerais

O íon sulfato é um dos principais componentes das águas naturais. Na forma de sulfato, o enxofre constitui o segundo ânion mais abundante na água do mar (após o cloreto) e dos rios (após o bicarbonato) e sua determinação é extremamente importante do ponto de vista ambiental devido a problemas de poluição do ar (chuva ácida) e também pelo uso constante de ácido sulfúrico na maioria das indústrias químicas⁷⁸.

1.3.2.2 – Métodos para determinação de sulfato

Diversos procedimentos analíticos têm sido descritos para a determinação de sulfato em águas naturais e residuárias. Métodos manuais como gravimetria⁷⁹, titulações⁸⁰, incluindo métodos potenciométricos baseados na precipitação de PbSO₄ e um eletrodo sensível a Pb(II)⁸¹⁻⁸³, são todos tediosos e totalmente inconvenientes para aplicação em estudos ambientais, nos quais usualmente um grande número de amostras são requeridas. No caso de

metodologias envolvendo análises cromatográficas⁸⁴, o tempo de vida restrito das colunas e o alto custo da instrumentação também torna a análise inviável.

Uma alternativa interessante para este tipo de problema, é o uso da análise por injeção em fluxo. Metodologias baseadas nesta técnica vêm sendo desenvolvidas com detecção turbidimétrica⁸⁵, espectrofluorimétrica⁸⁶, por absorção atômica⁸⁷ ou espectrofotométrica⁸⁸.

1.3.2.2.1 – Sistemas de Análises por Injeção em Fluxo Com Detecção Espectrofotométrica

CRNKOVIC e JACINTO⁸⁹ desenvolveram um procedimento FIA empregando o cloranilato de bário como reagente em suspensão. Ao reagir com o SO_4^{2-} em meio ácido, o cloranilato desloca uma quantidade equivalente de íons cloranilato em função da menor solubilidade do sulfato de bário. Os íons cloranilato deslocados podem ser monitorados espectrofotometricamente em 528 nm. O procedimento foi linear para uma faixa de concentração de sulfato de 0 a 40 mg L⁻¹, com um limite de detecção de 2,0 mg L⁻¹ e frequência de amostragem de 30 h⁻¹. Utilizando o mesmo reagente, YAKATA *et al.*⁹⁰ desenvolveram um sistema FIA com uma coluna contendo cloranilato de bário incorporada ao sistema. Após a otimização dos parâmetros referentes ao sistema, obteve-se uma dependência linear entre a absorbância e a concentração de sulfato na faixa de concentração de 4 a 100 mg L⁻¹. O tempo de vida da coluna foi estimado em aproximadamente 400 determinações.

Em outro procedimento em fluxo, SAKURAGAWA *et al.*⁹¹ utilizaram uma coluna contendo cromato de bário para a determinação de sulfato em águas de superfícies e água do mar. Ao passar pela coluna, os íons sulfato ficam retidos, liberando os íons cromato que são detectados espectrofotometricamente em 370 nm. O método foi linear numa faixa de concentração de 0,5 a 5 mg L⁻¹, sendo aplicado em amostras reais com boa reprodutibilidade.

LAPA *et al.*⁷⁸ desenvolveram um sistema de análises por injeção seqüencial, baseado na formação do cátion FeSO_4^+ e detecção espectrofotométrica em 335 nm, para a determinação de sulfato em águas residuais. O sistema apresentou uma resposta linear entre 10 e 1000 mg L⁻¹ e uma frequência de amostragem de 72 h⁻¹.

1.3.2.2 – Sistemas de Análises por Injeção em Fluxo Com Detecção Eletroquímica

LOMAKO *et al.*⁹² desenvolveram um eletrodo íon seletivo para a determinação de sulfato a partir da formação de um par iônico entre o *n*-hexil 4-trifluoroacetilbenzoato e um sal quaternário de amônio. A combinação deste par iônico permitiu uma maior acessibilidade dos íons sulfato ao centro (2,3,4-tris-dodeciloxi)benziltrimetilamônio, que age como um trocador iônico. Este eletrodo foi aplicado na determinação potenciométrica de sulfato em águas do mar, mineral e em urina obtendo uma região linear entre 170-1500 mg L⁻¹ de sulfato.

Um eletrodo seletivo a íons sulfato foi desenvolvido por MORIGI *et al.*⁹³. O procedimento foi baseado na formação de uma membrana polimérica de polidimetilsiloxano contendo micropartículas de hidrotalcita (Mg₆Al₂(OH)₁₆-SO₄·4H₂O) sobre a superfície de um eletrodo de carbono vítreo. A faixa linear obtida na determinação de sulfato foi de 4,0 x 10⁻⁵ a 4,0 x 10⁻² mol L⁻¹ com uma resposta nernstiniana de -29,6 ± 0,8 mV dec⁻¹.

1.3.3 – Fosfato

1.3.3.1 – Aspectos Gerais

O fósforo é considerado um nutriente limitante para produção primária, sendo essencial para o crescimento e manutenção dos organismos vivos. Em ambientes aquáticos, sua concentração pode controlar a produção de algas e de qualquer organismo que dependa deste elemento⁹⁴. A concentração excessiva de fósforo nas suas várias formas físico-químicas é um fator que causa a eutrofização em águas naturais, sendo a classificação do nível trófico de corpos aquáticos baseada na concentração de fósforo dissolvido. A concentração de fósforo que pode ser diretamente assimilado pelos organismos (íon ortofosfato) é usualmente muito baixa. Em lagos tropicais, devido à alta temperatura, o metabolismo dos organismos aumenta consideravelmente, fazendo com que o ortofosfato seja mais rapidamente assimilado e incorporado na biomassa destes organismos. Este é um dos principais motivos de a concentração de ortofosfato ser muito baixa nestes lagos, geralmente abaixo do limite de detecção da maioria dos métodos analíticos atualmente

disponíveis, tornando importante o monitoramento do ortofosfato através de métodos robustos e principalmente sensíveis.

1.3.3.2 – Métodos para determinação de fosfato

1.3.3.2.1 – Sistemas de Análises por Injeção em Fluxo Com Detecção Espectrofotométrica

Os métodos espectrofotométricos mais amplamente utilizados são baseados na reação do ortofosfato com molibdato em meio ácido, levando à formação do ácido molibdofosfórico⁹⁵⁻⁹⁷, uma espécie amarela que apresenta um máximo de absorção em 350 nm. Esse método pode ser empregado para a determinação de ortofosfato na faixa de concentração da ordem de mg L⁻¹. A redução do ácido molibdofosfórico pelo ácido ascórbico, forma uma espécie azul intensamente colorida de fosfomolibdato (azul de molibdênio)^{21,98,99}. A sensibilidade do método depende de uma série de fatores como agente redutor, acidez e temperatura.

KORN *et al.*¹⁰⁰ desenvolveram um procedimento utilizando agitação ultrassônica com a finalidade de promover um aumento na velocidade de reação de formação do azul de molibdênio. O método foi empregado na determinação de fosfato em águas naturais com um limite de detecção de 0,027 mg L⁻¹. O uso de ondas ultrassônicas aumentou consideravelmente a sensibilidade quando comparado a procedimentos convencionais, além de aumentar a velocidade no processamento das amostras.

A redução do ácido molibídico promovendo a formação do azul de molibdênio é lenta e muitas vezes requer o uso de percursos analíticos mais longos para que haja tempo da reação proceder. Para evitar a perda de sensibilidade promovida pela dispersão da zona de amostra, PASQUINI *et al.*¹⁰¹ desenvolveram um sistema em fluxo monosegmentado onde a amostra era inserida entre duas bolhas de ar. Os resultados obtidos demonstraram que o procedimento proposto possui algumas vantagens sobre o uso de um sistema FIA convencional, principalmente na diminuição do consumo de reagentes. A região linear obtida para

a determinação de fosfato variou entre 0,1 e 8 mg L⁻¹, com um limite de detecção de 0,02 mg L⁻¹ e frequência de amostragem de 120 h⁻¹.

Uma alternativa para aumentar a sensibilidade requerida para a determinação de ortofosfato em amostras apresentando baixa concentração desta espécie tem sido a formação de complexos de associação iônica do molibdofosfato com corantes catiônicos. O complexo formado pode ser monitorado tanto por espectrofotometria^{102,103} quanto por espectrofluorimetria^{104,105}. Diversos corantes já foram empregados na formação de pares iônico (associação iônica), entre eles o alaranjado de xilenol, azul de metiltimol, violeta cristal, rodamina e verde de malaquita. Quando comparados aos demais, este último apresentou uma melhor sensibilidade e estabilidade¹⁰⁶.

DINIZ *et al.*¹⁰⁷ desenvolveram um sistema de análises por injeção em fluxo monossegmentado para a determinação de fosfato, empregando a reação de associação iônica entre o molibdofosfato e o verde de malaquita. O sistema apresentou resposta linear na faixa de concentração de 5-75 µg L⁻¹ com um limite de detecção de 0,70 µg L⁻¹ e frequência de amostragem de 72 h⁻¹.

1.3.3.2.2 – Sistemas de Análises por Injeção em Fluxo Com Detecção Eletroquímica

FERREIRA *et al.*¹⁰⁸ desenvolveram um procedimento com detecção amperométrica para a determinação de fosfato. A reação entre fosfato e molibdênio (VI) em solução ácida resulta no ácido 12 molibdofosfórico (12MPA). Este é reduzido eletroquimicamente formando o composto denominado azul de□molibdênio (em experimento voltamétrico na faixa de potencial de +0,3 V a -0,1 V). Em condições de excesso de Mo(VI), o sinal de corrente é diretamente proporcional à concentração de fosfato no meio, dando ensejo ao desenvolvimento de método analítico para fosfato, em sistema em fluxo, com detecção amperométrica. Utilizando eletrodo de trabalho de carbono vítreo de dimensões convencionais, atingiram limites de detecção da ordem de 5,0 µmol L⁻¹. Maior sensibilidade pôde ser alcançada aumentando a estabilidade do complexo em meio misto (água/acetona).

UDNAN *et al.*¹⁰⁹ desenvolveram um sistema FIA com detecção amperométrica baseado na redução do produto formado a partir da reação entre fosfato e ácido molibídico sobre a superfície de um eletrodo de carbono vítreo,

aplicando-se uma diferença de potencial de 220 mV (vs. Ag/AgCl). Foram avaliadas duas configurações do sistema FIA. Para a primeira configuração, sem pré-concentração, obtiveram um limite de detecção de $3,4 \mu\text{g L}^{-1}$ com uma frequência de amostragem de 70 h^{-1} . Na segunda configuração, foi inserida uma coluna com resina de troca aniônica para a pré-concentração dos íons fosfato e posterior detecção, e obtiveram um limite de detecção de $0,18 \mu\text{g L}^{-1}$ após 2 minutos de pré-concentração.

1.3.4 – Fluoreto

1.3.4.1 – Aspectos Gerais

O fluoreto tem mostrado, a baixos níveis de concentração, efeito benéfico não só para os dentes como também na estrutura óssea de animais, incluindo humanos. Moderados a altos níveis de fluoreto em águas têm causado toxicidade por flúor em animais e manchas nos dentes em humanos.¹¹⁰. A fluoretação de águas potáveis é um processo muito utilizado com o intuito de suprir a falta deste nutriente em nosso organismo. A concentração de fluoreto em águas potáveis deve ser por volta de $1,0 \text{ mg L}^{-1}$, sendo este processo rigorosamente controlado, pois, um pequeno excesso ($1,5 \text{ mg L}^{-1}$ de fluoreto) pode causar manchas e danos ao esmalte dos dentes, por este motivo, é obrigatório que haja um controle para manter a dosagem desejável de $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ de fluoreto. Amostras de águas para abastecimento populacional são freqüentemente testadas pelas autoridades municipais para verificar se a dosagem está de acordo com o limite permitido^{111,112}, porém, os procedimentos utilizados muitas vezes não apresentam a sensibilidade desejada e necessitam de um longo tempo de análise.

1.3.4.2 – Métodos para determinação de fluoreto

Várias metodologias têm sido aplicadas para a medida de fluoreto em diferentes matrizes de amostras. Dentre estas se inclui espectrometria de absorção atômica¹¹³, espectrometria de emissão atômica com plasma induzido¹¹⁴, espectrometria de emissão molecular¹¹⁵, espectrofotometria no UV-Visível¹¹⁶⁻¹¹⁹, fluorimetria¹²⁰, cromatografia¹²¹ e métodos eletroquímicos^{122,123}.

1.3.4.2.1 – Sistemas de Análises por Injeção em Fluxo Com Detecção Espectrofotométrica

SANDULESCU *et al.*¹¹⁸ desenvolveram um procedimento espectrofotométrico para a determinação de fluoreto em pastas de dentes. O método foi baseado na reação entre os íons fluoreto e o complexo colorido formado por Fe(III) e metil-salicilato, para formar o hexafluoreto de Fe(III) que é incolor. A queda nos valores de absorbância é proporcional à concentração inicial de fluoreto injetada no sistema. Foi obtida uma relação linear entre a diferença de absorbância e a concentração de fluoreto na faixa de concentração de 0,01 a 0,08 mg mL⁻¹, com um limite de detecção de 5,0 µg mL⁻¹.

Um procedimento FIA com detecção fluorimétrica foi proposto por CHEN *et al.*¹²⁴ baseado na formação do complexo ternário entre Zr(IV)-Azul de calceína-F⁻ e este incorporado em uma coluna contendo uma resina de troca aniônica. Em seguida, foi feita a eluição do complexo utilizando HCl 0,4 mol L⁻¹ como eluente. O procedimento apresentou uma resposta linear na faixa de concentração de fluoreto entre 1 e 40 ng mL⁻¹ com uma frequência de amostragem de 30 h⁻¹.

ZAPOROZHETS e TSYUKALO¹²⁵ desenvolveram um procedimento envolvendo espectrofotometria em fase sólida para a determinação de fluoreto. O método foi baseado na reação entre o ZrOCl₂ e o azul de metiltimol immobilizados em sílica gel e o fluoreto em solução, sendo a absorbância monitorada em 590 nm inversamente proporcional à concentração de fluoreto. O método apresentou uma resposta linear para a concentração de fluoreto a partir de 3,8 mg L⁻¹ com um limite de detecção de 1,3 mg L⁻¹.

1.3.4.2.2 – Sistemas de Análises por Injeção em Fluxo Com Detecção Eletroquímica

Van STADEN e STEFAN¹²⁶ desenvolveram um sistema FIA para a determinação simultânea de cálcio e fluoreto incorporando os convencionais eletrodos íon seletivos de membrana em série, com detecção potenciométrica. Com este sistema foi possível determinar íons Ca²⁺ e F⁻, ambos na faixa de concentração entre 1,0 x 10⁻⁵ e 1,0 x 10⁻² mol L⁻¹ com limites de detecção de 1,94 x 10⁻⁶ mol L⁻¹ e 4,83 x 10⁻⁶ mol L⁻¹ para cálcio e fluoreto, respectivamente. Utilizando o mesmo

eletrodo íon seletivo, HARA *et al.*¹²⁷ propuseram um sistema FIA para a determinação de fluoreto em água de chuva. O método foi linear na faixa de concentração de fluoreto entre $1,0 \times 10^{-7}$ e $1,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹, com um limite de detecção de $1,0 \times 10^{-8}$ mol L⁻¹.

GANJALI *et al.*¹²⁸ propuseram a construção de um eletrodo de membrana de PVC modificado com amitraz (N-2,4-dimetilfenil-N-etilformamida) para a titulação potenciométrica de íons La(III) e determinação indireta de fluoreto em enxaguantes bucais. O procedimento apresentou uma relação linear para a concentração de fluoreto na faixa entre $1,0 \times 10^{-1}$ e $1,0 \times 10^{-7}$ mol L⁻¹ com uma resposta Nernstiana de $19,8 \pm 0,2$ mV dec⁻¹ e um limite de detecção de $8,0 \times 10^{-8}$ mol L⁻¹.

1.4 – Objetivos

Este trabalho teve como objetivo o desenvolvimento de métodos em fluxo com detecção espectrofotométrica empregando células de 1 e 100 cm de caminho óptico para a determinação de cloreto, sulfato, fosfato e fluoreto em amostras de águas, visando melhorar o desempenho analítico, diminuir o consumo de reagentes e principalmente a produção de resíduos tóxicos.

CAPÍTULO 2 – PARTE EXPERIMENTAL

CAPÍTULO 2 – PARTE EXPERIMENTAL

2.1 – Instrumentação Básica

2.1.1 – Balança Analítica

Todas as pesagens foram realizadas utilizando-se uma balança analítica Mettler, modelo H10 com precisão de $\pm 0,1$ mg.

2.1.2 – pHmetro

As medidas de pH das soluções foram realizadas utilizando-se um pHmetro Orion modelo EA 940.

2.1.3 – Eletrodo de Vidro Combinado

As medidas de pH foram realizadas utilizando-se um eletrodo de vidro combinado Analion, modelo V620, com um eletrodo de referência de Ag/AgCl, (KCl $3,0 \text{ mol L}^{-1}$).

2.1.4 – Bomba Peristáltica

Para a propulsão das soluções de amostras e reagentes, utilizou-se uma bomba peristáltica ISMATEC (Zurich, Suíça) com 12 canais, modelo 7628-50.

2.1.5 – Tubos e Conexões

Foram empregados tubos de propulsão de Tygon® com diâmetro interno de 1,85 mm, e tubos e conexões de polietileno com diâmetro interno de 0,8 mm para confecção das bobinas reacionais e linhas de condução de soluções de referência, amostras e reagentes.

2.1.6 – Válvulas Solenóides

Para a inserção de soluções de referência, amostra e reagentes, foram utilizadas válvulas solenóides de 3 vias (NResearch – 161T031).

2.1.7 – Interface de Potência

Para o acionamento das válvulas solenóides foi construída uma interface de potência para gerar uma diferença de potencial de 12 V e uma intensidade de corrente de ca 100 mA (Figura 2.1).

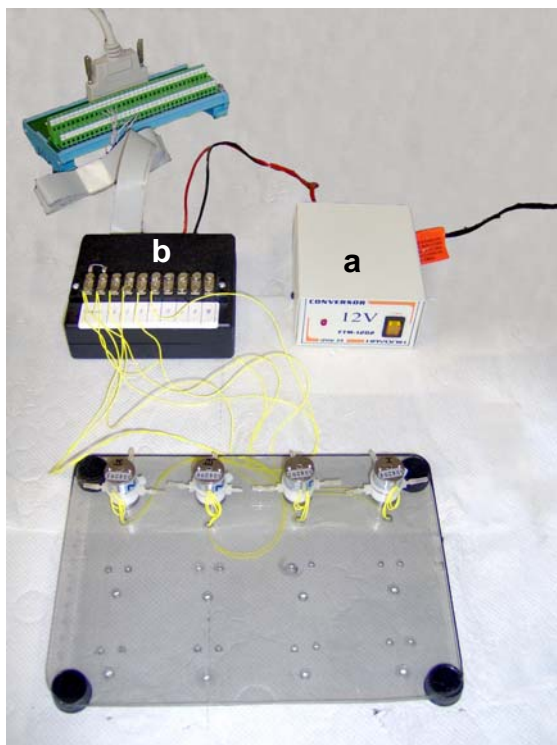


Figura 2.1 - Módulo de análise e interface de potência construídos para o acionamento das válvulas.

Essa interface é constituída de duas partes: uma fonte com diferença de potencial constante (a) e um circuito eletrônico que atua como *driver* de corrente (b). No circuito eletrônico foi empregado um transformador de 2 A, com entrada de 127 V e saída de 12 V (Figura 2.2).

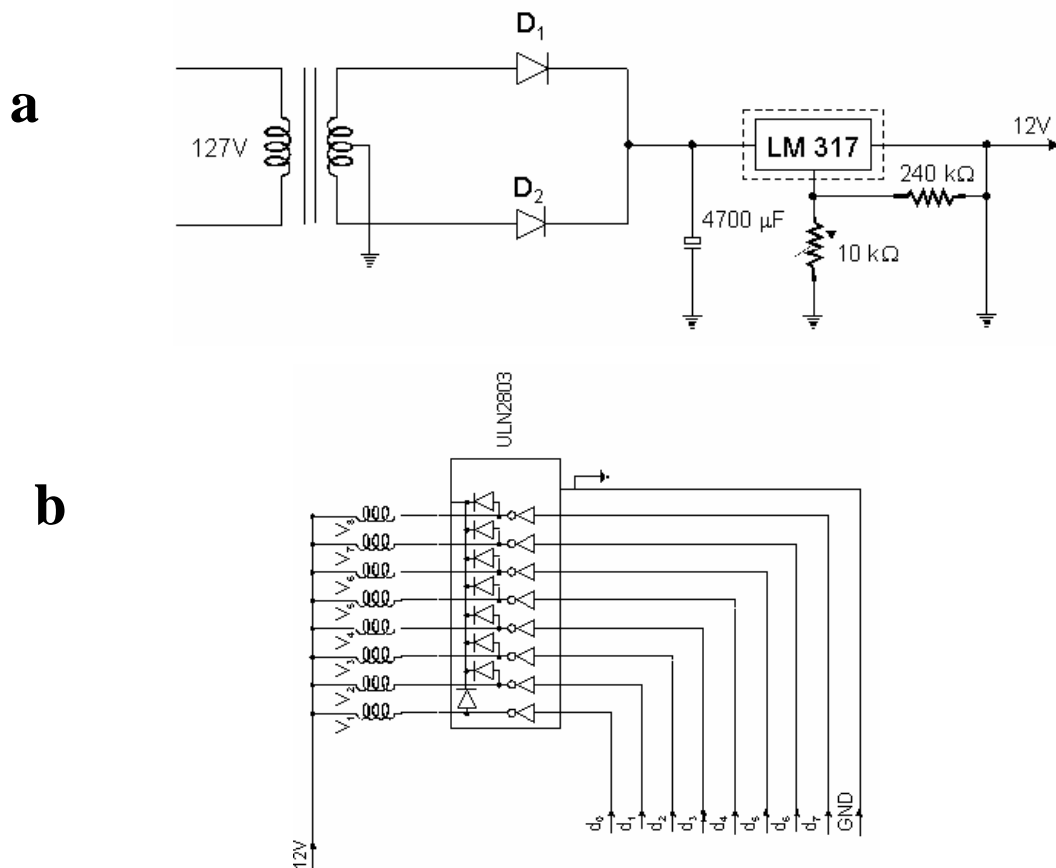


Figura 2.2 - Representação dos circuitos eletrônicos empregados para o acionamento das válvulas solenóides. a) Fonte de diferença de potencial constante (12 V). D_1 , D_2 diodos; LM 317 regulador de voltagem. As linhas pontilhadas representam placas metálicas empregadas para dissipação de calor. b) Interface de potência (*driver* de corrente): d_0 - d_7 linhas de saída digital da interface PCL-711S; V_1 - V_8 - válvulas solenóides; ULN2803 circuito integrado; GND terra.

Os diodos são empregados para a retificação da corrente alternada previamente aos reguladores de voltagem (LM317). A diferença de potencial de saída foi ajustada para 12 V através do resistor variável (10 k Ω). A outra parte do circuito foi construída empregando-se um circuito integrado ULN2803, que possui internamente uma série de transistores npn em arranjos tipo Darlington¹²⁹. Cada um dos terminais de saída suporta 500 mA. As entradas desses dispositivos foram ligadas às saídas da porta digital da interface de controle. A passagem de corrente através dos solenóides gera um campo magnético que desloca uma haste metálica, acionando a válvula solenóide.

2.1.8 – Fonte de Radiação

Como fonte de radiação foi utilizada uma lâmpada de tungstênio-halogênio LS-1 da Oceans Optics (Fig. 2.3), otimizada para uso na faixa espectral VIS-NIR (360-2500 nm). Foram utilizados cabos de fibra óptica com fenda de 50 μm e/ou 600 μm , para a conexão entre a fonte de radiação e a cela e entre a cela e o espectrofotômetro.



Figura 2.3 – (a) Fonte de radiação, lâmpada de tungstênio-halogênio, (b) discos de Teflon.

Três discos de Teflon de várias espessuras também foram utilizados, para atenuar o feixe de radiação quando há saturação dos detectores e outros métodos de atenuação (como ajustar o tempo de integração do espectrofotômetro) são impraticáveis ou indesejáveis. Os discos atenuam aproximadamente 50%, 75% e 99% do sinal.

2.1.9 – Microcomputador

Um microcomputador Pentium 4 equipado com uma interface eletrônica (Advantec PCI-1710A) foi utilizado para o controle do módulo de análise e aquisição de dados.

2.1.10 – Espectrofotômetro

Para detecção dos sinais, foi empregado um espectrofotômetro multicanal com arranjo linear de 2048 fotodetectores do tipo CCD (Charge Coupled Devices) (OCEAN OPTICS-modelo USB-2000), como mostra a Figura 2.4.

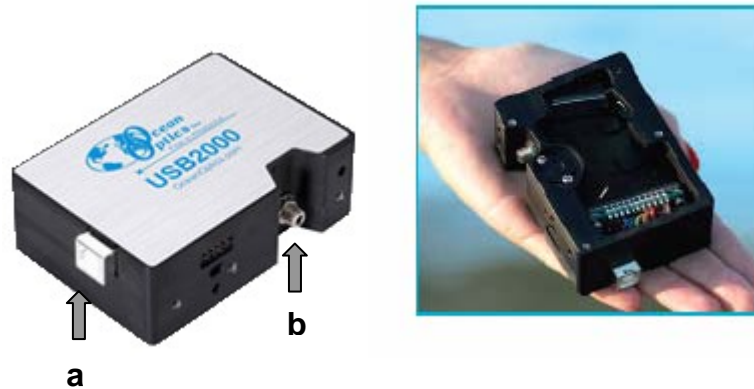


Figura 2.4 – Espectrofotômetro USB-2000 utilizado para as medidas espectrofotométricas. Em (a) a conexão para o cabo USB que liga o espectrofotômetro ao microcomputador, e em (b) a conexão para o cabo de fibra óptica.

No espectrofotômetro, a luz chega através do cabo de fibra óptica e é transmitida de forma eficiente. Uma vez dentro do espectrofotômetro, a luz divergente emergente da fibra óptica é colimada por um espelho esférico. A luz colimada é difratada por uma rede plana e a luz difratada resultante é focalizada por um segundo espelho esférico. Uma imagem do espectro é projetada para um arranjo linear unidimensional dos fotodetectores tipo CCD inversamente polarizados acoplados a capacitores. Inicialmente, os capacitores estão carregados e com a incidência da radiação sobre os fotodetectores, os capacitores sofrem uma descarga que é proporcional à intensidade de radiação incidente.

Esses fotodiodos inversamente polarizados descarregam um capacitor a uma razão proporcional a um fóton. Quando o período de integração do detector é completado, uma série de circuitos de diodos é fechada e transferem a carga para um registrador. Após a transferência para o registrador estar completa, os circuitos de diodos abrem e os capacitores ligados aos fotodiodos são recarregados e um novo período de integração se inicia. Ao mesmo tempo em que a energia luminosa

inicia a integração, os dados são lidos através do registrador por um conversor A/D. Os dados digitalizados são então exibidos no computador.

2.1.11 – Celas Espectrofotométricas

2.1.11.1 – Cella de Fluxo de Longo Caminho Óptico (LCO)

Para a determinação de cloreto, sulfato e fosfato foi utilizada uma cela de sílica fundida impermeável a gases com revestimento externo de um polímero com baixo índice de refração, Teflon AF2400, de 100 cm de caminho óptico e volume interno de 250 μL e d.i. 0,56 mm (OCEAN OPTICS).

Semelhante às fibras ópticas, a luz é confinada dentro do núcleo líquido da LCO pela reflexão interna total na interface núcleo/parede. As fibras ópticas são utilizadas então para guiar a luz para e a partir da cela. Projetada para o uso com fibras ópticas, a LCO requer apenas pequenos volumes de amostra e possui um ótimo caminho óptico. Colocar a superfície refrativa revestindo a sílica protege essa superfície de quaisquer efeitos indesejáveis do líquido interno, oferece uma melhor estabilidade do sinal e uma remoção mais fácil de qualquer bolha de ar que possa se prender em sua parede hidrofílica (Figura 2.5).

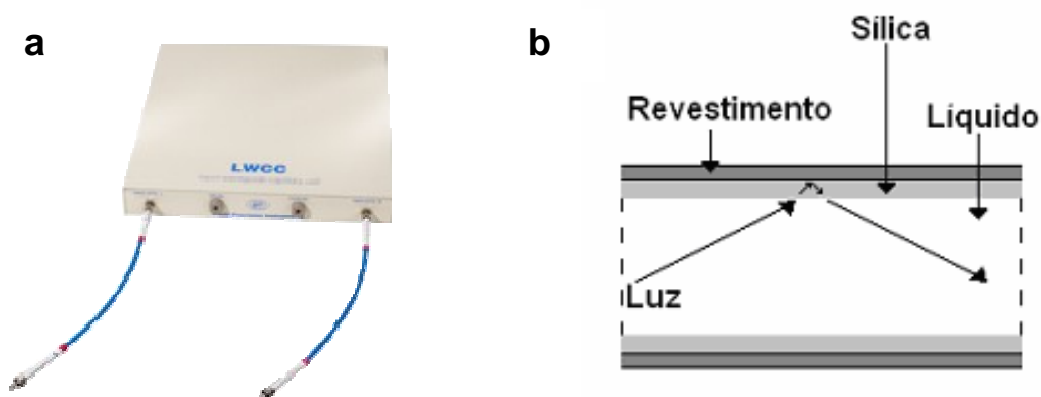


Figura 2.5 – (a) Cella de longo caminho óptico (LPC-1) da Ocean Optics. (b) Corte seccional da cela de longo caminho óptico.

2.1.11.2 – Cella de Fluxo de 1 cm de Caminho Óptico

Para a determinação de fluoreto foi utilizada uma cela de fluxo de 1 cm de caminho óptico e volume interno de 170 μL (OCEAN OPTICS).

2.1.12 – Programa para Controle e Aquisição de Dados

O programa em linguagem C⁺⁺ para controle do módulo de análise e aquisição de dados foi desenvolvido por Marcus Vinícius Carneiro Teixeira, no Departamento de Computação da UFSCar.

Para tanto, foi empregada uma DLL (Dynamic Link Library) denominada adsapi32, fornecida pela ADVANTECH. Esta DLL é responsável pelo controle da interface PCI-1710A que por sua vez, está conectada a um conjunto de válvulas solenóides. Uma cópia da DLL foi instalada no diretório “C:/windows/system”, visando disponibilizá-la para todas as aplicações.

Para a aquisição e processamento dos dados foi empregada uma DLL fornecida pelo fabricante (OOIWinIP.dll) que é empregada em todos os programas comercializados pela Ocean Optics. Uma cópia da DLL também foi instalada no diretório “C:/windows/system”, visando disponibilizá-la para todas as aplicações.

Para aquisição dos dados devem ser fornecidos alguns parâmetros de entrada como tempo de integração e o número de espectros a serem efetuados (valor final = média de todos os espectros). Os dados também podem ser processados através de uma média móvel, devendo-se fornecer o número de pontos (elementos do arranjo) a serem utilizados para composição da média.

A variável sp.sdat armazena os dados de leitura em uma intensidade de sinal vs número de fotodetectores. Desta forma, a matriz armazena um conjunto de dados contendo a intensidade de sinal correspondente a cada um dos fotossensores. A partir disso, os dados podem ser processados e armazenados em arquivos.

O programa desenvolvido permite que sejam efetuadas medidas em fluxo (absorbância vs tempo / absorbância vs leituras) em diferentes comprimentos de onda. Para conversão da intensidade dos sinais da amostra em absorbância, é

feita uma medida na ausência de radiação (dark) e o sinal de referência. Os sinais na ausência de luz são obtidos colocando-se um anteparo entre a fonte de radiação e a cela de medida evitando-se assim o desligamento da fonte de radiação, o que poderia diminuir sua vida útil. Esse procedimento é efetuado apenas no início das medidas, já que o espectro de leitura no escuro fica armazenado em um arquivo para o processamento dos dados. O conversor analógico/digital (12 bits) é empregado permitindo medidas de intensidade entre 0 e 4096 unidades digitais. A partir dos sinais na ausência de luz, I_0 , sinal de referência (I_1 -média de 10 leituras da linha base, cada uma correspondendo a média de 20 espectros) e da intensidade de radiação atenuada por absorção (I_2) da amostra, calcula-se a partir da equação 3; a absorbância em cada comprimento de onda.

$$A = -\log(I_2 - I_0 / I_1 - I_0) \quad (\text{Eq. 3.1})$$

onde I_0 , I_1 e I_2 são as intensidades em unidades digitais dos sinais na ausência de luz, de referência e devido à absorção do produto ou cromóforo de interesse, respectivamente.

O processamento descrito anteriormente é efetuado para os 2048 fotodetectores, resultando no espectro de absorbância vs. comprimento de onda. No caso do monitoramento em fluxo, são armazenados apenas os dados referentes ao comprimento de onda selecionado, relacionado com o tempo em que cada leitura foi efetuada e com o número de leituras realizadas. A interface com o usuário foi feita através de um formulário, mostrado na Figura 2.6.

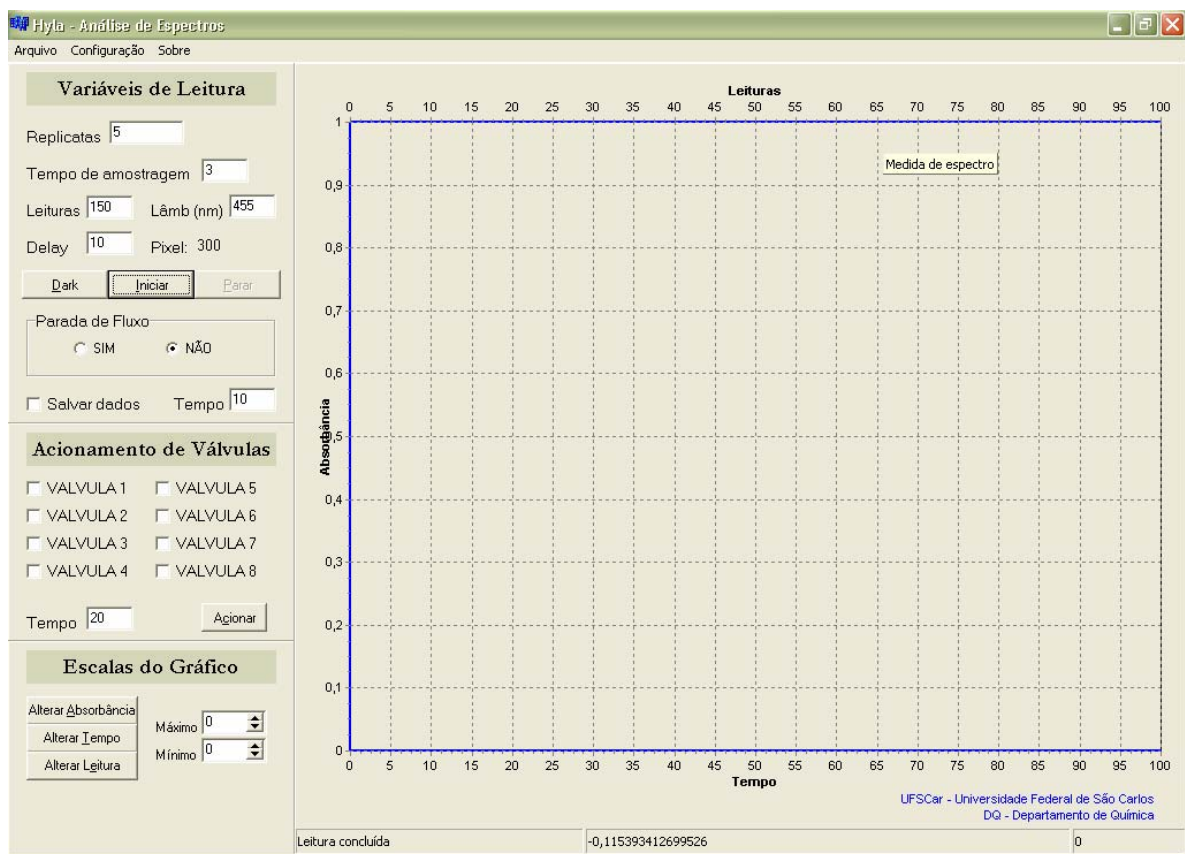


Figura 2.6 – Formulário empregado para interface com o usuário.

O formulário permite a visualização dos sinais transientes no comprimento de onda selecionado, sendo possível informar as variáveis de tempo de amostragem, número de replicatas e de leituras e tempo de “delay” (tempo de espera para que a zona de amostra chegue até a cela e se iniciem as leituras). Pode-se através desse formulário, utilizar a técnica de parada de fluxo por um tempo determinado, e ainda pode-se acionar as válvulas individualmente por um tempo determinado para a limpeza do sistema. As escalas do gráfico podem ser alteradas a qualquer momento durante as medidas caso se faça necessário.

No menu “configuração”, este formulário permite selecionar as variáveis relacionadas à aquisição de dados pelo espectrofotômetro, como tempo de integração, número de espectros a serem obtidos e número de pontos para o processamento dos sinais através de médias móveis.

Salvar dados é opcional, sendo assim, deve-se especificar o diretório em que os dados serão salvos antes de se iniciar a aquisição dos mesmos. Como a medida do sinal na ausência de luz é obrigatória, uma mensagem aparece antes da

execução das replicatas lembrando que deve ser obtido um novo sinal na ausência de radiação antes de iniciar a aquisição de dados.

Pode-se também efetuar uma parada forçada durante as medidas, ativando-se o botão “parar”.

A aquisição dos sinais na ausência de radiação e o início da execução das replicatas programadas podem ser realizados através da ativação de botões de comando “dark” e “iniciar”, respectivamente. Após a aquisição de cada sinal transiente, os dados referentes ao comprimento de onda selecionado são salvos no arquivo previamente definido e os sinais transientes são mostrados no espaço reservado no formulário. Assim, os valores de absorbância são associados aos valores de tempo e/ou leitura, nos quais a aquisição foi efetuada, podendo-se trabalhar esses dados em programas gráficos.

Na segunda tela de interface com o usuário é possível carregar os dados salvos sem a necessidade de utilizar qualquer outro programa gráfico, sendo ainda possível unir dados de dois ou mais arquivos diferentes (Figura 2.7).

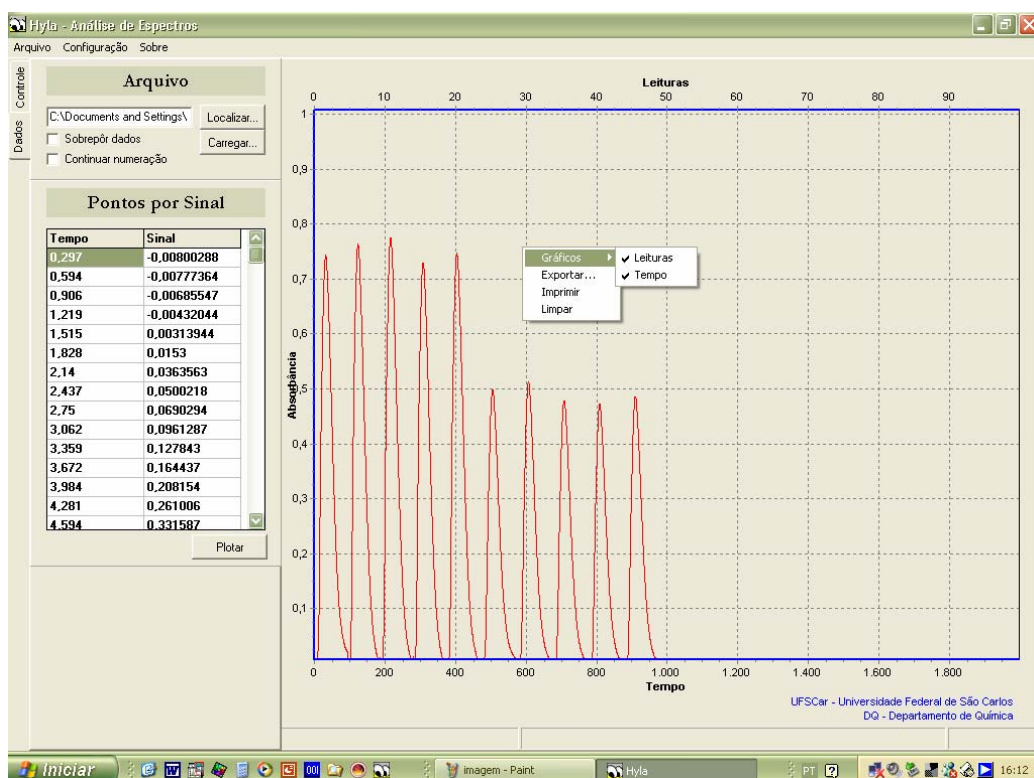


Figura 2.7 – Formulário empregado para interface com o usuário, utilizado para carregar os dados salvos. Esta figura mostra os sinais em quintuplicata de dois arquivos diferentes.

2.2 – Método Espectrofotométrico com Longo Caminho Óptico para a Determinação de Cloreto em Águas Utilizando Tiocianato de Mercúrio

2.2.1 – Reagentes e Soluções

2.2.1.1 – Soluções Estoque

A solução estoque de cloreto 200 mg L^{-1} foi preparada dissolvendo-se $0,0200 \text{ g}$ de cloreto de sódio (Mallinckrodt) em 100 mL de água desionizada. Soluções contendo entre $1 - 100 \text{ mg L}^{-1}$ de cloreto foram preparadas por diluição da solução estoque em água desionizada.

A solução estoque de $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ $0,6 \text{ mg mL}^{-1}$ foi preparada pesando-se $0,0600 \text{ g}$ de tiocianato de mercúrio (II) (Aldrich) que foi dissolvido em água desionizada a quente completando-se o volume em um balão volumétrico de 100 mL . As demais soluções de tiocianato de mercúrio foram preparadas por diluição da solução estoque em água desionizada.

A solução estoque de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ $2,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ foi preparada pesando-se $0,2020 \text{ g}$ de nitrato férrico (Vetec) que foi dissolvido em água desionizada completando-se o volume em um balão volumétrico de 25 mL . As demais soluções de nitrato férrico foram preparadas por diluição da solução estoque em água desionizada e ácido nítrico (Synth) $5\% \text{ v v}^{-1}$.

As soluções dos íons potencialmente interferentes foram preparadas dissolvendo-se $0,0250 \text{ g}$ de sais desses íons (CO_3^{2-} (Na_2CO_3 - Merck), NO_3^- (NaNO_3 - Synth), HCO_3^- (NaHCO_3 - Merck), SO_4^{2-} (Na_2SO_4 - Merck), PO_4^{3-} , ($\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ - J. T. Baker) em balões volumétricos de 25 mL e completando-se o volume com água desionizada. As demais soluções foram preparadas por diluição das respectivas soluções estoques em água.

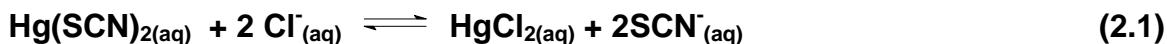
A solução de tioacetamida foi preparada dissolvendo-se $4,0000 \text{ g}$ de tioacetamida (Carlo Erba) em 25 mL de água desionizada.

2.2.2 – Método de Referência

O “Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater”¹³⁰ preconiza um método argentométrico (titulação com prata) para a determinação de cloreto em águas. Em meio neutro ou ligeiramente alcalino o cromato de potássio pode indicar o ponto final da titulação de cloreto com nitrato de prata. Cloreto de prata é precipitado quantitativamente enquanto o cromato de prata (vermelho) é formado.

2.2.3 – Procedimento Experimental

O método proposto baseia-se no método oficial do *Standard Methods*¹³⁰, no qual a reação entre tiocianato de mercúrio(II) e cloreto leva ao deslocamento dos íons tiocianato (Eq.3.1) e a formação de um complexo de coloração vermelha intensa com Fe(III) (Eq. 3.2), que foi monitorado espectrofotometricamente em 455 nm.



O resíduo de mercúrio gerado foi tratado em linha com a adição de um reagente em confluência (solução saturada de tioacetamida) após o detector. Este promoveu a precipitação do mercúrio na forma de $\text{HgS}_{(s)}$ que foi então filtrado e estocado de forma adequada.

O diagrama de fluxo do módulo de análises empregado para a determinação de cloreto está representado na Figura 2.8.

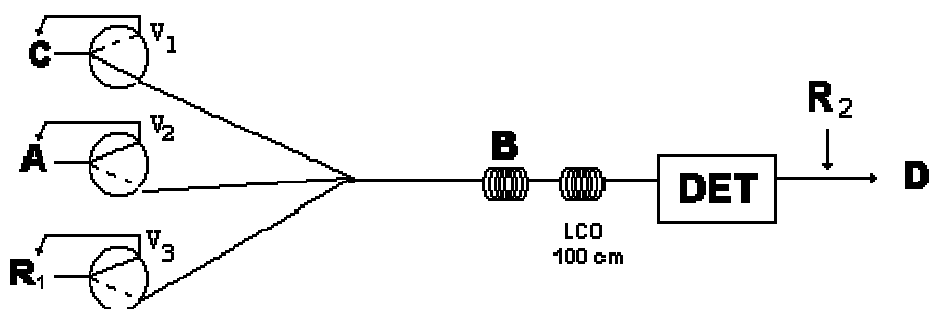


Figura 2.8 – Representação do sistema de análises em fluxo com multicomutação utilizado para determinação de cloreto, onde: C= transportador (água desionizada); A= amostra; $R_1 = \text{Hg}(\text{SCN})_2$ $0,12 \text{ mg mL}^{-1} + \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ $6,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$; B= bobina helicoidal (50 cm); LCO - cela de longo caminho óptico; DET= sistema de detecção; R_2 = solução de tioacetamida_{sat}; D= descarte de soluções.

2.2.4 – Preparo das Amostras

Não houve a necessidade de um tratamento prévio das amostras. As mesmas foram apenas filtradas empregando papel de filtro Whatman 40 para a remoção de resíduos sólidos.

2.3 – Método Espectrofotométrico para Determinação de Cloreto em Águas Utilizando Reator em Fase Sólida de Cloranilato de Prata Imobilizado em Resina de Poliéster¹³¹

2.3.1 – Reagentes e Soluções

2.3.1.1 – Soluções Estoque

As soluções de cloreto e dos íons potencialmente interferentes foram preparadas conforme descrito no item 2.2.1.1.

2.3.1.2 – Preparação do Cloranilato de Prata

Prepararam-se 100 mL de uma solução aquosa contendo 2,5700g de nitrato de prata (AgNO_3 - Sigma-Aldrich) e 1,5 L de uma solução aquosa contendo 2,0000g de ácido cloranílico ($\text{H}_2\text{C}_6\text{Cl}_2\text{O}_4$ - Aldrich). Com o auxílio de uma bureta adicionou-se gota a gota, sob agitação magnética, a solução de nitrato de prata à solução de ácido cloranílico precipitando o cloranilato de prata ($\text{Ag}_2\text{C}_6\text{Cl}_2\text{O}_4$), de coloração violeta-marrom. A suspensão permaneceu sob agitação por 24 h. Após esse período, o precipitado foi filtrado com papel de filtro Whatman 40 e seco em dessecador. Todo esse procedimento foi realizado sob a ausência de luz para evitar a redução da prata.

2.3.1.3 – Imobilização do Cloranilato de Prata

Diversas proporções, em massa, de resina poliéster (Resapol T-128) e de cloranilato de prata foram misturadas em frascos de polietileno. Após homogeneização manual, 0,5 mL do catalisador (peróxido de metiletilcetona) foram adicionados. A mistura foi deixada à temperatura ambiente por 3-4 dias. O sólido rígido obtido foi triturado com o auxílio de um moinho multiuso Tecnal (mod. TE 631/1) para a obtenção de partículas de menor granulometria e mais homogêneas. A seleção do tamanho das partículas foi realizada utilizando-se peneiras com granulometria apropriada.

2.3.1.4 – Construção dos Reatores em Fase Sólida

Partículas de poliéster com granulometria entre 100-500 μm contendo cloranilato de prata imobilizado foram introduzidas, por aspiração com o auxílio de uma seringa, dentro de tubos de polietileno (d.i. 2,0 mm e vários comprimentos). Para prevenir a saída das partículas da coluna, as extremidades foram vedadas com pedaços de espuma de poliuretano.

2.3.2 – Método de referência

O método utilizado como referência para comparação com o procedimento proposto é o mesmo citado no item 2.2.2.

2.3.3 – Procedimento Experimental

No método proposto investigou-se o emprego de um reator contendo cloranilato de prata imobilizado em resina poliéster. Esse reagente, em fase sólida, em contato com íons cloreto em solução precipita cloreto de prata no reator deslocando o ânion cloranilato para a solução, o qual é monitorado em comprimento de onda de 530 nm (Eq.2.3).



O diagrama de fluxo do módulo de análises empregado para a determinação de cloreto utilizando reator em fase sólida contendo cloranilato de prata imobilizado, está representado na Figura 2.9.

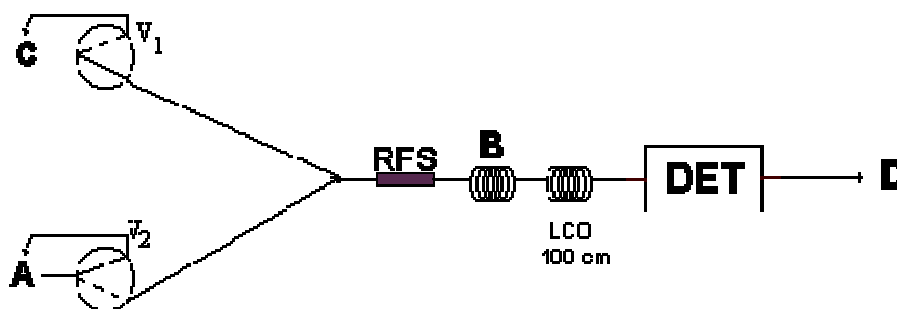


Figura 2.9 – Representação do sistema de análises em fluxo com válvulas solenóides utilizado para determinação de cloreto, Onde: C= transportador (água desionizada); A= amostra; RFS = reator em fase sólida de 10 cm, contendo cloranilato de prata imobilizado em resina de poliéster; B= bobina helicoidal (80 cm); LCO- cela de longo caminho óptico; DET= sistema de detecção; D= descarte de soluções.

2.3.4 – Preparo das Amostras

Não houve a necessidade de um tratamento prévio das amostras, as mesmas foram apenas filtradas utilizando papel de filtro Whatman 40 para a remoção de resíduos sólidos.

2.4 – Método Espectrofotométrico para Determinação de Sulfato em Águas Utilizando Reator em Fase Sólida de Cloranilato de Bário Imobilizado em Resina de Poliéster

2.4.1 – Reagentes e Soluções

2.4.1.1 – Soluções Estoque

A solução estoque de sulfato $5,0000 \text{ g L}^{-1}$ foi preparada dissolvendo-se $0,0500 \text{ g}$ de sulfato de sódio (Merck) em 100 mL de água desionizada/etanol $50\% \text{ v v}^{-1}$. Soluções contendo entre $0,2 - 50 \text{ mg L}^{-1}$ de sulfato foram preparadas por diluição da solução estoque em água desionizada.

As soluções dos íons potencialmente interferentes foram preparadas conforme descrito no item 2.2.1.1.

2.4.1.2 – Preparação do Cloranilato de Bário

Prepararam-se 100 mL de uma solução aquosa contendo $2,2000 \text{ g}$ de cloreto de bário (BaCl_2 - QM) e $1,5 \text{ L}$ de uma solução aquosa contendo $1,8800 \text{ g}$ de ácido cloranílico ($\text{H}_2\text{C}_6\text{Cl}_2\text{O}_4$ - Aldrich). Com o auxílio de uma bureta, adicionou-se gota a gota, sob agitação magnética, a solução de cloreto de bário à solução de ácido cloranílico precipitando o cloranilato de bário ($\text{BaC}_6\text{Cl}_2\text{O}_4$), de coloração marrom. A suspensão permaneceu sob agitação por 24 h . Após esse período, o precipitado foi filtrado com papel de filtro Whatman 40 e seco em dessecador.

2.4.1.3 – Imobilização do Cloranilato de Bário

Para a imobilização do cloranilato de bário utilizou-se o procedimento descrito no item 2.3.1.3

2.4.1.4 – Construção dos Reatores em Fase Sólida

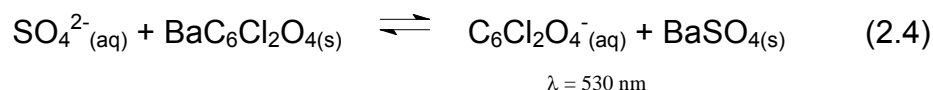
Para a construção dos reatores em fase sólida empregou-se o procedimento já descrito no item 2.3.1.4.

2.4.2 – Método de referência

No método turbidimétrico de referência para a determinação de sulfato em águas¹³⁰, os íons sulfato (SO_4^{2-}) são precipitados em meio de ácido acético com cloreto de bário (BaCl_2) para formar cristais de sulfato de bário (BaSO_4). A absorbância da suspensão de sulfato de bário é medida com o auxílio de um espectrofotômetro e a concentração de sulfato é determinada por interpolação em uma curva analítica.

2.4.3 – Procedimento Experimental

O procedimento proposto para a determinação de sulfato, este ânion reage com o cloranilato de bário imobilizado em resina de poliéster formando o sulfato de bário e liberando íons cloranilato cuja concentração é monitorada espectrofotometricamente em 530 nm³¹ (Eq. 2.4).



O diagrama de fluxo do módulo de análises empregado para a determinação de sulfato está representado na Figura 2.10.

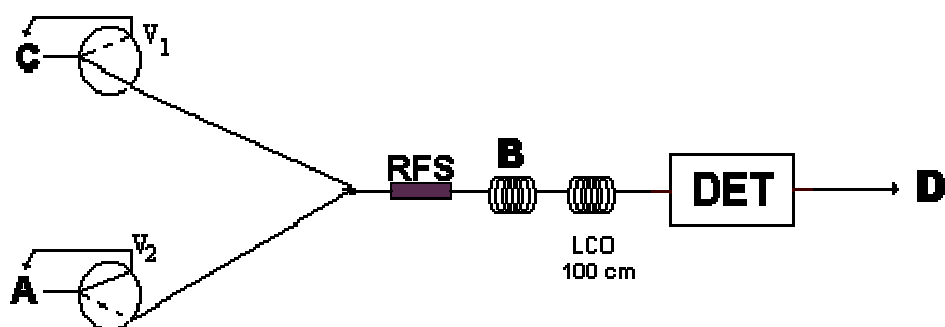


Figura 2.10 – Representação do sistema de análises em fluxo com válvulas solenóides utilizado para determinação de sulfato, onde: C= transportador (água etanol 50% v v⁻¹); A= amostra; RFS= reator em fase sólida de 6 cm, contendo cloranilato de bário imobilizado em resina de poliéster; B= bobina helicoidal; LCO- cela de longo caminho óptico; DET= sistema de detecção; D= descarte de soluções.

2.4.4 – Preparo das Amostras

As amostras foram primeiramente filtradas utilizando papel de filtro Whatman 40 para a remoção de resíduos sólidos.

Para cada 4,75 mL de amostra, adicionou-se 5,25 mL de etanol 95 % obtendo-se uma concentração 50% v v⁻¹ amostra:etanol.

2.5 – Método Espectrofotométrico com Longo Caminho Óptico para a Determinação de Fosfato em Águas

2.5.1 – Reagentes e Soluções

2.5.1.1 – Soluções Estoque

A solução estoque de fosfato 5,0 g L⁻¹ foi preparada dissolvendo-se 0,0500 g de fosfato de sódio (CAAL) em HCl 1,0 x 10⁻² mol L⁻¹, completando-se o volume em um balão de 10 mL. Soluções contendo entre 0,002 – 0,1 mg L⁻¹ de fosfato foram preparadas por diluição da solução estoque em HCl 1,0 x 10⁻² mol L⁻¹.

A solução estoque de NaSCN $1,0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ foi preparada pesando-se 0,0800 g de tiocianato de sódio (Vetec) que foi dissolvido em HCl $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ completando-se o volume em um balão volumétrico de 10 mL. As demais soluções de tiocianato de sódio foram preparadas por diluição da solução estoque em HCl $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$.

A solução estoque de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ – $1,0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ foi preparada pesando-se 0,4040 g de nitrato férrico (Vetec) que foi dissolvido em HCl $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ completando-se o volume em um balão volumétrico de 10 mL. As demais soluções de nitrato férrico foram preparadas por diluição da solução em HCl $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$.

A solução transportadora foi preparada pela diluição de ácido clorídrico 37% v v⁻¹ (Synth) em água desionizada.

As soluções dos íons potencialmente interferentes foram preparadas conforme descrito no item 2.2.1.1.

2.5.2 – Método de Referência

No método espectrofotométrico de referência para a determinação de fosfato em águas¹³⁰, o fosfato reage com o molibdato de amônio em meio ácido formando o ácido fosfomolibdico que é reduzido pelo ácido ascórbico formando um composto de coloração azul intensa, o azul de molibdênio que é monitorado espectrofotometricamente em 620 nm.

2.5.3 – Procedimento Experimental

O método baseia-se na reação de descoloração do tiocianato de ferro (III) pelo fosfato. O nitrato de ferro (III) reage com o tiocianato de sódio formando o tiocianato de ferro (III), um composto de coloração avermelhada que possui absorção máxima em 420 nm. Quando os íons fosfato entram em contato com o complexo $\text{Fe}(\text{III})\text{-SCN}^-$, forma-se o complexo entre o fosfato e o ferro(III) que é incolor (Equações 2.5 e 2.6). O decréscimo da absorbância, monitorado

espectrofotometricamente em 420 nm, é proporcional à concentração de fosfato na amostra^{132,133}.



O diagrama de fluxo do módulo de análises empregado para a determinação de fosfato está representado na Figura 2.11.

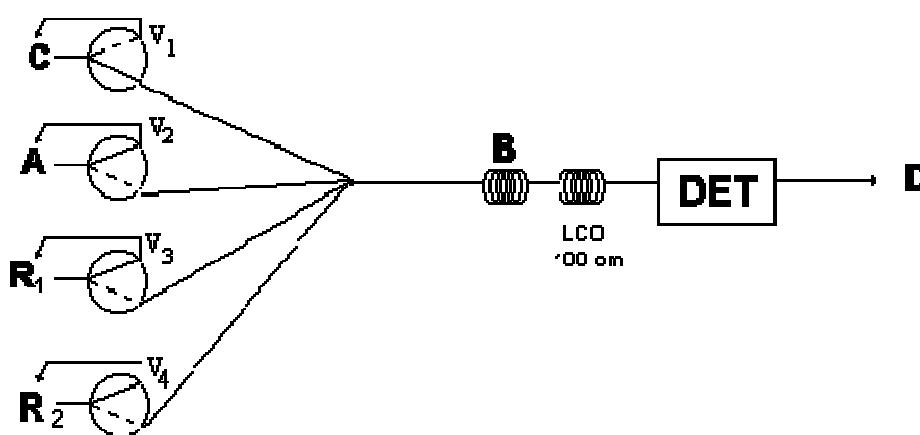


Figura 2.11 – Representação do sistema de análises em fluxo com multicomutação para determinação de fosfato, onde: C= transportador ($\text{HCl } 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$); A= amostra; $R_1 = \text{NaSCN } 1,5 \text{ mmol L}^{-1}$; $R_2 = \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O } 1,5 \text{ mmol L}^{-1}$, B= bobina helicoidal (50 cm); LCO - cela de longo caminho óptico; DET= sistema de detecção; D= descarte de soluções.

2.5.4 – Preparo das Amostras

As amostras foram filtradas utilizando papel de filtro Whatman 40 para a remoção de resíduos sólidos.

Foi adicionado às amostras alíquotas de HCl concentrado até obter-se um pH próximo ao da solução transportadora.

2.6 – Método Espectrofotométrico para a Determinação de Fluoreto em Águas

2.6.1 – Reagentes e Soluções

2.6.1.1 – Soluções Estoque

A solução estoque de fluoreto 500 mg L^{-1} foi preparada dissolvendo-se $0,0500 \text{ g}$ de fluoreto de sódio (Berzog) em $\text{HCl } 1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ completando-se o volume em um balão de 100 mL . Soluções contendo entre $0,02 - 5,3 \text{ mg L}^{-1}$ de fluoreto foram preparadas por diluição da solução estoque em $\text{HCl } 1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.

A solução estoque de $\text{NaSCN } 1,0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ foi preparada pesando-se $0,0800 \text{ g}$ de tiocianato de sódio (Vetec) que foi dissolvido em $\text{HCl } 1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ completando-se o volume em um balão volumétrico de 10 mL . As demais soluções de tiocianato de sódio foram preparadas por diluição da solução estoque em $\text{HCl } 1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.

A solução estoque de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} - 1,0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ foi preparada pesando-se $0,4040 \text{ g}$ de nitrato férrico (Vetec) que foi dissolvido em $\text{HCl } 1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ completando-se o volume em um balão volumétrico de 10 mL . As demais soluções de nitrato férrico foram preparadas por diluição da solução estoque em $\text{HCl } 1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.

As soluções transportadoras foram preparadas pela diluição de ácido clorídrico $37\% \text{ v v}^{-1}$ (Synth) em água desionizada.

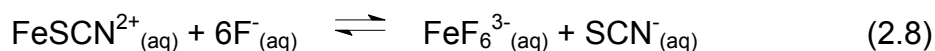
As soluções dos íons potencialmente interferentes foram preparadas conforme descrito no item 2.2.1.1.

2.6.2 – Método de Referência

O “Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater”¹³⁰ preconiza um método potenciométrico empregando um eletrodo íon-seletivo para fluoreto.

2.6.3 – Procedimento Experimental

O método é baseado no efeito inibidor dos íons fluoreto sobre a reação entre Fe(III) e tiocianato que produz um complexo vermelho^{134,135}. Quando os íons fluoreto entram em contato com o complexo Fe(III)-SCN⁻¹³³, forma-se o hexafluoreto de ferro que é incolor (Equações 2.7 e 2.8). O decréscimo da absorvância, monitorado espectrofotometricamente em 468 nm, é proporcional à concentração de fluoreto na amostra.



O diagrama de fluxo do módulo de análises empregado para a determinação de fluoreto está representado na Figura 2.12.

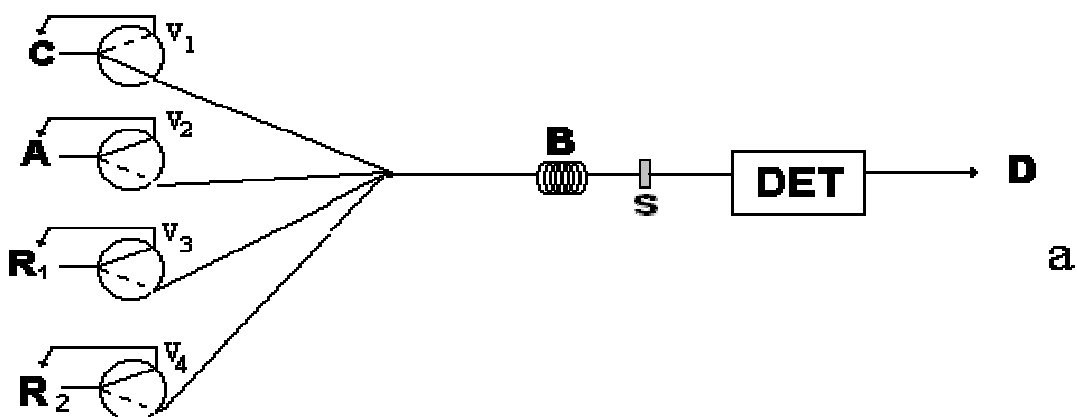


Figura 2.12 – Representação do sistema de análises em fluxo com multicomutação utilizado para determinação de fluoreto, onde: C= transportador ($\text{HCl } 1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$); A= amostra; $\text{R}_1 = \text{NaSCN}$ $\text{R}_2 = \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, B= bobina helicoidal; S- cela 1 cm de caminho óptico; DET = sistema de detecção; D= descarte de soluções.

2.6.4 – Preparo das Amostras

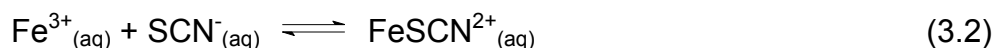
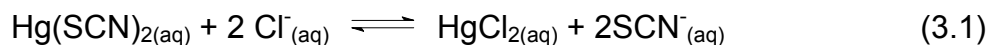
Foram adicionadas às amostras de água mineral, alíquotas de HCl concentrado até obter-se um pH próximo de 5, borbulhou-se nitrogênio nas mesmas durante 10 minutos com o objetivo de se eliminar a interferência do bicarbonato.

CAPÍTULO 3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

CAPÍTULO 3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 – Método Espectrofotométrico com Longo Caminho Óptico para a Determinação de Cloreto em Águas Utilizando Tiocianato de Mercúrio

A determinação de cloreto utilizando análise por injeção em fluxo com longo caminho óptico baseou-se no procedimento espectrofotométrico do *Standard Methods*¹³⁰ onde a reação entre tiocianato de mercúrio(II) e cloreto leva ao deslocamento dos íons tiocianato e a formação de um complexo de coloração vermelha intensa com Fe(III), que foi monitorado em 455 nm, como mostra as Equações 3.1 e 3.2:



3.1.1 – Estudos Preliminares

Uma das vantagens desse método constituiu-se no aumento do sinal analítico se comparado com o método utilizando a cela de 1 cm de caminho óptico, como mostrado na Figura 3.1. Para a determinação de cloreto utilizando o sistema proposto foi obtido um aumento da magnitude do sinal analítico em torno de 30 vezes.

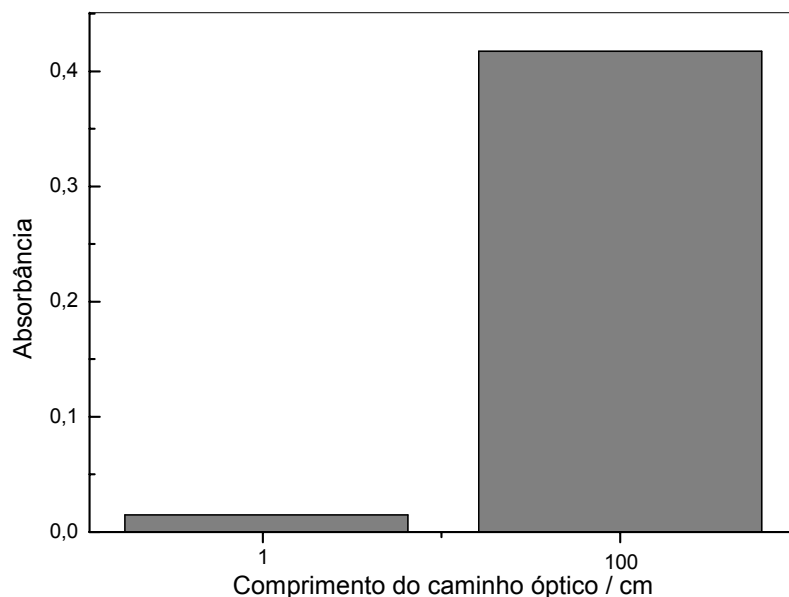


FIGURA 3.1 – Determinação de cloreto utilizando-se as celas de 1 cm e de 100 cm de caminho óptico. $[\text{Cl}^-] = 20 \text{ mg L}^{-1}$.

3.1.2 – Estudo dos Parâmetros Químicos

O efeito da concentração de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ foi avaliado em uma faixa de concentração de $6,0 \times 10^{-4}$ a $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$. Os dados obtidos são apresentados na Figura 3.2.

A magnitude do sinal analítico (absorbância) aumentou gradativamente com o aumento da concentração de Fe^{3+} . Entretanto, os valores de branco (sinal obtido na ausência de cloreto) também aumentaram com o aumento da concentração de Fe^{3+} , muito provavelmente em função da hidrólise sofrida pelos íons férricos que conferem uma coloração amarelada à solução. Então, selecionou-se para os estudos posteriores a concentração de Fe^{3+} de $6,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, por apresentar valores de absorbância significativos para valores aceitáveis do branco. Desta forma, com um aumento da magnitude do sinal analítico em torno de 30 vezes quando utilizamos a cela de longo caminho óptico, os sinais de branco não alcançaram valores elevados de absorbância, não comprometendo a sensibilidade do procedimento proposto.

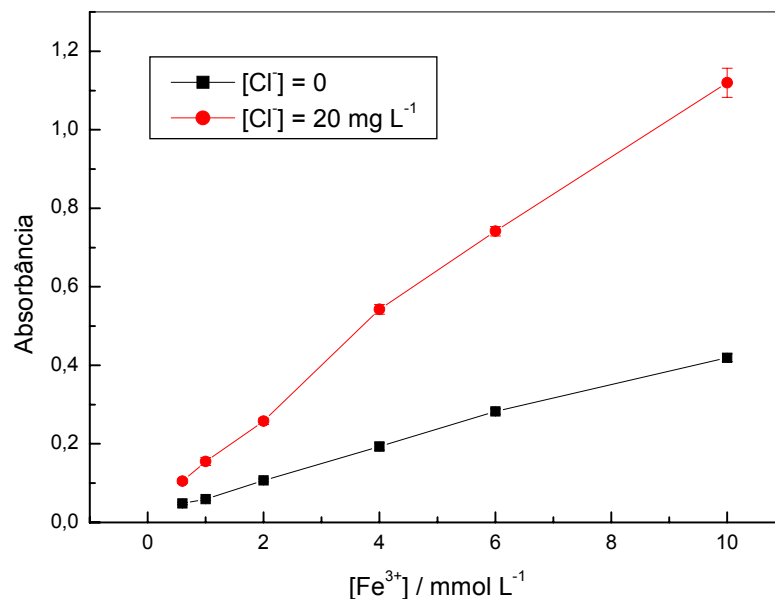


FIGURA 3.2 – Efeito da concentração de Fe^{3+} sobre o sinal analítico para concentrações de $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ $0,06 \text{ mg L}^{-1}$ e HNO_3 $10\% \text{ v v}^{-1}$, tempo de amostragem de 3s , vazão de $1,5 \text{ mL min}^{-1}$ e comprimento da bobina helicoidal de 50 cm , a $25 \text{ }^\circ\text{C}$, $n = 3$.

Avaliou-se também o efeito da concentração de $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ em uma faixa de concentração de $0,018$ a $0,30 \text{ mg mL}^{-1}$. Os dados obtidos são apresentados na Figura 3.3.

O aumento da concentração de $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ acarretou em um aumento gradativo da magnitude do sinal analítico. Entretanto, escolheu-se trabalhar com uma concentração de $0,12 \text{ mg L}^{-1}$ por apresentar bons valores em termos de sinal analítico, repetibilidade, e principalmente gerar a menor quantidade possível de resíduo sem prejudicar o desempenho analítico.

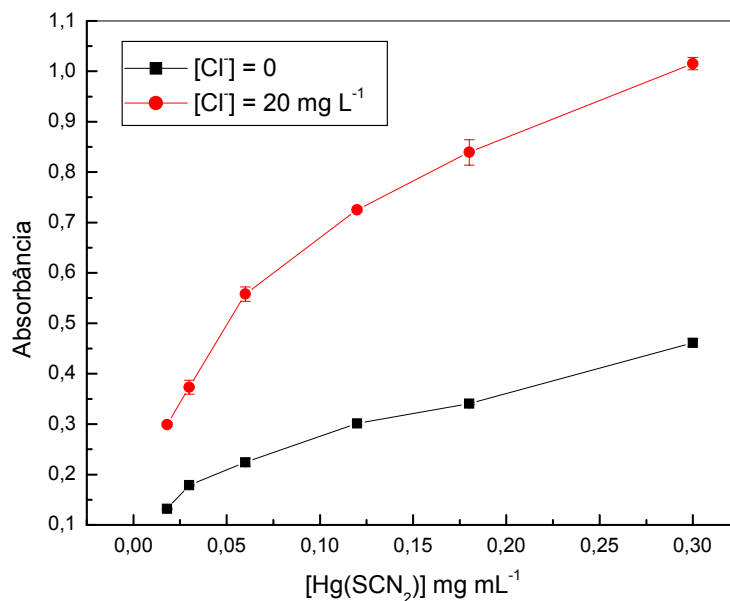


FIGURA 3.3 – Efeito da concentração de $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ sobre o sinal analítico para concentrações de Fe^{3+} $6,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e HNO_3 10% v v⁻¹, com tempo de amostragem de 3s, vazão de $1,5 \text{ mL min}^{-1}$ e comprimento da bobina helicoidal de 50 cm, a 25 °C, n = 3.

O resíduo de mercúrio foi precipitado em linha com a adição de uma solução saturada de tioacetamida, gerando uma quantidade de resíduo sólido de $\text{HgS}_{(s)}$. Como um dos objetivos desta tese de doutorado é gerar a menor quantidade de resíduo possível, optou-se por trabalhar com a menor concentração de mercúrio necessária para a determinação de cloreto.

Para que a hidrólise do $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ não interfira na determinação de cloreto faz-se necessária a adição de HNO_3 à solução. Portanto, estudou-se o efeito da concentração de HNO_3 em uma faixa de 0,5 a 8 % v v⁻¹ (Figura 3.4). Observou-se uma queda nos valores de absorbância proporcional ao aumento da concentração de HNO_3 , devido à mudança drástica do pH da solução, que é fator importante na formação do complexo FeSCN^{2+} . Para tanto, foi selecionada para os estudos posteriores uma concentração de 2,0 % v v⁻¹ de HNO_3 por apresentar boa repetibilidade e valores de branco aceitáveis.

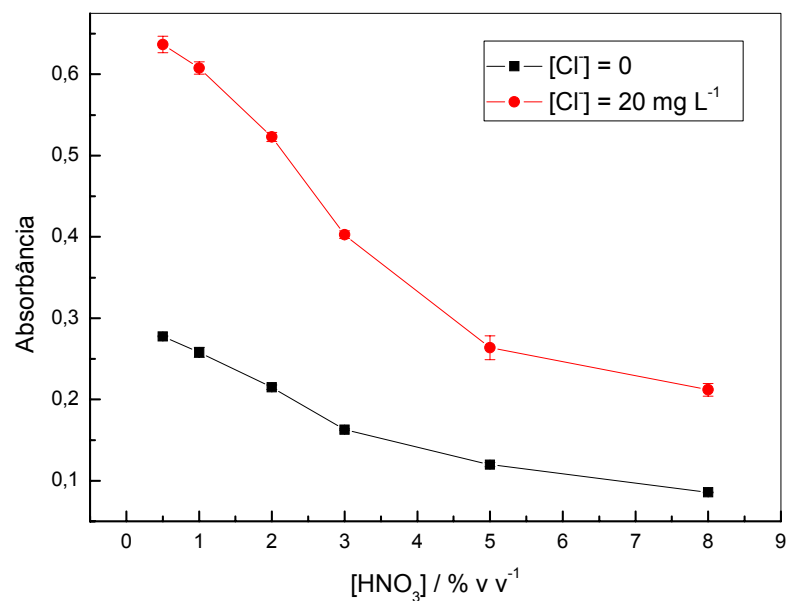


FIGURA 3.4 – Efeito da concentração de HNO₃ sobre o sinal analítico para concentrações de Fe³⁺ 6,0 x 10⁻³ mol L⁻¹ e Hg(SCN)₂ 0,12 mg mL⁻¹, com tempo de amostragem de 3 s, vazão de 1,5 mL min⁻¹ e comprimento da bobina helicoidal de 50 cm, a 25 °C, n = 3.

3.1.3 – Estudo dos Parâmetros do Sistema FIA

Após a otimização dos parâmetros químicos, foram estudados os parâmetros hidrodinâmicos do sistema de análise por injeção em fluxo com longo caminho óptico.

O efeito da vazão das soluções sobre o sinal analítico foi avaliado entre 0,7 e 2,4 mL min⁻¹, variando-se a velocidade de rotação da bomba peristáltica (Figura 3.5). Os valores de absorbância diminuíram gradativamente com o aumento da vazão em função da cinética da reação, ou seja, quanto maior a vazão menos efetiva é a reação pois, menor é o tempo para que a reação ocorra antes de chegar ao detector. Desta forma, uma vazão de 1,5 mL min⁻¹ foi escolhida, por apresentar bons valores de absorbância sem comprometer a frequência de amostragem do procedimento FIA.

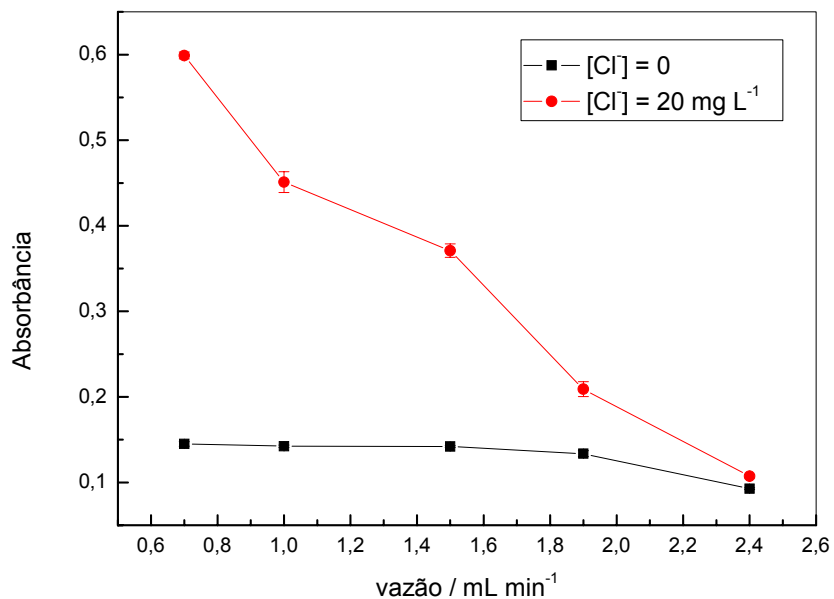


FIGURA 3.5 – Efeito da vazão total das soluções sobre o sinal analítico para concentrações de Fe^{3+} $6,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ $0,12 \text{ mg mL}^{-1}$, HNO_3 $2,0\% \text{ v v}^{-1}$ e Cl^- 20 mg L^{-1} , com tempo de amostragem de 3 s e comprimento da bobina helicoidal de 50 cm, a 25°C , $n = 3$.

Estudou-se o efeito do volume de amostragem de 25 a $100 \mu\text{L}$ (1 a 4 s de tempo de amostragem) sobre a resposta analítica. Nesse estudo, trabalhou-se com solução de Fe^{3+} $6,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, Hg^{2+} $0,12 \text{ mg mL}^{-1}$, HNO_3 $2,0\% \text{ v v}^{-1}$ e Cl^- 20 mg L^{-1} , vazão de $1,5 \text{ mL min}^{-1}$ e comprimento da bobina helicoidal de 50 cm, a 25°C .

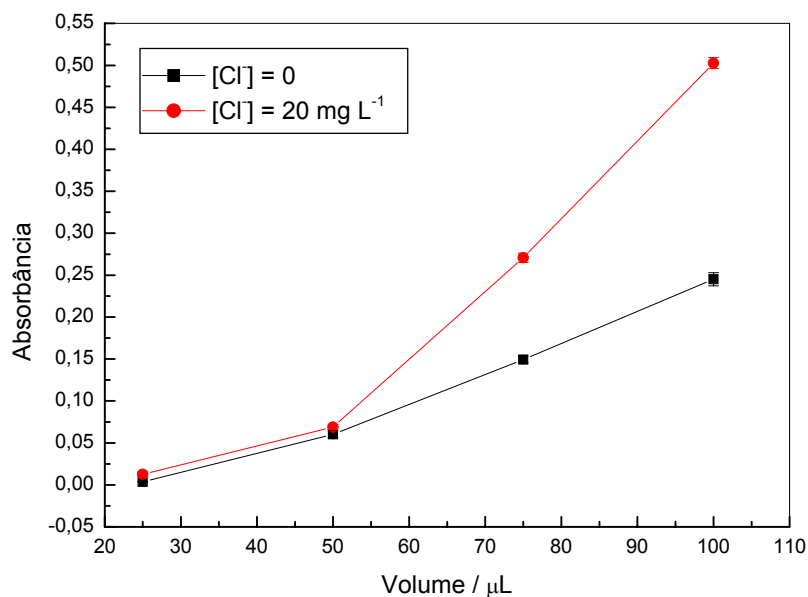


FIGURA 3.6 – Efeito do volume de amostragem, sobre o sinal analítico para concentrações de Fe^{3+} $6,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ $0,12 \text{ mg mL}^{-1}$, HNO_3 $2,0 \% \text{ v v}^{-1}$ e Cl^- 20 mg L^{-1} , vazão de $1,5 \text{ mL min}^{-1}$ e comprimento da bobina helicoidal de 50 cm , a $25 \text{ }^\circ\text{C}$, $n = 3$.

Como pode ser observado na Fig. 3.6, tanto os sinais de branco como os obtidos na presença de 20 mg L^{-1} de cloreto aumentaram com o aumento do volume de amostragem. Entretanto, somente a partir dos $75 \mu\text{L}$ de volume de amostragem é que se nota uma diferença significativa entre o sinal do branco e o sinal para 20 mg L^{-1} de cloreto, provavelmente pelo fato de que somente a partir deste ponto existem quantidades suficientes de reagentes e analito para que ocorram as reações de troca já descritas em 3.1 e 3.2. Com base nestes resultados, selecionou-se para estudos posteriores um volume de amostragem de $75 \mu\text{L}$ ou 3 s de tempo de amostragem.

A influência do comprimento da bobina helicoidal na determinação de cloreto (Figura 3.7) foi avaliada em um intervalo de 30 a 100 cm .

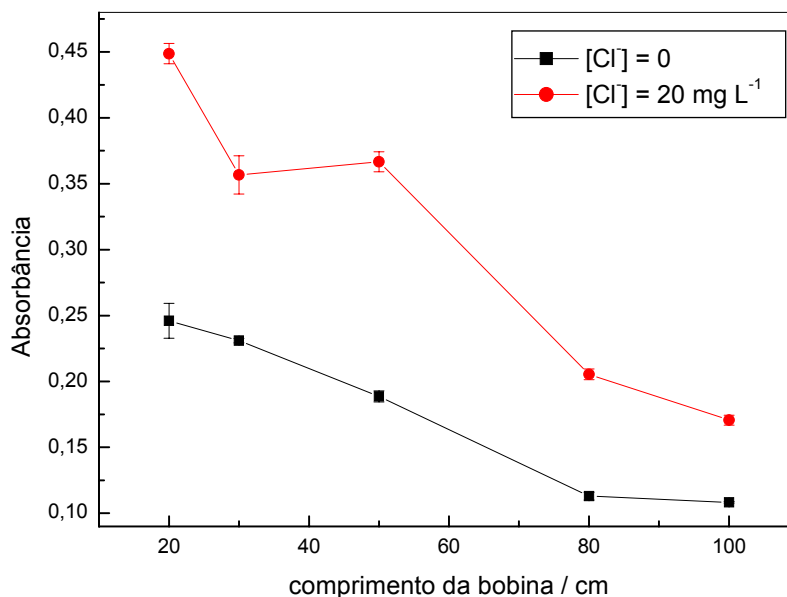


FIGURA 3.7 – Efeito do comprimento da bobina helicoidal sobre o sinal analítico para concentrações de Fe^{3+} $6,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ $0,12 \text{ mg mL}^{-1}$, HNO_3 2,0 % v v⁻¹ e Cl^- 20 mg L^{-1} , com tempo de amostragem de 3 s, vazão de $1,5 \text{ mL min}^{-1}$, a 25 °C.

A magnitude do sinal analítico decresceu com o aumento do comprimento da bobina helicoidal, devido à dispersão da zona de amostra. Como a cinética da reação é rápida, o efeito da dispersão prevalece e a absorbância diminui. Por apresentar um valor de branco aceitável e valores significativos de absorbância, uma bobina helicoidal de 50 cm foi utilizada no desenvolvimento do restante do trabalho.

3.1.4 – Estudo da Repetibilidade e Frequência de Amostragem

A repetibilidade do procedimento analítico foi investigada através de injeções sucessivas de 75 μL de soluções de Fe^{3+} $6,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, Hg^{2+} $0,12 \text{ mg mL}^{-1}$, HNO_3 2,0 % v v⁻¹ e cloreto 20 mg L^{-1} , obtendo-se um desvio padrão relativo menor que 1,0 % ($n = 20$) com uma frequência de amostragem de 72 determinações por hora (Figura 3.8)

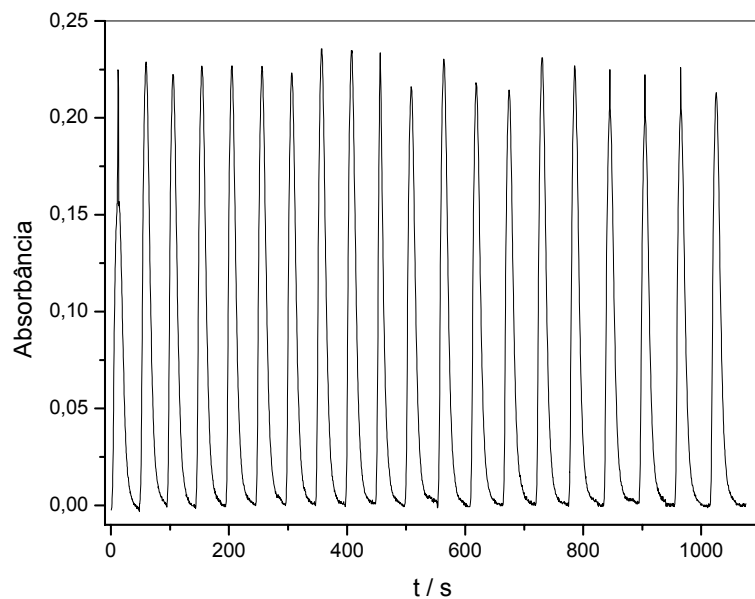


FIGURA 3.8 – Estudo da repetibilidade do procedimento em fluxo para soluções de Fe^{3+} $6,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ $0,12 \text{ mg L}^{-1}$, HNO_3 $2,0 \text{ \% v v}^{-1}$ e cloreto 20 mg L^{-1} ; com tempo de amostragem de 3 s , vazão de $1,5 \text{ mL min}^{-1}$ e comprimento da bobina helicoidal de 50 cm , a $25 \text{ }^\circ\text{C}$, $n = 20$, $\text{RSD} < 1,0 \text{ \%}$.

3.1.5 – Estudo de Interferentes em Potencial

Foram avaliados os efeitos de alguns íons presentes em águas que podem interferir na determinação de cloreto. Os possíveis interferentes avaliados foram: carbonato, bicarbonato, nitrato, sulfato e fosfato, em concentração dez vezes maior, e na mesma concentração de cloreto (2 mg L^{-1}). Nenhum dos íons investigados apresentou interferência significativa na determinação de cloreto como mostra a Tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Avaliação de alguns ânions como possíveis interferentes na determinação de cloreto pelo método proposto

Ânion	[Cloreto] :	%	[Cloreto] :	%
	[interferente]	interferência	[interferente]	interferência
Carbonato	1:1	+2,7	1:10	+7,2
Nitrato	1:1	-1,8	1:10	-3,4
Bicarbonato	1:1	+2,3	1:10	+12
Sulfato	1:1	+0,70	1:10	+2,5
Fosfato	1:1	+0,20	1:10	+3,6

3.1.6 – Teste de Adição e Recuperação

A exatidão do procedimento proposto foi investigada analisando-se amostras de águas naturais com adição de três concentrações conhecidas de solução padrão (20, 50 e 80 mg L⁻¹), sendo os resultados obtidos comparados àqueles referentes às amostras na ausência de padrões. Recuperações na faixa de 98,5 a 105,3% (Tabela 3.2) em três amostras de águas de rios e lagos da região de São Carlos e Araraquara analisadas, evidenciam a exatidão do método e a ausência de interferência da matriz destas amostras sobre os resultados obtidos na determinação de cloreto.

Tabela 3.2. – Estudo de adição e recuperação de cloreto

Amostras	Cloreto (mg L ⁻¹)		% Recuperação
	Adicionado		
A	20,00	104,1	104,1
	50,00	102,3	102,3
	80,00	101,2	101,2
B	20,00	102,6	102,6
	50,00	103,9	103,9
	80,00	103,6	103,6
C	20,00	98,50	98,50
	50,00	99,70	99,70
	80,00	105,3	105,3

3.1.7 – Curva Analítica

Após a otimização dos parâmetros químicos e referentes ao sistema FIA, construiu-se uma curva analítica que está ilustrada na Figura 3.9.

A curva analítica foi obtida por injeções sucessivas em triplicata de volumes de soluções de referência de cloreto no intervalo de concentrações de 1,0 a 50 mg L⁻¹. Observa-se que o procedimento apresenta boa linearidade nesta faixa de concentração ($A = 0,0689 + 0,0107 C$; $r = 0,9989$, onde **A** é a absorbância e **C** a concentração de cloreto em mg L⁻¹) com um limite de detecção de 0,2 mg L⁻¹ ($3\sigma_{\text{branco}}$ / inclinação da curva analítica) e um limite de quantificação de 0,7 mg L⁻¹ ($10\sigma_{\text{branco}}$ / inclinação da curva analítica).

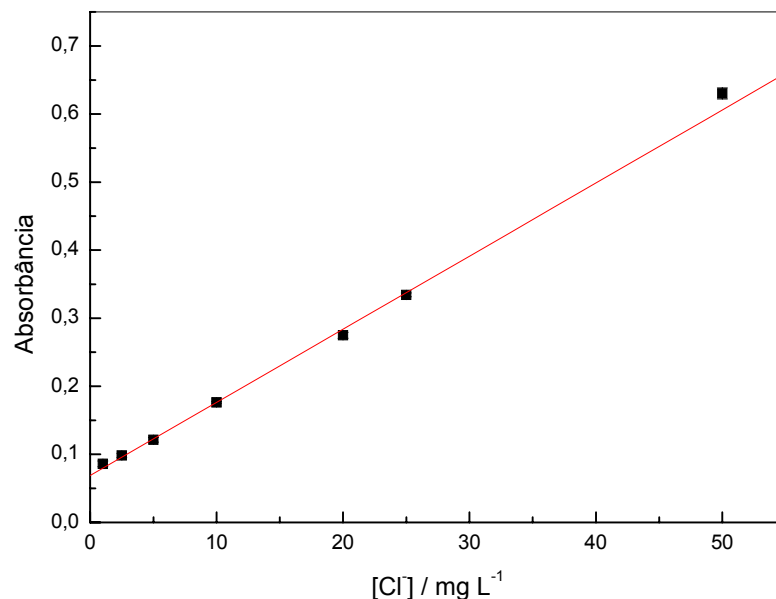


FIGURA 3.9 – Curva analítica obtida para a determinação de cloreto (1,0; 2,5; 5,0; 10; 20; 25; 50 mg L⁻¹) utilizando a cela de 100 cm de caminho óptico, [Fe³⁺] 6,0 x 10⁻³ mol L⁻¹, [Hg(SCN)₂] 0,12 mg mL⁻¹, [HNO₃] 2,0 % v v⁻¹, com tempo de amostragem de 3 s, vazão de 1,5 mL min⁻¹ e comprimento da bobina helicoidal de 50 cm, a 25 °C, n = 3.

3.1.8 – Análise das Amostras

Após otimização de todos os parâmetros referentes ao método proposto, foram coletadas amostras de águas naturais em dois rios e um lago das cidades de Araraquara e São Carlos, para que fossem analisadas tanto pelo método proposto quanto pelo método oficial, a título de comparação, como mostra a Tabela 3.3.

Tabela 3.3. Resultados obtidos para a determinação de cloreto utilizando o procedimento proposto e o método argentométrico oficial¹³⁰

Amostras	[Cloreto] / mg L ⁻¹		Erro relativo* / %
	Método oficial	Método proposto	
A	13,9 ± 0,7	14,2 ± 0,2	+2,20
B	42,7 ± 0,5	41,9 ± 0,2	-1,90
C	28,1 ± 0,4	26,7 ± 0,6	-5,00

* erro relativo entre o método proposto e o método oficial¹³⁰ (n = 3).

A Figura 3.10 mostra os sinais transientes obtidos na determinação de cloreto para sete soluções de referência e três amostras.

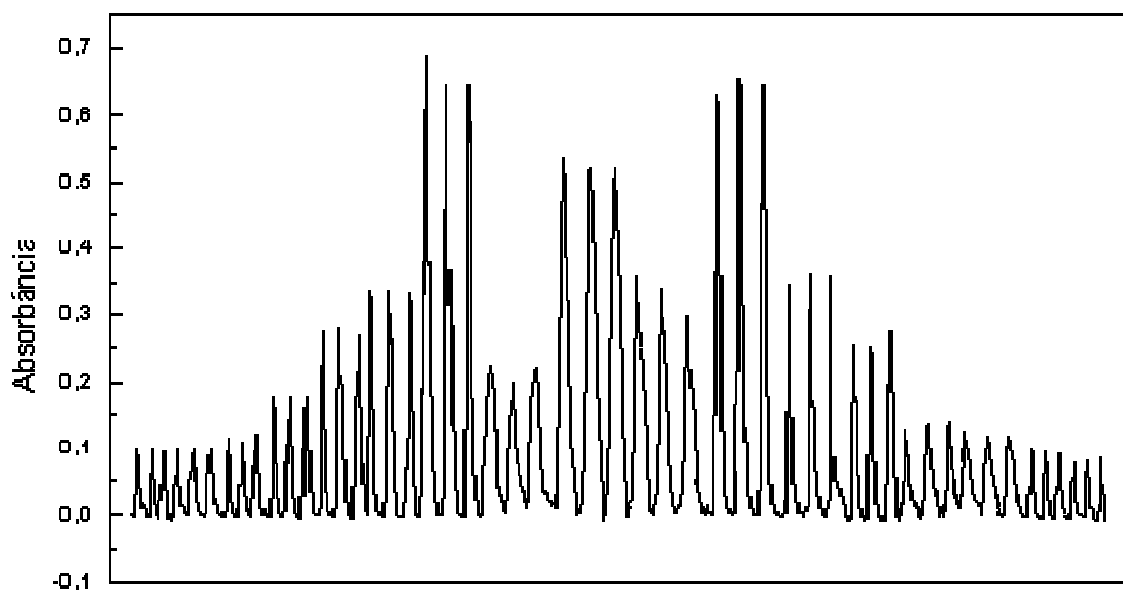


FIGURA 3.10 – Sinais transientes obtidos na determinação de cloreto utilizando cela de longo caminho óptico e multicomutação. Da esquerda para a direita os sinais transientes correspondem a triplicatas das soluções de referência de cloreto nas concentrações de 1,0; 2,5; 5,0; 10; 20; 25 e 50 mg L⁻¹, seguidos de triplicatas das soluções das amostras (A, B e C) e das soluções de referência novamente em concentrações decrescentes.

3.2 – Método Espectrofotométrico para Determinação de Cloreto em Águas Utilizando Reator em Fase Sólida de Cloranilato de Prata Imobilizado em Resina de Poliéster¹³¹

O princípio da determinação dos íons cloreto usando cloranilato de prata (Ag_2Ch) é baseado na seguinte reação (Equação 3.3):



Os íons cloranilato deslocados do reator são detectados espectrofotometricamente em 530 nm, sendo os sinais de absorbância proporcionais à concentração de cloreto injetada no sistema em fluxo.

3.2.1 – Estudos Preliminares

Uma das vantagens desse método constituiu-se no aumento de sensibilidade se comparada com o método utilizando a cela de 1 cm. Em trabalho publicado na literatura para determinação de fenol¹³⁶, houve um aumento de sensibilidade de 80 vezes.

A Figura 3.11 ilustra o aumento do sinal analítico utilizando uma cela de longo caminho óptico quando comparado ao uso de uma cela de 1 cm. Para a determinação de cloreto foi obtido um aumento na magnitude do sinal analítico da ordem de 75 vezes.

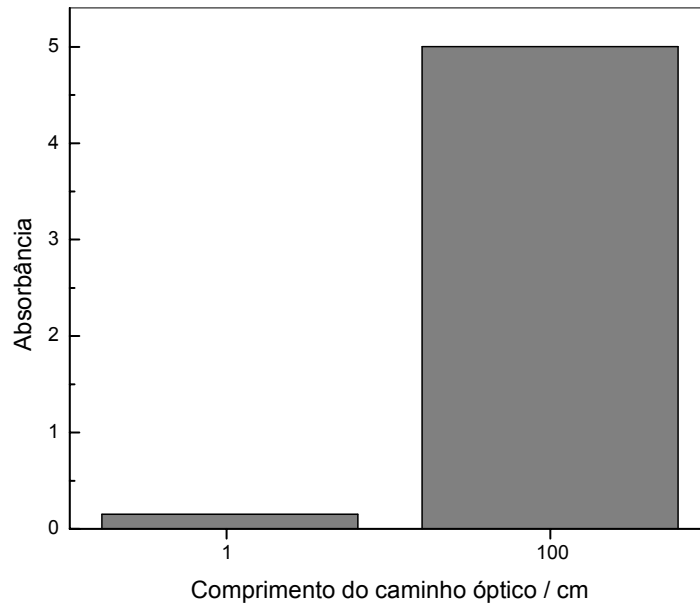


FIGURA 3.11 – Determinação de cloreto utilizando-se as celas de 1 cm e de 100 cm de caminho óptico.

Um requisito importante para o tempo de vida do reator em fase sólida é a baixa solubilidade do reagente imobilizado no reator, na solução que constantemente flui pelo mesmo. Desta forma, soluções tampão acetato $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 3,2 - 5,8), e água desionizada foram testadas e avaliadas quanto a repetibilidade, reprodutibilidade, estabilidade da linha base e tempo de limpeza do sistema FIA. Nestes experimentos, foi empregado um reator em fase sólida (5,0 cm x 2,0 cm d.i.; tamanho de partícula 350-500 μm), contendo Ag_2Ch imobilizado em resina poliéster (proporção 2:1).

Os melhores resultados em termos de magnitude e melhor repetibilidade dos sinais analíticos foram encontrados utilizando-se água desionizada como solução transportadora.

A Figura 3.12 mostra a variação do sinal analítico em diferentes valores de pH para soluções tampão acetato $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ e água desionizada.

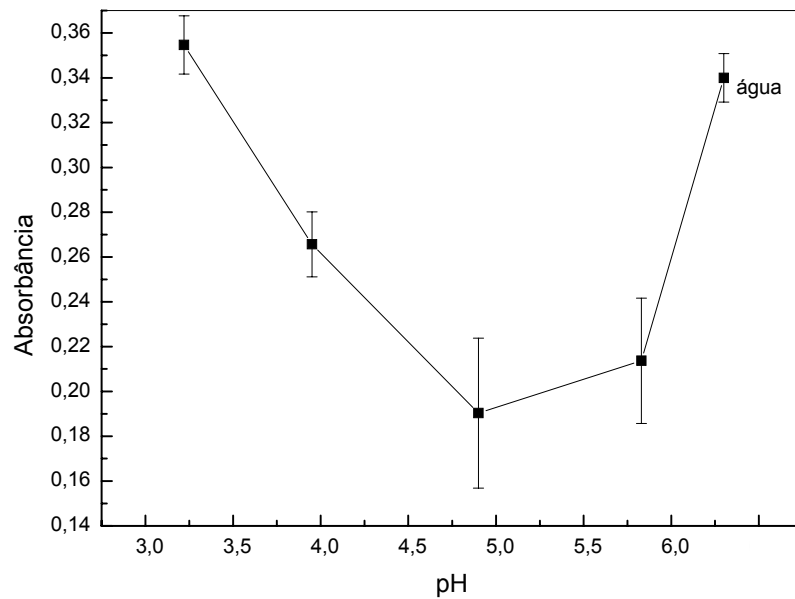


FIGURA 3.12 – Variação do sinal analítico em diferentes valores de pH para concentração de cloreto de 20 mg L^{-1} , solução a uma vazão de $1,7 \text{ mL min}^{-1}$, tempo de amostragem de 2,4 s, bobina helicoidal de 50 cm, comprimento do reator de 5 cm, a $25 \text{ }^\circ\text{C}$, $n = 3$.

Apesar de obtidos os valores de absorbância muito próximos em solução tampão acetato $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 3,2), e em água desionizada, foi escolhido para os estudos posteriores água desionizada com o intuito de prolongar o tempo de vida do reator, uma vez que não ocorre reação entre a solução transportadora e o material imobilizado, sendo a solubilidade, em água, do reagente imobilizado desprezível.

3.2.2 – Estudo dos Parâmetros do Reator em Fase Sólida

Os parâmetros do reator em fase sólida contendo Ag_2Ch foram avaliados a fim de se obter os melhores resultados.

Seis diferentes composições em massa entre o Ag_2Ch e a resina de poliéster, 1:4, 1:3, 1:2, 1:1, 2:1 e 3:1 (m m^{-1}) foram investigadas para verificar o efeito do aumento da concentração de Ag_2Ch disponível para a reação (Fig. 3.13). Observou-se um aumento na magnitude do sinal analítico com o aumento da concentração de Ag_2Ch , incorporado na resina até a proporção de 2:1 e uma

diminuição para composições acima desse valor, provavelmente pela difícil homogeneização do material na proporção 3:1. Como a composição ponderal de (2:1) resultou na máxima carga de Ag_2Ch que pode ser agregado à matriz polimérica de poliéster sem problemas de homogeneização, essa foi adotada para o desenvolvimento deste trabalho.

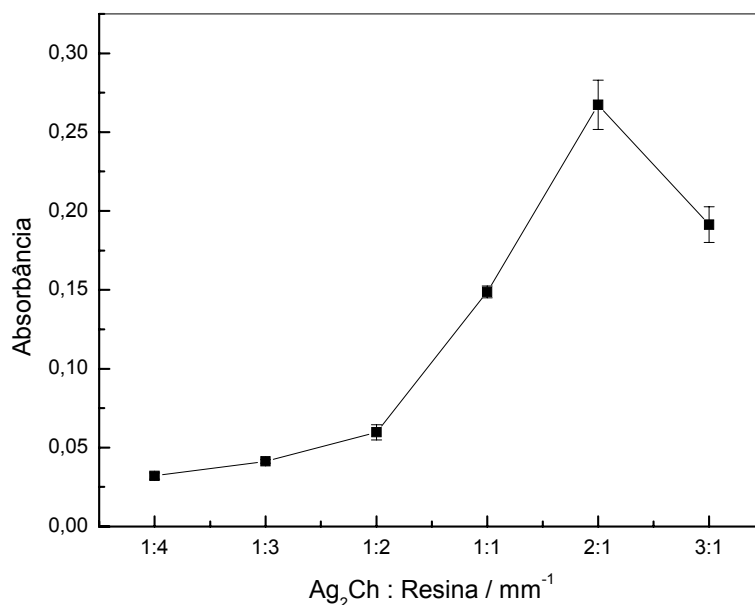


FIGURA 3.13 – Efeito da composição em massa entre o Ag_2Ch e a resina de poliéster para uma concentração de cloreto de 20 mg L^{-1} , tempo de amostragem de 2,4 s, solução transportadora água desionizada a uma vazão de $1,7 \text{ mL min}^{-1}$ e bobina helicoidal de 50 cm, a $25 \text{ }^\circ\text{C}$, $n = 3$.

O tamanho das partículas contidas no RFS afeta o sinal analítico. Partículas menores propiciam uma maior superfície de contato entre a zona de amostra e o reagente sólido imobilizado. Por outro lado, partículas demasiadamente pequenas podem causar um aumento da resistência hidrodinâmica, sendo incompatíveis com sistemas em fluxo de baixa pressão, como é o caso dos sistemas de análises por injeção em fluxo.

Dois faixas de tamanho de partículas foram investigadas neste trabalho ($100\text{-}350 \text{ }\mu\text{m}$ e $350\text{-}500 \text{ }\mu\text{m}$). Por possuir uma maior superfície de contato entre as partículas imobilizadas e a zona de amostra, a faixa de $100\text{-}350 \text{ }\mu\text{m}$ apresentou maior valor de absorbância, porém com uma pressão hidrodinâmica

incompatível com esse sistema em fluxo. Por esse motivo foi escolhido para os estudos posteriores a faixa de 350-500 μm de tamanho de partículas.

Foram construídos em tubos de polietileno (2,0 mm d.i.) reatores com diferentes comprimentos (3 – 12 cm) para avaliar o efeito destes sobre o sinal analítico (Figura 3.14).

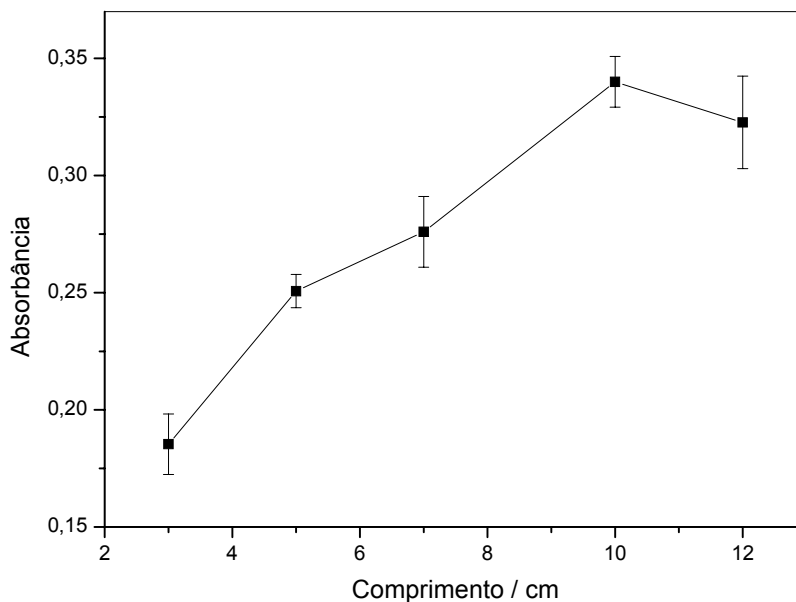


FIGURA 3.14 – Efeito do comprimento do reator em fase sólida sobre o sinal analítico para uma concentração de cloreto de 20 mg L^{-1} , tempo de amostragem de 2,4 s, solução transportadora água desionizada a uma vazão de $1,7 \text{ mL min}^{-1}$ e bobina helicoidal de 50 cm, a $25 \text{ }^\circ\text{C}$, $n = 3$.

Os valores de absorbância aumentaram gradativamente com o aumento do comprimento do reator até 10 cm. Para reatores maiores, o sinal analítico (absorbância) decresceu devido ao aumento da dispersão da zona de amostra. Desta forma, escolheu-se para os estudos posteriores o reator de 10 cm por apresentar o maior valor do sinal analítico no intervalo avaliado.

3.2.3 – Estudo dos Parâmetros do Sistema FIA

Após a otimização dos parâmetros do RFS, foram estudados os parâmetros físicos do sistema de análises por injeção em fluxo com longo caminho óptico.

O efeito da vazão das soluções sobre o sinal analítico foi avaliado entre 0,8 a 3,3 mL min⁻¹, variando-se a velocidade de rotação da bomba peristáltica, como mostra a Figura 3.15. Os valores de absorvância diminuíram gradativamente com o aumento da vazão em função da cinética da reação, ou seja, quanto maior a vazão, menor o tempo para que a reação se processe. Uma vazão de 2,0 mL min⁻¹ foi escolhida, por apresentar boa repetibilidade e não comprometer a frequência de amostragem no procedimento FIA.

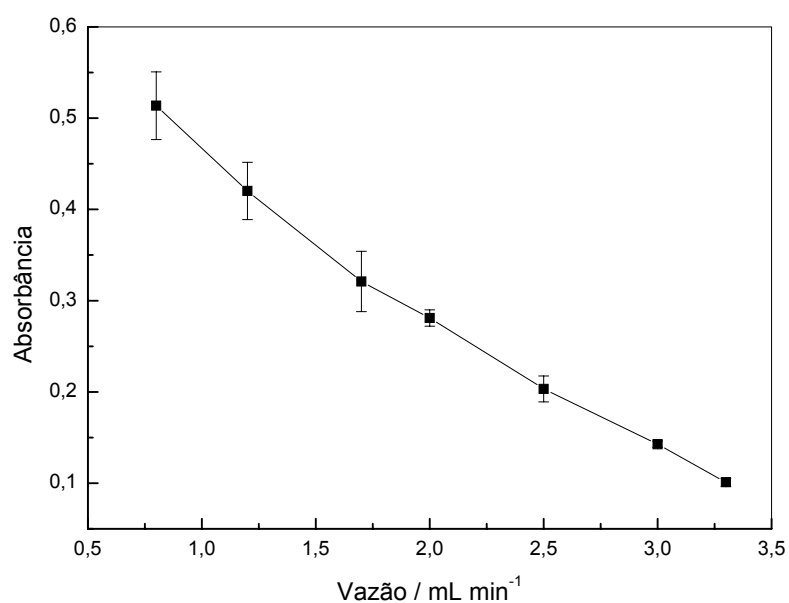


FIGURA 3.15 – Efeito da vazão total das soluções sobre o sinal analítico para concentração de Cl⁻ 20 mg L⁻¹, com volume de amostra de 68 µL, e comprimento da bobina helicoidal de 50 cm, a 25 °C, n = 3.

Em seguida estudou-se o efeito do volume de amostragem de 50 a 117 µL (1,5 a 3,5 s de tempo de amostragem) sobre a resposta analítica.

Como pode ser observado na Fig. 3.16, os sinais de absorvância aumentaram gradativamente com o aumento do tempo de amostragem, devido à maior disponibilidade de íons Cl⁻ que podem ser trocados no RFS. Escolheu-se

trabalhar com o volume de 83 μL nos estudos posteriores por este conferir uma boa concordância em termos de sensibilidade e repetibilidade, sem comprometer a frequência de amostragem do procedimento proposto.

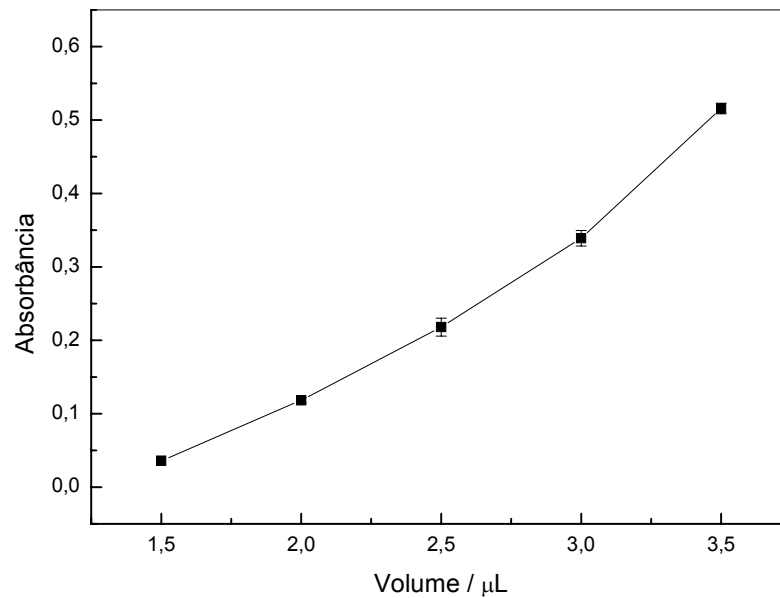


FIGURA 3.16 – Efeito do volume de amostragem (50 a 117 μL), sobre o sinal analítico para concentração de cloreto de 20 mg L^{-1} , vazão de $2,0 \text{ mL min}^{-1}$ e comprimento da bobina helicoidal de 50 cm, a $25 \text{ }^\circ\text{C}$, $n = 3$.

A influência do comprimento da bobina helicoidal na determinação de cloreto (Figura 3.17) foi avaliada em um intervalo de 30 a 200 cm.

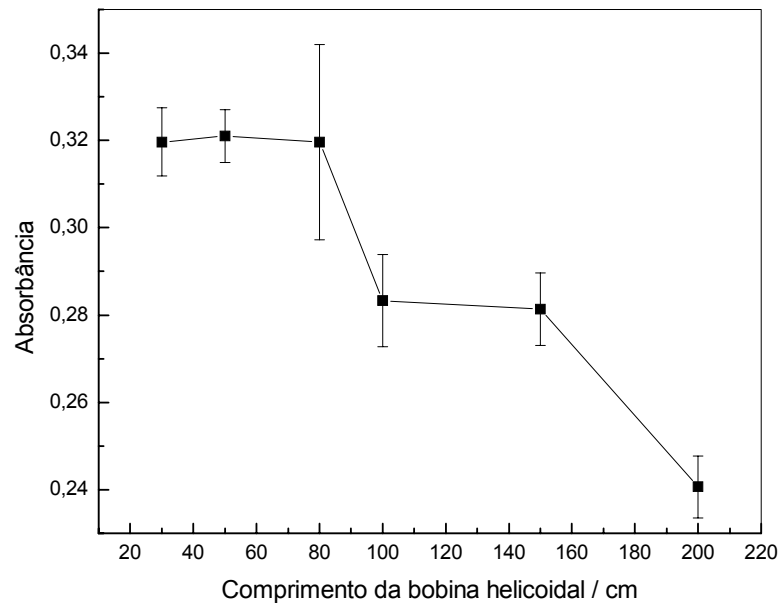


FIGURA 3.17 – Efeito do comprimento da bobina helicoidal sobre o sinal analítico para concentração de cloreto de 20 mg L^{-1} , vazão de $2,0 \text{ mL min}^{-1}$ e comprimento do reator em fase sólida de 10 cm , a $25 \text{ }^\circ\text{C}$, $n = 3$.

O decréscimo no valor de absorbância com o aumento do comprimento da bobina helicoidal pode ser explicado pela maior dispersão da zona de amostra. Em alguns sistemas é necessário um maior comprimento da bobina helicoidal pois esse aumento possibilita um maior tempo de reação e conseqüentemente gera um maior sinal analítico. No caso do procedimento proposto, a reação ocorre no reator em fase sólida sendo os íons cloranilato deslocados do reator e levados para a bobina helicoidal, desta forma o aumento da bobina helicoidal somente permite uma maior dispersão da zona de amostra, o que acarreta na perda da magnitude do sinal analítico. Por apresentar valores significativos de absorbância, selecionou-se uma bobina helicoidal de 50 cm para o desenvolvimento do restante do trabalho.

3.2.4 – Estudo da Repetibilidade e Freqüência de Amostragem

A repetibilidade do procedimento analítico foi investigada através de injeções sucessivas de $83 \text{ } \mu\text{L}$ de cloreto 20 mg L^{-1} , obtendo-se um desvio padrão relativo de $1,05 \%$ ($n = 20$) com uma freqüência de amostragem de 80 determinações por hora (Figura 3.18).

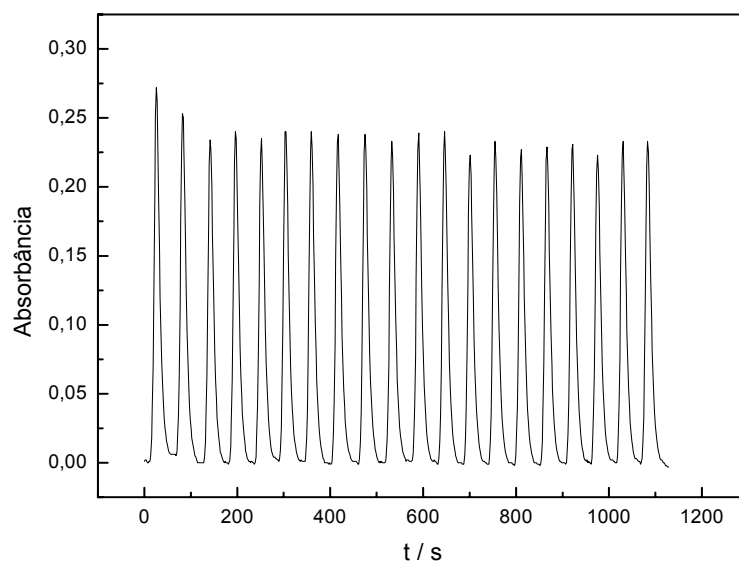


FIGURA 3.18 – Estudo da repetibilidade do procedimento em fluxo para soluções de cloreto 20 mg L^{-1} ; com tempo de amostragem de $2,5 \text{ s}$, vazão de $2,0 \text{ mL min}^{-1}$ e comprimento da bobina helicoidal de 50 cm , a $25 \text{ }^\circ\text{C}$, $n = 20$, $\text{RSD} = 1,05 \%$.

3.2.5 – Estudo de Interferentes em Potencial

Foram avaliados os efeitos de alguns íons presentes em águas que podem interferir na determinação de cloreto como: carbonato, bicarbonato, nitrato, sulfato e fosfato, em concentração dez vezes maior, e na mesma concentração de cloreto (20 mg L^{-1}), Tabela 3.4.

Tabela 3.4 – Avaliação de alguns ânions como possíveis interferentes na determinação de cloreto pelo método proposto

Ânion	[Cloreto] : [interferente]	% interferência	[Cloreto] : [interferente]	% interferência
Carbonato	1:1	-4,3	1:10	-8,1
Nitrato	1:1	+3,1	1:10	+4,7
Bicarbonato	1:1	-0,90	1:10	-2,1
Sulfato	1:1	+0,10	1:10	+3,3
Fosfato	1:1	+2,9	1:10	+6,6

Nenhum destes íons apresentou interferência significativa na determinação de cloreto em águas naturais.

3.2.6 – Teste de Adição e Recuperação

A exatidão do método proposto foi investigada analisando-se amostras de águas naturais com adição de três concentrações conhecidas de solução padrão de cloreto (20, 50 e 80 mg L⁻¹), sendo os resultados obtidos comparados àqueles referentes às amostras na ausência de padrões. Recuperações na faixa de 97,6 a 105,6% (Tabela 3.5) em quatro amostras de água de rios e lagos da região de São Carlos e Araraquara investigadas, evidenciam a exatidão do método e a ausência de efeitos de matriz destas amostras sobre os resultados obtidos na determinação de cloreto.

Tabela 3.5. – Estudo de adição e recuperação de cloreto

Amostras	Cloreto (mg L ⁻¹)		% Recuperação
	Adicionado	Recuperado	
A	20,00	21,10	105,6
	50,00	51,40	102,8
	80,00	79,00	98,70
B	20,00	20,70	103,7
	50,00	52,20	104,3
	80,00	81,50	101,9
C	20,00	19,50	97,60
	50,00	51,70	103,3
	80,00	82,10	102,6
D	20,00	21,00	104,9
	50,00	51,90	103,8
	80,00	82,30	102,9

3.2.7 – Tempo de Vida do RFS

Após seleção dos parâmetros ideais referentes ao RFS, foi avaliado o seu tempo de vida útil. Durante um período de 8 h foram obtidas curvas analíticas periódicas com o mesmo reator, a fim de se avaliar a sensibilidade do procedimento que está diretamente relacionada ao tempo de vida útil do reator. Após cerca de 500 injeções, a inclinação da curva analítica diminuiu de 8 a 10 %.

3.2.8 – Curva Analítica

A curva analítica (Figura 3.19) foi obtida por injeções sucessivas em triplicata de volumes de soluções de referência de cloreto no intervalo de concentrações de 0,5 a 100 mg L⁻¹. Observa-se que a curva analítica apresenta linearidade nesta faixa de concentração ($A = 0,0614 + 0,00989 C$; $r = 0,9997$, onde **A** é a absorbância e **C** a concentração de cloreto em mg L⁻¹) com um limite de detecção de 0,3 mg L⁻¹ ($3\sigma_{\text{branco}} / \text{inclinação da curva analítica}$) e um limite de quantificação de 0,5 mg L⁻¹ ($10\sigma_{\text{branco}} / \text{inclinação da curva analítica}$).

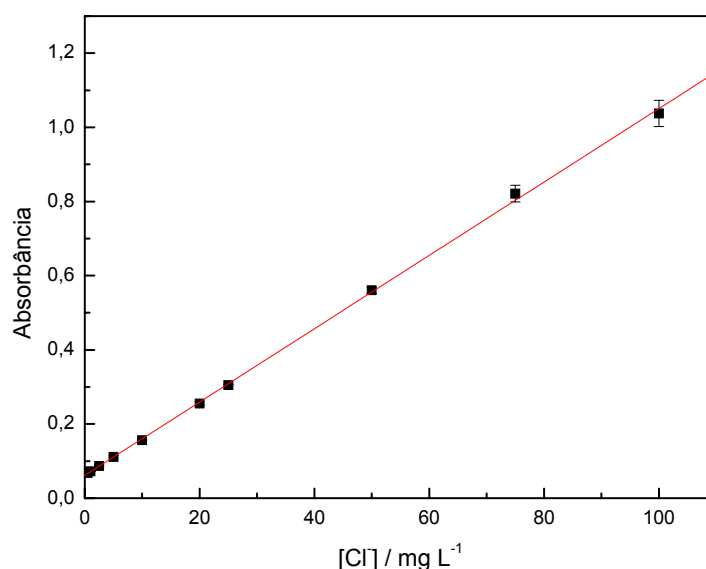


FIGURA 3.19 – Curva analítica obtida para a determinação de cloreto (0,5; 1,0; 2,5; 5,0; 10; 20; 25; 50; 75; 100 mg L⁻¹) utilizando a cela de 100 cm de caminho óptico, com tempo de amostragem de 2,5 s, vazão de 2,0 mL min⁻¹, RFS contendo Ag₂Ch de 10 cm e comprimento da bobina helicoidal de 50 cm, a 25 °C, n = 3.

3.2.9 – Análise das Amostras

Após otimização dos parâmetros referentes ao procedimento proposto, foram coletadas amostras de águas naturais em dois rios e um lago das cidades de Araraquara e São Carlos, para que fossem analisadas tanto pelo método proposto quanto pelo método oficial, como mostra a Tabela 3.6.

Tabela 3.6. Resultados obtidos para a determinação de cloreto utilizando o procedimento proposto e o método argentométrico de referência.

Amostras	[Cloreto] / mg L ⁻¹		Erro relativo* / %
	Método oficial	Método proposto	
A	15,1 ± 0,7	14,9 ± 0,2	-1,30
B	41,8 ± 0,4	43,2 ± 0,4	+3,30
C	26,8 ± 0,4	24,4 ± 0,3	-8,90
D	17,9 ± 0,6	18,4 ± 0,4	+2,80

* erro relativo entre o método proposto e o método oficial¹³⁰ (n = 5).

A Figura 3.20 mostra os sinais transientes obtidos na determinação de cloreto utilizando um reator em fase sólida contendo cloranilato de prata acoplado ao sistema de análises por injeção em fluxo. Da esquerda para a direita os sinais transientes correspondem a triplicatas das soluções de referência de cloreto nas concentrações de 0,5; 1,0; 2,5; 5,0; 10; 20; 25; 50; 75 e 100 mg L⁻¹, seguidos de quintuplicatas das soluções das amostras (A, B, C e D) e das soluções de referência novamente em concentrações decrescentes.

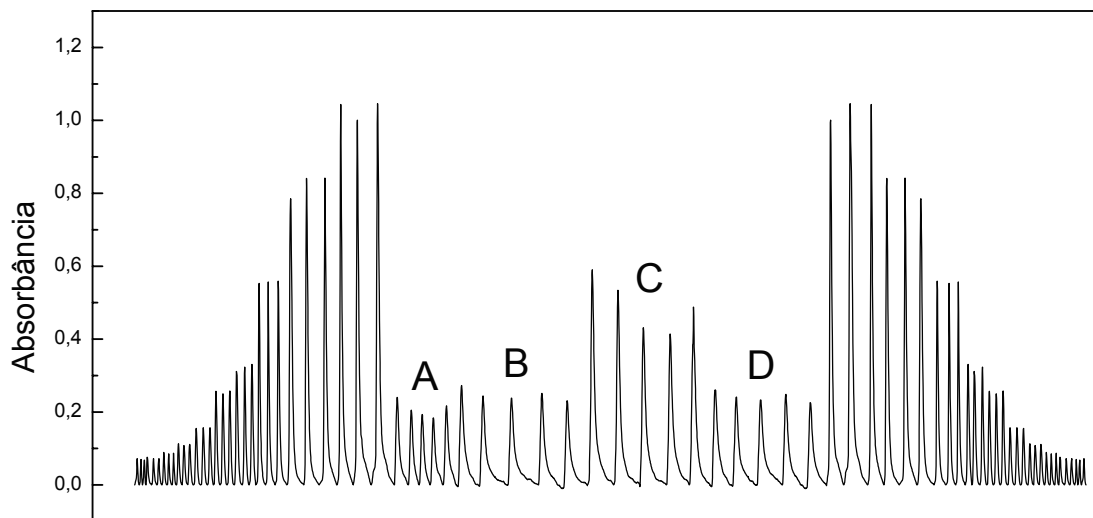
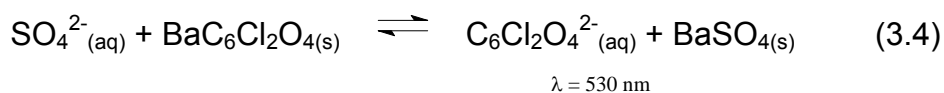


FIGURA 3.20 – Sinais transientes obtidos na determinação de cloreto utilizando um reator em fase sólida contendo cloranilato de prata acoplado ao sistema de análises por injeção em fluxo. Da esquerda para a direita os sinais transientes correspondem a triplicatas das soluções de referência de cloreto nas concentrações de 0,5; 1,0; 2,5; 5,0; 10; 20; 25; 50; 75 e 100 mg L⁻¹, seguidos de quintuplicatas das soluções das amostras (A, B C e D) e das soluções de referência novamente em concentrações decrescentes.

3.3 – Método Espectrofotométrico para Determinação de Sulfato em Águas Utilizando Reator em Fase Sólida de Cloranilato de Bário Imobilizado em Resina de Poliéster

O princípio da determinação dos íons sulfato usando cloranilato de bário (BaCh) é baseado na seguinte reação (Equação 3.4):



Da mesma forma que no procedimento apresentado anteriormente, os íons cloranilato são deslocados do reator em função da quantidade de íons sulfato injetados no sistema, sendo o sinal de absorvância medido em 530 nm.

3.3.1 – Estudos Preliminares

Primeiramente comparou-se o procedimento proposto utilizando uma cela de 1 cm e uma de 100 cm de caminho óptico. A Figura 3.21 ilustra o aumento da magnitude do sinal analítico do método utilizando uma cela de longo caminho óptico quando comparado ao uso de uma cela de 1 cm. Para a determinação de 50 mg L⁻¹ de sulfato foi observado um aumento da magnitude do sinal analítico da ordem de 25 vezes.

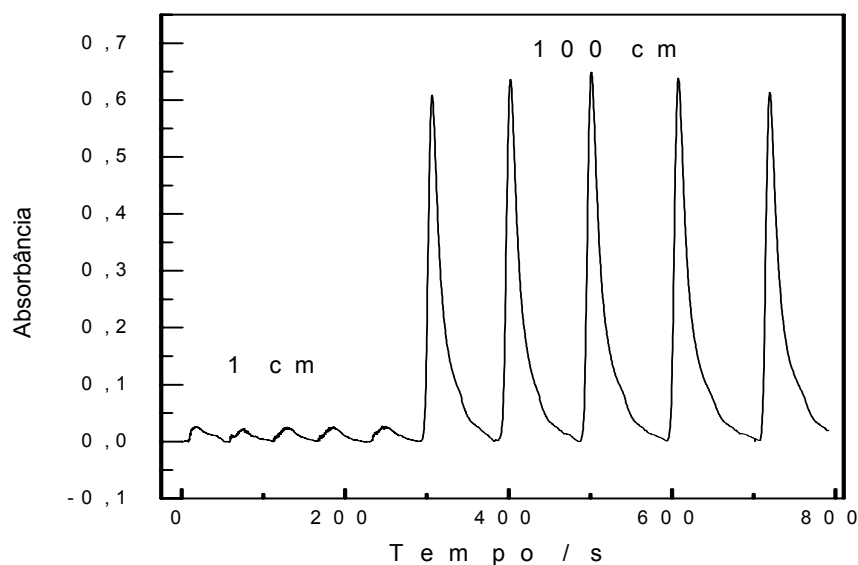


FIGURA 3.21 – Sinais analíticos obtidos para uma concentração de 50 mg L^{-1} de sulfato utilizando-se as celas de 1 cm e de 100 cm de caminho óptico.

Um importante requisito para o tempo de vida do reator em fase sólida é a baixa solubilidade do reagente imobilizado no reator, na solução que constantemente flui pelo mesmo. Desta forma, água desionizada, solução etanólica $50\% \text{ v v}^{-1}$, tampão acetato (pH 4,0), tampão fosfato (pH 4,0) e cloreto de amônio ($0,5\% \text{ m v}^{-1}$) em etanol ($50\% \text{ v v}^{-1}$)^{31,32,138,139} foram avaliadas quanto à repetibilidade, reprodutibilidade, estabilidade da linha base e tempo de limpeza do sistema FIA. Nestes experimentos, foram empregadas vazões das soluções transportadora e reagente de $1,0 \text{ mL min}^{-1}$, tempo de amostragem de 5 s, percurso analítico de 30 cm e um reator em fase sólida (4,0 cm x 2,0 cm d.i.); tamanho das partículas 350-500 μm) contendo cloranilato de bário imobilizado em resina poliéster (proporção 1:1).

Os melhores resultados em termos de magnitude dos sinais analíticos foram encontrados utilizando-se etanol $50\% \text{ v v}^{-1}$ como solução transportadora, como mostra a Figura 3.22. Este comportamento pode ser explicado pela menor solubilidade do BaSO_4 nestas condições. Desta forma há uma maior liberação dos íons cloranilato do reator, o que implica em uma maior magnitude do sinal analítico.

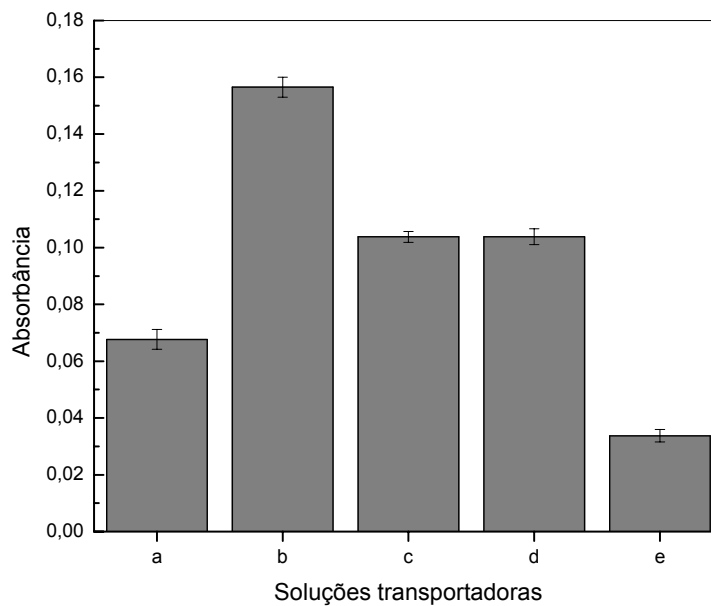


FIGURA 3.22 – Variação do sinal analítico em: a) água, b) solução de etanol 50% v v⁻¹, c) tampão acetato (pH 4,0), d) tampão fosfato (pH 4,0) e e) NH₄Cl (0,5%) em etanol (50%), a uma concentração de sulfato de 15 mg L⁻¹, vazão de 1,0 mL min⁻¹, tempo de amostragem de 5 s, bobina helicoidal de 30 cm, comprimento do reator de 4 cm, a 25 °C, n = 3.

3.3.2 – Estudo dos Parâmetros do Reator em Fase Sólida

Os parâmetros do reator em fase sólida contendo BaCh foram avaliados objetivando-se obter as melhores figuras de mérito para o procesimento em fluxo.

Três diferentes composições em massa entre o BaCh e a resina de poliéster, 1:2, 1:1 e 2:1 (m m⁻¹) foram investigadas para verificar o efeito do aumento da concentração de BaCh disponível para a reação (Figura 3.23). Observou-se um aumento do sinal analítico com o aumento da concentração de BaCh, incorporado na resina até a proporção de 1:1 e uma diminuição para composições acima desse valor, devido a problemas na homogeneização do material. Para tanto, a proporção de 1:1 foi adotada para o desenvolvimento deste trabalho.

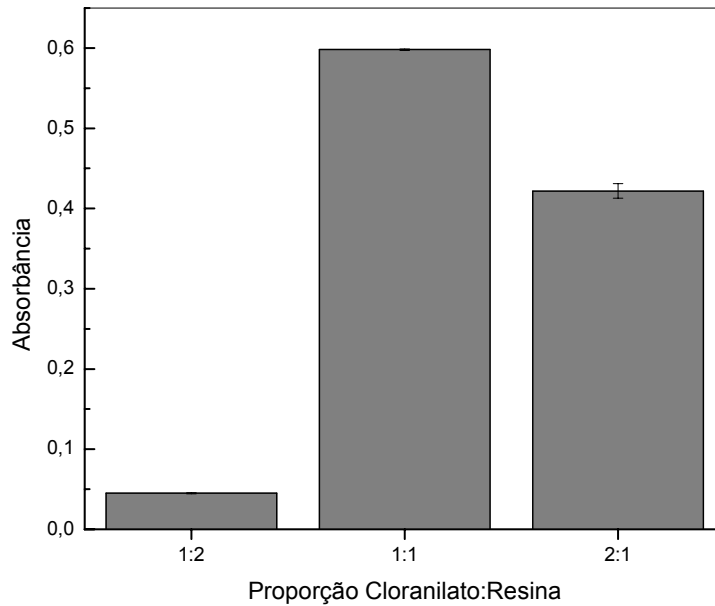


FIGURA 3.23 – Efeito das composições em massa entre o BaCh e a resina de poliéster (n = 3) para uma concentração de sulfato de 50 mg L⁻¹, tempo de amostragem de 5 s, solução transportadora etanol 50 % v v⁻¹, uma vazão de 1,0 mL min⁻¹ e bobina helicoidal de 30 cm, a 25 °C.

Avaliou-se na seqüência o efeito do tamanho das partículas sobre a magnitude do sinal analítico. Duas faixas de tamanho de partícula foram investigadas neste trabalho (100-350 µm e 350-500 µm). Partículas muito pequenas geram um maior sinal analítico em virtude da maior superfície de contato. Entretanto, para sistemas que trabalham com baixa pressão hidrodinâmica, como os sistemas em fluxo, fica impraticável o uso de partículas menores que 350-500 µm. Por esse motivo foi escolhido para os estudos posteriores a faixa de 350-500 µm de tamanho de partículas, que apesar da diminuição do sinal analítico, foi possível obter um sistema em fluxo com condições favoráveis de trabalho.

Para os estudos da influência do comprimento do reator, construiu-se em tubos de polietileno (2,0 mm d.i.) reatores com diferentes comprimentos (4 – 10 cm) para avaliar o efeito destes sobre o sinal analítico (Figura 3.24).

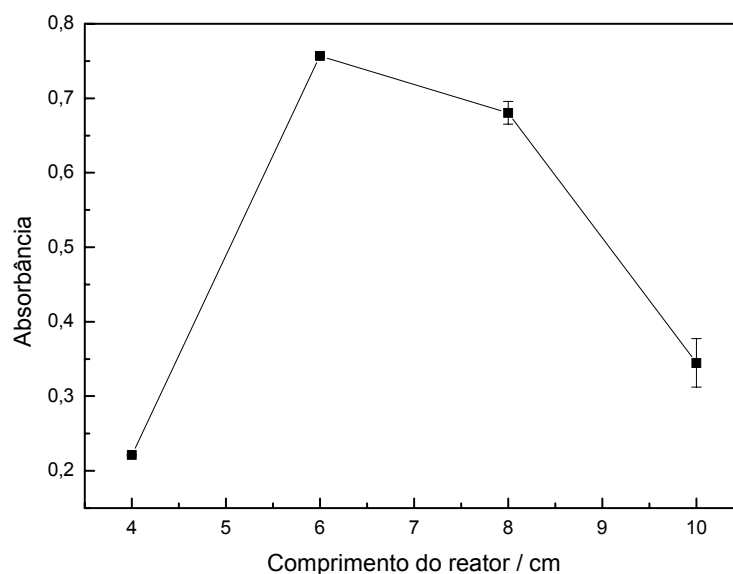


FIGURA 3.24 – Efeito do comprimento do reator em fase sólida sobre o sinal analítico para uma concentração de sulfato 50 mg L^{-1} , tempo de amostragem de 7 s, solução transportadora água desionizada a uma vazão de $1,0 \text{ mL min}^{-1}$ e bobina helicoidal de 30 cm, a $25 \text{ }^\circ\text{C}$, $n = 3$.

Os valores de absorbância aumentaram gradativamente com o aumento do comprimento do reator até 6 cm. Para reatores maiores, o sinal analítico (absorbância) decresceu devido ao aumento da dispersão da zona de amostra. Desta forma, escolheu-se um reator com 6 cm de comprimento contendo BaCh na proporção 1:1 e tamanho de partículas entre $350\text{-}500 \text{ }\mu\text{m}$ para os estudos posteriores.

3.3.3 – Estudo dos Parâmetros do Sistema FIA

Após a otimização dos parâmetros do RFS, foram estudados os parâmetros físicos do sistema de análise por injeção em fluxo com longo caminho óptico.

O efeito da vazão das soluções sobre o sinal analítico foi avaliado entre $0,5$ a $1,8 \text{ mL min}^{-1}$, variando-se a velocidade de rotação da bomba peristáltica, como mostra a Figura 3.25. Como o procedimento é baseado na reação de troca entre os íons sulfato e cloranilato no reator de BaCh, é necessário um tempo mínimo de

permanência da zona de amostra dentro do reator para que essa troca ocorra de forma eficiente. Com base na Figura 3.27, observa-se que o tempo ideal é alcançado com uma vazão de $1,0 \text{ mL min}^{-1}$. A partir deste ponto o que prevalece é a maior dispersão da zona de amostra o que acarreta na diminuição significativa dos valores de absorbância. Portanto, a vazão de $1,0 \text{ mL min}^{-1}$ foi selecionada para os estudos posteriores.

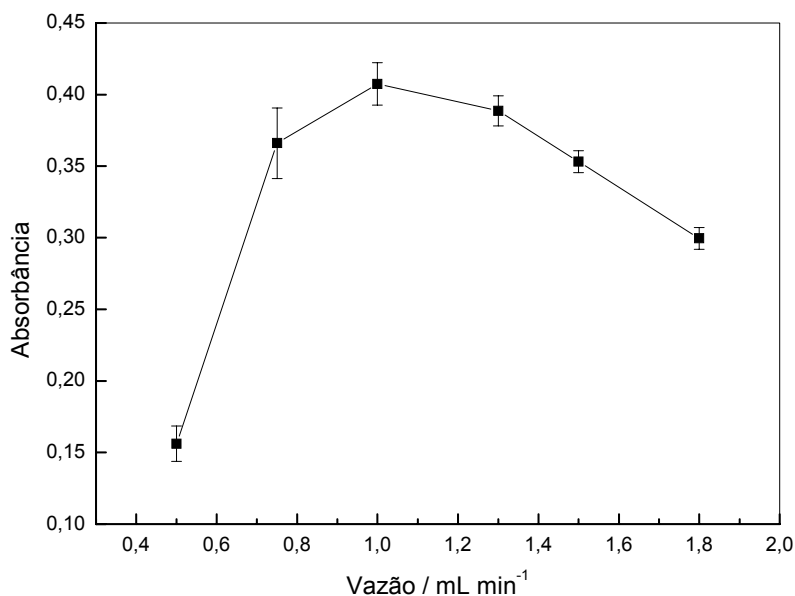


FIGURA 3.25 – Efeito da vazão total das soluções sobre o sinal analítico para concentração de sulfato 25 mg L^{-1} , com volume de amostra de $108 \text{ }\mu\text{L}$, e comprimento da bobina helicoidal de 30 cm , a $25 \text{ }^\circ\text{C}$, $n = 3$.

Estudou-se o efeito do volume de amostragem de 17 a $167 \text{ }\mu\text{L}$ (1 a 10 s de tempo de amostragem) sobre a resposta analítica. Observa-se na Figura 3.26 que os maiores valores de absorbância são obtidos para um volume de amostragem de $117 \text{ }\mu\text{L}$ permanecendo praticamente constantes para tempos maiores. Desta forma, o volume de amostragem de $117 \text{ }\mu\text{L}$ foi escolhido para estudos posteriores por apresentar boa sensibilidade e repetibilidade para uma concentração de sulfato de 50 mg L^{-1} .

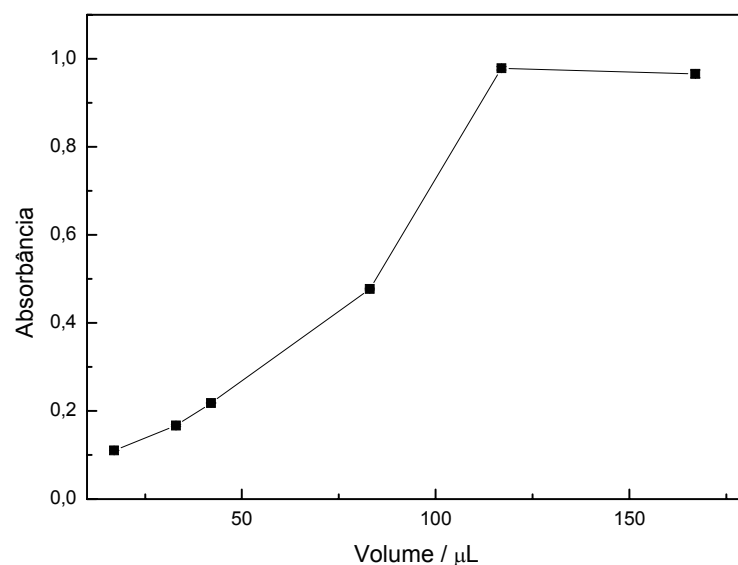


FIGURA 3.26 – Efeito do volume de amostragem (17 – 167 μL), sobre o sinal analítico para concentração de sulfato de 50 mg L^{-1} , vazão de 10 mL min^{-1} e comprimento da bobina helicoidal de 30 cm, a $25 \text{ }^\circ\text{C}$, $n = 3$.

A influência do comprimento da bobina helicoidal na determinação de sulfato (Figura 3.27) foi avaliada em um intervalo de 10 a 50 cm.

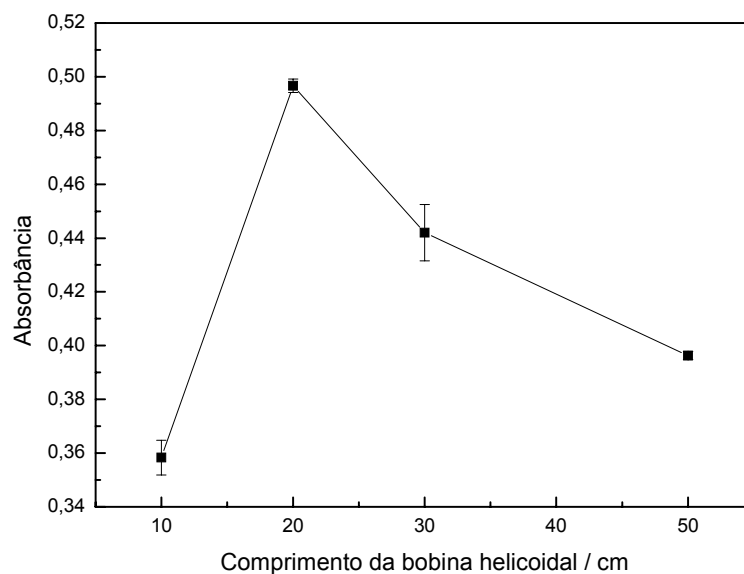


FIGURA 3.27 – Efeito do comprimento da bobina helicoidal sobre o sinal analítico para concentração de sulfato de 25 mg L^{-1} e vazão de $1,0 \text{ mL min}^{-1}$, a $25 \text{ }^\circ\text{C}$, $n = 3$.

A magnitude do sinal analítico aumentou com o do comprimento da bobina helicoidal até 20 cm e, depois decresceu, devido provavelmente à dispersão da zona de amostra. Como a reação ocorre no reator em fase sólida, o aumento da bobina helicoidal somente favorece a dispersão da zona de amostra diminuindo o sinal de absorbância para comprimentos da bobina maiores que 20 cm. Desta forma, por apresentar uma melhor repetibilidade e valores significativos de absorbância, uma bobina helicoidal de 20 cm foi utilizada no desenvolvimento do restante do trabalho.

3.3.4 – Estudo da Repetibilidade e Frequência de Amostragem

A repetibilidade do procedimento analítico foi investigada através de injeções sucessivas de 117 μL de sulfato 10 mg L^{-1} , obtendo-se um desvio padrão relativo menor que 1,0 % ($n = 10$) com uma frequência de amostragem de 50 determinações por hora (Figura 3.28)

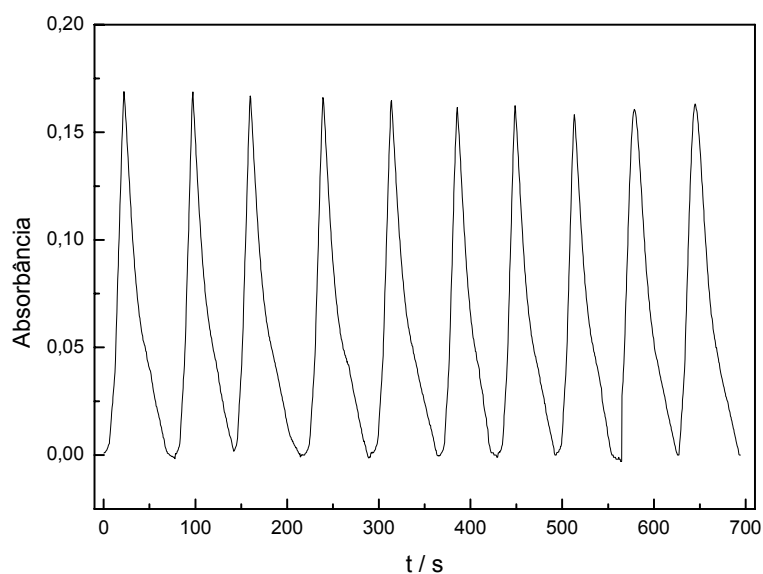


FIGURA 3.28 – Estudo da repetibilidade do procedimento em fluxo para soluções de sulfato 10 mg L^{-1} ; com tempo de amostragem de 7 s, vazão de $1,0 \text{ mL min}^{-1}$ e comprimento da bobina helicoidal de 20 cm, a $25 \text{ }^\circ\text{C}$, $n = 10$, $\text{RSD} < 1,0 \%$.

3.3.5 – Estudo de Interferentes em Potencial

Foram avaliados alguns íons presentes em águas que podem interferir na determinação de sulfato como: carbonato, bicarbonato, nitrato, fosfato, e cloreto em concentração dez vezes maior, e na mesma concentração de sulfato (20 mg L^{-1}). Destes, o carbonato e o fosfato apresentaram uma possível interferência no método proposto, para concentração 10 vezes maior que a do sulfato, como mostra a Tabela 3.7. Entretanto, a concentração de fosfato em águas naturais é muito menor que a de sulfato¹³⁷ o que viabiliza a determinação de sulfato pelo procedimento proposto. Já no caso da interferência causada pelo carbonato, o próprio ajuste de pH da solução das amostras é capaz de eliminar essa interferência uma vez que a predominância de íons CO_3^{2-} em solução só ocorre em $\text{pH} > 11$. Em $\text{pH} \sim 6$ a espécie predominante é o HCO_3^- que conforme observado na Tabela 3.7 não causa interferência significativa na determinação de sulfato empregando o procedimento proposto.

Tabela 3.7 – Avaliação de alguns ânions como possíveis interferentes na determinação de sulfato pelo método proposto

Ânion	[sulfato] : [interferente]	% interferência	[sulfato] : [interferente]	% interferência
Carbonato	1:1	+4,80	1:10	+14,1
Nitrato	1:1	-3,10	1:10	-6,90
Bicarbonato	1:1	-1,20	1:10	+2,20
Cloreto	1:1	+4,40	1:10	+8,20
Fosfato	1:1	+3,00	1:10	+18,7

3.3.6 – Teste de Adição e Recuperação

A exatidão do método proposto foi avaliada analisando-se amostras de águas naturais com adição de três concentrações conhecidas de solução padrão ($5,0, 20, 35 \text{ mg L}^{-1}$), sendo os resultados obtidos comparados àqueles referentes às amostras na ausência de padrões. Recuperações na faixa de 98,8 a 105,1% (Tabela 3.8) em três amostras de água de rios e lagos da região de São Carlos e

Araraquara, evidenciam a exatidão do método e a ausência de efeito da matriz destas amostras sobre os resultados obtidos na determinação de sulfato.

Tabela 3.8 – Estudo de adição e recuperação de Sulfato

Amostras	Sulfato (mg L ⁻¹)		% Recuperação
	Adicionado	Recuperado	
A	5,000	5,200	103,7
	20,00	20,20	101,2
	35,00	34,60	98,80
B	5,000	5,300	105,1
	20,00	20,20	100,8
	35,00	35,80	102,4
C	5,000	5,100	102,9
	20,00	20,10	100,3
	35,00	34,90	99,60

3.3.7 – Tempo de Vida do RFS

Após seleção dos parâmetros ideais referentes ao RFS, foi avaliado o seu tempo de vida útil. Durante um período de 8 h foram obtidas curvas analíticas periódicas com o mesmo reator, a fim de se avaliar a sensibilidade do procedimento que está diretamente relacionada ao tempo de vida útil do reator. Após cerca de 300 injeções a inclinação da curva analítica variou entre 5 a 10 %.

3.3.8 – Curva Analítica

A curva analítica (Figura 3.29) foi obtida por injeções sucessivas em triplicata de volumes de soluções de referência de sulfato no intervalo de concentrações de 2,5 a 40 mg L⁻¹. Observa-se que a curva analítica apresenta boa

linearidade nesta faixa de concentração ($A = 0,01449 + 0,01172 C$; $r = 0,9994$), onde **A** é a absorbância e **C** a concentração de sulfato em mg L^{-1}) com um limite de detecção de $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ ($3\sigma_{\text{branco}} / \text{inclinação da curva analítica}$) e um limite de quantificação de $0,3 \text{ mg L}^{-1}$ ($10\sigma_{\text{branco}} / \text{inclinação da curva analítica}$).

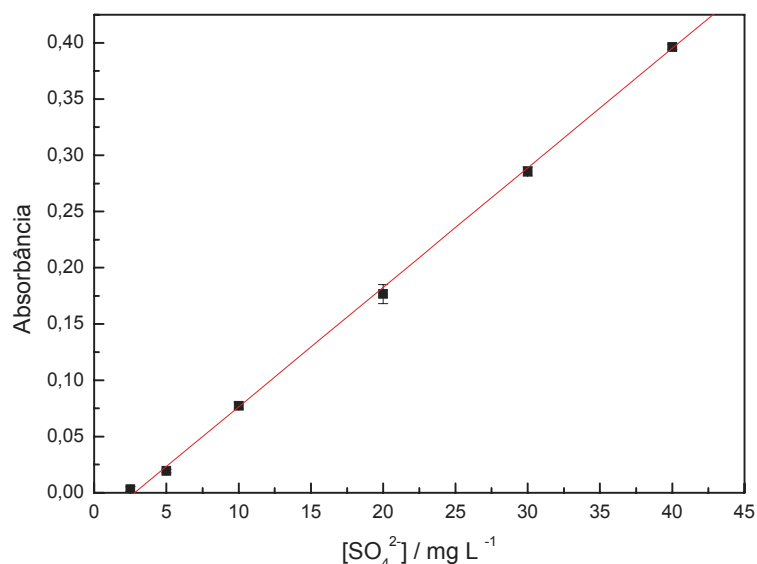


FIGURA 3.29 – Curva analítica obtida para a determinação de sulfato (2,5; 5,0; 10; 20; 30; 40 mg L^{-1}) utilizando a cela de 100 cm de caminho óptico, com tempo de amostragem de 7 s, vazão de $1,0 \text{ mL min}^{-1}$ e comprimento da bobina helicoidal de 20 cm, a $25 \text{ }^\circ\text{C}$, $n = 3$.

3.3.9 – Análise das Amostras

Após otimização de todos os parâmetros referentes ao método proposto, foram coletadas amostras de águas naturais em dois rios e um lago das cidades de Araraquara e São Carlos, para que fossem analisadas tanto pelo método proposto quanto pelo método oficial, a título de comparação como mostra a Tabela 3.9.

Tabela 3.9 – Resultados obtidos para a determinação de sulfato utilizando o procedimento proposto e o método turbidimétrico de referência

Amostras	[Sulfato] / mg L ⁻¹		Erro relativo* / %
	Método oficial	Método proposto	
A	24,9 ± 0,2	23,5 ± 0,3	-5,60
B	5,60 ± 0,3	5,80 ± 0,5	+3,50
C	7,70 ± 0,2	8,10 ± 0,4	+5,20

* erro relativo entre o método proposto e o método oficial¹³⁰

n = 3

A Figura 3.30 mostra os sinais transientes obtidos na determinação de sulfato utilizando um reator em fase sólida contendo cloranilato de bário acoplado ao sistema de análises por injeção em fluxo com cela de longo caminho óptico.

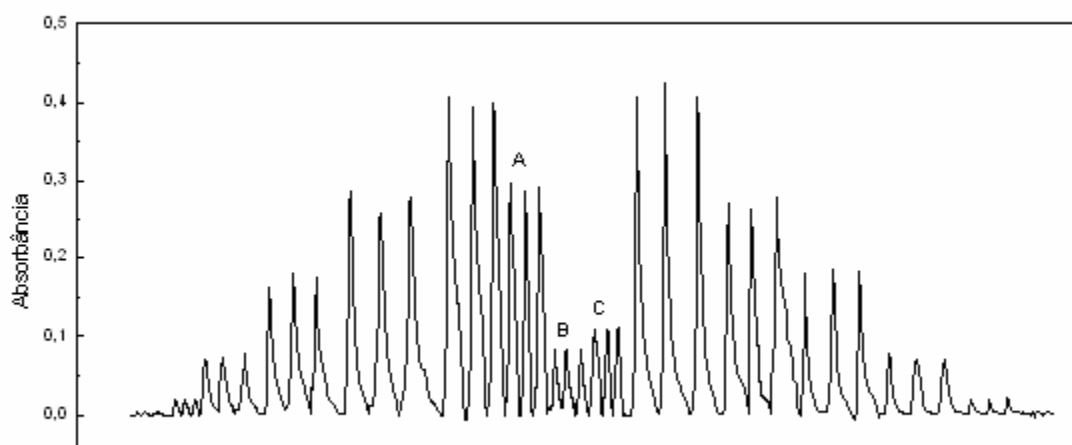
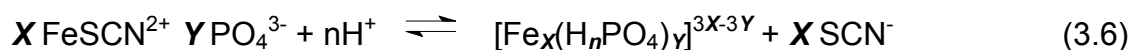


FIGURA 3.30 – Sinais transientes obtidos na determinação de sulfato utilizando um reator em fase sólida contendo cloranilato de bário acoplado ao sistema de análise por injeção em fluxo. Da esquerda para a direita os sinais transientes correspondem a triplicatas das soluções de referência de cloreto nas concentrações de 2,5; 5,0; 10; 20; 30 e 40 mg L⁻¹, seguidos de triplicatas das soluções das amostras (A, B e C) e das soluções de referência novamente em concentrações decrescentes.

3.4 – Método Espectrofotométrico com Longo Caminho Óptico para a Determinação de Fosfato em Águas

O procedimento proposto para a determinação de fosfato baseia-se na reação de descolorimetria do tiocianato de ferro (III) pelo fosfato. O nitrato de ferro (III) reage com o tiocianato de sódio formando o tiocianato de ferro (III), um composto de coloração avermelhada que possui absorção máxima em 468 nm. Quando os íons fosfato entram em contato com o complexo FeSCN^{2+} , forma-se o complexo entre o fosfato e o ferro(III), de estequiometria não definida, que é incolor (Equações 3.5 e 3.6). O decréscimo da absorbância, monitorado espectrofotometricamente em 468 nm, é proporcional à concentração de fosfato na amostra^{132,133}.



3.4.1 – Estudo dos Parâmetros Químicos

Primeiramente, avaliou-se a influência da solução transportadora sobre o sinal analítico, Figura 3.31. Foram realizadas medidas utilizando ácido clorídrico com concentração variando entre $1,0 \times 10^{-4}$ e $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, sendo que uma concentração de $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ de HCl apresentou os melhores resultados em termos de sinal analítico e repetibilidade. A concentração de $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de HCl também foi avaliada, mas observou-se que a cela de longo caminho óptico ficava impregnada com o complexo ferro-fosfato após cada determinação, e por esse motivo esse valor de concentração foi descartado.

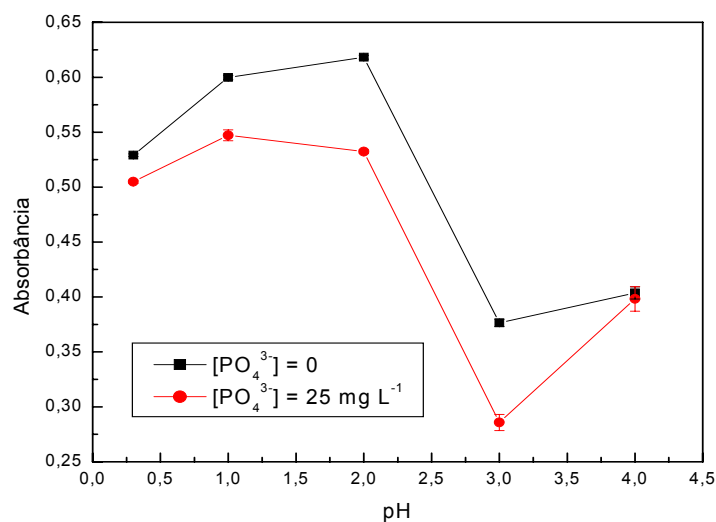


FIGURA 3.31 – Efeito da concentração de HCl sobre o sinal analítico para concentrações de SCN^- e Fe^{3+} iguais a $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ e PO_4^{3-} 25 mg L^{-1} , com tempo de amostragem de 5 s, vazão de $0,8 \text{ mL min}^{-1}$ e comprimento da bobina helicoidal de 50 cm, a $25 \text{ }^\circ\text{C}$, $n = 3$.

Estudou-se o efeito da concentração de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ em uma faixa de concentração de $0,25 \text{ mmol L}^{-1}$ a $2,5 \text{ mmol L}^{-1}$ (Figura 3.32).

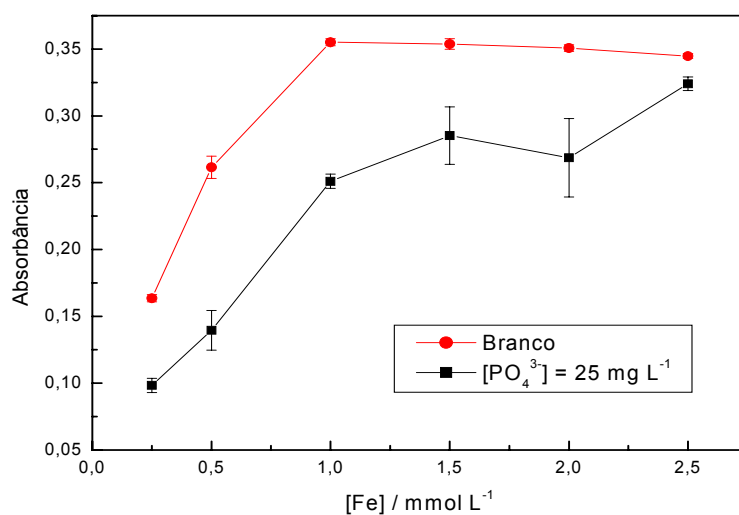


FIGURA 3.32 – Efeito da concentração de Fe^{3+} sobre o sinal analítico para concentrações de SCN^- $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, PO_4^{3-} 25 mg L^{-1} e HCl $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, com tempo de amostragem de 5 s, vazão de $0,8 \text{ mL min}^{-1}$ e comprimento da bobina helicoidal de 50 cm, a $25 \text{ }^\circ\text{C}$, $n = 3$.

Os valores de absorvância para a solução na ausência de fosfato aumentaram gradativamente até $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de Fe(III), permanecendo constante para concentrações maiores. Na presença de 50 mg L^{-1} de fosfato, os sinais aumentaram de forma gradativa em função do aumento da concentração de Fe(III). A maior diferença de sinal entre os obtidos na ausência e na presença de fosfato 50 mg L^{-1} foi observada para uma concentração de Fe(III) igual a $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ sendo então selecionada para estudos posteriores. Os dados obtidos são apresentados na Figura 3.32.

Avaliou-se também o efeito da concentração de NaSCN em um intervalo de $0,25 \text{ mmol L}^{-1}$ a $2,0 \text{ mmol L}^{-1}$. Os dados obtidos são apresentados na Figura 3.33.

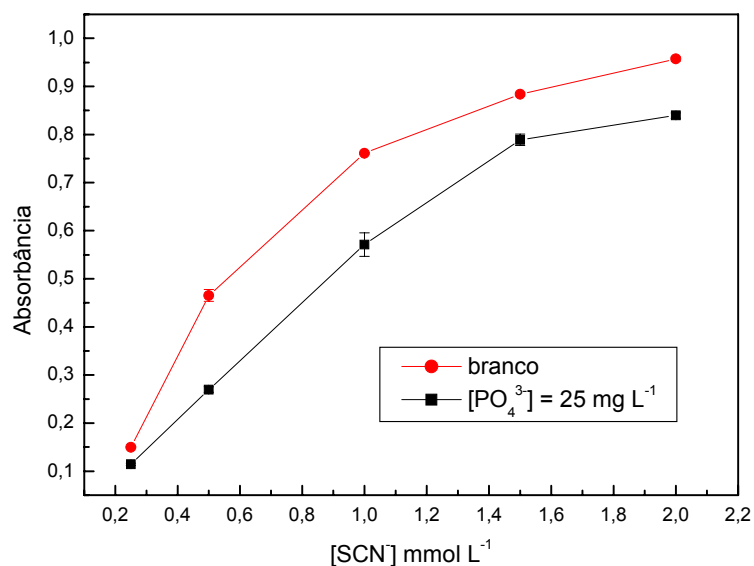


FIGURA 3.33 – Efeito da concentração de SCN^- sobre o sinal analítico para concentrações de Fe^{3+} $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, PO_4^{3-} 25 mg L^{-1} e HCl $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, com tempo de amostragem de 5s, vazão de $0,8 \text{ mL min}^{-1}$ e comprimento da bobina helicoidal de 50 cm, a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ($n = 3$).

A magnitude do sinal analítico, tanto na ausência como na presença de fosfato 50 mg L^{-1} , aumentou em função do aumento da concentração de NaSCN obviamente devido à formação mais efetiva do cromóforo FeSCN^{2+} . Desta forma, para os estudos posteriores, foi selecionada a concentração de $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, por apresentar bons valores em termos de sinal analítico e repetibilidade.

3.4.2 – Estudo dos Parâmetros do Sistema FIA

Após a otimização dos parâmetros químicos, foram estudados os parâmetros físicos do sistema de análises por injeção em fluxo com longo caminho óptico.

O efeito da vazão das soluções sobre o sinal analítico foi avaliado entre 0,45 e 2,6 mL min⁻¹, variando-se a velocidade de rotação da bomba peristáltica, como mostra a Figura 3.34. Os valores de absorbância diminuíram gradativamente com o aumento da vazão, devido à cinética da reação onde, quanto maior a vazão menor o tempo para que a reação se processe. Entretanto, uma vazão de 0,8 mL min⁻¹ foi escolhida, por apresentar bons valores de absorbância sem comprometer a frequência de amostragem no procedimento FIA.

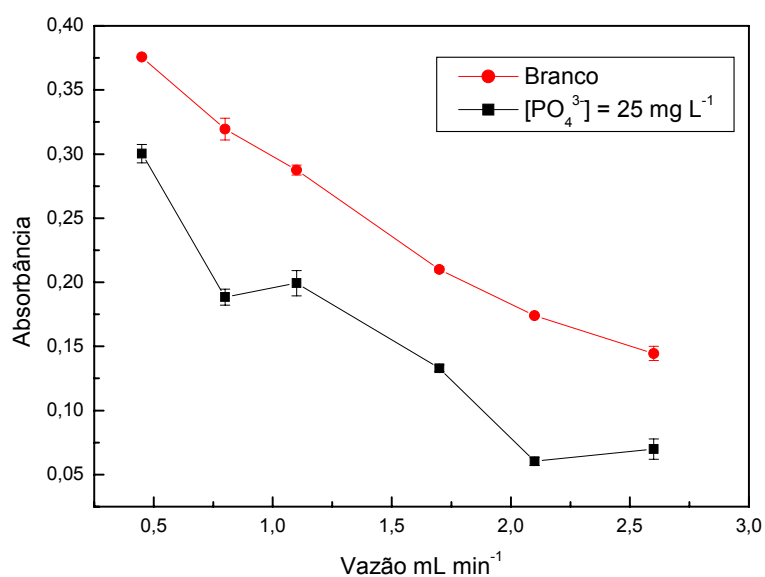


FIGURA 3.34 – Efeito da vazão total das soluções sobre o sinal analítico para concentrações de Fe³⁺ 1,0 x 10⁻³ mol L⁻¹, SCN⁻ 5,0 x 10⁻⁴ mol L⁻¹, PO₄³⁻ 25 mg L⁻¹ e HCl 1,0 x 10⁻² mol L⁻¹, com volume de amostragem de 67 µL e comprimento da bobina helicoidal de 50 cm, a 25 °C, n = 3.

Em seguida, estudou-se o efeito do volume de amostragem de 13 a 133 µL (1 a 10 s de tempo de amostragem) sobre a resposta analítica, Figura 3.35. Um volume de 6s, ou 80 µL de solução, apresentou boa sensibilidade e

repetibilidade para uma concentração de fosfato 25 mg L^{-1} , sendo então selecionado para estudos posteriores.

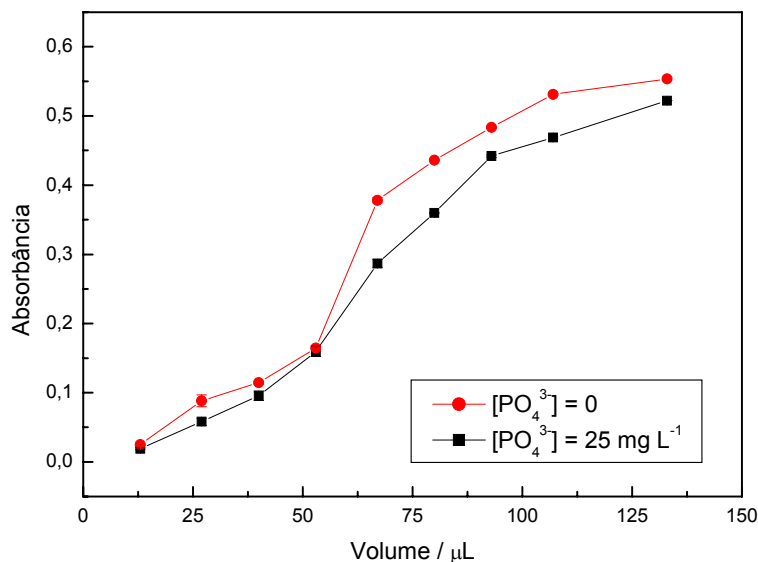


FIGURA 3.35 – Efeito do volume de amostragem das soluções (13 a 133 μL) sobre o sinal analítico para concentrações de Fe^{3+} $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, SCN^- $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, PO_4^{3-} 25 mg L^{-1} e HCl $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, com vazão de $0,8 \text{ mL min}^{-1}$ e comprimento da bobina helicoidal de 50 cm, a $25 \text{ }^\circ\text{C}$, $n = 3$.

A influência do comprimento da bobina helicoidal na determinação de fosfato (Figura 3.36), foi avaliada em uma faixa de 20 a 150 cm. A magnitude do sinal analítico decresceu com o aumento do comprimento da bobina helicoidal, devido provavelmente à dispersão da zona de amostra. Como a cinética da reação de formação do complexo FeSCN^{2+} é rápida, a dispersão prevalece e a absorbância diminui. Por apresentar um bom valor de branco e valores significativos de absorbância, uma bobina helicoidal de 30 cm foi utilizada no desenvolvimento do restante do trabalho.

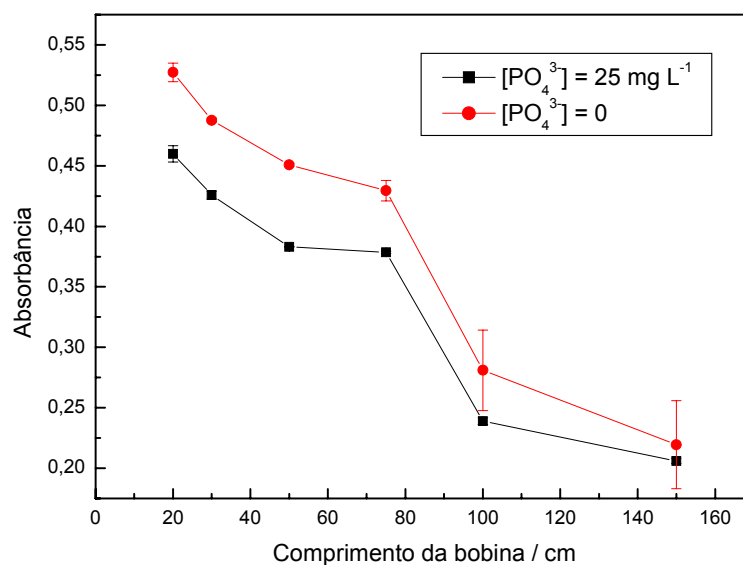


FIGURA 3.36 – Efeito do comprimento da bobina helicoidal sobre o sinal analítico para concentrações de Fe^{3+} $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, SCN^{-} $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, PO_4^{3-} 25 mg L^{-1} e HCl $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, com tempo de amostragem de 6 s, vazão de $0,8 \text{ mL min}^{-1}$, a $25 \text{ }^\circ\text{C}$, $n = 3$.

3.4.3 – Estudo da Repetibilidade e Freqüência de Amostragem

A repetibilidade do procedimento analítico foi investigada através de injeções sucessivas de $80 \text{ }\mu\text{L}$ de soluções de Fe^{3+} $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, SCN^{-} $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e PO_4^{3-} 25 mg L^{-1} , obtendo-se um desvio padrão relativo de 0,5 % ($n = 10$) com uma freqüência de amostragem de 55 determinações por hora (Figura 3.37).

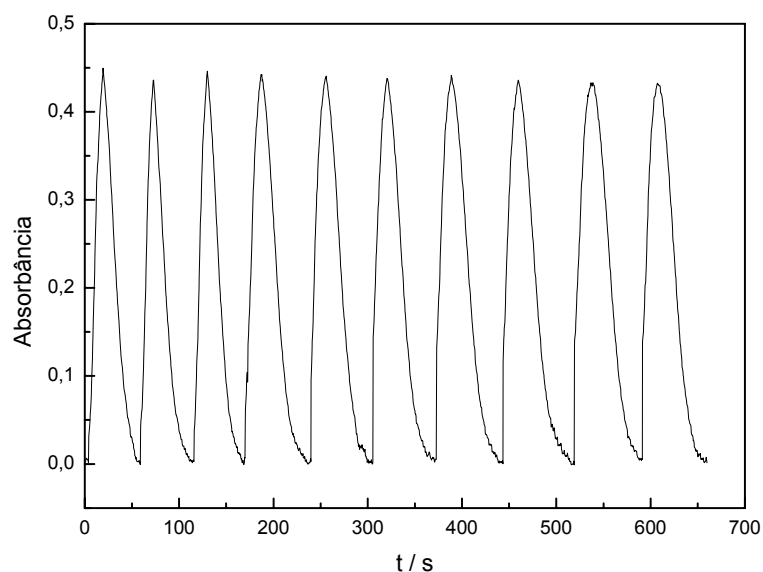


FIGURA 3.37 – Estudo da repetibilidade do procedimento em fluxo para soluções de Fe^{3+} $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, SCN^{-} $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, PO_4^{3-} 25 mg L^{-1} e HCl $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ com tempo de amostragem de 6 s, vazão de $0,8 \text{ mL min}^{-1}$ e comprimento da bobina helicoidal de 30 cm, a $25 \text{ }^\circ\text{C}$, $n = 10$, $\text{RSD} = 0,5 \%$.

3.4.4 – Estudo de interferentes em potencial

Foram avaliados os efeitos de alguns íons presentes em amostras de água que podem interferir na determinação de fosfato (Tabela 3.10). Os possíveis interferentes avaliados foram: carbonato, bicarbonato, nitrato, sulfato e cloreto, em concentração dez vezes maior, e na mesma concentração de fosfato (25 mg L^{-1}). Nenhum dos íons investigados apresentou interferência significativa na determinação de fosfato.

Como nesse método utilizou-se uma cela de 100 cm de caminho óptico revestida internamente com sílica, não foi possível avaliar a interferência de fluoreto, que conhecidamente forma um complexo bastante estável com Fe(III) , pois o mesmo danifica a cela. Desta forma, faz-se necessário que as amostras de fosfato não contenham fluoreto, pois o mesmo pode interferir significativamente no método.

Tabela 3.10. Efeito de íons como possíveis interferentes em potencial na determinação de fosfato

Íon	Razão de concentração*	Interferência %	Razão de concentração*	Interferência %
Carbonato	1:1	-6,0	10:1	-7,6
Bicarbonato	1:1	+6,2	10:1	+8,8
Nitrato	1:1	+0,70	10:1	+8,6
Sulfato	1:1	+4,7	10:1	+7,7
Cloreto	1:1	+4,6	10:1	+8,8

n = 5 * [fosfato] = 25 mg L⁻¹

3.4.5 – Teste de Adição e Recuperação

A exatidão do método proposto foi investigada analisando-se amostras de águas naturais com adição de três concentrações conhecidas de solução padrão (20, 50, 80 mg L⁻¹), sendo os resultados obtidos comparados àqueles referentes às amostras na ausência de adição. Recuperações na faixa de 97,8 a 104,2% (Tabela 3.11) em três amostras de água de rios e lagos da região de São Carlos e Araraquara investigadas, evidenciam a exatidão do método e a ausência de efeitos da matriz destas amostras sobre os resultados obtidos na determinação de cloreto.

Tabela 3.11 – Estudo de adição e recuperação de fosfato

Amostras	Fosfato ($\mu\text{g L}^{-1}$)		% Recuperação
	Adicionado	Recuperado	
A	20,00	20,50	102,4
	50,00	50,40	100,8
	80,00	78,20	97,80
B	20,00	20,80	104,2
	50,00	49,90	99,70
	80,00	82,50	103,1
C	20,00	20,70	103,5
	50,00	50,90	101,7
	80,00	81,80	102,2

3.4.6 – Curva analítica

A curva analítica (Figura 3.38) foi obtida por injeções sucessivas em triplicata de volumes de soluções de referência de fosfato no intervalo de concentrações de 10 a 100 $\mu\text{g L}^{-1}$. Observa-se que o método apresenta boa linearidade nesta faixa de concentração ($\Delta\mathbf{A} = 0,00612 + 0,005 \mathbf{C}$; $r = 0,9996$, onde $\Delta\mathbf{A}$ é a absorbância e \mathbf{C} a concentração de fosfato em $\mu\text{g L}^{-1}$) com um limite de detecção de 2,9 $\mu\text{g L}^{-1}$ ($3\sigma_{\text{branco}}$ / inclinação da curva analítica) e um limite de quantificação de 9,7 $\mu\text{g L}^{-1}$ ($10\sigma_{\text{branco}}$ / inclinação da curva analítica).

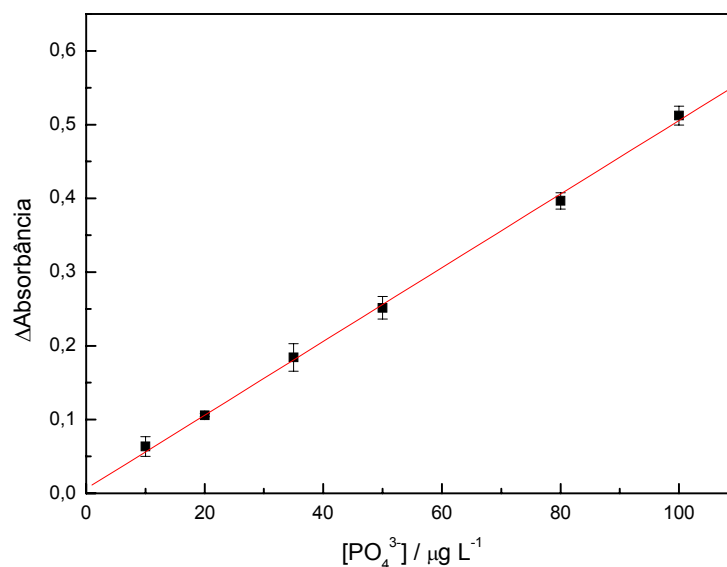


FIGURA 3.38 – Curva analítica obtida para a determinação de fosfato (10, 20, 35, 50, 80, 100 µg L⁻¹) utilizando a cela de 100 cm de caminho óptico, com tempo de amostragem de 6 s, vazão de 0,8 mL min⁻¹ e comprimento da bobina helicoidal de 30 cm, a 25 °C, n = 5. Para soluções de Fe³⁺ 1,0 x 10⁻³ mol L⁻¹, SCN⁻ 5,0 x 10⁻⁴ mol L⁻¹, e HCl 1,0 x 10⁻² mol L⁻¹ n = 3.

3.4.7 – Análise das Amostras

Após otimização de todos os parâmetros referentes ao método proposto, foram coletadas amostras de águas naturais em dois rios e um lago de Araraquara e São Carlos, para que fossem analisadas tanto pelo método proposto quanto pelo método oficial, a título de comparação como mostra a Tabela 3.12.

Tabela 3.12. Resultados obtidos para a determinação de fosfato utilizando o procedimento proposto e o método oficial

Amostras	[Fosfato] / µg L ⁻¹		Erro relativo* / %
	Método oficial	Método proposto	
A	24,0 ± 0,4	24,6 ± 0,2	+2,50
B	82,5 ± 0,6	83,3 ± 0,4	+2,80
C	37,5 ± 0,3	35,9 ± 0,2	-4,30

* erro relativo entre o método proposto e o método oficial¹³⁰ (n = 3).

A Figura 3.39 mostra os sinais transientes obtidos na determinação de fosfato.

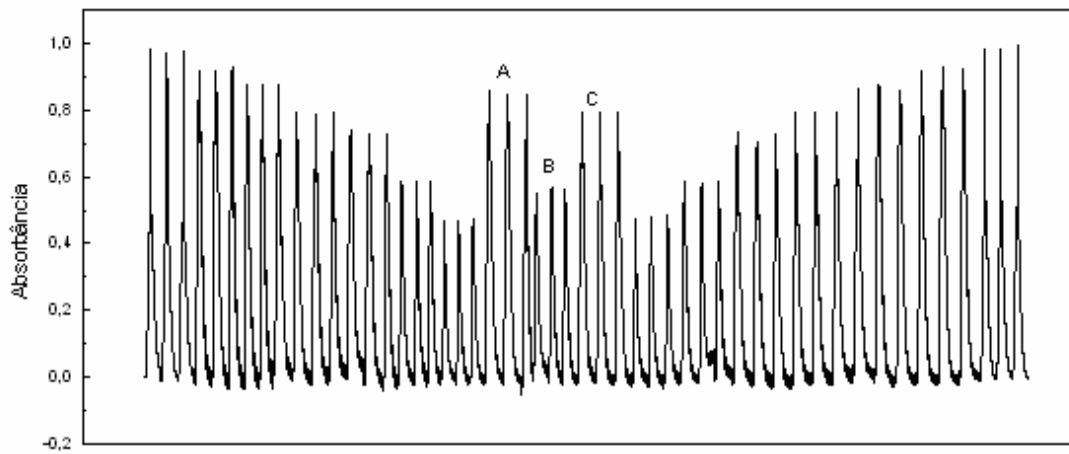
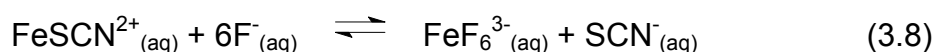


FIGURA 3.39 – Sinais transientes obtidos na determinação de fosfato. Da esquerda para a direita os sinais transientes correspondem a triplicatas das soluções de referência de fosfato nas concentrações de 10, 20, 35, 50, 80, 100 $\mu\text{g L}^{-1}$, seguidos de triplicatas das soluções das amostras (A, B e C) e das soluções de referência novamente em concentrações decrescentes.

3.5 – Método Espectrofotométrico para a Determinação de Fluoreto em Amostras de Água Mineral

A determinação de fluoreto baseou-se no método empregado para a determinação de fosfato descrito no item 3.6. Nesse método, o nitrato de ferro (III) reage com o tiocianato de sódio formando o tiocianato de ferro (III), um composto de coloração avermelhada que possui absorção máxima em 468 nm. Quando os íons fluoreto entram em contato com o complexo FeSCN^{2+} , forma-se o complexo FeF_6^{3-} entre o fluoreto e o ferro, que é incolor (Equações 3.7 e 3.8), ocasionando um decréscimo da absorbância que é proporcional à concentração de fluoreto na amostra¹³³⁻¹³⁵.



3.5.1 – Estudo dos Parâmetros Químicos

Avaliou-se a influência da solução transportadora sobre o sinal analítico realizando medidas utilizando água (pH ~6,0) e ácido clorídrico nas concentrações de $1,0 \times 10^{-5}$ a $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 0,3 – 5,0), Figura 3.40. Os valores de absorbância variaram significativamente em função do pH provavelmente devido à distribuição entre o fluoreto livre (F^{-}) e a forma protonada (HF). De acordo com os resultados obtidos, a maior diferença entre os valores do branco (ausência de fluoreto) e os valores na presença de fluoreto 25 mg L^{-1} foram obtidos para uma concentração de $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de HCl (pH 5,0) que de acordo com o valor de pK_a para o HF ($\text{pK}_a = 3,17$) é a partir desse pH que a concentração de F^{-} é bem maior que a do HF, favorecendo assim a complexação dos íons Fe^{3+} .

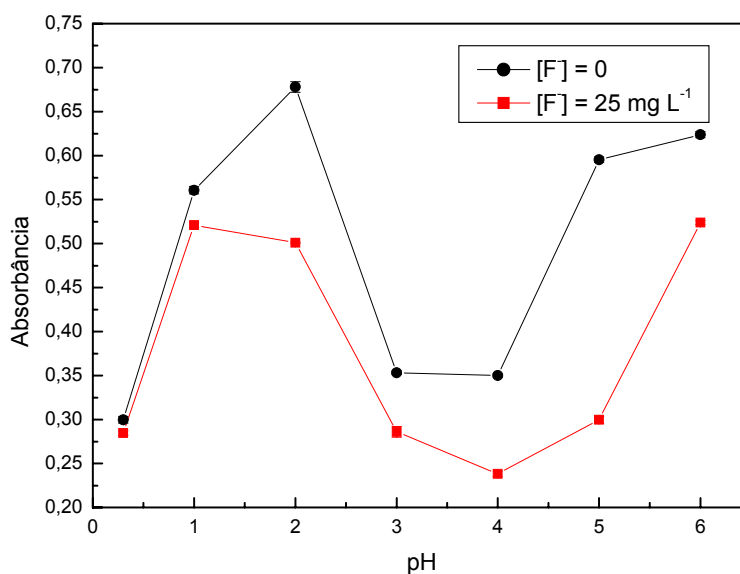


FIGURA 3.40 – Efeito da solução transportadora sobre o sinal analítico para concentrações de SCN^- e Fe^{3+} iguais a $5,0 \text{ mmol L}^{-1}$ e F^- 25 mg L^{-1} , com tempo de amostragem de $1,5 \text{ s}$, vazão de $2,5 \text{ mL min}^{-1}$ e comprimento da bobina helicoidal de 50 cm , a $25 \text{ }^\circ\text{C}$, $n = 3$.

Estudou-se o efeito da concentração de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ em uma faixa de $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ a $10,0 \text{ mmol L}^{-1}$. Os dados obtidos são apresentados na Figura 3.41. Como esperado, os valores de absorbância tanto na ausência como na presença de fluoreto 25 mg L^{-1} aumentaram linearmente com o aumento da concentração de $\text{Fe}(\text{III})$ devido à maior disponibilidade de íons $\text{Fe}(\text{III})$ e conseqüentemente maior disponibilidade para a formação do complexo FeSCN^{2+} . Como a diferença entre os sinais na ausência e na presença de fluoreto permaneceu praticamente constante, optou-se por trabalhar com uma concentração de $\text{Fe}(\text{III})$ que produzisse valores significativos de absorbância, para que a sensibilidade do procedimento proposto não fosse afetada. Desta forma, foi selecionada para os estudos posteriores a concentração de $\text{Fe}(\text{III})$ igual a $8,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, por apresentar valores de absorbância significativos e uma boa repetibilidade dos sinais analíticos.

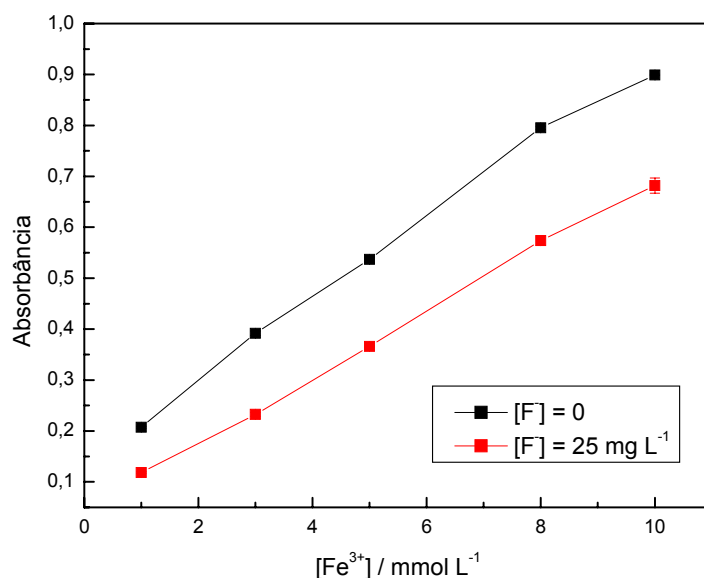


FIGURA 3.41 – Efeito da concentração de Fe^{3+} sobre o sinal analítico para concentrações de SCN^- $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, F^- 25 mg L^{-1} , e HCl $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, com tempo de amostragem de $1,5 \text{ s}$, vazão de $2,5 \text{ mL min}^{-1}$ e comprimento da bobina helicoidal de 50 cm , a $25 \text{ }^\circ\text{C}$, $n = 3$.

Avaliou-se também o efeito da concentração de NaSCN em uma faixa de concentração de $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ a $10,0 \text{ mmol L}^{-1}$. Os dados obtidos são apresentados na Figura 3.42. Da mesma forma que nos estudos da concentração de Fe(III) , os valores de absorbância aumentam linearmente com a concentração de NaSCN , também pela maior disponibilidade de íons SCN^- , aumentando assim o grau de complexação do Fe^{3+} pelo ligante SCN^- , com formação de maior concentração de FeSCN^{2+} e conseqüentemente maiores valores de absorbância. Para os estudos posteriores, selecionou-se a concentração de NaSCN igual a $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, por apresentar bons valores em termos de magnitude do sinal analítico e repetibilidade.

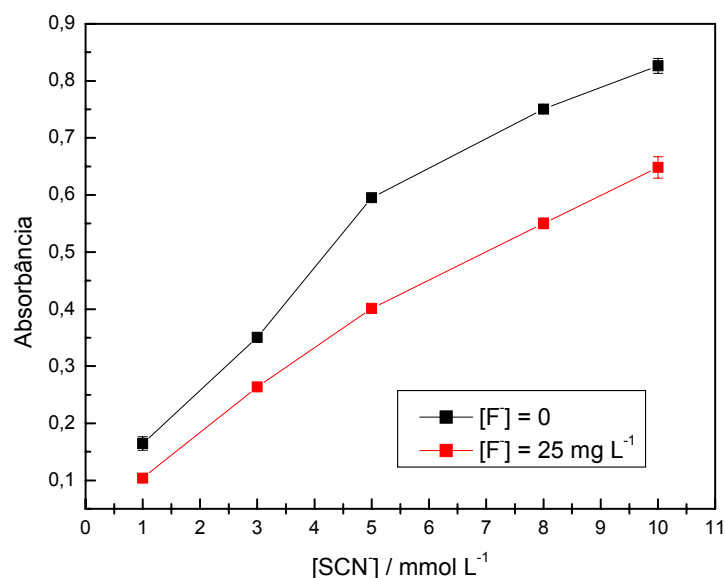


FIGURA 3.42 – Efeito da concentração de SCN^- sobre o sinal analítico para concentrações de Fe^{3+} $8,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, F^- 25 mg L^{-1} , e HCl $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, com tempo de amostragem de 1,5s, vazão de $2,5 \text{ mL min}^{-1}$ e comprimento da bobina helicoidal de 50 cm, a $25 \text{ }^\circ\text{C}$, $n = 3$.

3.5.2 – Estudo dos Parâmetros do Sistema FIA

Após a otimização dos parâmetros químicos, foram estudados os parâmetros físicos do sistema de análises por injeção em fluxo.

O efeito da vazão das soluções sobre o sinal analítico foi avaliado entre $1,0$ e $3,5 \text{ mL min}^{-1}$, variando-se a velocidade de rotação da bomba peristáltica, Figura 4.43. Os valores de absorbância diminuíram com o aumento da vazão até $2,0 \text{ mL min}^{-1}$ provavelmente pelo efeito de dispersão da zona de amostra. A partir de uma vazão de $2,5 \text{ mL min}^{-1}$ os valores de absorbância aumentaram gradativamente e mantiveram-se, a partir desse valor, praticamente constantes. Assim, uma vazão de $2,5 \text{ mL min}^{-1}$ foi escolhida, por apresentar bons valores de absorbância sem comprometer a frequência de amostragem no procedimento FIA.

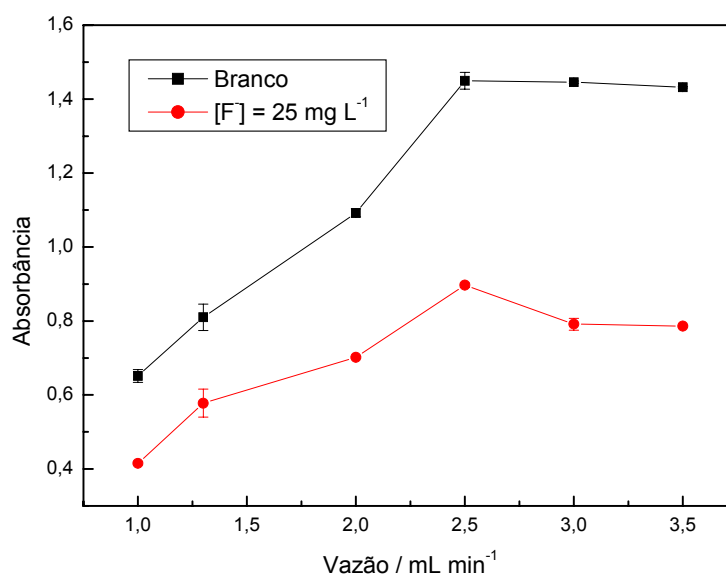


FIGURA 3.43 – Efeito da vazão total das soluções sobre o sinal analítico para concentrações de Fe^{3+} $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, SCN^{-} $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, F^{-} 25 mg L^{-1} e HCl $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, com volume de amostragem de $67 \mu\text{L}$ e comprimento da bobina helicoidal de 50 cm , a $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $n = 3$.

Estudou-se o efeito do volume de amostragem de 50 a $100 \mu\text{L}$ (1 a 2 s de tempo de amostragem) sobre a resposta analítica, Figura 3.44. Em virtude da maior quantidade disponível tanto de reagentes como de analito, a magnitude do sinal analítico aumento gradativamente com o aumento do tempo de amostragem. Um volume de $90 \mu\text{L}$ de solução, apresentou boa sensibilidade e repetibilidade para uma concentração de fluoreto 25 mg L^{-1} , sendo selecionado para estudos posteriores.

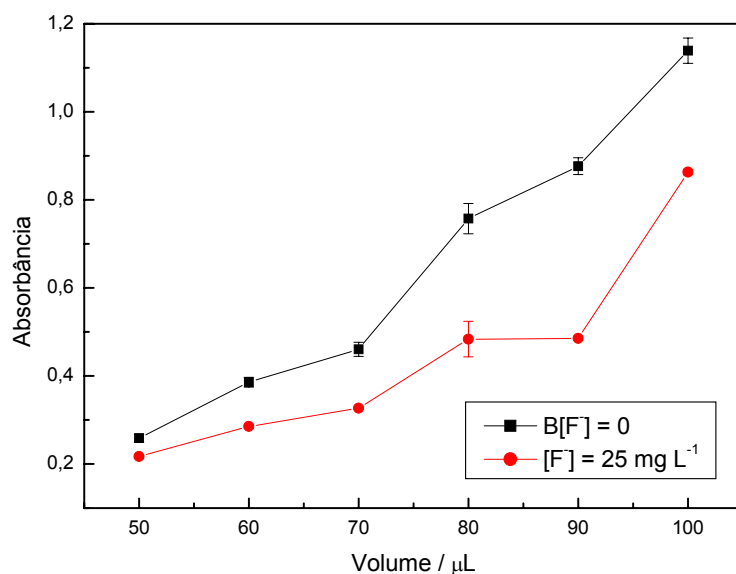


FIGURA 3.44 – Efeito do volume de amostragem das soluções sobre o sinal analítico para concentrações de Fe^{3+} $8,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, SCN^{-} $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, F^{-} 25 mg L^{-1} , e HCl $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, com vazão de $3,0 \text{ mL min}^{-1}$ e comprimento da bobina helicoidal de 50 cm, a $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $n = 3$.

A influência do comprimento da bobina helicoidal na determinação de fluoreto (Figura 3.45) foi avaliada em um intervalo de 30 a 100 cm. A magnitude do sinal analítico decresceu com o aumento do comprimento da bobina helicoidal e, a partir de um comprimento de bobina de 60 cm não foram observadas variações significativas entre o sinal do branco e da solução padrão de fluoreto. Este efeito pode ser explicado pela cinética da reação de formação do complexo FeF_6^{3-} a partir do complexo FeSCN^{2+} . A formação dos dois complexos nas condições otimizadas no procedimento proposto ocorre de forma muito rápida. Sendo assim, um aumento no comprimento da bobina helicoidal gera, a partir de 60 cm, um efeito considerável de dispersão da zona de amostra notado pela diminuição nos valores de absorbância. Desta forma, por apresentar um bom valor de branco e valores significativos de absorbância, uma bobina helicoidal de 50 cm foi utilizada no desenvolvimento do restante do trabalho.

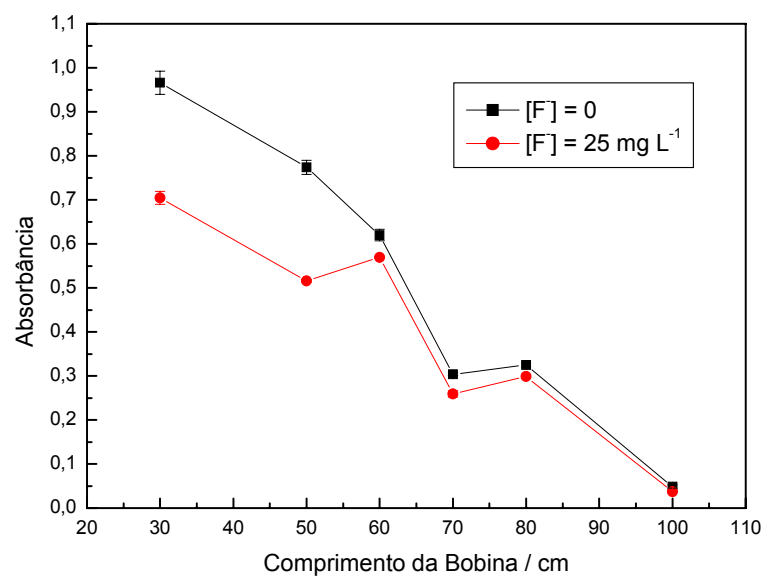


FIGURA 3.45 – Efeito do comprimento da bobina helicoidal sobre o sinal analítico para concentrações de Fe^{3+} $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, SCN^- $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, F^- 25 mg L^{-1} , e HCl $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, com tempo de amostragem de 1,8 s, vazão de $3,0 \text{ mL min}^{-1}$, a $25 \text{ }^\circ\text{C}$, $n = 3$.

3.5.3 – Estudo da Repetibilidade e Frequência de Amostragem

A repetibilidade do procedimento analítico foi investigada através de injeções sucessivas de $90 \text{ } \mu\text{L}$ de soluções de Fe^{3+} $8,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, SCN^- $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e F^- $6,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ (25 mg L^{-1}), obtendo-se um desvio padrão relativo de 1,9 % ($n = 20$) com uma frequência de amostragem de 110 determinações por hora (Figura 3.46).

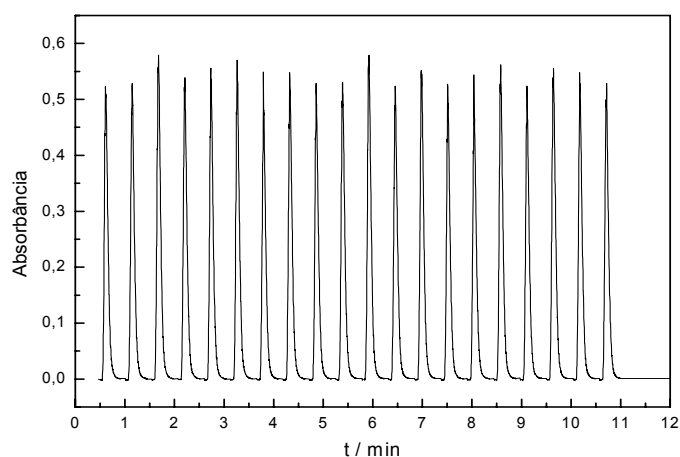


FIGURA 3.46 – Estudo da repetibilidade do procedimento em fluxo para soluções de Fe^{3+} $8,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, SCN^- $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, SCN^- $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, F^- 25 mg L^{-1} , e HCl $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, com tempo de amostragem de 1,8 s, vazão de $3,0 \text{ mL min}^{-1}$ e comprimento da bobina helicoidal de 50 cm, a $25 \text{ }^\circ\text{C}$, $n = 20$, $\text{RSD} = 1,9 \%$.

3.5.4 – Estudo de interferentes em potencial

Foram avaliados os efeitos de alguns íons presentes em águas que podem interferir na determinação de fluoreto. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 3.13.

Tabela 3.13. Efeito de íons como possíveis interferentes em potencial na determinação de fluoreto

Íon	Razão de concentração*	Interferência %	Razão de concentração*	Interferência %
Carbonato	1:1	-4,00	10:1	-5,60
Bicarbonato	1:1	+19,1	10:1	+25,8
Nitrato	1:1	+0,700	10:1	+2,10
Sulfato	1:1	+0,800	10:1	+1,90
Cloreto	1:1	+0,500	10:1	+1,70
Fosfato	1:1	+1,60	10:1	+2,60

$n = 5$ * [fluoreto] = 25 mg L^{-1}

Observa-se que há uma interferência significativa do HCO_3^- na determinação de fluoreto. Como a concentração de bicarbonato em águas minerais é muito maior que a de fluoreto, um pré-tratamento da amostra foi necessário para eliminar essa interferência. A descrição do pré-tratamento é apresentada no item 2.6.4.

Como esse mesmo procedimento foi empregado para a determinação de fosfato em águas naturais, era passível de se esperar uma interferência significativa desse íon na determinação de fluoreto, mas isso não ocorre uma vez que a constante de estabilidade do complexo formado entre Fe(III) e fluoreto é maior ($\beta > 10^{27}$) que a constante de formação de FePO_4 ($1/K_{ps} = 7,7 \times 10^{21}$).

3.5.5 – Teste de Adição e Recuperação

A exatidão do método proposto foi investigada analisando-se 5 amostras de água mineral. Os resultados são apresentados na Tabela 3.14.

Tabela 3.14 – Estudo de adição e recuperação de fluoreto

Amostras	Fluoreto (mg L ⁻¹)		% Recuperação
	Adicionado	Recuperado	
1	1,000	1,050	104,7
	3,000	2,970	99,00
	5,000	5,090	101,7
2	1,000	1,040	103,9
	3,000	3,090	102,9
	5,000	4,950	98,90
3	1,000	1,040	104,2
	3,000	3,070	102,4
	5,000	5,030	100,6
4	1,000	1,040	103,5
	3,000	2,870	95,80
	5,000	5,070	101,3
5	1,000	1,030	102,7
	3,000	3,090	103,1
	5,000	4,970	99,40

Foram adicionadas três concentrações conhecidas de solução padrão (1,0, 3,0, 5,0 mg L⁻¹), sendo os resultados obtidos comparados àqueles referentes às amostras na ausência de adição. Os índices de recuperação variaram no intervalo entre 95,8 e 104,7% evidenciando que não há efeito da matriz na determinação de fluoreto, após a eliminação da interferência do bicarbonato.

3.5.6 – Curva analítica

A curva analítica (Figura 3.47) foi obtida por injeções sucessivas em triplicata de volumes de soluções de referência de fluoreto na faixa de concentração de 0,02 a 5,33 mg L⁻¹. Observa-se que o procedimento proposto apresenta boa linearidade nesta faixa de concentração ($\Delta A = 0,06854 + 0,01644 C$; $r = 0,9997$, onde ΔA é a absorbância e C a concentração de fluoreto em $\mu\text{g L}^{-1}$) com um limite de detecção de 5,3 $\mu\text{g L}^{-1}$ ($3\sigma_{\text{branco}}$ / inclinação da curva analítica) e um limite de quantificação de 17,6 $\mu\text{g L}^{-1}$ ($10\sigma_{\text{branco}}$ / inclinação da curva analítica).

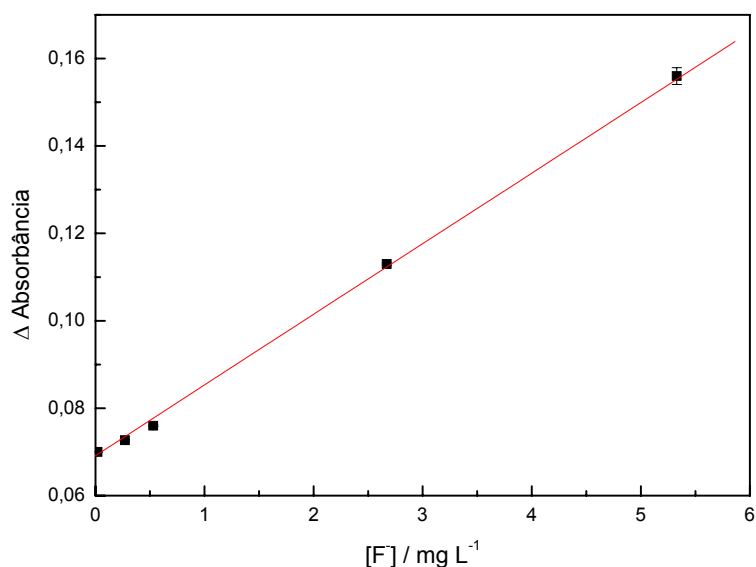


FIGURA 3.47 – Curva analítica obtida para a determinação de fluoreto (0,02; 0,27; 0,53; 2,67; 5,33) utilizando a cela de 1 cm de caminho óptico, com tempo de amostragem de 1,8 s, vazão de 3,0 mL min⁻¹ e comprimento da bobina helicoidal de 50 cm, a 25 °C. Para soluções de Fe³⁺ 8,0 x 10⁻³ mol L⁻¹, SCN⁻ 5,0 x 10⁻³ mol L⁻¹, e HCl 1,0 x 10⁻⁵ mol L⁻¹, n = 3.

3.5.7 – Análise das Amostras

Após otimização de todos os parâmetros químicos e do sistema FIA referentes ao procedimento proposto, foram adquiridas amostras comerciais de água

mineral, para que fossem analisadas tanto pelo método proposto quanto pelo método oficial.

Para a análise das amostras, adicionou-se algumas gotas de HCl para ajustar o pH em 5,0 em alíquotas de 25 mL, e borbulhou-se nitrogênio durante 10 minutos com o objetivo de eliminar a interferência do bicarbonato.

A Tabela 3.15 mostra os resultados obtidos para a determinação de fluoreto.

Tabela 3.15. Resultados obtidos para a determinação de fluoreto utilizando o procedimento proposto e o método oficial

Amostras	[Fluoreto] / mg L ⁻¹		¹ Er %
	Método oficial	Método proposto	
1	0,15 ± 0,02	0,14 ± 0,01	-6,70
2	0,080 ± 0,03	0,080 ± 0,020	0
3	0,17 ± 0,03	0,17 ± 0,01	0
4	0,040 ± 0,01	0,050 ± 0,030	+25,0
5	0,12 ± 0,01	0,13 ± 0,02	+8,30

¹ Erro relativo entre o método proposto e o método oficial¹³⁰

n = 5

CAPÍTULO 4 – CONSIDERAÇÕES FINAIS

CAPÍTULO 4– CONSIDERAÇÕES FINAIS

As principais vantagens no uso de uma célula de 100 cm de caminho óptico em comparação ao uso de uma célula de 1 cm estão no aumento da sensibilidade do procedimento analítico e na diminuição do consumo de reagentes.

No entanto, não foi possível comparar os resultados obtidos com os resultados da literatura em relação à sensibilidade, uma vez que com o uso da célula de longo caminho óptico as concentrações dos reagentes foram reduzidas. Mas comparando os resultados com os da literatura em relação ao consumo de reagentes, os procedimentos desenvolvidos nesse trabalho apresentaram-se bastante satisfatórios.

No primeiro procedimento para a determinação de cloreto, quando se comparam os dados obtidos, com da literatura⁷³ empregando célula de 1 cm de caminho óptico, uma diferença significativa pode ser observada no consumo e descarte de reagentes.

O sistema proposto, por empregar uma célula de longo caminho óptico, utilizou uma menor quantidade de reagentes para a determinação de cloreto, como pode ser observado na Figura 4.1.

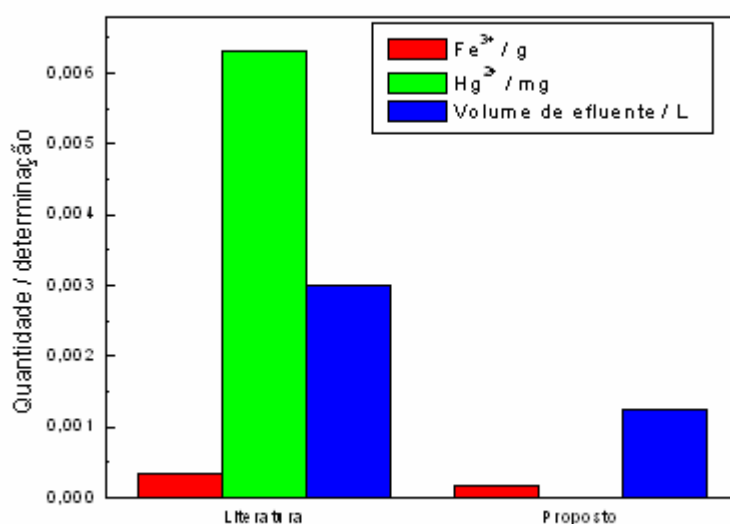


FIGURA 4.1 – Consumo de reagentes e volume de efluentes na determinação de cloreto utilizando o método proposto comparado ao da literatura⁷³.

O consumo de reagentes e o volume de efluentes (0,182 mg de Fe^{3+} , 9,0 ng de Hg^{2+} e 1,25 mL de efluente) é menor que aqueles empregados no procedimento da literatura¹⁵ (0,339 mg de Fe^{3+} , 6,3 μg de Hg^{2+} e 3,0 mL de efluente, respectivamente). A diferença mais significativa se refere ao consumo de mercúrio, que chega a ser mil vezes menor (não sendo possível visualizá-lo no gráfico), que aquele gasto no procedimento utilizando válvulas solenóides com célula de 1 cm. Essa redução de resíduos gerados no método em fluxo proposto está em consonância com uma das propostas desse trabalho, que trata do desenvolvimento de métodos limpos de análise.

É importante ressaltar que esses dados foram gerados através de cálculos teóricos, não levando em consideração a precipitação de mercúrio com tioacetamida formando o $\text{HgS}_{(s)}$ no tratamento em fluxo desse resíduo.

Comparando o segundo método proposto para a determinação de cloreto com dois métodos descritos na literatura (Tabela 4.1), há ganhos com relação à região linear da curva analítica, ao limite de detecção e a frequência de amostragem.

TABELA 4.1 – Comparação entre o método proposto e dois métodos da literatura para a determinação de cloreto.

	CHEREGE ⁶³	ROCHA ⁷³	PROPOSTO
Linearidade (mg L^{-1})	10-100	1,0-10	0,5-100
Limite de detecção (mg L^{-1})	10	0,4	0,3
Sensibilidade	0,55	0,0428	0,0097
Frequência de amostragem (h^{-1})	15	50	80

Para o método proposto para a determinação de sulfato, a principal vantagem quando comparado a dois outros métodos da literatura encontra-se no limite de detecção (Tabela 4.2).

TABELA 4.2 – Comparação entre o método proposto e dois métodos da literatura para a determinação de sulfato.

	CRNKOVIC ⁸⁹	LAPA ⁷⁸	PROPOSTO
Linearidade (mg L ⁻¹)	0-40	10-1000	2,5-50
Limite de detecção (mg L ⁻¹)	0,2	5	0,1
Sensibilidade	-	-	0,0117
Frequência de amostragem (h ⁻¹)	30	72	45

Quando o procedimento proposto para a determinação de fosfato é comparado a dois métodos da literatura pode-se observar que o mesmo apresenta menor limite de detecção que o primeiro e maior sensibilidade que o segundo (Tabela 4.3).

TABELA 4.3 – Comparação entre o método proposto e dois métodos da literatura para a determinação de fosfato.

	KORN ¹⁰⁰	DINIZ ¹⁰⁷	PROPOSTO
Linearidade (µg L ⁻¹)	50-500	5-75	10-100
Limite de detecção (µg L ⁻¹)	27	0,7	2,9
Sensibilidade	0,28274	0,0029	0,005
Frequência de amostragem (h ⁻¹)	-	72	55

No método proposto para a determinação de fluoreto não foi possível empregar a célula de longo caminho óptico uma vez que a mesma possui uma camada interna de sílica que poderia ser danificada pelo fluoreto. Mesmo empregando-se uma célula de 1 cm de caminho óptico, os resultados obtidos apresentaram vantagens quando comparados a dois métodos da literatura, principalmente com relação à sensibilidade e à frequência de amostragem, como mostra a Tabela 4.4.

TABELA 4.4 – Comparação entre o método proposto e dois métodos da literatura para a determinação de fluoreto.

	Leon-Gonzalez ¹¹⁶	Zaporozhets ¹²⁵	Proposto
Linearidade (mg L ⁻¹)	0,08-1,2	0-3,8	0,02 a 5,33
Limite de detecção (µg L ⁻¹)	5	300	5,3
Sensibilidade	-	0,003	0,0164
Frequência de amostragem (h ⁻¹)	60	-	110

A Tabela 4.5 mostra uma sinopse dos resultados obtidos em termos de linearidade, limite de detecção, sensibilidade e frequência amostragem para os cinco métodos descritos nesse trabalho.

TABELA 4.5 – Sinopse dos resultados obtidos para os cinco procedimentos descritos neste trabalho.

	Cloreto ⁽¹⁾	Cloreto ⁽²⁾	Sulfato	Fosfato	Fluoreto
Linearidade (mg L ⁻¹)	1,0-50	0,5-100	2,5-50	0,01-0,1	0,02 a 5,33
Limite de detecção (µg L ⁻¹)	0,2	0,3	0,1	0,003	5,3
Sensibilidade	0,0107	0,00989	0,0117	0,005	0,0164
Frequência de amostragem (h ⁻¹)	72	80	50	55	110

⁽¹⁾ Método para a determinação de cloreto empregando solução de tiocianato de mercúrio.

⁽²⁾ Método para a determinação de cloreto empregando RFS de cloranilato de prata.

Os métodos propostos apresentaram figuras de mérito mais favoráveis em termos de sensibilidade, frequência de amostragem, consumo de reagente e minimização na geração de resíduo tóxico. Além disso, os procedimentos são de fácil execução para a rápida determinação de ânions em águas, sendo os limites de detecção apropriados, atendendo as exigências estabelecidas pelas agências de controle.

CAPÍTULO 5 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

CAPÍTULO 5 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. <http://www.dhnet.org.br/henrique/galeria/aguas/soagua.html> - 01/02/2004.
2. <http://www.cetesb.sp.gov.br> – 01/02/2004.
3. ROCHA, F. R. P.; NÓBREGA, J. A.; FATIBELLO-FILHO, O. “Flow analysis strategies to greener analytical chemistry”. *Green Chemistry*, **3**:216, 2001.
4. JAMES, A. T. & MARTIN, A. J. P. “Gas-liquid partition chromatography – A technique for the analysis of volatile materials”. *Analyst*, **77**:915, 1952.
5. JAMES, A. T. & MARTIN, A. J. P. “Gas-liquid partition chromatography – The separation e micro-estimation of volatile fatty acids from formic acid to dodecanoic acid”. *J. Biochem.*, **50**:690, 1952.
6. SKEGGS, L. T. “ An automatic method for colorimetric analysis”. *Am. J. Clin. Pathol.*, **28**:311, 1957.
7. ZAGATTO, E. A. G. & OLIVEIRA, C. C. “Classificação e definição dos métodos de análise em fluxo (recomendações – IUPAC 1994)”. *Quim. Nova*, **22**:143, 1999.
8. RANGER, C. B. “Flow injection analysis – principles techniques applications design”. *Anal. Chem.*, **53**: A20, 1981.
9. ROCHA, F. R. P. & NÓBREGA, J. A. “Efeito schlieren em sistemas de análise por injeção em fluxo”. *Quim. Nova*, **19**:636, 1996.
10. MARTÍNEZ-CALATAYUD, J. “*Flow injection analysis of pharmaceuticals. Automation in the laboratory*”. Taylor & Francis, Bristol, 1996.
11. REIS, B. F.; GINÉ, M. F. & KRONKA, E. A. M. “Análise química por injeção em fluxo contínuo”. *Quim. Nova*, **12**:82, 1989.
12. KRUG, F. J.; ZAGATTO, E. A. G.; REIS, B. F.; BAHIA, F. O.; JACINTO, A. O. & JORGENSEN, S. S. “Turbidimetric determination of sulfate in plant digests and natural-waters by flow-injection analysis with alternating streams”. *Anal. Chim. Acta*, **145**:179, 1983.
13. KRUG, F. J.; REIS, B. F.; GINÉ, M. F.; FERREIRA, J. R. & JACINTO, A. O. “Zone trapping in flow injection analysis – Spectrophotometric determination of low-levels of ammonium ion in natural-waters”. *Anal. Chim. Acta*, **151**:39, 1983.
14. KRUG, F. J.; BERGAMIN, F. H. & ZAGATTO, E. A. G. “Commutation in flow-injection analysis”. *Anal. Chim. Acta*, **179**:103, 1986.
15. RUZICKA, J. & HANSEN, E. H. *Flow Injection Analysis*. New York, John Wiley, 1988.

16. BERGAMIN, F.; REIS, B. F. & ZAGATTO, E. A. G. "A New device for improving sensitivity and stabilization in flow-injection analysis". *Anal. Chim. Acta*, **97**:427, 1978.
17. van STADEN, J. F. "Membrane separation in flow injection systems I: Dialysis" *Fresenius' J. Anal. Chem.*, **352**:271, 1995.
18. ARRUDA, M. A. Z. & COLLINS, C. H. "Informações essenciais para a caracterização de um sistema de análise em fluxo". *Quim. Nova*, **28**:739, 2005.
19. RUZICKA, J.; HANSEN, E. H. "Flow injection analyses .1. new concept of fast continuous-flow analysis" *Anal. Chim. Acta*, **78**:145, 1975.
20. RUZICKA, J.; HANSEN, E. H.; *Flow Injection Analysis*, Wiley Interscience, New York, 1988.
21. HENRIKSEN, A. "Application of a modified stannous chloride reagent for determining orthophosphate". *Analyst*, **88**:898, 1963.
22. ZAGATTO, E. A. G.; KRUG, F. J.; BERGAMIN, F. H.; JORGENSEN, S. S. & REIS, B. F. "Merging zones in flow injection analysis : Part 2. Determination of Calcium, Magnesium and Potassium in Plant Material by Continuous Flow Injection Atomic Absorption and Flame Emission Spectrometry". *Anal. Chim. Acta*, **104**:279, 1979.
23. ZAGATTO, E. A. G.; JACINTO, A. O.; KRUG, F. J.; REIS, B. F.; BRUNS, R. E. & ARAUJO, M. C. U. "flow injection systems with inductively-coupled argon plasma atomic emission spectrometry : Part 2. The generalized standard addition method". *Anal. Chim. Acta*, **145**:169, 1983.
24. REIS, B. F.; BERGAMIN, F. H.; ZAGATTO, E. A. G. & KRUG, F. J. "Merging zones in flow injection analysis : Part 3. Spectrophotometric determination of aluminium in plant and soil materials with sequential addition of pulsed reagents". *Anal. Chim. Acta*, **107**:309, 1979.
25. REIS, B. F.; ZAGATTO, E. A. G.; JACINTO, A. O.; KRUG, F. J. & BERGAMIN, F. H. "Merging zones in flow injection analysis : Part 4. Simultaneous spectrophotometric determination of total nitrogen and phosphorus in plant material". *Anal. Chim. Acta*, **119**:305, 1980.
26. ZAGATTO, E. A. G.; JACINTO, A. O.; PESSENDA, L. C. R.; KRUG, F. J. & REIS, B. F. "[Merging Zones In Flow-Injection Analysis .5. Simultaneous Determination Of Aluminum And Iron In Plant Digests By A Zone-Sampling Approach](#)". *Anal. Chim. Acta*, **125**:37, 1981.
27. JACINTO, A. O.; ZAGATTO, E. A. G.; REIS, B. F.; PESSENDA, L. C. R. & KRUG, F. J. "Merging zones in flow injection analysis : Part 6. determination of calcium in natural waters, soil and plant materials with glyoxal bis(2-hydroxyanil)". *Anal. Chim. Acta*, **130**:361, 1981.

28. REIS, B. F.; JACINTO, A. O.; MORATTI, J.; KRUG, F. J.; ZAGATTO, E. A. G.; BERGAMIN, F. H. & PESSEDA, L. C. R. "Zone-sampling processes in flow injection analysis". *Anal. Chim. Acta*, **123**:221, 1981.
29. PASQUINI, C. & OLIVEIRA, W. A. "Monosegmented System For Continuous-Flow Analysis - Spectrophotometric Determination Of Chromium(VI), Ammonia, And Phosphorus". *Anal. Chem.*, **57**:2575, 1985.
30. ANDRADE, J. C.; FERREIRA, M.; BACCAN, N. & BATAGLIA, O. "Spectrophotometric Determination Of Boron In Plants Using Monosegmented Continuous-Flow Analysis". *Analyst*, **113**:289, 1988.
31. REIS, B. F.; ARRUDA, M. A. Z.; ZAGATTO, E. A. G. & FERREIRA, J. R. "An improved monosegmented continuous-flow system for sample introduction in flame atomic spectrometry". *Anal. Chim. Acta*, **206**:253, 1988.
32. ROCHA, F. R. P.; REIS, B. F.; ZAGATTO, E. A. G.; LIMA, J. L. F. C.; LAPA, R. A. S.; SANTOS, J. L. M. "Multicommutation in flow analysis: concepts, applications and trends". *Anal. Chim. Acta*, **468**:119, 2002.
33. Zagatto, E. A. G. "Evolution of the commutation concept associated with the development of flow analysis". *Anal. Chím. Acta*, **400**:249, 1999
34. MARTÍNEZ-CALATAYUD, J. & GARCÍA-MATEO, J. V. "Online Solid-Phase Reactors For Unsegmented Continuous-Flow Drug Analysis". *Trends Anal. Chem.* **12**:428, 1993.
35. GINÉ, M. F.; BERGAMIN-FILHO, H.; ZAGATTO, E. A. G. & REIS, B. F. "Simultaneous determination of nitrate and nitrite by flow injection analysis". *Anal. Chim. Acta*, **114**:191, 1980.
36. ROMERO, A. M.; BENITO C. G. & MARTÍNEZ-CALATAYUD, J. "Continuous-flow spectrophotometric determination of sulfadiazine by diazotization with in-situ preparation of nitrite". *Anal. Chim. Acta*, **308**:451, 1995.
37. HERRERO, M. R.; ROMERO, A. M. & MARTÍNEZ-CALATAYUD, J. "Flow-injection-spectrophotometric determination of metaclopramide hydrochloride". *Talanta*, **47**:223, 1998.
38. FAIZULLAH, A. T. & TOWNSHEND, A. "Application of reducing column for metal speciation by flow injection analysis". *Anal. Chim. Acta*, **167**:225, 1985.
39. TORRÓ, I. G.; GARCIA-MATEO, J. V. & MARTÍNEZ-CALATAYUD, J. "Spectrofluorimetric determination of vitamin K₃ by a solid-phase zinc reactor immobilized in a flow injection assembly". *Analyst*, **122**:139, 1997.
40. YAKATA K.; SAGARA, F.; YOSHIDA, I. & UENO, K. "Determination of the sulphate ion concentration in rain water by flow injection analysis incorporated with a barium chloranilate reaction column". *Anal. Sci.*, **6**:711, 1990.

41. MARTÍNEZ-CALATAYUD, J. & GARCIA-MATEO, J. V. "Cerium(IV) arsenite as a solid-phase reactor for use in flow injection analysis – Spectrophotometric determination of promethazine". *Anal. Chim. Acta*, **264**:283, 1992.
42. MARTÍNEZ-CALATAYUD, J. & GARCIA-MATEO, J. V. "High-pressure flow injection assembly indirect determination of glycine by atomic absorption spectrometry". *Analyst*, **116**:327, 1991.
43. EMARA, S.; RAZEE, S.; EI-SHORBAGI, A. N. & MASUJIMA, T. "Flow injection method for the determination of methotrexate with a column-packed oxidizing agent". *Analyst*, **121**:183, 1996.
44. ZAMORA, L. L.; GARCIA-MATEO, J. V. & MARTÍNEZ-CALATAYUD, J. "Entrapment of reagents in polymeric materials. Indirect atomic absorption spectrometric determination of isoniazid by oxidation with manganese dioxide incorporated in polyester resin beads in a flow-injection system". *Anal. Chim. Acta*, **265**:81, 1992.
45. KOJLO, A. & MARTÍNEZ-CALATAYUD, J. "Spectrophotometric determination of adrenaline with an oxidative column in a FIA assembly". *J. Pharm. Biom. Anal.*, **8**:663, 1990.
46. ALAPONT, A. G.; GIMENEZ, E. A.; ZAMORA, L. L. & MARTÍNEZ-CALATAYUD, J. "Inhibition of system luminol-H₂O₂-[Fe(CN)₆]³⁻ chemiluminescence by the Mn(II) indirect determination of isoniazid in a pharmaceutical formulation". *J. Biolum. Chemilum.*, **13**:131, 1998.
47. KOJLO, A. & MARTÍNEZ-CALATAYUD, J. "FIA-Spectrophotometric determination of N-substituted phenothiazine-derivates by oxidation with a solid-phase reactor of manganese-dioxide incorporated in polyester resin". *Talanta*, **42**:909, 1995.
48. ZAMORA, L. L. & MARTÍNEZ-CALATAYUD, J. "Immobilization of reagents by polymeric materials – determination of metamizol". *Talanta*, **40**:1067, 1993.
49. ESMADI, F. T.; KHAROUF, M. & ABDULRAHMAN, S. "Indirect atomic-absorption spectrometric determination of ammonia, thiosulfate and cyanide in an unsegmented flow system". *Anal. Lett.*, **23**:1069, 1990.
50. PEREIRA, A. V. & FATIBELLO-FILHO, O. "Flow injection spectrophotometric determination of L-ascorbic acid in pharmaceutical formulations with on-line solid-phase reactor containing copper(II) phosphate". *Anal. Chim. Acta*, **366**:55, 1998.
51. FATIBELLO-FILHO, O.; MARCOLINO-JUNIOR, L. H. & PEREIRA, A. V. "Solid-phase reactor with copper(II) phosphate for flow injection spectrophotometric determination of aspartame in tabletop sweeteners". *Anal. Chim. Acta*, **384**:167, 1999.

52. BONIFACIO, V. G.; MARCOLINO-JUNIOR, L. H.; FATIBELLO-FILHO, O. "Flow-injection spectrophotometric determination of isoproterenol with an on-line solid-phase reactor containing immobilized manganese dioxide". *Anal. Lett.*, **37**:2111, 2004.
53. PEREIRA, A. V. & FATIBELLO-FILHO, O. "Spectrophotometric flow injection determination of L-ascorbic acid with a packed reactor containing ferric hydroxide". *Talanta*, **47**:11, 1998.
54. MIURA, Y. & KUSAKARI, K. "Flow injection analysis of nitrite based on spectrophotometric measurements of iodine formed by oxidation of iodide with nitrite". *Anal. Sci.*, **15**:923, 1999.
55. FAIZULLAH, A. T. & TOWNSHEND, A. "Applications of ion-exchange minicolumns in a flow injection system for spectrophotometric determination of anions". *Anal. Chim. Acta*, **179**:233, 1986.
56. VELA, M.; SAURINA, J. & HERNÁNDEZ-CASSOU, S. "Flow-injection spectrophotometric determination of amino acids by using 1,2-naphthoquinone-4-sulfonate immobilized on an ion exchange resin". *Anal. Lett.*, **31**:313, 1998.
57. MARTÍNEZ-CALATAYUD, J. & BENITO, C. G. "Flow-injection spectrofluorimetric determination of paracetamol". *Anal. Chim. Acta*, **231**:259, 1990.
58. KOJLO, A.; PUZANOWSKA-TARASIEWICZ, H. & MARTÍNEZ-CALATAYUD, J. "Immobilization of hexacyanoferrate(III) for a flow injection-spectrophotometric determination of promazine". *Anal. Lett.*, **26**:593, 1993.
59. BERGAMIN, H.; REIS, B.F.; JACINTO, A. O. & ZAGATTO, E. A. G. "Ion exchange in flow injection analysis". *Anal. Chim. Acta*, **117**:81, 1980.
60. MARTÍNEZ-CALATAYUD, J. & GARCÍA-MATEO, J. V. "Bed reactors for use in unsegmented continuous-flow methodologies - analysis of inorganic species". *Chem. Anal.(Warsaw)*, **38**:1, 1993.
61. ZHOU, G. J.; ZHANG, G. F. & CHEM, H. Y. "Development of integrated chemiluminescence flow sensor for the determination of adrenaline and isoprenaline". *Anal. Chim. Acta*, **463**:257, 2002.
62. IWASAKI, I.; UTSUMI, S.; OZAWA, T. "New colorimetric determination of chloride using mercuric thiocyanate and ferric ion" *B. Chem. Soc. Jpn.*, **25**:226, 1952.
63. CHEREGI, M.; DANET, A. F. "Flow injection determination of chloride ions with spectrophotometric detection". *Anal. Letters*, **30**:2847, 1997.
64. EGAMINO, C. & BRINDLE, J. D. "Determination of chloride ions by reaction with mercury thiocyanate in the absence of iron (III) using a UV-photometric, flow injection method". *Analyst*, **120**:183, 1995.

65. ALMUAIBED, A. M. & TOWNSHEND, A. "Flow-injection spectrophotometric determination of chloride with an on-line solid mercury(II) thiocyanate minicolumn and bromide with a silver thiocyanate minicolumn". *Anal. Chim. Acta*, **245**:115, 1991.
66. RUZICKA, J.; STEWART, J. W. B.; ZAGATTO, E. A. "Flow injection analysis Part IV. Stream sample splitting and its application to the continuous spectrophotometric determination of chloride in backish waters". *Anal. Chim. Acta*, **81**:387, 1976.
67. KRUG, F. J.; PESSENDA, L. C. R.; ZAGATTO, E. A.; JACINTHO, A. O.; REIS B. F. "Spectrophotometric flow injection determination of chloride in ethanol". *Anal. Chim. Acta*, **130**:409, 1981.
68. REIS, B. F.; MORALES-RUBIO, A.; de la GUARDIA, M. "Environmentally friendly analytical chemistry through automation: comparative study of strategies for carbaryl determination with *p*-aminofenol". *Anal. Chim. Acta*, **265**:392, 1999.
69. ROCHA, F. R. P. & REIS, B. F. "A flow system exploiting multicommutation for speciation of inorganic nitrogen in waters". *Anal. Chim. Acta*, **409**:227, 2000.
70. ZENKI, M. & IWADOU, Y. "Repetitive determination of chloride using the circulation of the reagent solution in closed flow-through system". *Talanta*, **58**:1055, 2002.
71. SILVA, C. R.; VIEIRA, H. J.; CANAES, L. S.; NÓBREGA, J. A.; FATIBELLO-FILHO, O. "Flow injection spectrophotometric method for chloride determination in natural waters using Hg(SCN)₂ immobilized in epoxy resin". *Talanta*, **65**:965, 2005.
72. SAGARA, F.; TSUJI, T.; YOSHIDA, I.; ISHII, D.; UENO, K. "Determination of chloride ion concentration in natural and waste waters by flow-injection analysis with a silver chloranilate reaction column". *Anal. Chim. Acta*, **270**:217, 1992.
73. ROCHA, F. R. P.; MARTELLI, P. B.; REIS, B. F. "A improved flow system for spectrophotometric determination of anions exploiting multicommutation and multidetection". *Anal. Chim. Acta*, **438**:11, 2001.
74. SANTOS, E.; MONTENEGRO, M. C. B. S. M.; COUTO, C.; ARAUJO, A. N.; PIMENTEL, M. F.; LINS, V. L. "Sequential injection of chloride and nitrate in waters with improved accuracy using potentiometric detection". *Talanta*, **63**:721, 2004.
75. JAKMUNEE, J.; PATIMAPORNLER, L.; SUTEERAPATARANON, S.; LENGHOR, N.; GRUDPAN, K. "Sequential injection with lab-at-valve (LAV) approach for potentiometric determination of chloride". *Talanta*, **65**:789, 2005.

76. PIMENTA, A. M.; ARAÚJO, A. N.; MONTENEGRO, M. C. B. S. M.; PASQUINI, C. ROHWEDDER, J. J. R.; RAIMUNDO–JUNIOR, I. M. "Chloride-selective membrane electrodes and optrodes based on an indium(III) porphyrin for the determination of chloride in a sequential injection analysis system". *J. Pharm. Biomed. Anal.*, **36**:49, 2004.
77. ARAÚJO, A. N.; MONTENEGRO, M. C. B. S. M.; KOUSALOVÁ, L.; SKLENÁROVÁ, H.; SOLICH, P.; OLMOSC, R. P. "Sequential injection system for simultaneous determination of chloride and iodide by a Gran's plot method". *Anal. Chim. Acta*, **505**:161, 2004.
78. LAPA, R. A. S.; LIMA, J. L. F. C.; PINTO, I. V. O. S. "Sequential injection analysis determination of sulphate in wastewaters by ultraviolet-spectrophotometry". *J. Braz. Chem. Soc.*, **11**:170, 2000.
79. American Society for Testing and Materials, Book of ASTM Standards. Part 23, *Water: Atmospheric Analysis*, ASTM. Philadelphia, 1973, pp.425-431.
80. ROSS, J. W. & FRANT, M. S. "Potentiometric titrations of sulfate using an ion-selective lead electrode". *Anal. Chem.*, **41**:967, 1969.
81. SCHEIDE, E. P. & DURST, R. "A. indirect determination of sulfate in natural-waters by ion-selective electrode". *Anal. Lett.*, **10**:55, 1977.
82. TROJANOWICZ, M. & HULANICKI A. "Application of ion-selective electrodes in water analysis". *Chem. Anal. (Warsaw)*, **22**:615, 1977.
83. STORY, J. N. "High-speed Ic of sulfur anions with sulfur selective detection" *J. Chromatogr. Sci.*, **21**:272, 1983.
84. SINGH, R. P.; PAMBID, E. R.; ABBAS, N. M. "Determination of sulfate in deep subsurface waters by suppressed ion chromatography" *Anal. Chem.*, **63**:1897, 1991.
85. SANTELLI, R. E.; LOPES, P. R. S.; SANTELLI, R. C. L.; WAGENER, A. L. R. "Turbidimetric determination of sulfate in waters employing flow-injection and lead sulfate formation" *Anal. Chim. Acta*, **300**:149, 1995.
86. CHIMPALEE, N.; CHIMPALEE, D.; SUPARUKNARI, S.; BOONYANITCHAYAKUL, B.; BURNS, D. T. "Flow-injection spectrofluorimetric determination of sulphate using calcein and zirconium". *Anal. Chim. Acta*, **298**:401, 1994.
87. GALLEGO, M. & VALCARCEL, M. "Indirect automatic atomic-absorption determination of sulfate based on its precipitation with barium". *Mickrochim. Acta*, **3**:163, 1991.
88. KOJLO, A.; MICHALOWSKI, J.; TROJANOWICZ, M. "Flow-injection ultraviolet spectrophotometric determination of sulfate in natural-waters". *Anal. Chim. Acta*, **228**:287, 1990.

89. CRNKOVIC, P. M. & JACINTHO, A. O. "Emprego de reagente em suspensão em sistema de injeção em fluxo. Determinação espectrofotométrica de sulfato em águas naturais". *Quim. Nova*, **25**:254, 2002.
90. YAKATA, K.; SAGARA, F.; YOSHIDA, I.; UENO, K. "Determination of the sulfate ion concentration in rain water by flow injection analysis incorporated with a barium chloranilate reaction column". *Anal. Sci.*, **6**:711, 1990.
91. SAKURAGAWA, A.; NAKAYAMA, S.; OKUTANI, T. "Flow-injection spectrophotometric determination of micro-amounts of sulphate ion in surface-water and sea-water samples with a barium chromate reaction column". *Anal. Sci.*, **10**:77, 1994.
92. LOMAKO, S. V.; ASTAPOVICH, R. I.; NOZDRIN-PLOTNITSKAYA, O. V.; PAVLOVA, T. E.; LEI, S.; NAZAROV, V. A.; OKAEV, E. B.; RAKHMAN'KO, E. M.; EGOROV, V. V. "Sulfate-selective electrode and its application for sulfate determination in aqueous solutions". *Anal. Chim. Acta*, **562**:216, 2006.
93. MORIGI, M.; SCAVETTA, E.; BERRETTONI, M.; GIORGETTI, M.; TONELLI, D. "Sulfate-selective electrodes based on hydrotalcites". *Anal. Chim. Acta*, **439**:265, 2001.
94. STUMM, W. & MORGAN, J. J. *Aquatic Chemistry: An Introduction Emphasizing Chemical Equilibria in Natural Waters*, Wiley, New York, 1981.
95. MARTIN, J. B. & DOTY, D. M. "Determination of inorganic phosphate - modification of isobutyl alcohol procedure". *Anal. Chem.*, **21**:965, 1949.
96. KENNEDY, J. F. & WEETMAN, D. A. "A modified spectrophotometric method for simple rapid determination of phosphate". *Anal. Chim. Acta*, **55**:448, 1971.
97. RØTSET, O. "Determination of phosphate species in nutrient solutions and phosphorus in plant material as phosphovanadomolybdic acid by flow injection analysis". *Anal. Chim. Acta*, **178**:217, 1985.
98. MURPHY, J. & RILEY, J. P. "A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters". *Anal. Chim. Acta*, **27**:31, 1962.
99. HENRIKSEN, A. "An automatic method for determining low-level concentrations of phosphates in fresh and saline waters". *Analyst*, **90**:29, 1965.
100. KORN, M.; PRIMO, P. M.; SOUSA, C. S. "Influence of ultrasonic waves on phosphate determination by the molybdenum blue method". *Microchem. J.*, **73**:273, 2002.
101. PASQUINI, C. & OLIVEIRA, W. A. "Monosegmented system for continuous flow analysis. Spectrophotometric determination of chromium(VI), Ammonia and phosphorus". *Anal. Chem.*, **57**:2575, 1985.

102. NASU, T & KANEKO, S. "Spectrophotometric determination of phosphate in natural-water after flotation as an ion-pair of molybdophosphate with rhodamine-B". *Anal. Sci.*, **5**:449, 1989.
103. BURNS, D. T.; CHIMPALEE, D.; CHIMPALEE, N.; ITTIPORNKUL, S. Flow-injection spectrophotometric determination of phosphate using Crystal Violet". *Anal. Chim. Acta*, **254**:197, 1991.
104. FUSHENG, W.; ZHONGXIANG, W.; ENJIANG, T. "The determination of trace amounts of phosphate in natural water by flow injection fluorimetry". *Anal. Lett.*, **22**:3081, 1989.
105. KAN, M.; NASU, T.; TAGA, M. "Fluorophotometric determination of phosphate after collection on a membrane-filter as ion-pair of molybdophosphate with rhodamine-6G". *Anal. Sci.*, **7**:87, 1991.
106. COGAN, E. B.; BIRRELL, G. B.; GRIFFITH, H. "A Robotics-Based Automated Assay for Inorganic and Organic Phosphates". *Anal. Biochem.*, **271**:29, 1999.
107. DINIZ, M. C. T.; FATIBELLO-FILHO, O.; AQUINO, E. V.; ROHWEDDER, J. J. R. "Determination of phosphate in natural water employing a monosegmented flow system with simultaneous multiple injection". *Talanta*, **62**:469, 2004.
108. FERREIRA, T. L.; PEREIRA, A. C.; BERTOTTI, M. "Desenvolvimento de método eletroanalítico para a determinação de fosfato em águas". *Anais da UNESP-Araraquara*, **1**:181, 2002.
109. UDNAN, Y.; MCKELVIE, I. D.; GRACE, M. R.; JAKMUNEE, J.; GRUDPAN, K. "Evaluation of on-line preconcentration and flow-injection amperometry for phosphate determination in fresh and marine waters". *Talanta*, **66**:461, 2005.
110. WHITFORD, G. M. *The Metabolism and Toxicity of Fluoride*, IX – XI, Karger, London, 1989.
111. PURVES, D. *Trace Element Contamination of the Environment*, Elsevier, Amsterdam, 1977.
112. DOUGLAS, M. C. *Van Nostrand's Scientific Encyclopedia*, 8th Edition, Van Nostrand Reinhold, New York, 1995.
113. GUTSCHE, B.; KLEINOEDER, H.; HERRMANN, R. "Device for trace analysis for fluorine in reaction tubes by atomic absorption spectroscopy". *Analyst*, **100**:192, 1975.
114. GEHLHAUSEN, J. M. & CARNAHAN, J. W. "Determination of aqueous fluoride with a helium microwave-induced plasma and flow-injection analysis". *Anal. Chem.*, **61**:674, 1989.
115. BURGUERA, M.; TOWNSHEND, A.; BOGDANSKI, S. L. "Molecular-emission cavity analysis, 17, indirect determination of fluoride by volatilization of silicon tetrafluoride". *Anal. Chim. Acta*, **117**:247, 1980.

116. LEON-GONZALES, M. E.; SANTOS-DELGADO, M. J.; POLO-DIEZ, L. M. "Flow-injection spectrophotometric determination of fluoride based on alizarin fluorine blue in the presence of sodium dodecyl sulphate". *Anal. Chim. Acta*, **219**:329, 1989.
117. LEON-GONZALES, M. E.; SANTOS-DELGADO, M. J.; POLO-DIEZ, L. M. "An improved method for the spectrophotometric determination of fluoride by addition of sodium dodecyl sulphate to the fluoride/lanthanum (III)/alizarin fluorine blue system". *Anal. Chim. Acta*, **178**:331, 1985.
118. SANDULESCU, R.; FLOREAN, E.; ROMAN, L.; MIREL, S.; OPREAN, R.; SUCIU, P. "Spectrophotometric determination of fluoride in dosage forms and dental preparations". *J. Pharm. Biom. Anal.*, **14**:951, 1996.
119. THEMELIS, D. G.; TZANAVARAS, P. D.; TZANAVARAS, H. D. "Simple, rapid reagent-injection spectrophotometric determination of fluorides in pharmaceutical formulations". *J. Pharm. Biom. Anal.*, **25** (2001) 971.
120. CHEN, D.; CASTRO, M. D. L.; VALCAREL, M. "Development of a high-sensitivity ion chromatography method for the determination of trace fluoride in water utilizing the formation of the AlF^{2+} species". *Anal. Chim. Acta*, **230**:137, 1990.
121. JONES, P. "Development of a high-sensitivity ion chromatography method for the determination of trace fluoride in water utilizing the formation of the AlF^{2+} species" *Anal. Chim. Acta*, **258**:123, 1992.
122. VILLA, A. E. "Rapid method for determining very low fluoride concentrations using an ion selective electrode". *Analyst*, **113**:1299, 1988.
123. LIARUANGRATH, S.; OUNGPIPAT, W.; WATANESK, S.; LIARUANGRATH, B.; DONGDUEN, C.; PURACHAT, P. "Asparagus-based amperometric sensor for fluoride determination". *Anal. Chim. Acta*, **448**:37, 2001.
124. CHEN, D.; LUQUE DE CASTRO, M. D.; VALCARCEL, M. "Fluorimetric sensor for the determination of fluoride at the nanograms per millilitre level". *Anal. Chim. Acta*, **234**:345, 1990.
125. ZAPOROZHETS, O. A. & TSYUKALO, L. Y. "Determination of fluoride and oxalate using the indicator reaction of Zr(IV) with methylthymol blue adsorbed on silica gel". *Anal. Chim. Acta*, **597**:171, 2007.
126. van STADEN, J. F. & STEFAN, R. I. "Simultaneous flow injection determination of calcium and fluoride in natural and borehole water with conventional ion-selective electrodes in series". *Talanta*, **49**:1017, 1999.
127. HARA, H.; YABUUCHI, K.; HIGASHIDA, M.; OGAWA, M. "Determination of free and total fluoride in rain water using a continuous-flow system equipped with a fluoride ion-selective electrode detector". *Anal. Chim. Acta*, **364**:117, 1998.

128. GANJALI, M .R.; AKBARA, V.; GHORBANIA, M.; NOROUZIA, P.; AHMADIB, A. "Fluoride determination in some mouth wash preparations by a novel La(III) graphite coated membrane sensor based on amitraz". *Anal. Chim. Acta*, **531**:185, 2005.
129. BOYLESTAD, R. & NASHELSKY, L. *Electronic devices and circuit theory*. 6^a ed.; Prentice Hall, New Jersey, 1996, p.38-42
130. GREENBERG, A. E.; CLESCERI, L. S.; EATON, A. D. "Standard Methods for the examination of water and wastewater". American Public Health Association, Washington, 1992.
131. BONIFACIO, V. G; FIGUEIREDO-FILHO, L. C.; MARCOLINO-JUNIOR, L. H.; FATIBELLO-FILHO, O." An improved flow system for chloride determination in natural waters exploiting solid-phase reactor and long pathlength spectrophotometry". *Talanta*, **72**:663, 2007.
132. KOLLOFF, R. H.; WARD, H. K.; ZIEMBA, V. F. "Precise determination of traces of pyrophosphate in orthophosphates". *Anal. Chem.*, **32**:1687, 1960.
133. BABKO, A. K. & PILIPENKO, A. T. "*Photometric analysis – methods of determining non-metals*". English translation Mir Publishers., 1976, p. 95-114.
134. RUBI, E.; FORTEZA, R.; CERDA, V. "Preconcentration and colorimetric determination of Fe(III) by sequential injection analysis", *Lab. Rob. Autom.*, **8**:149, 1996.
135. ALMUAIBED, A. M.; TOWNSHEND, A. "Flow procedure for ion-exchange preconcentration and online spectrophotometric determination of iron(iii) as its thiocyanate complex", *Fresenius J. Anal. Chem.*, **352**:601, 1995.
136. LUPETTI, K. O.; ROCHA, F. R. P.; FATIBELLO-FILHO, O. "An improved flow system for phenols determination exploiting multicommutation and long pathlength spectrophotometry". *Talanta*, **62**:463, 2004.
137. <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf> - 07/01/2008
138. TOEI, J. "Use of a stirred chamber to increase the efficiency of solid-liquid reactions in flow injection analysis- Part 1. determination of sulphate using barium chloranilate". *Analyst*, **112**:1067, 1987.
139. CARLSON, R. M.; ROSEL, R. A.; VALLEJOS, W. "Modification to increase sensitivity of barium chloranilate method of sulfate". *Anal. Chem.*, **39**: 688, 1967.