

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

**DESENVOLVIMENTO DE PROCEDIMENTOS ANALÍTICOS LIMPOS
PARA A DETERMINAÇÃO DE CLORETO E DEMANDA QUÍMICA DE
OXIGÊNIO EM ÁGUAS**

CLAUDINEIA RODRIGUES DA SILVA*

Tese apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do título de
DOUTORA EM QUÍMICA (área
Química Analítica)

Orientador: Prof. Dr. Orlando Fatibello-Filho

*Bolsista da FAPESP

São Carlos- SP

2004

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

S586dp

Silva, Claudineia Rodrigues da.

Desenvolvimento de procedimentos analíticos limpos para a determinação de cloreto e demanda química de oxigênio em águas / Claudineia Rodrigues da Silva. -- São Carlos : UFSCar, 2005.

101 p.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2004.

1. Química analítica. 2. Química limpa. 3. Análise por injeção em fluxo. 4. Técnicas voltamétricas. I. Título.

CDD: 543 (20^a)

À Deus, que sempre está tão perto de mim, à frente do meu caminho, fortalecendo-me com seu grandioso amor, permitindo-me crescer diante da dor e dos males. Meu sincero reconhecimento pela presente realização que, eternamente, será lembrada como motivo de oração em gratidão à sua benção.

***À minha família que com amor, carinho e dificuldades,
sempre me apoiou e me auxiliou durante esta
jornada. Minha eterna gratidão e amor.***

***Ao Prof.Fatibello, meu reconhecimento pela
orientação, paciência, amizade, confiança
e pela oportunidade de realizar
este trabalho***

AGRADECIMENTOS

À toda minha família, em especial à minha mãe, pela presença constante e pela força em todos os momentos, e ao meu querido irmão Fábio (In memorian) que nos deixou muitas saudades.

Ao Prof. Fatibello, pela paciência, atenção e ensinamentos transmitidos.

À todo pessoal do grupo: Karina, Renata, Cleo, Evandro, Willian, Bruno, Bruna, Viviane, Luiz, Geiser, Thais, Larissa, Oldair, e todos que por aqui passaram.

Ao Heberth , pela ajuda nas discussões do trabalho.

À Andrea de Oliveira, pela simpatia, amizade e pela ajuda nas discussões do trabalho.

À todo pessoal da química analítica: Andréa Pires, Miriam, Clézia, Lílian, Marcos, Carla, Sherlan, Edivam, Geórgia, Joana Luiza, Gildiberto.

À minha querida amiga, Ana Paula, sempre disponível para me ajudar.

Ao meu querido amigo e irmãozinho Carlos Eduardo, pelos 3 anos que passamos juntos.

À Betânia, pelo carinho e atenção.

Aos Professores: Joaquim A. Nóbrega e Eduardo Neves pelas discussões incansáveis do trabalho.

Ao Prof. Dr. Marcos Teixeira (Função) pelas discussões no trabalho de DQO

À Prof^a. Dra Ana Rita Araujo Nogueira (Embrapa Pecuária Sudeste) pela amizade.

Às meninas da pós-graduação, pela atenção, ajuda e paciência.

À todos que contribuíram, de alguma forma, para a realização deste trabalho.

À FAPESP (Proc. 01/04593-9), pela bolsa concedida

"A alegria é um pássaro que só vem quando quer. Ela é livre. O máximo que podemos fazer é quebrar todas as gaiolas e cantar uma canção de amor, na esperança de que ela nos ouça. Oração é o nome que se dá a esta canção para invocar a alegria."

O Retorno e Terno. Rubem Alves.

→

SUMÁRIO

CAPÍTULO I –INTRODUÇÃO	1
1.Considerações Gerais	2
1.1. Poluição das Águas	3
1.2. Química Limpa	5
Objetivos	7
CAPÍTULO II – FUNDAMENTOS TEÓRICOS	9
2. Fundamentos Teóricos	10
2.1. Íons Cloreto	10
2.2. Demanda Química de Oxigênio	13
2.3. Eletrodo de cobre em meio alcalino para determinação da DQO	17
2.4. Eletrodo de níquel metálico em meio alcalino para determinação da DQO	19
2.5. Análise por injeção em Fluxo	20
2.6. Acoplamento de reator em fase sólida	25
2.7. Características dos reagentes imobilizados e dos suportes	28
2.7.1. Estratégias de imobilização	28
2.7.2. Imobilização natural	28
2.7.3. Imobilização em suportes	29
CAPÍTULO III – PARTE EXPERIMENTAL	30
3. Espectrofotometria para determinação de íons cloreto em águas naturais	31
3.1. Equipamentos e acessórios	31
3.1.1. pHmetro	31
3.1.2. Medidas Espectrofotométricas	31
3.1.3. Moinho	31
3.1.4. Condições Operacionais do ICP-OES Varian Vista AX	32
3.2.Procedimentos eletroanalíticos para determinação da demanda química de oxigênio (DQO) em águas residuárias	32
3.2.1. Equipamentos e acessórios	32
3.2.1.1. Medidas voltamétricas	32
3.2.1.2. Célula eletroquímica	33
3.2.3. Eletrodos	33

3.2.3.1. Eletrodo de referência de prata/cloreto de prata (Ag/AgCl)	33
3.2.3.2. Eletrodo auxiliar (contra-eleto)do)	33
3.2.3.3. Eletrodos de trabalhos	33
3.3. Determinação espectrofotométrica do íon cloreto em águas naturais	34
3.3.1. Reagentes e soluções	34
3.3.2. Soluções de referência	35
3.3.3. Soluções dos íons potencialmente interferentes	35
3.3.4. Soluções empregadas na determinação do íon cloreto pelo método oficial	35
3.4. Procedimento experimental para determinação do íon cloreto em águas naturais	35
3.4.1. Preparação e imobilização da resina epóxi contendo Hg(SCN) ₂ imobilizado	35
3.4.2. Preparo das amostras de águas naturais	36
3.4.3. Métodos Oficiais para determinação de íon cloreto	36
3.4.3.1. Titulação volumétrica	36
3.4.3.2. Titulação condutométrica	37
3.5. Determinação do íon cloreto em águas naturais utilizando-se o sistema de análise em fluxo proposto	37
3.5.1. Diagrama esquemático do sistema de análise por injeção em fluxo	37
3.6. Características analíticas	40
3.6.1. Precisão	40
3.6.2. Limite de detecção	40
3.7. Determinação da demanda química de oxigênio (DQO) em águas residuárias	40
3.7.1. Reagentes e soluções	40
3.7.2. Soluções utilizadas para a determinação da DQO pelo método oficial	41
3.7.3. Determinação da DQO em amostras de águas residuárias utilizando-se eletrodo Cu/CuO	41
3.7.3.1. Construção do eletrodo de trabalho de Cu/CuO e Ni/NiO	41
3.7.4. Preparo das amostras de águas residuárias	42
3.7.5. Determinação da DQO em amostras de águas residuárias utilizando-se eletrodo Ni/NiO	43
3.7.5.1. Preparo das amostras de águas utilizando-se o eletrodo de Ni/NiO	43

3.7.6. Preparo das amostras para as análises de DQO utilizando-se o método oficial	44
CAPÍTULO IV- Resultados e Discussão	47
4. Espectrofotometria para determinação do íon cloreto em águas naturais	47
4.1. Estudos dos parâmetros físicos no sistema de análises por injeção em fluxo no sistema proposto	47
4.1.2. Preenchimento das colunas	47
4.1.3. Estudo dos parâmetros do reator em fase sólida	47
4.3. Estudos dos parâmetros no sistema de análise por injeção em fluxo	53
4.4. Estudo do efeito de concomitantes	59
4.5. Determinação do íon cloreto utilizando-se o método oficial (volumétrico) e condutométrico	60
4.8. Determinação do íon cloreto utilizando-se o sistema de análise por injeção em fluxo com fluxo intermitente	63
5. Determinação da DQO em amostras de águas residuárias de indústrias alimentícias	68
5.1. Estudos Preliminares	68
5.2. Parâmetros estudados na determinação da DQO utilizando-se eletrodo Cu/CuO	70
5.2.1. Comportamento eletroquímico do eletrodo de cobre	70
5.2.2. Formação do óxido de cobre na superfície do eletrodo metálico	71
5.2.3. Efeito da concentração de NaOH sobre o comportamento eletroquímico do eletrodo de cobre	72
5.2.3.1. Efeito da velocidade de varredura sobre o comportamento eletroquímico do eletrodo de cobre	73
5.2.3.2. Oxidação Catalítica de Glicose pelo Eletrodo de Cobre	74
5.3. Análise das amostras	77
5.4. Determinação da DQO utilizando-se eletrodo de Ni/NiO	80
5.4.1. Comportamento eletroquímico do eletrodo de níquel	80
5.4.2. Formação do óxido de níquel na superfície do eletrodo	81
5.4.3. Efeito da concentração de NaOH sobre o comportamento eletroquímico do eletrodo de níquel	82
5.4.3.1. Efeito da velocidade de varredura sobre o comportamento eletroquímico do eletrodo de níquel	83

5.4.3.2. Oxidação Catalítica de Glicose pelo Eletrodo de Níquel	84
5.5. Análise das amostras	87
CAPÍTULO V – Conclusões	92
CAPÍTULO VI – Perspectivas de Trabalhos Futuros	95
CAPÍTULO VII – Referências Bibliográficas	97

LISTA DE TABELAS

TABELA 1. Condições Operacionais do ICP-OES Varian Vista AX	32
TABELA 2- Análise dos eletrodos metálicos	34
TABELA 3. Efeito dos íons interferentes em sistema de análises por injeção em fluxo	60
TABELA 4. Determinação de cloreto em águas naturais com dois métodos recomendados pelo Standard Methods of Water and Wastewater	63
TABELA 5. Determinação de cloreto em amostras de águas empregando-se o sistema FIA proposto e o método de referência	65
TABELA 6. Consumo de reagente no procedimento de análise por injeção em fluxo proposto para determinação de cloreto em águas	66
TABELA 7. Eletrodos estudados na determinação da DQO utilizando a técnica de voltametria cíclica	69
TABELA 8. Teores de DQO em mg de O ₂ L ⁻¹ em águas residuárias empregando-se o método proposto e o método padrão Standard Methods	78
TABELA 9. Teores de DQO em mg de O ₂ L ⁻¹ em águas residuárias empregando-se o método proposto e o método padrão <i>Standard Methods</i>	88
TABELA 10. Figuras de mérito para o eletrodo de cobre e níque	89

LISTA DE FIGURAS

- FIGURA 1- Consumo de reagente em procedimento espectrofotométricos 23 para determinação de (I) nitrato e nitrito, (II) cloreto e (III) fosfato, incluindo (a) procedimento em batelada; (b) sistemas em fluxo com reagente contínuo; (c) sistemas em fluxo baseado em multicomutação e (d) sistema de injeção seqüencial. Figura extraída do artigo Rocha *et al.* [5]
- FIGURA 2- Divisão dos sistemas FIA: I) unidade propulsora de flúidos, II) 24 inserção de amostra, III) reação/mistura e IV) detecção (esquema adaptado do livro de Ruzicka e Hansen)
- FIGURA 3- Esquema demonstrativo das principais posições dos RSs, 27 empregados em sistema de análise por injeção em fluxo
- FIGURA 4a - C: transportador (água); D: descarte; A: amostra ou solução 38 de referência de NaCl; RS: reator em fase sólida; R: reagente (nitrato férrico); X: ponto de confluência; B: bobina reacional e E: espectrofotômetro ($\lambda = 480 \text{ nm}$)
- FIGURA 4b - C: transportador (água); D: descarte; A: amostra ou solução de 39 referência de NaCl; S: solução de $\text{Hg}(\text{SCN})_2$; RS: reator em fase sólida; R: ponto de confluência e reagente (nitrato férrico); B: bobina reacional e E: espectrofotômetro ($\lambda = 480 \text{ nm}$)
- FIGURA 5 -Representação esquemática do eletrodo de Cobre e Níquel 42 metálico
- FIGURA 6- Representação esquemática de uma célula eletroquímica. 43 Eletrodo de trabalho, eletrodo de Pt (contra eletrodo) e eletrodo de Ag/AgCl (eletrodo de referência)
- FIGURA 7- Representação esquemática para a determinação de DQO pelo 44 método oficial
- FIGURA 8 – Efeito da concentração de $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ no reator em fase sólida 49 sobre o sinal analítico para uma concentração de 10 mg L^{-1} cloreto
- FIGURA 9 – Efeito do comprimento do reator em fase sólida sobre o sinal 50 analítico para uma concentração 10 mg L^{-1} de cloreto
- FIGURA 10 – Sinais transientes obtidos na determinação de cloreto 52 utilizando-se o mesmo reator em fase sólida contendo $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ acoplado ao sistema de análise por injeção em fluxo. O fiagrama da esquerda corresponde aquele obtido empregando o sistema da Figura 4 a, os sinais são triplicatas das soluções de referência de cloreto nas concentrações de

5,0, 10,0, 20,0, 30,0, 40,0 e 50,0 mg L⁻¹. O fiagrama da direita corresponde a aquele obtido empregando o sistema da Figura 4 b que emprega fluxo intermitente de solução de Hg(SCN)₂. Os sinais são triplicatas das soluções de referência de cloreto nas concentrações de 5,0, 10,0, 20,0, 30,0 e 40 mg L⁻¹

FIGURA 11- Efeito da concentração da solução de Hg(SCN)₂ sobre o sinal 53 analítico empregada para regenerar o RS do sistema de análise por injeção em fluxo com fluxo intermitente

FIGURA 12 – Efeito do volume da amostra sobre o sinal analítico para uma 54 concentração 10 mg L⁻¹ de cloreto

FIGURA 13 – Efeito do comprimento da bobina reacional sobre o sinal 55 analítico para uma concentração 10 mg L⁻¹ de cloreto

FIGURA 14 - Efeito da vazão da solução transportadora sobre o sinal 56 analítico para uma concentração 10 mg L⁻¹ de cloreto

FIGURA 15 –Efeito da vazão do reagente nitrato férrico 0,15 mol L⁻¹ sobre o 57 sinal analítico para uma concentração 10 mg L⁻¹ de cloreto

FIGURA 16 - Efeito da concentração do reagente nitrato férrico sobre o sinal 58 analítico para uma concentração de cloreto 10 mg L⁻¹

FIGURA 17 – Efeito da concentração de HNO₃ na solução de nitrato férrico 59 sobre o sinal analítico para uma concentração de 10 mg L⁻¹ de cloreto

FIGURA 18- Determinação de cloreto empregando-se o método 61 condutométrico

FIGURA 19- Determinação de cloreto empregando-se o método 61 condutométrico

FIGURA 20- Determinação de cloreto na amostra B empregando-se o 62 método condutométrico

FIGURA 21- Determinação de cloreto na amostra C empregando-se o 62 método condutométrico

FIGURA 22- Curva analítica para determinação de cloreto empregando 64 sistema de análise por injeção em fluxo

FIGURA 23 – Fiagrama típico para a determinação de cloreto empregando- 65 se o sistema de análises por injeção em fluxo proposto (Figura 5b)

FIGURA 24- Voltamogramas cíclicos obtidos empregando-se o eletrodo de 71 cobre em solução de NaOH 0,1 mol L⁻¹ na ausência (preto) e presença (vermelho) de glicose 5,7x10⁻³ mol L⁻¹ , $v = 20 \text{ mV}^{-1}$, a 25 ° C

FIGURA 25 - Voltamogramas cíclicos sucessivos em solução de NaOH 0,1 mol L⁻¹, $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$. Intervalo de potencial = -1,2 a 0,9 V vs Ag/AgCl (KCl 3M) 72

FIGURA 26 – Estudo do efeito da concentração de NaOH/molL⁻¹ $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$. Intervalo de potencial = -1,0 a 0,7 V vs Ag/AgCl 73

FIGURA 27 – Estudo da velocidade de varredura do eletrodo de Cu/CuO em solução de NaOH 0,1 mol L⁻¹ no intervalo de potencial de 0,25 a 0,70 V vs Ag/AgCl 74

FIGURA 28 - Voltamogramas lineares obtidos com eletrodo de cobre em solução de glicose (a) 0,00; (b) 2,50; (c) 4,95; (d) 7,4; (e) 9,80; (f) 12,2; (g) 14,6 mmol L⁻¹ em NaOH 0,1 mol L⁻¹, $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$ 75

FIGURA 29 - Curva analítica obtida com o eletrodo de cobre em NaOH 0,1 mol L⁻¹ contendo diferentes concentrações de glicose, $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$, a 25 °C 76

FIGURA 30 - Curva analítica obtida com o eletrodo de cobre em solução de NaOH 0,1 mol L⁻¹ contendo diferentes concentrações de O₂ presente na solução de glicose, $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$, a 25 °C 77

FIGURA 31- Relação entre o método proposto e o convencional para as amostras de águas residuárias 79

FIGURA 32 - Voltamograma cíclico do eletrodo de níquel em NaOH 0,5 mol L⁻¹, $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$ 81

FIGURA 33 - Voltamogramas cíclicos sucessivos em solução NaOH 0,5 mol L⁻¹, $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$. Intervalo de potencial = 0,25 a 0,5 V 82

FIGURA 34- Efeito da concentração de NaOH sobre a resposta voltamétrica do eletrodo Ni/NiO. $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$. Intervalo de potencial = 0,25 a 0,7 V. 83

FIGURA 35- Estudo da velocidade de varredura para o eletrodo de Ni/NiO em mV s⁻¹ no Intervalo de potencial de 0,25 a 0,7 V. 84

FIGURA 36- Voltamogramas lineares obtidos com eletrodo de níquel em solução de glicose 0,00; 0,25; 0,50; 0,99; 1,48; 1,96; 2,44 mmol L⁻¹ em NaOH 0,5 mol L⁻¹, $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$ 85

FIGURA 37 - Curva analítica obtida com o eletrodo de níquel em NaOH 0,5 mol L⁻¹ contendo diferentes concentrações de glicose, $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$, a 25 °C 86

FIGURA 38 - Curva analítica obtida com o eletrodo de níquel em NaOH 0,5 mol L⁻¹ contendo diferentes concentrações de O₂ presente na solução de glicose, $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$, a 25 °C. 87

FIGURA 39- Relação entre o método proposto e o convencional para as amostras de águas residuárias 89

RESUMO

DESENVOLVIMENTO DE PROCEDIMENTOS ANALÍTICOS LIMPOS PARA A DETERMINAÇÃO DE CLORETO E DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO EM ÁGUAS

Esta tese relata o desenvolvimento de métodos analíticos limpos de interesse ambiental.

Para a determinação do íon cloreto em amostras de águas naturais foi desenvolvido um método em análise por injeção em fluxo com o reator em fase sólida com o reagente tiocianato de mercúrio (II) imobilizado em resina epóxi. No método desenvolvido foi proposto um fluxo intermitente com uma solução de 0,12% m/v de $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ para regeneração do reator em fase sólida e para a estabilização da linha base. O $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ reage com o cloreto formando o cloreto de mercúrio liberando em solução tiocianato que na presença de Fe(III) forma um complexo vermelho monitorado em 480 nm. O tempo de vida do reator em fase sólida foi acima de 1000 injeções e o consumo de reagente $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ foi consideravelmente reduzido. A exatidão da metodologia proposta foi adequada, uma vez que os resultados obtidos foram concordantes com aqueles obtidos no método oficial do Standard Methods em um nível de confiança de 95%. O desvio padrão relativo foi 2,25 % para 10 determinações sucessivas de cloreto $8,0 \text{ mg L}^{-1}$ e a frequência de amostragem foi de 100 determinações por hora.

Para a determinação da DQO em águas residuárias foram avaliados dois eletrodos metálicos, a saber: cobre e níquel.

Após investigar as melhores condições de trabalho para o eletrodo de cobre, realizaram-se medidas voltamétricas no intervalo de potencial de 0,25 a 0,70 V (vs. Ag/AgCl), em soluções contendo diferentes concentrações de glicose, a fim de obter a curva analítica do eletrodo para determinação de DQO no intervalo de concentrações de 477 a 2800 mg L^{-1} , com limite de detecção 152 mg L^{-1} obtendo-se um desvio padrão relativo para as amostras $< 0,5\%$ ($n = 4$) para uma concentração de 2800 mg L^{-1} de glicose.

Para a determinação da DQO utilizando-se eletrodo de níquel foi também empregada uma solução de glicose como padrão. Realizaram-se medidas voltamétricas no intervalo de potencial de 0,25 a 0,50 V (vs. Ag/AgCl). A faixa de concentração estudada foi no intervalo de concentrações de DQO de 48 a 469 mg L^{-1} ,

com limite de detecção de $7,7 \text{ mg L}^{-1}$ requerendo renovação da superfície do eletrodo após cada medida, obtendo-se um desvio padrão relativo para as amostras $< 2,0\%$ ($n = 3$) para uma concentração de 469 mg L^{-1} glicose.

Os métodos voltamétricos empregando o eletrodo de Cu/CuO ou o eletrodo de Ni/NiO foram aplicados para a determinação de DQO em águas residuárias de indústrias alimentícias, sendo os resultados comparados com aqueles obtidos empregando-se o método padrão. O procedimento padrão além de empregar reagentes de alta toxicidade tem um tempo de análise de aproximadamente de 4 h. Esses reagentes utilizados são armazenados ou descartados no meio ambiente, os quais acabam participando do ciclo de contaminação. Uma das vantagens do procedimento proposto é a eliminação do uso de reagentes tóxicos e o tempo de análise é de aproximadamente 30 min.

ABSTRACT

DEVELOPMENT OF GREEN ANALYTICAL CHEMISTRY PROCEDURE FOR DETERMINATION OF CHLORIDE AND CHEMICAL OXYGEN DEMAND IN WATERS

The work here described deals with the development of clean analytical methods for determination of chloride and chemical oxygen demand in water samples.

A flow injection spectrophotometric method was developed for determining chloride in water samples based on a solid phase reactor (SPR) containing $\text{Hg}(\text{SCN})_2$. The solid reagent was immobilized in epoxy resin. The solid phase reactor was regenerated using an intermittent flow of a solution containing 0.12% m v^{-1} $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ and this strategy was needed for baseline stabilization. The analyte chloride displaces thiocyanate from the SPR and this latter reacts with Fe(III) forming a red complex measured at 480 nm. The lifetime of the reactor was estimated in 1000 injections, and both the reagent consumption and the waste generation were appreciably reduced. The obtained results were in agreement with a standard method at a 95% confidence level. The relative standard deviation was 2.25% for 10 successive injections of a 8.0 mg L^{-1} Cl^- solution, and the analytical frequency was 100 determinations h^{-1} .

Two metallic electrodes, copper and nickel, were built for determination of chemical oxygen demand (COD). The copper electrode was used in voltammetric measurements in the 0.25 to 0.70 V potential range (vs. Ag/AgCl). The analytical curves were obtained using reference solutions containing from 477 to 2800 mg L^{-1} glucose. The detection limit was estimated in 152 mg L^{-1} and the relative standard deviation was $< 0.5\%$ ($n = 4$) for a sample containing 2800 mg L^{-1} glucose.

Voltammetric measurements for COD determination using the Ni electrode were made in the potential range of 0.25 to 0.50 V (vs. Ag/AgCl). The analytical curve was obtained using solutions containing from 48 to 469 mg L^{-1} of COD. The detection limit was estimated in 7.7 mg L^{-1} and the relative standard deviation was $< 2.0\%$ ($n = 3$) for a sample containing 469 mg L^{-1} glucose.

The voltammetric methods employing Cu/CuO e Ni/NiO electrodes were applied for COD determination in residual waters of food industry and the obtained results were compared with those obtained using a standard method. The conventional methods are usually based on toxic reagents and the time of analysis is

around 4 h. The residual solution is either stored or its discard is expensive. The main advantage of the proposed voltammetric methods is that no toxic reagent is used and the time of analysis is shorter, *i.e.* around 30 min.

CAPÍTULO I -INTRODUÇÃO

CAPÍTULO I -INTRODUÇÃO

1. Considerações Gerais

Nesta tese de doutorado desenvolveram-se procedimentos de análise para amostras ambientais, sendo os analitos, investigados cloreto, demanda química de oxigênio (DQO) em amostras de águas residuárias e naturais. Procurou-se estabelecer procedimentos que possibilitassem menor volume de resíduos gerados, ou a substituição de reagentes tóxicos por reagentes de baixa toxicidade.

Em termos ambientais, pode-se dizer que estas últimas duas décadas foram marcadas, no Brasil, por um crescente nível de conscientização dos cidadãos e empresas em relação aos danos causados ao ambiente por uma verdadeira miríade de atividades humanas, quer nas suas mais elementares atividades, como as atividades domésticas, ou ainda pelas atividades nas indústrias [1]. Parte dessas atividades têm gerado volumes de efluentes e resíduos sólidos, líquidos e gasosos que, de uma maneira ou de outra, têm seu destino final na atmosfera; nos solos; nos corpos d'água naturais ou artificiais, continentais, costeiros e nos oceanos. Um grande número desses efluentes e resíduos constituem-se de materiais ricos em nutrientes (carbono, nitrogênio e fósforo) e também de contaminantes orgânicos e inorgânicos, responsáveis pelos males que nossos ecossistemas vêm sofrendo e outros que atingem aos homens [1].

A química ambiental estuda os processos químicos que ocorrem na natureza, sejam eles naturais ou ainda causados pelo homem e que comprometem a saúde humana e a saúde do planeta como um todo. Assim, dentro dessa definição, a química ambiental não é a ciência da monitoração ambiental, mas sim da elucidação dos mecanismos que definem e controlam a concentração das espécies químicas a serem monitoradas [1].

A química ambiental tem hoje um papel importante no diagnóstico de problemas ambientais no nosso país, sejam eles de abrangência local, regional, continental e mesmo global, bem como tem atuado de modo cada vez mais ativo na solução destes problemas.

Para zelar pelo ambiente, órgãos como a Companhia de Tecnologia de saneamento Ambiental (CETESB) e o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), no Brasil; Agência de Proteção Ambiental (EPA), nos Estados Unidos, entre outros, controlam o descarte dos resíduos gerados; limitando quantidades e concentrações, consideradas tóxicas à fauna e à flora terrestre [1, 2].

1.1. Poluição das Águas

Todas as formas de vida existentes na Terra dependem da água, pois mais de 97% da água do mundo é água do mar, indisponível para o consumo humano e para maioria das atividades agrícolas [3].

A maior parte da água doce disponível na Terra encontra-se no subsolo, sendo que metade dessa água encontra-se em profundidades que excedem 1 Km [3].

À medida que vamos penetrando no solo, sob a camada inicial de solo úmido, a camada seguinte encontrada é a zona de aeração ou insaturada, onde as partículas de solo estão cobertas com um filme de água, mas existe ar entre as partículas. A maior profundidade é denominada zona saturada, onde todo o ar foi completamente removido da água. O nome dado à água doce desta zona saturada é lençol de água subterrâneo; ele constitui 0,6% do suprimento total de água mundial. A principal fonte das águas subterrâneas é a chuva que caem sobre a superfície, uma pequena parte das quais infiltra-se até atingir a zona saturada [3].

A parte superior da região das águas subterrâneas é chamada de lençol freático. Quando o lençol freático retorna à superfície, encontramos lagos e água correntes. A água subterrânea é o principal suprimento para o consumo humano de quase metade da população da América do Norte.

Nos Estados Unidos, uma parte da água subterrânea é usada para irrigação. A extração maciça de água dos aquíferos americanos tem gerado temores a respeito do suprimento de água doce no futuro (e sobre o desmoronamento da terra situada acima dos aquíferos), já que tais aquíferos são preenchidos lentamente. Além disso, a contaminação das águas subterrâneas por produtos químicos está se tornando um problema sério em muitas áreas. Atualmente, cerca de 33% da população mundial vive em países que já apresentam alguma deficiência no suprimento de água doce; esta proporção atingirá provavelmente 66% no ano 2025 [3].

Embora a humanidade venha se preocupando com a poluição das águas superficiais de rios e lagos há muito tempo, a contaminação das águas subterrâneas por produtos químicos não foi reconhecida como um problema sério até os anos 80, embora ele já viesse ocorrendo há cerca de meio século.

A cada ano, 10 milhões de mortes são diretamente atribuídas à doenças intestinais transmitidas pela água. Um terço da humanidade vive enferma, como resultado da qualidade da água e outro terço está ameaçado pelo lançamento de substâncias químicas nas águas, cujos efeitos a longo prazo são ainda desconhecidos [4].

O problema básico não é a falta de água potável – poucas pessoas morrem de sede. O problema é obter um fornecimento suficiente de água potável e serviços de saneamento adequados. Estudos recentes mostram que o custo envolvido no tratamento de diversas doenças, em grande parte, resulta da falta de fornecimento de água potável, e em especial no terceiro mundo. Um levantamento da Fundação das Nações Unidas da Criança (UNICEF) [4], sobre o fornecimento de água nos países em desenvolvimento, revelou que apenas 51% da população mundial tem acesso à água potável. Até mesmo nos E.U.A., 15 milhões de cidadãos bebem água oriunda de fontes não potáveis, e outros 30 milhões carecem de saneamento adequado. Para agravar ainda mais esse quadro, lagos e rios do planeta recebem enormes quantidades de esgoto de áreas urbanas e/ou rurais e também efluentes de diversas indústrias [4].

É necessário, portanto, estabelecer planos e metas de manutenção e preservação que garantam a qualidade e potabilidade tanto de nossas reservas de águas subterrâneas quanto de águas superficiais. Para que isso seja possível, é preciso implementar mudanças consideráveis no modo de operação dos sistemas industriais [4].

O Governo do Estado de São Paulo vem adotando, através da ação da CETESB [2], medidas práticas que estão permitindo a obtenção de bons resultados, a curto prazo, com respeito à diminuição da poluição, após um levantamento detalhado dos níveis de poluição existentes; da responsabilidade de cada uma das indústrias, e das medidas que as mesmas deveriam tomar em relação a cada uma das unidades emissoras de poluentes. Na etapa seguinte, a CETESB passou a exercer um controle efetivo, através do monitoramento contínuo dos parâmetros convencionais que definem a qualidade das águas. Uma vez observada qualquer situação anômala, os responsáveis pelas indústrias são convocados e orientados a reduzir ou mesmo eliminar temporariamente as atividades relacionadas com o problema verificado[2].

Em química analítica, vários métodos têm sido aplicados no monitoramento de substâncias químicas presentes em dejetos industriais, efluentes 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 métodos que empreguem reagentes de baixa toxicidade que não ofereçam riscos ao analista e ao ambiente [5].

1.2. Química Limpa

A química tem uma grande participação nos dias atuais com os inúmeros produtos fundamentais à humanidade. A sua presença pode ser destacada desde diversos combustíveis ao mais complexos medicamentos. Porém, a produção química também gera inúmeros problemas, como a formação de subprodutos tóxicos e a contaminação do ambiente e do próprio homem expostos a estes xenobióticos [6]. A preocupação com estes problemas pode ser claramente observada pois, nos últimos anos, cresce continuamente a pressão sobre as indústrias químicas, tanto através da sociedade civil, como das autoridades governamentais, no sentido de aprimorar o desenvolvimento de processos que sejam cada vez menos prejudiciais ao meio ambiente [6]. Dentro da problemática industrial vigente, um dos principais problemas que se destaca é o grande volume de efluentes tóxicos produzido por vários processos químicos. A emissão de contaminantes pode ser minimizada através de diversos caminhos, tais como o emprego de reagentes alternativos apropriados [7], o aumento da seletividade para maximizar o uso de materiais de partida [7], a utilização de catalisadores para facilitar a separação de produto final da mistura, bem como a reciclagem dos reagentes e catalisadores empregados no processo [7].

Dentro dos princípios da necessidade de um desenvolvimento sustentável, tem como regra que a química deve manter e melhorar a qualidade de vida. O grande desafio é a continuidade do desenvolvimento, diminuindo os danos causados ao meio ambiente. Tal fato requer uma nova conduta química para o aprimoramento dos processos, com o objetivo fundamental da geração cada vez menor de resíduos e efluentes tóxicos, bem como da menor produção de gases indesejáveis ao ambiente [8]. Este novo caminho a ser delineado pela química é

denominado como química sustentável ou química verde: “A criação, o desenvolvimento e a aplicação de produtos e processos químicos para reduzir ou eliminar o uso e a geração de substâncias tóxicas” [9].

A química verde pode ser definida como o projeto, desenvolvimento e implementação de processos químicos e produtos para reduzir ou eliminar o uso ou geração de substâncias nocivas à saúde humana e ao ambiente. Este conceito, que pode também ser atribuído à tecnologia limpa, já é relativamente comum em aplicações industriais, especialmente em países com indústria química que apresentam controle rigoroso na emissão de poluentes e vem, gradativamente, sendo incorporado ao meio acadêmico, no ensino e pesquisa [10].

Os produtos ou processos da química verde podem ser divididos em três grandes categorias:

- i) o uso de fontes renováveis ou recicláveis de matéria-prima;
- ii) aumento da eficiência de energia, ou a utilização de menos energia para produzir a mesma ou maior quantidade de produto;
- iii) evitar o uso de substâncias persistentes, bioacumulativas e tóxicas.

Algumas instituições de ensino e pesquisa já têm programas bem estruturados para gerenciamento de seus resíduos químicos provenientes da pesquisa e do ensino [10]. Entretanto, faz-se necessária uma revisão na forma como é vista a questão dos resíduos químicos no Brasil. Embora já se note uma mobilização por parte de alguns setores da sociedade, é preciso que se discuta a criação de linhas de investimento para o desenvolvimento de políticas de redução na fonte, tanto no segmento industrial como acadêmico [10]. Esta política, entretanto, precisa ser desenvolvida simultaneamente com a que se iniciou recentemente (a de remediar e/ou reciclar), que também é de grande importância, haja visto a enorme quantidade de resíduos passivos existente por todo o país. O primeiro princípio da química verde resume de maneira precisa, embora simplista, o caminho a ser seguido: *prevenir é melhor do que remediar*.

OBJETIVOS

OBJETIVOS

Os objetivos deste trabalho são o desenvolvimento de métodos empregando química limpa para determinação de cloreto em amostras de águas naturais e DQO em amostras de águas residuárias. Para a determinação do cloreto será desenvolvido um procedimento em fluxo com detecção espectrofotométrica empregando um reator em fase sólida com $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ imobilizado em resina epóxi. Para a determinação da DQO será desenvolvido um eletrodo voltamétrico, o qual será empregado em amostras de águas residuárias, eliminando assim o emprego de solução de reagente tóxico em solução.

CAPÍTULO II - FUNDAMENTOS TEÓRICOS

CAPÍTULO II – FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2. Fundamentos Teóricos

2.1. Íons Cloreto

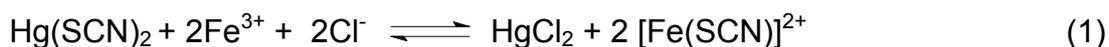
Vários íons são encontrados em pequenas concentrações nos sistemas vivos e também como produto de excreção destes, pois participam dos processos bioquímicos. Íons cloreto em concentração elevada nos cursos d'água indicam que está ocorrendo contaminação por resíduos domiciliares ou industriais. Um alto teor de cloreto é indesejável tanto nas indústrias, onde pode causar corrosão em tubulações e estruturas metálicas, como na agricultura, pois prejudica o crescimento das plantas [11].

O íon cloreto é um dos principais ânions inorgânicos presentes na água e também em efluentes. As concentrações de cloreto são geralmente mais altas em águas residuárias (águas provenientes de despejos industriais e doméstico). Em águas naturais, os teores encontrados são variados devido à lixiviação de depósitos minerais. Na contaminação por efluentes domésticos e industriais como, tintas, fósforos, papel, de galvanoplastia, bebidas carbonatadas e processamento de alimentos colaboram para níveis significativos nas concentrações de cloreto. Embora em quantidades razoáveis não sejam prejudiciais à saúde humana, transmitem à água sabor salgado repulsivo [11].

A descarga de esgotos sanitários é a principal fonte de cloreto nas águas superficiais, águas encontradas nas superfícies dos rios, pois cada pessoa expele através da urina cerca de 6 g de cloreto por dia, o que faz com que os esgotos apresentem concentrações de cloreto que ultrapassam a 15 mg L^{-1} [12].

Visto a importância em se controlar o teor de cloreto em águas residuárias e para o consumo urbano, alguns métodos já foram propostos na literatura.

Dentre esses métodos analíticos propostos destacam-se aqueles empregando o $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ em sistemas de análises em fluxo com formação de FeSCN^{2+} que é monitorado espectrofotometricamente no comprimento de onda de 480 nm. Nesse procedimento (equação 1) há o descarte ou armazenamento de concentrações elevadas de HgCl_2 , nos resíduos, que se não for tratado poderá causar um impacto ambiental mais danoso do que aquele causado pelo íon cloreto.



Cheregi e Danet [13] desenvolveram um procedimento em fluxo em linha única baseado nessa mesma reação, sendo o $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$ de coloração avermelhado monitorado espectrofotometricamente em 480 nm. Foram construídas três curvas analíticas em diferentes faixas de concentração, a saber: 1) 10 – 100 mg L^{-1} ; 2) 10 – 500 mg L^{-1} e 3) 20 – 1000 mg L^{-1} . O método foi aplicado para a determinação da concentração de cloreto em diferentes tipos de amostras de águas apresentando um limite de detecção da ordem de 10 mg L^{-1} e uma frequência de amostragem de 15 h^{-1} .

Egamino e Brindle [14] estudaram um método para a determinação de cloreto em amostras de águas utilizando-se análises por injeção em fluxo acoplado a cromatografia líquida e detecção por UV. O método utilizado é baseado na combinação do íon Cl^- com tiocianato de mercúrio(II), determinando-se a concentração do cloreto em 254 nm. Observaram que a intensidade da absorbância é proporcional a concentração de íons cloreto, e além disso, também verificaram através de uma comparação com o método de Utsumi ($\text{Fe}^{3+}/\text{Hg}(\text{SCN})_2/\text{Cl}^-$); que o método por eles proposto apresentava um significativo aumento na faixa de concentração de íons cloreto de 0 - 3000 mg L^{-1} obtendo-se um limite de detecção de 0,16 mg L^{-1} , quando comparado ao método de Utsumi que apresentou uma linearidade em torno de 0 - 800 mg L^{-1} .

Um sistema de análise por injeção em fluxo por confluência foi desenvolvido por Hussein [15] para a determinação de íons cloretos em águas naturais e potáveis empregando o complexo Hg-EDTA como reagente. Nesse procedimento, o complexo formado $[\text{HgYCl}]^{3-}$ foi monitorado espectrofotometricamente 250 nm. As soluções de EDTA e do complexo de mercúrio

(Hg-EDTA) foram preparadas em tampão acetato (pH 4,6). A faixa linear foi de 1,8 – 35,5 mg L⁻¹, com limite de detecção de 0,2 mg L⁻¹ para cloreto, sendo a frequência de amostragem de 60 h⁻¹.

Krug *et al.* [16] descreveram um sistema de análise por injeção em fluxo por confluência para a determinação de cloreto em etanol utilizando uma solução de Hg(SCN)₂ 0,06% m v⁻¹. Os autores observaram que o sistema proposto não era muito estável após 2 h de análise contínua. Nesse caso, foi observado um decréscimo de 5% na altura do pico. O desvio padrão relativo obtido encontra-se abaixo de 1% indicando uma boa precisão das medidas, sendo a faixa linear de trabalho de 0,1 a 6,0 mg L⁻¹.

Ruzicka *et al.* [17] determinaram cloreto em amostras de águas naturais baseado na reação do íon Cl⁻ com tiocianato de mercúrio(II) e Fe³⁺ empregando-se análises por injeção em fluxo de linha única, e analisaram os seguintes parâmetros: a) o volume da amostra injetado junto ao fluxo do reagente; b) o tempo da reação e os efeitos do comprimento do percurso analítico, assim como a vazão do fluxo do carregador, a fim de se obter uma ótima frequência de amostragem. O complexo formado foi medido em 480 nm. A frequência de amostragem foi de 200 h⁻¹, o coeficiente de regressão linear obtido variou de 0,989 a 0,992 e o desvio padrão relativo ficou entre 1,56% e 1,40%, respectivamente.

Chalk e Tyson [18] desenvolveram também um procedimento em fluxo em linha única para determinação de cloreto, com introdução seqüencial dos reagentes tiocianato de mercúrio(II)/Fe(III)/HNO₃. Os autores incorporaram três reatores constituídos por membranas de Nafion[®]. O ácido nítrico foi introduzido no primeiro reator, isso para ajustar a força iônica e permitir uma troca catiônica do [FeSCN]²⁺ no segundo reator, e uma troca catiônica do Hg²⁺ no terceiro reator. A faixa linear se situou entre 8,4 x 10⁻⁶ e 7,0 x 10⁻⁴ mol L⁻¹; o limite de detecção foi de 8,5 x 10⁻⁶ mol L⁻¹. Esse sistema foi usado para determinar cloreto em águas de rios e lagos, em concentrações de 8 e 47 µg mL⁻¹, e os resultados obtidos não foram significativamente diferentes dos obtidos pelo método EPA.

Um sistema de análise por injeção em fluxo foi proposto para determinação de cloreto usando uma mini coluna (40 mm x 0,25 mm d.i.) contendo tiocianato de mercúrio (II) [19]. A mini coluna foi empacotada com o reagente sólido sem ser imobilizado e para determinação do cloreto a amostra foi injetada empregando uma válvula de injeção rotatória. Após um percurso de 20 cm, a

amostra é transportada por uma solução de HNO_3 $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ e inserida na mini coluna onde é formado HgCl_2 . O SCN^- liberado recebe por confluência adição de uma solução de Fe^{3+} para a formação do FeSCN^{2+} o qual é monitorado espectrofotometricamente em 480nm . A frequência de amostragem foi de 100 h^{-1} com um tempo de vida da mini coluna de 50 injeções. A faixa de resposta linear ficou entre $2,8 \times 10^{-4}$ e $8,5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. Nesse procedimento como o reagente $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ não era imobilizado, ocorria o processo de lixiviação havendo uma frequência de amostragem baixa.

Santos *et al.* [20] propuseram uma metodologia por sistema de injeção seqüencial (SIA) na determinação de íons Cl^- e NO_3^- em amostras de água com detecção potenciométrica. Nesse caso, utilizaram-se eletrodos íon-seletivos (ISE) que são particularmente desejáveis em FIA, por serem de fácil manuseio, apresentam uma sensibilidade constante dentro do intervalo linear da curva analítica e o tempo de resposta é consideravelmente reduzido. Geralmente, a concentração do cloreto em amostras de água é maior que a do nitrato, sendo este um importante interferente na determinação potenciométrica do íon nitrato. Para avaliação do sistema proposto construiu-se uma curva analítica comparando com a análise por injeção seqüencial. Pôde-se observar que para ambos os métodos a resposta do eletrodo foi bastante similar. Após efetuar esse estudo, foi simulada uma amostra de água para determinação de nitrato e cloreto. Foram analisadas em duplicata, sete diferentes concentrações de nitrato e onze de cloreto mais seis amostras de água. Observou-se que para todas as amostras a concentração de cloreto estava entre 3,3 e 33 vezes maior que a concentração de nitrato. A resposta do eletrodo foi linear para o cloreto enquanto que para o nitrato o eletrodo era linear apenas quando a amostra estava isenta de cloreto. O erro relativo obtido na determinação do íon nitrato em amostras de água foi de 12,1%, enquanto que para o cloreto foi de 1,7%. Para minimizar esse erro, utilizaram-se um planejamento fatorial 2^4 para otimizar os parâmetros de calibração. Com essa avaliação foi possível substituir o método de adição de padrão por análise de multicomponentes e verificaram um decréscimo significativo no erro relativo tanto para íons cloreto como para os íons nitrato; obtendo-se 0,9% para o primeiro e 2,8% para o segundo.

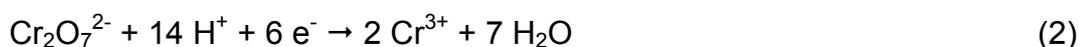
2.2. Demanda Química de Oxigênio

A substância mais habitualmente oxidada pelo oxigênio dissolvido em água é a matéria orgânica de origem biológica, como a procedente de plantas mortas, restos de animais e efluentes domésticos.

A água que é areada através do fluxo de cursos d'água e rios pouco profundos é continuamente reabastecida de oxigênio. Porém, a água estagnada ou a que está situada próxima ao fundo de um lago de grande profundidade está com frequência quase completamente sem oxigênio, devido à sua reação com a matéria orgânica e à falta de qualquer mecanismo que possibilite sua reposição com rapidez, já que a difusão é um processo bastante lento [3].

A demanda química de oxigênio(DQO), consiste na medida de oxigênio equivalente à matéria orgânica de uma amostra suscetível à oxidação por um oxidante químico forte, como o dicromato de potássio, permanganato de potássio, sulfato de cério(IV) entre outros [3]. Esta técnica apenas estima a concentração de matéria orgânica em termos de oxigênio consumido.

A DQO é um parâmetro indispensável nos estudos de caracterização de efluentes industriais e domésticos. Uma determinação mais rápida da demanda de oxigênio pode ser feita por meio da avaliação da demanda química de oxigênio, DQO, para uma amostra de água. O íon dicromato, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, na forma de um de seus sais, como o $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, é dissolvido em ácido sulfúrico e o resultado é um poderoso agente oxidante. A semi-reação de redução do dicromato durante a oxidação da matéria orgânica é:



Na prática, adiciona-se à amostra um excesso de dicromato, e o excesso de oxidante é titulado com solução de Fe(II).

A presença de um alto teor de matéria orgânica pode induzir à completa extinção do oxigênio na água, provocando o desaparecimento de peixes e outras formas de vida aquática [11].

Os procedimentos analíticos para a determinação da DQO são complicados e requerem um longo tempo de análise e habilidade do analista. Devido ao grande número de amostras envolvidas em estudos ambientais, a determinação

da DQO requer procedimentos automatizados e com um menor tempo de análise. Alguns métodos alternativos vêm sendo estudados para a determinação da DQO, como a digestão de amostras em forno de microondas [21]. Para reduzir o tempo de digestão da amostra para 7 min, o qual em aquecimento condutivo isto é obtido em torno de 2 h de digestão [21].

Os primeiros sistemas de análise por injeção em fluxo para determinação de DQO foram propostos por Korenaga e colaboradores na década de 80. Esse grupo de pesquisa estudou alguns reagentes oxidantes como permanganato de potássio [22], dicromato de potássio [23] e sulfato de cério (IV) [24] como reagentes em sistemas em fluxo. Em 1981, Korenaga *et al.* [22] propuseram um método para a determinação da DQO em águas naturais e residuárias empregando análises em fluxo. Como solução digestora, foi utilizada uma mistura de permanganato de potássio e ácido sulfúrico concentrado. O padrão utilizado foi D-glicose e a detecção espectrofotométrica foi realizada em 445 nm. Foram determinadas 20 amostras por hora obtendo-se um limite de detecção 5 mg L⁻¹ e uma repetibilidade para DQO de 6%.

Em outro procedimento para determinação da DQO em fluxo, Korenaga *et al.* [24] empregaram excesso de solução de sulfato de cério(IV) como reagente oxidante, onde o Ce(IV) remanescente foi monitorado espectrofotometricamente em 320 nm. Nesse trabalho, utilizou-se sulfato de Ce(IV) como agente oxidante na determinação da DQO em análise por injeção em fluxo. O Ce(IV) não é somente um reagente tóxico, mas também possui um alto potencial redox, maior que aqueles para o Mn(VII) e Cr(VI). Nesse procedimento, o transportador (água) mais o reagente sulfato de cério(IV) em meio de ácido sulfúrico foram introduzidos no sistema juntamente com a amostra passando por uma bobina reacional de 20 m x 0,5 mm d.i.. Essa bobina era mantida sob um aquecimento de 100 °C e a determinação da DQO era proporcional a variação da absorbância com a diminuição da concentração do Ce(IV). A faixa analítica foi de 0,5 – 130 mg L⁻¹ de DQO com um limite de detecção de 0,5 mg L⁻¹ e uma freqüência de amostragem de 20 h⁻¹.

Em 1986, Appleton *et al.* [25] determinaram DQO em águas residuárias utilizando-se análise por injeção em fluxo. No método proposto, um fluxo de reagente contendo dicromato de potássio e ácido sulfúrico concentrado é injetado junto com a solução transportadora, que nesse caso é água destilada, onde a

amostra também é injetada. Após a injeção, a amostra é oxidada em uma bobina reacional de 3 m com 0,58 mm d.i. mantida a uma temperatura de 160 °C, enquanto espécies de Cr(VI) presentes no reagente são reduzidas a Cr(III). Então, a absorvância do dicromato é monitorada a 445 nm. O consumo do reagente é indicado por um sinal transiente negativo a partir da absorvância fixa. A resposta se dá pela magnitude $\Delta V(\text{mV})$ deste pico negativo. A instabilidade da linha base influenciou de forma negativa na repetibilidade do método proposto, obtendo um desvio padrão relativo de aproximadamente 0,65% para 20 injeções de uma solução padrão hidrogenoftalato de potássio contendo 240 mg L⁻¹ de DQO.

Em trabalhos mais recentes [26], os fornos de microondas passaram a ser utilizados como fonte de energia.

Em 1992, Balconi *et al.* [26] determinaram DQO em águas de rios empregando forno de microondas acoplado a um sistema de análises por injeção em fluxo, a fim de acelerar e de obter uma total oxidação da matéria orgânica presente na amostra, gerando assim valores de DQO mais confiáveis. Entretanto, uma dificuldade encontrada foi o surgimento de bolhas resultante da reação de oxidação da matéria orgânica presente na amostra, e também da temperatura que acabaram impedindo a leitura da DQO. Diferentes potências variando de 96 – 216 W foram estudadas e a potência mais adequada foi de 180 W pois os autores relatam que a repetibilidade alcançada foi maior do que a obtida empregando as demais potências. Assim sendo, o desvio padrão obtido foi menor quando comparado aos outros. As determinações foram feitas em um intervalo de concentração de 0 a 100 mg L⁻¹ de DQO, com limite de detecção 1,5 mg L⁻¹ e frequência analítica de 10 determinações por hora.

Em 1996, Cuesta *et al.* [27] estudaram um novo método de injeção em fluxo para a determinação da demanda química de oxigênio. A primeira etapa desse método consiste na digestão, onde amostra é aquecida por radiação microondas. Já a segunda etapa do método, uma coluna de troca aniônica foi incluída no módulo de análise para reter as espécies de Cr(VI) que não foi reduzido pela matéria orgânica da amostra. Na terceira etapa Cr(VI) após ser eluído, é determinado por espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS). As variáveis estudadas por Cuesta *et al.* foram: potência aplicada; concentração de ácido sulfúrico, fluxo do líquido (na etapa de digestão) e o volume da amostra. A recuperação e a precisão obtida com esse método são similares aos resultados obtidos empregando um

método padrão semi-micro. A frequência de amostragem foi de 50 determinações por hora, com limite de detecção de 7 mg L^{-1} para valores de DQO entre 25 a 5.000 mg L^{-1}

Carvalho [28] determinaram DQO em amostras de chorume e amostras de efluente industrial acoplando um forno de microondas em análise por injeção em fluxo. A amostra contendo a solução digestora (dicromato de potássio mais ácido sulfúrico) foi introduzida em um reator de 100 cm dentro do forno de microondas a uma potência de 614W. Nessa etapa, o fluxo foi interrompido por 40 s para uma completa oxidação da matéria orgânica presente na amostra e novamente acionado, sendo a solução digerida carregada para um sistema de refrigeração e também para um desborbulhador antes de efetuar as medidas. O tempo de 40 s foi escolhido por apresentar uma maior repetibilidade e maior estabilidade da linha base. A frequência de amostragem foi de 17 amostras h^{-1} obtendo-se um limite de detecção de $3,3 \text{ mg L}^{-1}$.

Na maioria dos trabalhos citados na literatura, o principal interferente nos procedimentos para a determinação de DQO é o íon cloreto, que causa uma interferência negativa para amostras contendo concentrações de DQO superiores a 100 mg L^{-1} . Segundo Korenaga (1993) [24], consegue-se determinar a DQO, empregando-se sistemas de análises em fluxo em amostras com concentrações de cloreto de até 30.000 mg L^{-1} , adicionando-se sulfato de mercúrio(II) à solução digestora na proporção molar de 5:1 de mercúrio/cloreto. Outros íons, como ferro(II), manganês(II) e nitrato também interferem no método com menor intensidade.

2.3. Eletrodo de cobre em meio alcalino para determinação da DQO

Os métodos convencionais para avaliação de DQO (empregando-se $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ e KMnO_4) requerem um tempo relativamente longo (4 h), para que as substâncias presentes nas amostras sejam completamente oxidadas, além do que a repetibilidade dos resultados é dependente da habilidade do operador. Muitos esforços têm sido feitos na tentativa de solucionar estes problemas, entretanto o que geralmente se encontra na literatura são versões mais automatizadas ou simplificadas dos métodos convencionais [29].

Recentemente, métodos eletroquímicos para a determinação de efluentes contendo poluentes orgânicos têm merecido especial atenção. O princípio básico é a mineralização eletroquímica destes poluentes orgânicos em H_2O e CO_2 .

Lee *et al.* [29] propuseram um método eletroquímico para a determinação de DQO empregando um eletrodo de cobre metálico com uma superfície oxidada. O tempo de medida de cada amostra foi de aproximadamente 30 min; um tempo relativamente menor quando comparados aos métodos convencionais ($K_2Cr_2O_7$ e $KMnO_4$). Esse método foi proposto para a determinação de DQO em vários tipos de amostras como águas de rios, lagos e efluentes. O cobre em meio alcalino pode agir como um eletrocatalisador na oxidação de espécies orgânicas como os carboidratos e aminoácidos presentes em amostras de águas de rios e lagos. Esses compostos são os principais responsáveis pelo aumento/redução de DQO, sendo então freqüentemente determinados devido ao seu poder de oxidação e por apresentar elevada estabilidade [29].

Nesse procedimento coulométrico, a carga elétrica (Q) é relacionada com a concentração das substâncias orgânicas eletrolisadas e assim com a DQO. Os autores propuseram assim a demanda eletroquímica de oxigênio (DEO), que é definida como o equivalente de O_2 da carga consumida durante a oxidação eletroquímica dos compostos orgânicos presentes em uma amostra. Geralmente, a oxidação direta dos compostos orgânicos presentes nas soluções aquosas pode ser feita utilizando-se simplesmente um eletrodo metálico ou eletrodos à base de carbono. Entretanto para algumas amostras (amostras contendo espécies orgânicas facilmente oxidadas), a utilização destes eletrodos em potenciais elevados, além de eletrolisar esses compostos orgânicos, eletrolisa também a água, levando a valores de DQO mais elevados, prejudicando assim a exatidão do método. Portanto, dependendo do tipo de amostra a ser analisada, um eletrodo deve ser previamente estudado na determinação de DQO [29].

Torto *et al.* [30] estudaram a oxidação eletroquímica de mono e dissacarídeo em meio alcalino (NaOH) empregando um eletrodo de disco rotatório de cobre (EDR). Foi demonstrado nesse trabalho que a oxidação dos dissacarídeos é diferente dos monossacarídeos, como mostrado por um estudo comparativo de eletrooxidação da glicose e maltose, mono e dissacarídeo, respectivamente. A eletrooxidação dos dissacarídeos foi também estudada como uma função da concentração da solução de NaOH em um potencial aplicado de 0,8 V entretanto

esses parâmetros não afetaram significativamente os números de elétrons transferidos (carga elétrica) durante o processo de oxidação [30].

A voltametria cíclica é necessária para a determinação das propriedades eletroanalíticas na camada de óxido formada sobre o eletrodo de cobre. Estudos de eletrooxidação do Cu em meio alcalino tem sido feito por várias técnicas. A partir de investigações, foram observados vários processos de oxidação e redução do eletrodo de cobre em meio alcalino envolvendo: Cu(0)/Cu(I), Cu(I)/Cu(II), Cu(II)/Cu(III), Cu(III)/Cu(II), Cu(II)/Cu(I) e Cu(I)/Cu(0). Estudos mostraram que as espécies solúveis associadas a diferentes estados de oxidação do cobre, são responsáveis na eletrooxidação e eletroredução do cobre em meio alcalino extremamente complexo. Esse estudo sugere a presença nesse meio de espécies como Cu, Cu_{ads}, Cu_{ads}OH, Cu₂O, Cu_{2ads}O na superfície do Cu(I) [30].

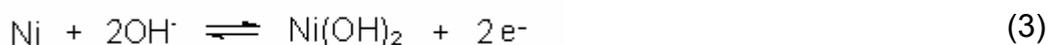
2.4. Eletrodo de níquel metálico em meio alcalino para determinação da DQO

O níquel é um importante metal na confecção de materiais. No caso de eletrodos, é utilizado em baterias (como por exemplo: cádmio/óxido de níquel, zinco/óxido de níquel e hidrogênio/óxido de níquel). Em muitos casos, o desempenho do eletrodo é proporcional à superfície da área eletroquimicamente ativa onde as reações envolvidas são inerentes à superfície deste [31].

O estudo do comportamento desse eletrodo em meio alcalino tem crescido muito nos últimos anos. Neste sentido, nesse trabalho os autores descreveram um procedimento anódico utilizando eletrodo de níquel com conseqüente formação de NiO e Ni(OH)₂ [32].

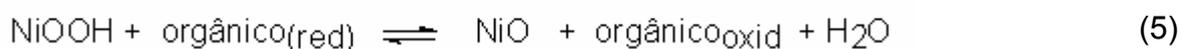
O eletrodo de níquel em meio alcalino é constituído do par redox Ni(OH)₂/NiOOH sendo extensivamente utilizado como um eletrodo positivo na recarga de baterias [32]. Normalmente, o eletrodo de níquel requer um tratamento térmico para obter um bom contato entre o material ativo e o substrato de níquel. A preparação eletroquímica na formação do hidróxido de níquel na superfície do eletrodo em solução alcalina é acompanhada por voltametria cíclica, sendo necessária na determinação das propriedades eletroquímicas na camada de hidróxido [31]. Nessa superfície ocorrem múltiplas reações, incluindo etapas de electrocristalização durante a obtenção dos voltamogramas cíclicos no eletrodo de níquel.

Uma corrente catódica surge no início da varredura de potencial devido à redução da água com conseqüente liberação de hidrogênio. A região da corrente anódica corresponde à oxidação do níquel, de acordo com a seguinte reação [32]:



O potencial torna-se mais positivo quando se forma na superfície do eletrodo NiOOH observando um aumento na corrente. Entretanto, a área ativa do eletrodo, isto é, a área não coberta pelo depósito, diminui e um pico de corrente é então observado. Portanto, o fluxo de corrente através do hidróxido é limitado pela “interdifusão” dos componentes ativos. Durante a etapa reversa, a corrente permanece pequena, exceto na região catódica onde a evolução de hidrogênio ocorre novamente. Se o segundo ciclo é executado imediatamente após o primeiro (varredura contínua), a corrente permanece pequena e portanto, o pico anódico não aparece.

A oxidação anódica dos álcoois, aminas, carboidratos e outros compostos usando eletrodo de níquel em solução alcalina tem sido estudado por vários pesquisadores. Reim & Van Effen [33] estabeleceram o mecanismo da oxidação catalítica dos compostos orgânicos, como por exemplo a glicose por meio do óxido NiOOH ativo formado na superfície do eletrodo empregando potenciais próximos a 0,45V vs.



Pode-se observar através destas reações de oxi redução, que a superfície ativa do níquel(III) age como um oxidante forte nas reações dos compostos orgânicos. Os carboidratos apresentam um número de grupos hidroxilas eletroativas disponíveis para a reação, possibilitando sua detecção mesmo quando estes compostos estão presentes em baixas concentrações no eletrodo de óxido de níquel(III).

2.5. Análises por Injeção em fluxo

A partir dos anos 70, a crescente demanda por métodos rápidos e com baixo risco de contaminação para análises clínicas, agro-industrial e farmacêutica propiciou a investigação e desenvolvimento de vários tipos de equipamentos automatizados. Estes apresentam como vantagens o aumento da precisão e exatidão, além da diminuição do custo operacional. Muitos equipamentos foram produzidos e propostos, visando a análise de um grande número de soluções de amostras, e podem ser divididos, basicamente, em dois grupos: os analisadores em batelada (*batch*) e em fluxo contínuo. Os primeiros apresentam como desvantagens, a adição discreta de soluções de amostras e reagentes, a complexidade de seus componentes e o custo. Já os analisadores em fluxo contínuo apresentam como desvantagem a contaminação inter-soluções de amostras. Esta deficiência foi superada quando Skeggs [34] propôs, em 1975, a análise em fluxo segmentado por bolhas de ar, tornando exequível a análise em fluxo. Em 1975, foi proposto um novo conceito de análise em fluxo [35], o qual foi denominado Flow Injection Analysis (FIA), sendo o termo traduzido para o português como Análise por Injeção em Fluxo. Desde o princípio, percebeu-se que eram grandes as potencialidades e a praticidade desse processo, uma vez que as amostras e os reagentes não eram mais manipulados diminuindo, portanto, os riscos de contaminação. O princípio do processo é simples e baseia-se na inserção de uma alíquota da solução da amostra no percurso analítico, a qual sofre dispersão ao ser conduzida através do mesmo, por uma solução carregadora, até o detector, que pode ser o próprio reagente. Logo, iniciou-se uma série de alterações da proposta original, tais como: adição de reagentes por confluência [36] para melhorar a homogeneização entre a amostra e reagente, economia de reagentes através dos processos de zonas coalescentes [37] e fluxo intermitente [38], ou ainda, diluição em linha da solução da amostra para que a concentração da mesma se situasse na faixa de operação ótima do instrumento através do processo de reamostragem [39].

Embora a Análise por Injeção em Fluxo (FIA) trouxesse, embutido em seu conceito, a automatização dos sistemas, esta não tinha o sentido que, hoje, lhe é atribuído. De acordo com a IUPAC, Automação ou Automatização (Automation) é o uso de dispositivos instrumentais e mecânicos para substituir, refinar, estender ou complementar o esforço humano na execução de um dado processo, no qual, pelo

menos uma operação principal é controlada sem a intervenção humana através de um sistema de realimentação [40]. O termo automatização significava, até então, apenas a oposição em relação aos sistemas manuais, uma vez que, nos sistemas em fluxo, não havia manipulação das soluções de amostras e reagentes. Estes eram introduzidos nos sistemas através de tubos de bombeamento, ou seja, eram introduzidos em linha. Entretanto, a automatização de sistemas tornou-se um dos campos mais promissores e investigados na área de Análise por Injeção em Fluxo sendo que, atualmente, existem muitos sistemas automatizados que correspondem ao conceito estabelecido pela IUPAC.

Paralelamente ao desenvolvimento e automatização dos sistemas FIA, inicialmente associados à espectrofotometria, surgiram novos sistemas envolvendo a Análise em Fluxo e outras técnicas espectrométricas visando superar deficiência e/ou combinar as vantagens das respectivas técnicas.

Os módulos de análise dos sistemas FIA evoluíram desde o primeiro módulo proposto por Ruzicka e Hansen, no qual a amostra era inserida através de uma seringa [34]. Reis e Bergamin [41] propuseram um injetor manual de comutação solidária de múltiplas secções, o qual foi posteriormente automatizado, de modo que a comutação de uma posição para outra passou a ser feita por solenóides controlados eletronicamente.

Na década de 90 foram propostos os conceitos de injeção seqüencial (SI) [42] e de multicomutação e amostragem binária [43]. No primeiro caso o módulo de análise tem como dispositivo principal uma válvula rotatória eletro-mecânica de oito ou dez vias de acesso seqüencial e entorno dela é construído o sistema de análise. Como propulsor de fluído tem sido empregada bomba peristáltica ou bomba de seringa. No segundo caso, o módulo de análise é constituído por um conjunto de válvulas solenóides, em geral, uma para cada solução a ser utilizada no procedimento analítico. Tal como no caso anterior, bomba peristáltica e bomba de seringa são dispositivos empregados para a propulsão de fluídos. O processo de injeção seqüencial tem uso mais generalizado, entretanto, o processo de multicomutação é mais versátil. Ambos podem processar mais de uma solução utilizando apenas um canal de bombeamento. Entretanto, com um sistema baseado no processo de multicomutação é possível implementar procedimento analítico que requer a inserção de três soluções de reagentes, e pode ser feito sem prejuízo da freqüência de amostragem [43].

Na Figura 1 está representado o consumo de reagente em Análise por Injeção em Fluxo contínuo comparando com sistemas em fluxo baseado em multicomutação e análise por injeção seqüencial. Resultados similares foram obtidos em sistemas em fluxo baseado em multicomutação e análise por injeção seqüencial [5].

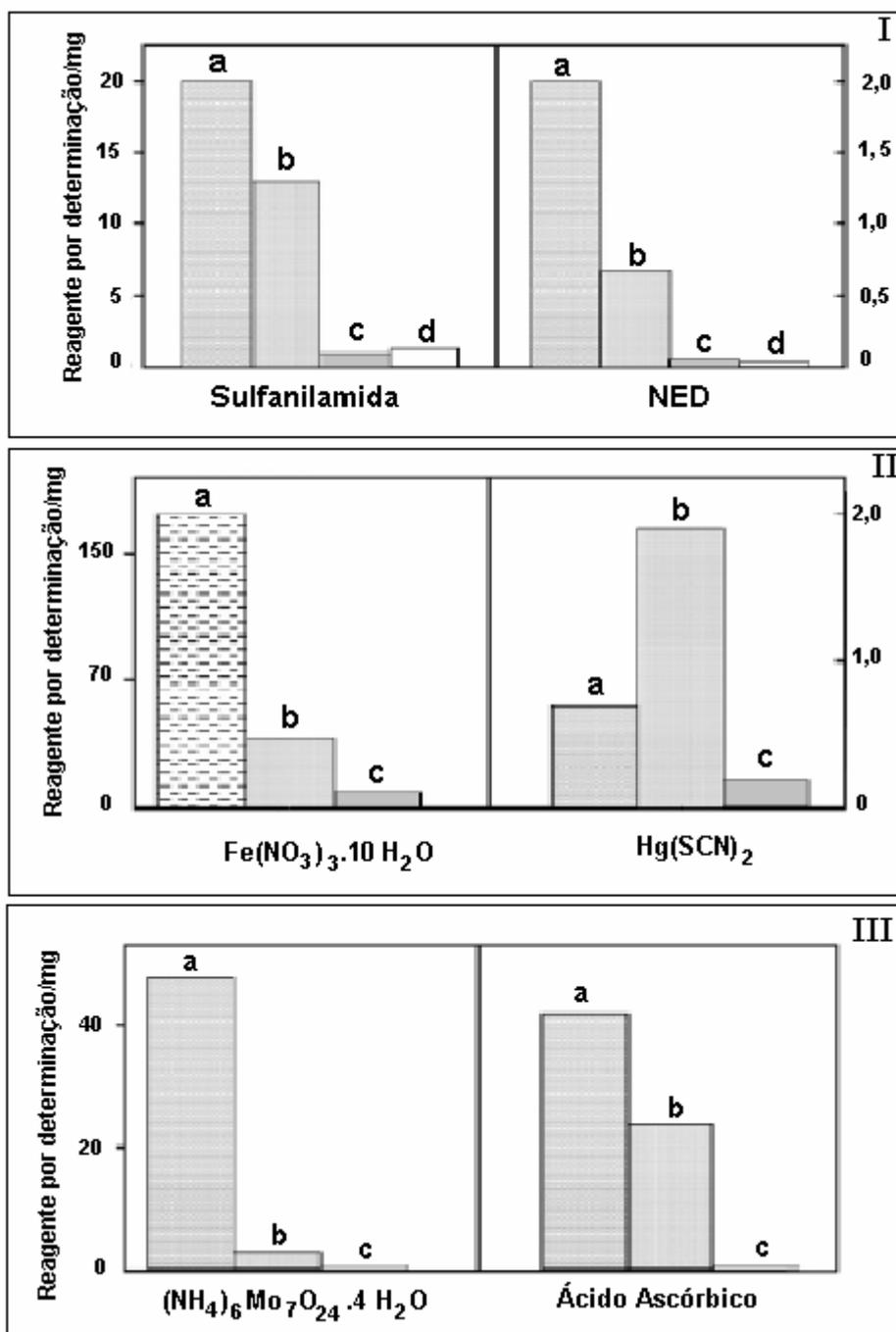


FIGURA 1- Consumo de reagentes em procedimentos espectrofotométricos para determinação de (I) nitrato e nitrito, (II) cloreto e (III) fosfato, incluindo (a) procedimento em batelada; (b) sistemas em fluxo com reagente contínuo; (c) sistemas em fluxo baseado em multicomutação e (d) sistema de injeção seqüencial, Figura extraída do artigo Rocha *et al.* [5]

Os sistemas FIA são basicamente constituídos por uma unidade propulsora de fluidos, de inserção de amostra, de reação/mistura e de detecção (Figura 2). Opcionalmente, estas unidades podem ser controladas por uma unidade de controle e aquisição de dados a qual pode estar acoplada a uma unidade de processamento e arquivo [44].

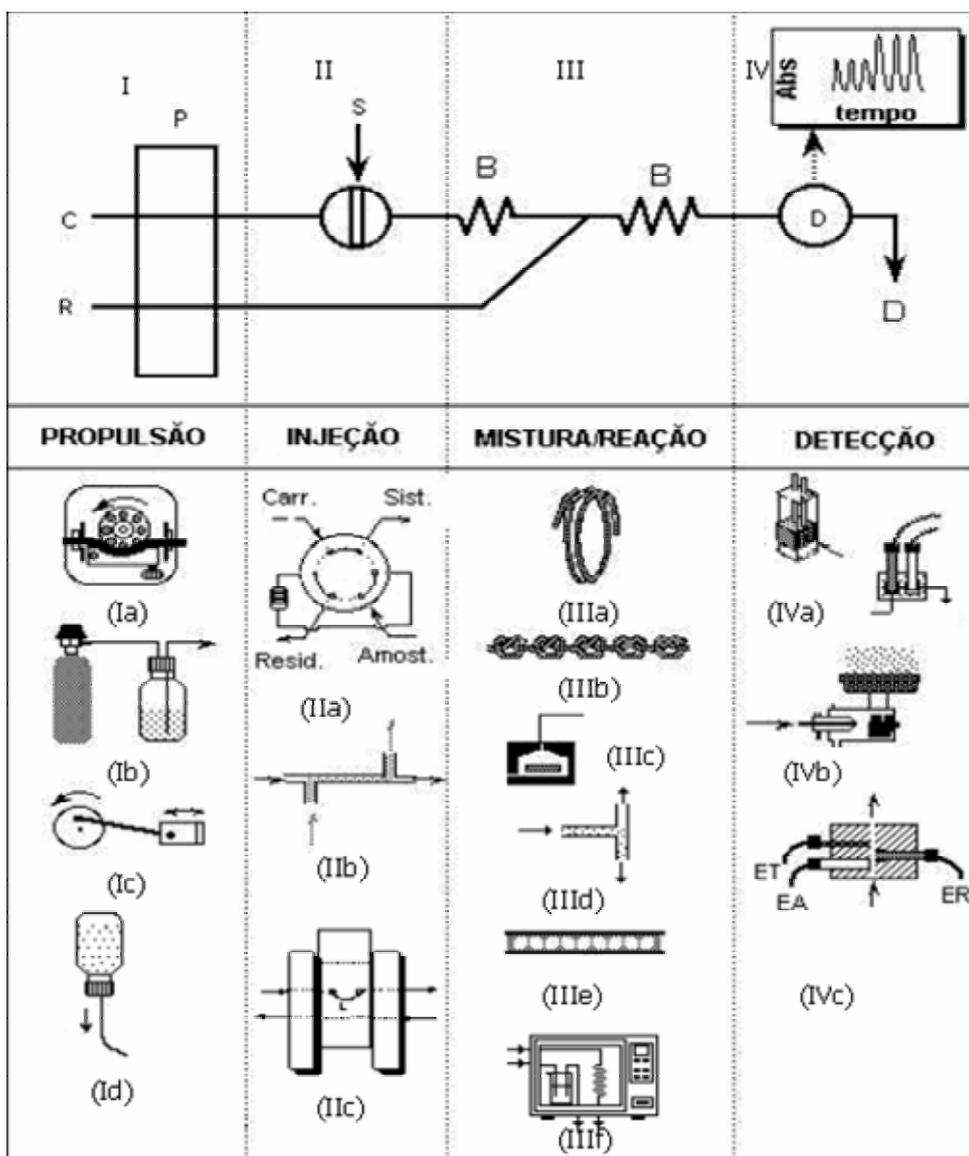


FIGURA 2- Divisão dos sistemas FIA: I) unidade propulsora de flúidos, II) inserção de amostra, III) reação/mistura e IV) detecção (esquema adaptado do livro de Ruzicka e Hansen) [44].

Como observado na Figura 2, a unidade propulsora é, em geral, uma bomba peristáltica (Ia) operando em vazões no intervalo de 0,1 a 10,0 mL min⁻¹. Esta deve possuir torque suficiente para manter a vazão constante, mesmo que ocorram variações na impedância hidrodinâmica do sistema. O emprego de outros dispositivos propulsores como: (Ib) pressão através de gás comprimido, (Ic) bombas de pistão e (Id) ação gravitacional têm sido propostos em aplicações específicas.

O injetor é o dispositivo fundamental do sistema de análise química por injeção em fluxo. É através dele que se introduz a amostra no percurso analítico. Vários tipos de injetores foram apresentados na literatura, sendo os mais comuns: (IIa) válvula rotatória desenvolvido por Ruzicka e Hansen e o (IIc) injetor proporcional (ou injetor comutador) desenvolvido pelos pesquisadores do CENA/USP. Este último, além de ser versátil, é fácil de ser construído. Consiste em três peças de acrílico, sendo duas fixas e uma móvel. A peça central pode ser deslocada em relação às laterais, um passo para frente ou para trás, ou vice-versa. Por meio desse movimento o injetor coleta a amostra e a insere no percurso analítico.

O percurso analítico é a unidade do sistema FIA onde ocorrem as etapas de reação e/ou mistura. Em sistemas simples, os conectores empregados para entrada de reagentes, confluências e coalescências, e (IIIa) reatores (ou bobinas) helicoidais são os dispositivos mais comuns empregados nesta unidade. Sistemas mais elaborados incluem (IIIb) reatores empacotados com reagentes em estado sólido, geralmente imobilizados em resinas poliméricas, (IIIc) câmaras de diluição e agitação, (IIId) câmaras de separação de fases, extração com solvente, (IIIe) resinas de troca iônica e (III f) forno de microondas.

Em relação à unidade de medida, os detectores devem apresentar volume morto e tempo de respostas compatíveis com o sistema FIA. De acordo com a espécie a ser quantificada, têm sido empregados praticamente todas as técnicas usuais em química analítica: (IVa,b) espectrofotometria no ultravioleta – visível, (IVc) absorção e emissão atômica e (IVd) potenciometria, condutometria, voltametria, entre outros.

2.6. Acoplamento de reator em fase sólida

Entre as possibilidades de inclusão de uma fase sólida em sistemas de análises por injeção em fluxo, a utilização de reagentes pouco solúveis de interesse

analítico é a mais amplamente difundida, basicamente devido à versatilidade química dos processos de conversão do analito em uma espécie detectável por métodos ópticos e eletroquímicos. Essa modificação consiste no acoplamento de um reator contendo reagentes sólidos imobilizados em um dado ponto do sistema em fluxo contínuo com a finalidade de possibilitar reações na interface sólido-solução. Quando a amostra passa através do reator em fase sólida, ocorre a reação do analito com o reagente sólido imobilizado, sendo convertido na espécie detectável e conduzida ao detector.

O confinamento de reagentes em um reator em fase sólida pode ser alcançado pela utilização direta de reagentes insolúveis nas soluções que fluem através do reator, denominada imobilização natural, ou pela retenção dos reagentes em suportes sólidos através de um mecanismo físico ou químico [45].

Na imobilização natural, reagentes sólidos pouco solúveis (sais, óxidos, metais e amálgamas), resinas de troca iônica, adsorventes e enzimas em seus ambientes naturais (células, tecidos e bactérias) são confinados em colunas e acopladas diretamente nos sistemas FIA.

Os possíveis processos de imobilização de reagentes em suportes sólidos envolvem o aprisionamento do reagente em polímeros, confinamento em membranas microporosas, ligação eletrostática em resinas de troca-iônica, ligação covalente sobre carbono, adsorção em suportes como sílica e alumina, entre outros [46].

A razão do emprego de reagentes sólidos ao invés de soluções pode ser justificada por algumas vantagens oferecidas pelo acoplamento de reatores em fase sólida em sistemas FIA. Entre essas vantagens, destacam-se [46]:

- a) aumento do sinal analítico e da sensibilidade, como resultado da diminuição da dispersão da amostra, pois a transferência de massa radial em um reator de fase sólida é mais intensa e também a espécie de interesse que passa pelo reator (analito ou reagente) é convertida mais prontamente em um determinado ponto do sistema;
- b) simplificação do sistema, uma vez que dispensa um canal adicional que deveria conduzir a solução do reagente;
- c) economia de reagentes, como conseqüência das pequenas quantidades requeridas de reagentes sólidos e,

d) em alguns casos, eliminação de interferência no detector, uma vez que esse é consumido estequiometricamente na interface sólido-solução. Ademais, o emprego de reatores em fase sólida, permite superar as limitações como quando o reagente não existe na forma solúvel.

Na configuração do sistema em fluxo contendo um reator de fase sólida, a localização e as dimensões do reator dependem do propósito e da sua função no processo analítico (Figura 3), a saber: (a) pré-tratamento da amostra antes da inserção no percurso analítico, (b) pré-tratamento de reagente, (c) conversão da amostra (reator na alça de amostragem), (d) integração reação-deteção (reagente imobilizado no sistema de detecção) e (e) conversão de amostra (reator entre o injetor e o detector, posição mais comum dos reatores em fase sólida) [47].

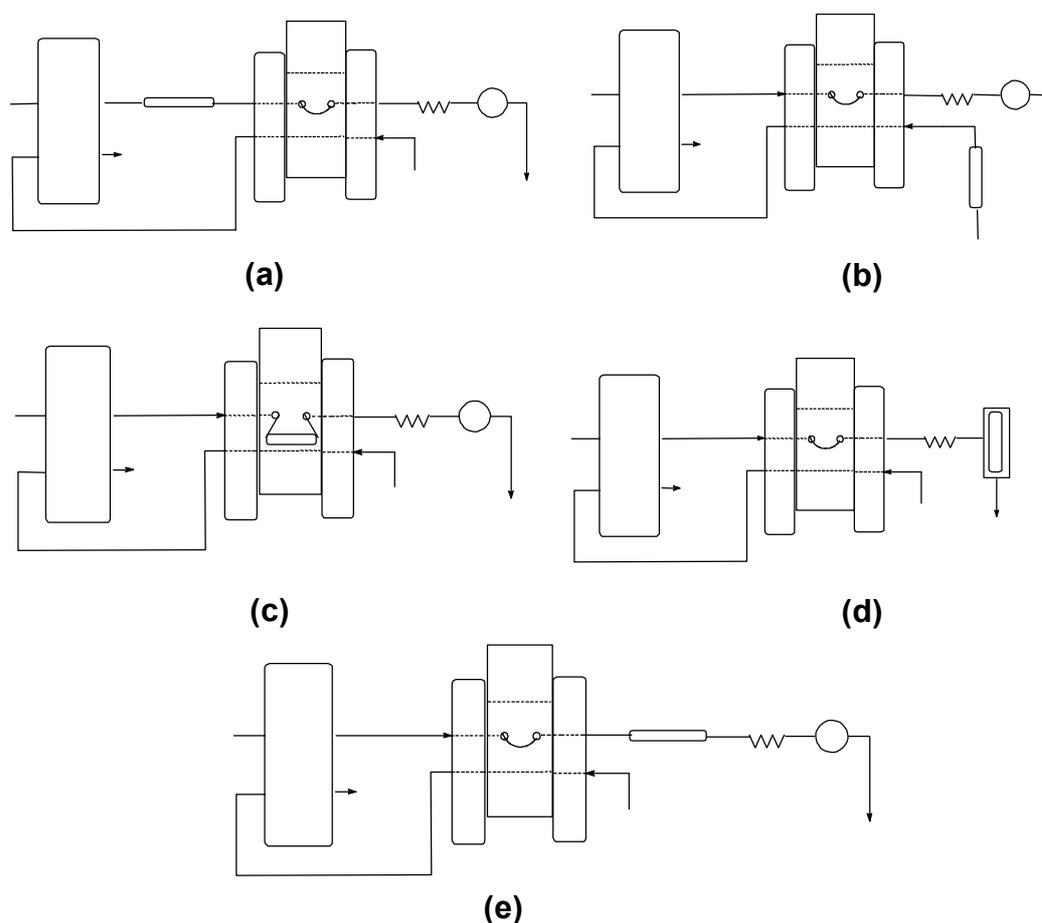


FIGURA 3- Esquema demonstrativo das principais posições dos RFS empregados em sistema de análise por injeção em fluxo: a) pré-tratamento da amostra; b) pré tratamento do reagente; c) conversão da amostra; d) integração reação-deteção; e) conversão da amostra.

2.7. Características dos reagentes imobilizados e dos suportes

Um reagente imobilizado, quer seja naturalmente ou sobre um suporte sólido, deve apresentar algumas características importantes [48]:

- a) o tamanho da partícula deve ser apropriado para permitir que as soluções passem livremente através do reator sem elevar a pressão hidrodinâmica acima dos níveis compatíveis com sistemas por injeção em fluxo;
- b) a reação deve ser rápida para que alcance a máxima conversão do analito possível. Além disso, deve ser quimicamente inerte às soluções transportadoras ou reagentes, caso contrário, isto reduzirá o tempo de vida útil do reator;
- c) as partículas empregadas no preenchimento dos reatores em fase sólida devem ser mecanicamente resistentes ao fluxo para que não ocorra o surgimento de espaços livres com o decorrer do tempo, o que resultaria no aumento da dispersão da zona de amostra no sistema. Contudo, a fragilidade das partículas poderia ocasionar quebra das mesmas e, conseqüentemente, aumento na pressão hidrodinâmica do sistema, levando assim a variações do grau de conversão do analito causadas pelas alterações da superfície de contato sólido-solução.

2.7.1. Estratégias de imobilização

O confinamento de reagentes em um reator em fase sólida pode ser realizado por imobilização natural ou imobilização sobre um suporte sólido do reagente sólido em uma matriz de polímero por ligações físicas ou químicas.

2.7.2. Imobilização natural

Na imobilização natural, os reagentes são utilizados da forma como se apresentam, sem qualquer modificação, manipulação ou mesmo imobilização em algum suporte. Reagentes sólidos e de baixa solubilidade (sais, óxidos, metais, amálgamas), resinas de troca-iônica, adsorventes e materiais biológicos animais e vegetais são empacotados em coluna e acopladas diretamente aos sistemas de análises por injeção em fluxo. As limitações da imobilização são o aumento da

pressão hidrodinâmica do sistema em fluxo, decorrente do tamanho reduzido da partícula com conseqüente incompatibilidade com as baixas pressões características de sistemas de análises por injeção em fluxo e ainda, a reatividade química (solubilidade no meio reacional).

2.7.3. Imobilização em suportes

A imobilização sobre suportes sólidos pode envolver o confinamento do reagente em membranas microporosas, ligação eletrostática à resina de troca iônica, ligação covalente sobre carbono ou esferas de vidro de porosidade controlada.

Entretanto, a estratégia mais utilizada é a imobilização por “aprisionamento” ou retenção física em polímeros. Essa estratégia foi proposta por Zamora *et al.* [49] e tem permitido estender o uso de reagentes imobilizados àqueles incompatíveis com as exigências hidrodinâmicas dos sistemas de injeção em fluxo. O processo consiste na mistura do reagente de interesse com uma solução do monômero de poliéster e, após a polimerização e conseqüente solidificação do polímero, o reagente fica confinado em um bloco rígido e pode ser manipulado a fim de se obter partículas com granulometria adequada para o sistema em fluxo.

A imobilização de sais de baixa solubilidade tem permitido a determinação indireta de analitos capazes de solubilizar parcialmente o reagente imobilizado mediante uma reação de formação de complexos, geralmente com o cátion do sal usado no reator.

Pereira & Fatibello-Filho [50] desenvolveram um método para determinação do ácido L-ascórbico, utilizando-se um reator contendo $\text{Fe}(\text{OH})_3$. O ácido L-ascórbico reduziu o íon $\text{Fe}(\text{III})$ a $\text{Fe}(\text{II})$, sendo o íon ferroso complexado com 1,10-fenantrolina e o complexo $\text{Fe}(\text{fenantrolina})_3^{2+}$ monitorado em um comprimento de onda de 510 nm. O sinal analítico obtido foi então monitorado com a concentração de ácido L-ascórbico nas amostras.

CAPÍTULO III - PARTE
EXPERIMENTAL

CAPÍTULO III – PARTE EXPERIMENTAL

3. Espectrofotometria para determinação de íons cloreto em águas naturais

3.1. Equipamentos e acessórios

Para montagem dos sistemas de análises por injeção em fluxo desenvolvidos neste trabalho foram utilizados uma bomba peristáltica Ismatec de 12 canais, IPC-12 com tubos de propulsão de Tygon[®] de diferentes diâmetros internos; tubos de polietileno de 0,8 mm de diâmetro interno e conectores de acrílico. As soluções de referência ou amostras foram injetadas utilizando um injetor-comutador manual construído em acrílico.

3.1.1. pHmetro

As medidas de pH das soluções foram feitas utilizando-se em um pHmetro ORION EA 940.

3.1.2. Medidas Espectrofotométricas

No sistema FIA desenvolvido neste trabalho as medidas espectrofotométricas foram feitas em um espectrofotômetro de feixe simples Femto, modelo 482, com cela de fluxo de vidro (caminho ótico de 1,00 cm) acoplado a um registrador Cole Parmer modelo 1202-000

3.1.3. Moinho

Na trituração da mistura contendo resina epóxi mais o reagente $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ no preparo do reator em fase sólida utilizou-se um moinho de facas modelo TE-631, marca Tecnal e peneiras de marca Granutest na separação das várias frações granulométricas da resina mais o reagente.

3.1.4. Condições Operacionais do ICP-OES Varian Vista AX

Para a determinação de mercúrio e carbono utilizou-se

espectrofotômetro de emissão óptica com plasma induzido ICP-OES (Varian modelo Vista AX Simultâneo com leitura Axial) equipado com tocha de quartzo e câmara de nebulização de vidro. As condições operacionais do ICP-OES estão apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1. Condições Operacionais do ICP-OES Varian Vista AX

Potencia Refletida (W)	0,90
Vazão do gás nebulizador (L min ⁻¹)	0,90
Vazão de argônio (L min ⁻¹)	15,0
Auxiliar (L min ⁻¹)	1,5
Nebulizador	Ranhura em V
Linhas de emissão	(λ/nm)
Hg (II)	194,164
Hg (I)	184,889
C (I)	193,027
C (I)	247,856

3.2. Procedimentos eletroanalíticos para determinação da demanda química de oxigênio (DQO) em águas residuárias

3.2.1. Equipamentos e acessórios

3.2.1.1. Medidas voltamétricas

As medidas voltamétricas efetuadas para a determinação da DQO foram feitas empregando-se um Potenciostato/Galvanostato PGSTAT12.

3.2.1.2. Célula eletroquímica

Os experimentos eletroquímicos foram realizados em uma célula de compartimento único de 15 mL, confeccionada em vidro Pyrex, contendo o eletrodo

de trabalho, o eletrodo auxiliar (eletrodo de platina) e o eletrodo de referência (Ag/AgCl (KCl 3 mol L⁻¹)).

3.2.3. Eletrodos

3.2.3.1. Eletrodo de referência de prata/cloreto de prata (Ag/AgCl)

O eletrodo de referência utilizado em todas as medidas voltamétricas foi o eletrodo Ag/AgCl (Analion), modelo R684, com uma ponte salina de KCl 3,0 mol L⁻¹.

3.2.3.2. Eletrodo auxiliar (contra-eletrodo)

O eletrodo auxiliar empregado nas medidas voltamétricas foi uma placa de platina de 0,5 cm de largura e 1 cm de comprimento fixada em tubo de vidro contendo um fio de cobre.

3.2.3.3. Eletrodos de trabalhos

Os eletrodos de trabalhos utilizados nas medidas voltamétricas foram: Cu metálico e Ni metálico. Na Tabela 2 apresentam-se as composições em percentagem de cada eletrodo metálico empregado nesse trabalho.

Tabela 2- Análise dos eletrodos metálicos

Elementos	Cu metálico %	Ni metálico %
Cu	99,99	0,002
Ni	0,0002	99,95
Fe	0,0005	0,004

Pb	0,0001	0,0005
C	n.d	0,002
S	n.d	0,001
Co	n.d	0,035
Mn	n.d	0,0001
Zn	0,0002	0,0001
Ag	0,001	n.d.

n.d. não determinado

3.3. Determinação espectrofotométrica do íon cloreto em águas naturais

3.3.1. Reagentes e soluções

Todas as soluções foram preparadas com reagentes de pureza analítica e água destilada-desionizada.

Ácido nítrico *p.a.*: 68% v v⁻¹ (d=1,42 g mL⁻¹) foi utilizado no preparo do reagente nitrato férrico.

As soluções de tiocianato de mercúrio (II), utilizada para regeneração do reator em fase sólida foram preparadas a partir de diferentes concentrações a saber: Hg(SCN)₂ - 0,03; 0,06; 0,12 e 0,24 mg L⁻¹, respectivamente.

A partir de uma solução estoque contendo 0,4 mol L⁻¹ de Fe(NO₃)₃.9H₂O, foram preparadas seis soluções de nitrato férrico, a saber: 0,03; 0,05; 0,10; 0,15; 0,20 e 0,25 mol L⁻¹ em HNO₃. 0,15 mol L⁻¹.

Prepararam-se quatro soluções de HNO₃ a saber: 0,05; 0,08; 0,15 e 0,20 mol L⁻¹, fixando-se a concentração de nitrato de ferro (III) em 0,15 mol L⁻¹

Para calibração do ICP-OES na determinação de mercúrio no resíduo gerado preparou-se uma curva analítica nas concentrações de 0,1; 0,2; 0,4 e 0,6 mg L⁻¹ a partir da solução estoque de 1000 mg L⁻¹. Na determinação de carbono nas amostras de águas preparou-se uma curva analítica nas concentrações de 50; 100; 200 e 400 mg L⁻¹ a partir da solução estoque de 1000 mg L⁻¹.

3.3.2. Soluções de referência

As soluções de referência em 0, 2, 4, 6 e 8 mg L⁻¹ foram obtidas a

partir de diluições adequadas da solução estoque 1.000 mg L^{-1} de cloreto. A partir das mesmas soluções estoque, foram também obtidas as soluções de trabalho utilizadas no estudo dos parâmetros envolvidos no sistema proposto.

3.3.3. Soluções dos íons potencialmente interferentes

As soluções dos íons potencialmente interferentes foram obtidas a partir de diluições apropriadas das soluções estoques de 1000 mg L^{-1} dos sais em intervalo de concentrações $1,0, 2,0, 3,0, 5,0$ e $10,0 \text{ mg L}^{-1}$ de SO_4^{2-} ; CO_3^{2-} ; PO_4^{3-} ; NO_2^- ; NO_3^- e HCO_3^- .

3.3.4. Soluções empregadas na determinação do íon cloreto pelo método oficial

Foi empregada uma solução de nitrato de prata $0,0141 \text{ mol L}^{-1}$ como titulante. A partir de uma solução estoque de NaCl $0,0141$ e $0,0014 \text{ mol L}^{-1}$, foram preparados os padrões para a determinação do íon cloreto utilizando-se como indicador uma solução de K_2CrO_4 5% (m/v).

3.4. Procedimento experimental para determinação do íon cloreto em águas naturais

3.4.1. Preparação da resina epóxi contendo $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ imobilizado

Diversas composições ponderais de tiocianato de mercúrio(II) foram investigadas, fixando-se a quantidade de resina epóxi utilizada.

Pesaram-se $1,5 \text{ g}$ de resina epóxi e mais $1,5 \text{ g}$ de catalisador, homogeneizou-se, e para cada mistura dessas foram adicionadas massas diferentes do reagente $\text{Hg}(\text{SCN})_2$, a saber: $0,2; 0,3; 0,4; 0,5$ e $0,7 \text{ g}$, respectivamente.

A mistura permaneceu à temperatura ambiente por $2-3 \text{ h}$. O sólido rígido obtido foi triturado com um martelo. Após essa etapa, o material obtido foi triturado em um moinho de facas para obter partículas de menor granulometria. A seleção do tamanho das partículas foi realizada utilizando-se peneiras com granulometria nas faixa de $0,50-0,35$ e $0,35-0,25 \text{ mm}$.

Cerca de 100 mg das partículas de epóxi com granulometria entre 0,50-0,35 contendo $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ foram introduzidas por aspiração com uma seringa, dentro de tubos de polietileno (d.i. 2,0 mm e vários comprimentos) com uma das extremidades vedada com um pedaço de lã de vidro para prevenir a saída das partículas da coluna.

3.4.2. Preparo das amostras de águas naturais

As amostras A, B e C foram coletadas em diferentes profundidades: (A) superfície, (B) 1 m e (C) 3 m no rio Tietê na região de Barra Bonita e as amostras D e E foram coletadas no lago da UFSCar em diferentes pontos. Essas amostras foram filtradas utilizando-se papel de filtro faixa preta e reservadas em frascos de polietileno a uma temperatura de 15°C.

Na preparação das amostras A, B e C alíquota de cada amostra (1,0 mL) foram diluídas em balões volumétricos de 10,0 mL com água deionizada. Para as amostras D e E não houve a necessidade da etapa de diluição.

Foi construída uma curva analítica com concentração de cloreto variando-se entre 2,0 e 8,0 mg L⁻¹. As concentrações finais de cloreto das amostras foram obtidas comparando-se o sinal analítico das amostras com a curva analítica e considerando a diluição realizada.

3.4.3. Métodos Oficiais para determinação de íon cloreto

3.4.3.1. Titulação volumétrica

Os resultados obtidos empregando-se o procedimento FIA proposto foram comparados com os resultados obtidos empregando-se uma metodologia indicada no *Standard Methods* [51]. Nessa metodologia empregou-se o método volumétrico utilizando-se como titulante o nitrato de prata.

Alíquota de 10,0 mL da amostra padrão contendo 50 mg L⁻¹ do íon cloreto foi transferida para Erlenmeyer.

Para as amostras reais e o branco (água desionizada) pipetaram-se também 10,0 mL e transferiu-se para Erlenmeyer. Essas amostras foram tituladas com uma solução de AgNO_3 utilizando-se uma solução indicadora de K_2CrO_4 .

A concentração de cloreto foi calculada da seguinte forma:

$$\text{mg Cl}^- / \text{L} = \frac{(A - B) \times N \times 35,45}{\text{mL amostra}} \quad (\text{i})$$

onde:

A= volume gasto da solução de AgNO_3 para a amostra

B= volume gasto da solução de AgNO_3 para o branco

N= normalidade da solução de AgNO_3

3.4.3.2. Titulação condutométrica

Empregou-se a titulação condutométrica para a comparação dos resultados obtidos com o método padrão volumétrico utilizando *AgNO₃ Standard Methods* [51].

Neste procedimento, pipetou-se uma alíquota de 5,0 mL da solução estoque, contendo 50 mg L⁻¹ de cloreto. Para as amostras A, B e C pipetaram-se também 5,0 mL. Esse volume foi transferido para um béquer e adicionaram-se 45 mL de água desionizada. Após essa etapa, a amostra foi homogeneizada e titulada com AgNO_3 0,014 mol L⁻¹.

3.5. Determinação do íon cloreto em águas naturais utilizando-se o sistema de análise em fluxo proposto

3.5.1. Diagrama esquemático do sistema de análise por injeção em fluxo

Foram propostos dois sistemas de análises por injeção em fluxo. Os diagramas esquemáticos dos sistemas de análise utilizados estão representados nas Figuras 4 a e b.

- I. O primeiro sistema estudado está representado na Figura 4a

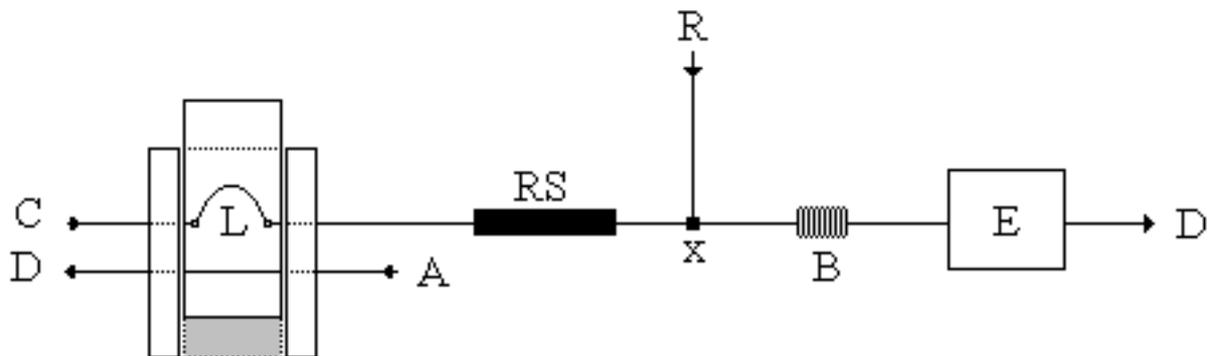


FIGURA 4a - C: transportador (água); D: descarte; A: amostra ou solução de referência de NaCl; RS: reator em fase sólida; R: reagente (nitrato férrico); X: ponto de confluência; B: bobina reacional e E: espectrofotômetro ($\lambda= 480$ nm).

É apresentado na Figura 4a um diagrama esquemático do sistema com reagente em confluência e reator em fase sólida inserido no percurso analítico. As soluções de referência ou amostra; L, alça de amostragem (500 μ L); C, solução transportadora (água desionizada) com vazão de 5,3 mL min^{-1} ; R, solução reagente de nitrato férrico 0,15 mol L^{-1} com vazão de 1,0 mL min^{-1} ; RS, reator em fase sólida contendo $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ (8 cm x 2.0 mm d.i.); E, espectrofotômetro (480 nm); B, reator helicoidal (100 cm); x, ponto de confluência; D, descarte.

Com esse sistema, foi realizada a otimização de todos os parâmetros químicos e físicos. Não foi possível dar continuidade no trabalho utilizando o reator em fase sólida nessa posição, pois os sinais obtidos não se mantinham constantes. Após 20 injeções da solução padrão de cloreto 10 mg L^{-1} , ocorria um decréscimo dos sinais analíticos havendo a necessidade da troca do reator. Devido este problema, foi proposta uma nova configuração com fluxo intermitente, visando regenerar o reator em fase sólida possibilitando o término do trabalho.

II. O segundo sistema estudado está representado na Figura 4b.

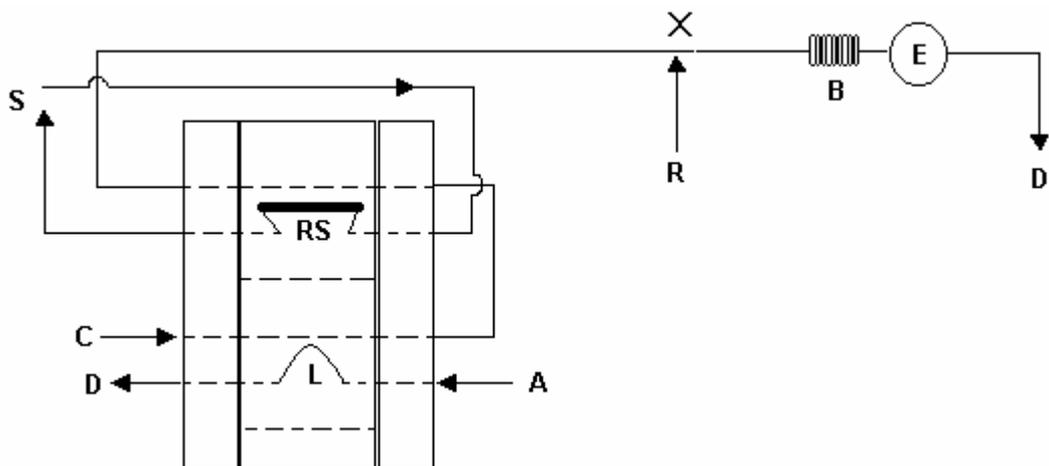


FIGURA 4b - C: transportador (água); D: descarte; A: amostra ou solução de referência de NaCl; S: solução de $\text{Hg}(\text{SCN})_2$; RS: reator em fase sólida; R: ponto de confluência e reagente (nitrato férrico); B: bobina reacional e E: espectrofotômetro ($\lambda = 480 \text{ nm}$).

Na Figura 4b, é apresentado um diagrama esquemático do sistema proposto para determinação espectrofotométrica do íon cloreto. As soluções de referência ou amostra; L, alça de amostragem ($500 \mu\text{L}$); C, solução transportadora (água desionizada) com vazão de $5,3 \text{ mL min}^{-1}$; R, solução reagente de nitrato férrico $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ com vazão de $1,0 \text{ mL min}^{-1}$; RS, reator em fase sólida contendo $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ ($8 \text{ cm} \times 2,0 \text{ mm d.i.}$); S, solução de $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ $0,12 \text{ \% (m/v)}$; E, espectrofotômetro (480 nm); B, reator helicoidal (100 cm); x, ponto de confluência; D, descarte.

Soluções de cloreto com concentrações entre 2 e 8 mg L^{-1} quando injetadas na solução transportadora, passam pelo reator em fase sólida retendo $\text{HgCl}_{2(s)}$ no RS liberando na solução transportadora o íon SCN^- . Em seguida, o SCN^- liberado reage com a solução de Ferro(III) $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ formando os complexos $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{SCN})_2]^+$, $[\text{Fe}(\text{SCN})_4]^-$, $[\text{Fe}(\text{SCN})_5]^{2-}$, $[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$ de coloração avermelhada que é monitorado em 480 nm .

Convém ressaltar que nesse sistema foi utilizado um fluxo intermitente, o qual emprega uma solução de $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ visando regenerar a coluna com o reagente em fase sólida.

3.6. Características analíticas

3.6.1. Precisão

A repetibilidade das medidas foi calculada fazendo-se 10 medidas consecutivas de solução padrão contendo 8 mg L^{-1} de cloreto.

3.6.2. Limite de detecção

O limite de detecção foi calculado de acordo com as normas da IUPAC, a qual estabeleceu que limite de detecção, expresso em termos de concentração (c_L) ou quantidade (q_L), deve ser a menor medida x_L capaz de ser detectada com uma razoável segurança, para um determinado procedimento analítico. Tem-se, então que:

$$x_L = \bar{x}_B + k s_B \quad (\text{ii})$$

—

Sendo x_B a média das medidas da prova em branco, s_B é o desvio padrão das medidas da solução do branco e k é um fator numérico definido de acordo com o nível de confiança desejado. A IUPAC sugere um valor 3 para esse fator.

Assim, o limite de detecção é definido como:

$$c_L(\text{ou } q_L) = k s_B / S \quad (\text{iii})$$

Nessa equação, S é o coeficiente angular da curva analítica.

3.7. Determinação da demanda química de oxigênio (DQO) em águas residuárias

3.7.1. Reagentes e soluções

Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico. Foram

empregados hidróxido de sódio, NaOH (Merck), glicose (Sigma), (H₂SO₄ (Merck), nitrato de prata (AgNO₃ (Merck)), cromato de potássio (K₂CrO₄ (Merck)). Soluções de NaOH: nas concentrações de 0,05; 0,1; 0,2 e 0,5 mol L⁻¹ foram utilizadas para a determinação da DQO em amostras de águas residuárias empregando-se o eletrodo de Cu/CuO.

Para a determinação da DQO utilizando-se o eletrodo de Ni/NiO foram preparadas cinco soluções de NaOH: 0,05; 0,1; 0,2; 0,5 e 0,75 mol L⁻¹. Preparou-se uma solução estoque de glicose 0,1 mol L⁻¹.

3.7.2. Soluções utilizadas para a determinação da DQO pelo método oficial

Preparou-se uma solução digestora de dicromato de potássio 0,0167 mol L⁻¹. Essa solução foi preparada com uma massa de 0,4913 g previamente seco, 3,33 mg de sulfato de mercúrio(II) e 16,7 mL de ácido sulfúrico concentrado. Foram dissolvidos e diluídos em balão volumétrico de 100 mL.

A solução catalisadora foi preparada pela dissolução de 5,5 g de sulfato de prata em 1 kg de ácido sulfúrico concentrado.

Preparou-se uma solução de sulfato ferroso amoniacal 0,1 mol L⁻¹. Essa solução foi padronizada com solução padrão de KMnO₄ 0,1047 mol L⁻¹.

Preparou-se uma solução indicadora 1,10 – fenantrolina monohidratada 1,5 % m/v.

3.7.3. Determinação da DQO em amostras de águas residuárias utilizando-se eletrodo Cu/CuO

3.7.3.1. Construções dos eletrodos de trabalho de Cu/CuO e Ni/NiO

Uma haste de cobre metálico de 10 cm de comprimento, com 4 mm de diâmetro, foi introduzida em um cilindro de vidro de 6 mm de diâmetro interno. Após a introdução da haste de cobre, os interstícios foram preenchidos com resina epóxi (Figura 5). Esse eletrodo permaneceu por 24 h à temperatura ambiente para secagem. Em seguida, a superfície metálica foi tratada com lixa de granulação 400 e 600 mesh, respectivamente. Para as medidas voltamétrica foi necessária a formação do óxido de cobre na superfície do eletrodo no intervalo de -1,2 a 0,9 V em NaOH 0,1 mol L⁻¹. Para o eletrodo de níquel o procedimento de preparo foi o mesmo,

utilizando um intervalo de potencial de 0,25 a 0,5 V em NaOH 0,5 mol L⁻¹. Para os dois eletrodos a estabilidade foi obtida após 50 ciclovoltagens.

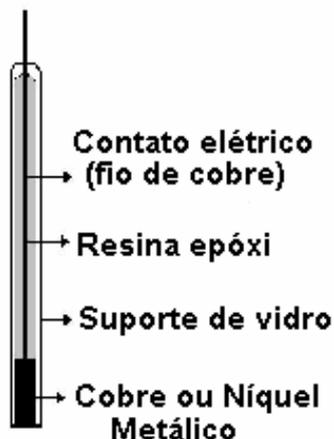


FIGURA 5 – Representação esquemática do eletrodo de Cobre e Níquel metálico

3.7.4. Preparo das amostras de águas residuárias

As amostras utilizadas foram coletadas em indústrias alimentícias na região de São Carlos-SP. Essas amostras foram mantidas em frascos de polietileno e armazenadas a uma temperatura de 15°C.

Primeiramente, alíquotas de 1,0 mL das amostras A, B e C foram adicionadas em balão volumétrico de 100,0 mL completando-se o volume com água desionizada. Para a amostra D não houve a necessidade de diluição.

Para a análise das amostras, transferiram-se 10,0 mL da solução eletrolítica NaOH 0,1 mol L⁻¹ para a célula eletroquímica, adicionou-se mais 0,5 mL das amostras. Primeiramente, foi determinado o voltamograma de varredura linear para a solução eletrolítica e, em seguida, o voltamograma para a solução de amostra. Para a determinação da DQO foi realizada adição da solução padrão de glicose 0,1 mol L⁻¹ obtendo-se concentrações finais na faixa de: $2,5 \times 10^{-3}$ a $1,4 \times 10^{-2}$ mol L⁻¹.

3.7.5. Determinação da DQO em amostras de águas residuárias utilizando-se eletrodo Ni/NiO

3.7.5.1. Preparo das amostras de águas utilizando-se o eletrodo de Ni/NiO

Convém ressaltar que o preparo dessas amostras é similar ao descrito no item 3.7.4. Entretanto, para a determinação da DQO foi adicionado na célula eletroquímica 0,2 mL da solução da amostra. Após obter o sinal da solução eletrolítica NaOH 0,5 mol L⁻¹ e o da amostra foi realizada adição de solução do padrão de glicose 0,1 mol L⁻¹ obtendo-se concentração final na faixa de: 2,5 x 10⁻⁴ a 2,4 x 10⁻³ mol L⁻¹. Na Figura 6 está representado uma célula eletroquímica para determinação de DQO em águas residuárias utilizando-se os eletrodos Cu/CuO e Ni/NiO.

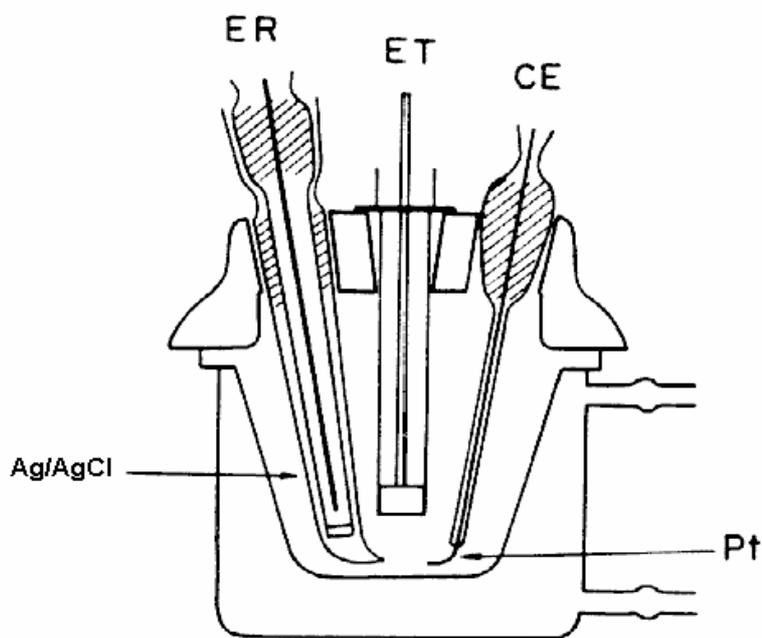


FIGURA 6- Representação esquemática de uma célula eletroquímica. Eletrodo de trabalho, eletrodo de Pt (contra eletrodo) e eletrodo de Ag/AgCl (eletrodo de referência).

Na avaliação do comportamento eletroquímico de cada um dos eletrodos, foram empregados 10,0 mL da solução do branco e adições sucessivas do respectivo padrão e da amostra. Nos resultados e discussões serão apresentados os voltamogramas, padrões e brancos estudados.

3.7.6. Preparo das amostras para as análises de DQO utilizando-se o método oficial

Pipetaram-se 2,5 mL das amostras e adicionaram-se em frascos de digestão. Para ocorrer a digestão adicionaram-se 3,5 mL de Ag_2SO_4 + 1,5 mL de uma solução contendo (H_2SO_4 + HgSO_4 + $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) mantendo-se sob aquecimento a 140°C em manta aquecedora por 2 h.

Após a digestão das amostras, estas foram resfriadas a temperatura ambiente e titulada com uma solução de sulfato ferroso amoniacal $0,1\text{ mol L}^{-1}$. Para a análise das amostras realizou-se o mesmo procedimento para o branco. A Figura 7 representa o esquema para a determinação de DQO pelo método padrão.

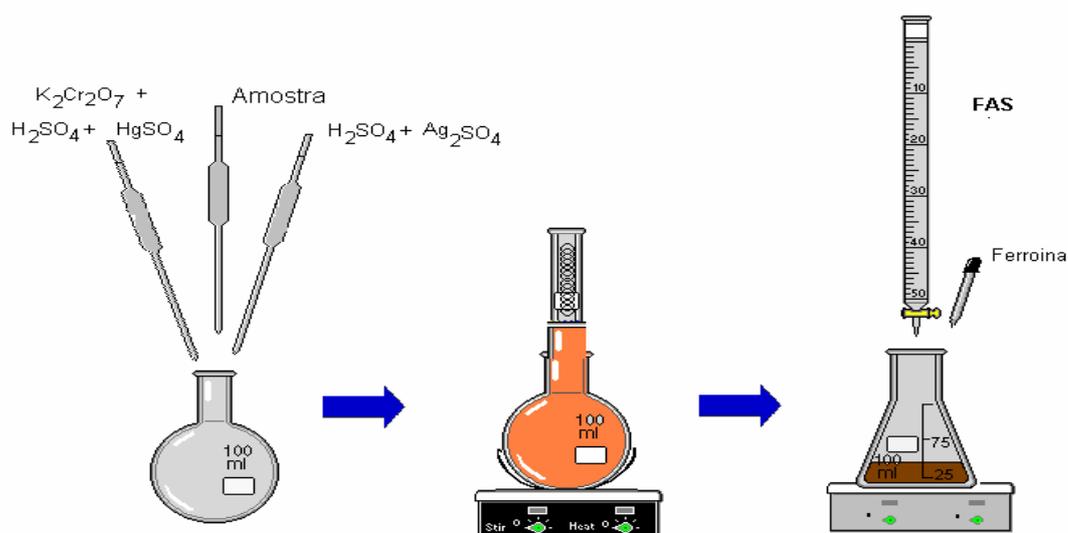


FIGURA 7- Representação esquemática para a determinação de DQO pelo método oficial.

O cálculo da DQO foi feito usando a equação:

$$\text{DQO (mg O}_2\text{ L}^{-1}\text{)} = \frac{(A - B) \times M \times 8000}{V_{\text{amostra}}} \quad (\text{iv})$$

A = volume (mL) de sulfato ferroso amoniacal gasto para titular a prova em branco

B = volume (mL) de sulfato ferroso amoniacal gasto para titular a amostra

M = concentração em mol L⁻¹ de sulfato ferroso amoniacal

V = volume em mol L⁻¹ de sulfato ferroso amoniacal

CAPÍTULO IV- RESULTADOS E DISCUSSÃO

CAPÍTULO IV- Resultados e Discussão

4. Espectrofotometria na região do visível para determinação do íon cloreto em águas

4.1. Estudos dos parâmetros físicos no sistema de análise por injeção em fluxo

4.1.2. Preenchimento das colunas

A etapa de preenchimento da coluna é uma etapa crítica, uma vez que estabelecerá a quantidade de reagente disponível para garantir uma reação completa do reagente $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ com o íon cloreto. Além disso, o preenchimento deve ser feito de forma a evitar volumes mortos, os quais causam perda da repetibilidade dos sinais. Assim dois procedimentos de preenchimentos foram testados para estabelecer qual seria mais conveniente. Inicialmente, a resina contendo o reagente imobilizado foi colocada em um recipiente e introduzida nas colunas com a ajuda de uma espátula. Entretanto, esse procedimento foi inviável uma vez que era difícil introduzir o material seco na coluna. No segundo caso, foi preparada uma suspensão da resina mais o reagente imobilizado e introduzido no tubo com auxílio de uma seringa por sucção. Após os experimentos, três colunas permaneceram a temperatura ambiente para secagem do material e o seu conteúdo foi pesado. A massa final teve uma variação média de 0,1g. Devido à dificuldade prática de introduzir exatamente a mesma quantidade de resina em cada uma das colunas.

4.1.3. Estudo dos parâmetros do reator em fase sólida

Avaliou-se a composição da resina polimérica contendo o reagente imobilizado, diâmetro interno do reator e comprimento do reator utilizando-se o sistema de análise por injeção em fluxo mostrado na Figura 4a.

Uma das dificuldades encontradas foi estabelecer a composição e a proporção ideal entre a resina e o reagente na construção do reator em fase sólida. Primeiramente, tentou-se a imobilização com a resina de poliéster e de metalacrilato de metila. Com essas duas resinas não houve uma imobilização adequada, pois a secagem do material ocorria em 7 dias e, ainda, o material permanecia flexível e de difícil moagem. O material mais apropriado foi aquele utilizando a resina epóxi e tempo de secagem de 2 a 3 h. Várias proporções do reagente foram estudadas fixando-se a massa da resina e alterando a massa do reagente.

Os principais fatores que afetam a construção do reator em fase sólida

foram avaliados, a saber: proporção em massa entre o $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ e a resina epóxi, diâmetro interno, comprimento do reator e tamanho das partículas. O sinal analítico estabilizou-se entre 10 e 20 injeções de soluções contendo 10 mg L^{-1} de cloreto no sistema proposto.

Cinco diferentes composições entre $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ e resina epóxi, 6,3%, 9,0%, 11,8%, 14,3% e 19,0% m/m foram investigadas para verificar o efeito da concentração de $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ sobre o sinal analítico (Figura 8). Observa-se um aumento do sinal analítico com o aumento da concentração de $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ incorporado à resina. Concentrações superiores a 19% do reagente não foram possíveis, pois não ocorreu a polimerização da resina empregada nestas concentrações. Como a composição ponderal de 19,0% resultou na máxima carga de $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ que pode ser agregada à matriz polimérica da resina epóxi, essa foi adotada em todo o trabalho.

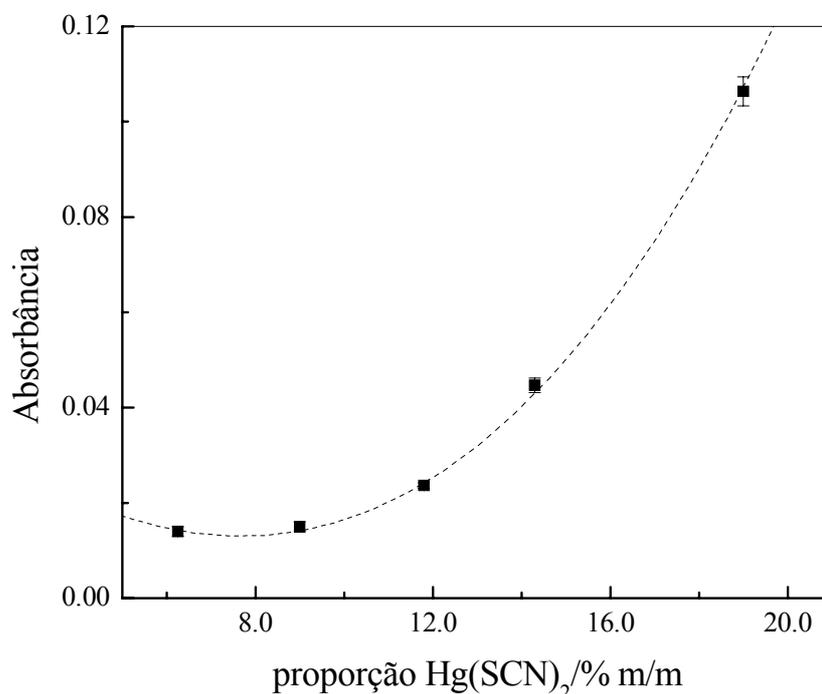
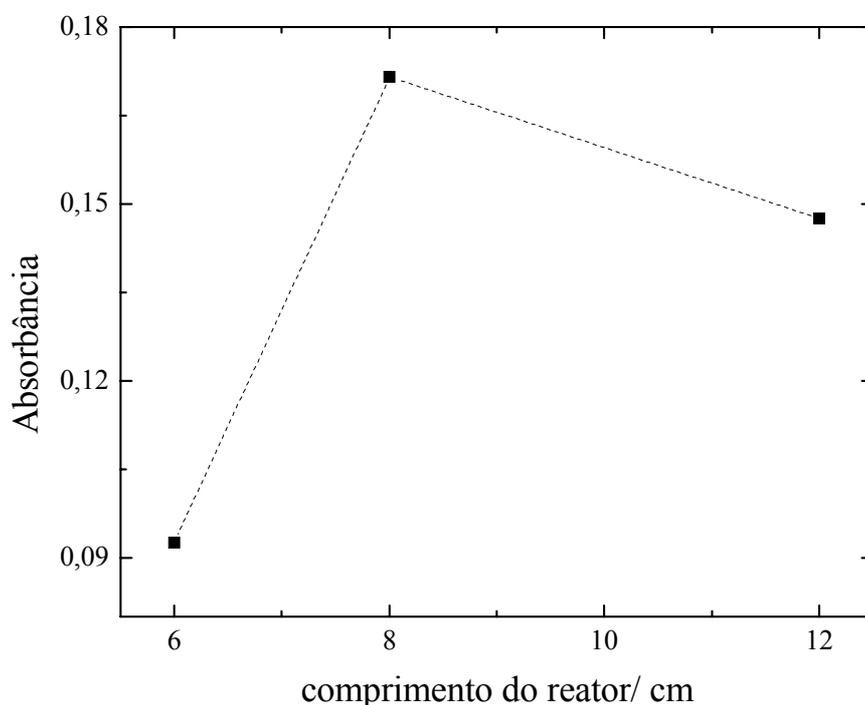


FIGURA 8 – Efeito da concentração de $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ no reator em fase sólida sobre o sinal analítico para uma concentração de 10 mg L^{-1} cloreto.

A granulometria das partículas introduzidas na coluna também afeta a eficiência do reator em fase sólida. Considerando os resultados obtidos nos trabalhos anteriores do grupo [52] duas faixas de tamanhos de partículas foram investigadas neste trabalho, ou sejam, 0,50 - 0,35 e 0,35 - 0,25 mm. A faixa de 0,50 - 0,35 mm resultou em um aumento no sinal analítico provavelmente devido à área de contato das partículas contendo o reagente imobilizado com a zona de amostra injetada. Além disso, não houve dificuldades operacionais para o empacotamento dos reatores ou problemas de pressão hidrodinâmica com esse tamanho de partícula. Para partículas menores havia aumento da pressão hidrodinâmica no sistema, não permitindo uma avaliação mais eficaz.

O efeito do diâmetro interno do reator em fase sólida de 1,0, 1,5, 2,0 e 3,0 mm foi também avaliado em colunas preparadas com o mesmo comprimento (8,0 cm) e tamanho de partícula (0,50 - 0,35 mm). Para colunas de 1,0 e 1,5 mm de diâmetro interno houve dificuldades no preenchimento. Colunas de 3,0 mm de diâmetro interno apresentaram uma maior dispersão da zona de amostra havendo uma diminuição nos sinais analíticos. Colunas com 2,0 mm de diâmetro interno resultaram em um aumento nos sinais analíticos e uma estabilidade da linha base. Sendo assim, o diâmetro interno de 2,0 mm foi escolhido.

A influência do comprimento do reator em fase sólida foi avaliada na faixa entre 6,0 e 12,0 cm empregando uma vazão da solução transportadora de 5,3 mL min⁻¹ (Figura 9). A magnitude de absorvância aumentou gradualmente, no



entanto, reatores com comprimentos superiores a 8,0 cm causaram um aumento acentuado da pressão hidrodinâmica do sistema. Isso deve ter ocorrido porque quanto maior o comprimento do reator em fase sólida, maior será a pressão hidrodinâmica do sistema em fluxo. Além disso, ocorreu uma maior dispersão devido ao tamanho do reator diminuindo os sinais analíticos. Dessa maneira, reatores de 8,0 cm e 2,0 mm (d.i.) empacotados com resina epóxi contendo $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ imobilizado em uma proporção de 19,0% (m/m) com tamanho de partículas na faixa de 0,50 - 0,35 mm foram utilizados em todas as medidas subseqüentes.

FIGURA 9 – Efeito do comprimento do reator em fase sólida sobre o sinal analítico para uma concentração 10 mg L^{-1} de cloreto.

Após a seleção dos parâmetros ideais para a construção do reator em fase sólida, foram estudadas as demais etapas de desenvolvimento do sistema para avaliar seu tempo de vida útil.

Um requisito importante para o tempo de vida do reator em fase sólida é a baixa solubilidade do reagente imobilizado na solução transportadora que constantemente flui pelo mesmo. Dessa forma, diversas concentrações de ácido nítrico (0,1; 0,01 e 0,001 mol L^{-1}) e água desionizada foram testadas e avaliadas quanto à repetibilidade, estabilidade da linha base e tempo de limpeza do sistema FIA. Nesses experimentos, as vazões das soluções transportadoras e reagente foram de 5,3 e 1,0 mL min^{-1} , volume de amostragem de 500 μL , bobina reacional de 100 cm e um reator em fase sólida (8,0 cm x 2,0 cm d.i.; tamanho de partícula 0,50-0,35 mm contendo 19% de $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ m/m imobilizado em resina epóxi.

Os melhores resultados em termos de aumento de sinal analítico e repetibilidade dos sinais transientes obtidos foram encontrados utilizando-se água desionizada como solução transportadora, já que para soluções ácidas devido à solubilidade do reagente $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ ocorreu a deterioração mais rápida do reator em fase sólida. Os sinais não se mantinham constantes, a linha base não permanecia estável e o tempo de vida do RS foi de aproximadamente 400 injeções. Convém ressaltar que o tempo de vida do reator se tornou mais longo quando se utilizou água desionizada como transportador.

Visando melhorar o desempenho do reator em fase sólida e a repetibilidade optou-se por uma configuração com um fluxo intermitente de uma solução de $\text{Hg}(\text{SCN})_2$, mostrado na Figura 4b, o qual regenera o reator em fase

sólida. Várias concentrações foram testadas: 0,03; 0,06; 0,12 e 0,24 mg L⁻¹. O sinal analítico, a repetibilidade dos sinais transientes e a estabilidade da linha base melhoraram significativamente, como indicado na Figura 10.

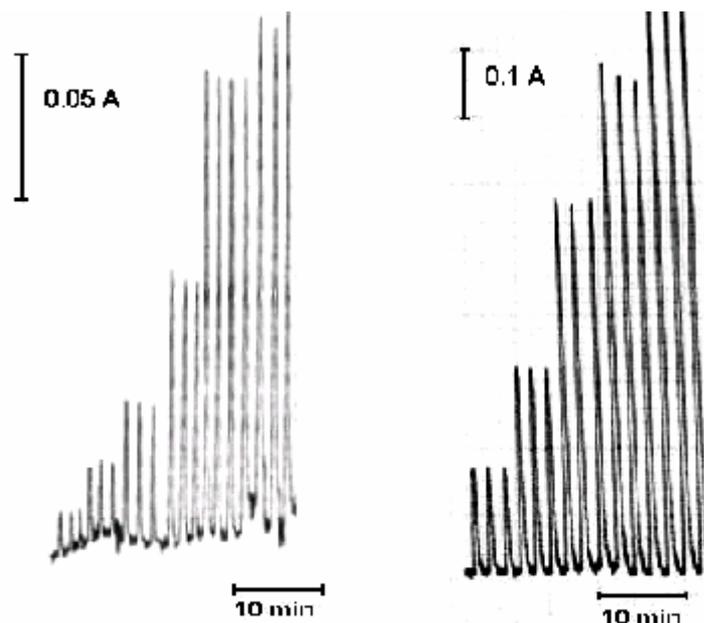


FIGURA 10 – Sinais transientes obtidos na determinação de cloreto utilizando-se o mesmo reator em fase sólida contendo Hg(SCN)₂ acoplado ao sistema de análise por injeção em fluxo. O diagrama da esquerda corresponde aquele obtido empregando o sistema da Figura 4a, os sinais são triplicatas das soluções de referência de cloreto nas concentrações de 5,0, 10,0, 20,0, 30,0, 40,0 e 50,0 mg L⁻¹. O diagrama da direita corresponde aquele obtido empregando o sistema da Figura 4b que emprega fluxo intermitente de solução de Hg(SCN)₂. Os sinais são triplicatas das soluções de referência de cloreto nas concentrações de 5,0, 10,0, 20,0, 30,0 e 40 mg L⁻¹.

A Figura 11 mostra o efeito da concentração da solução de Hg(SCN)₂ levando a um aumento da resposta analítica, como pode ser observado. Como a solução de Hg(SCN)₂ 0,24 mg L⁻¹ estava super-saturada, selecionou-se a solução 0,12 mg L⁻¹ para os trabalhos subseqüentes. Após a introdução de um fluxo intermitente no sistema, o tempo de vida do reator que era de aproximadamente 400 injeções passou para 1000 injeções mantendo em média 100% da resposta inicial.

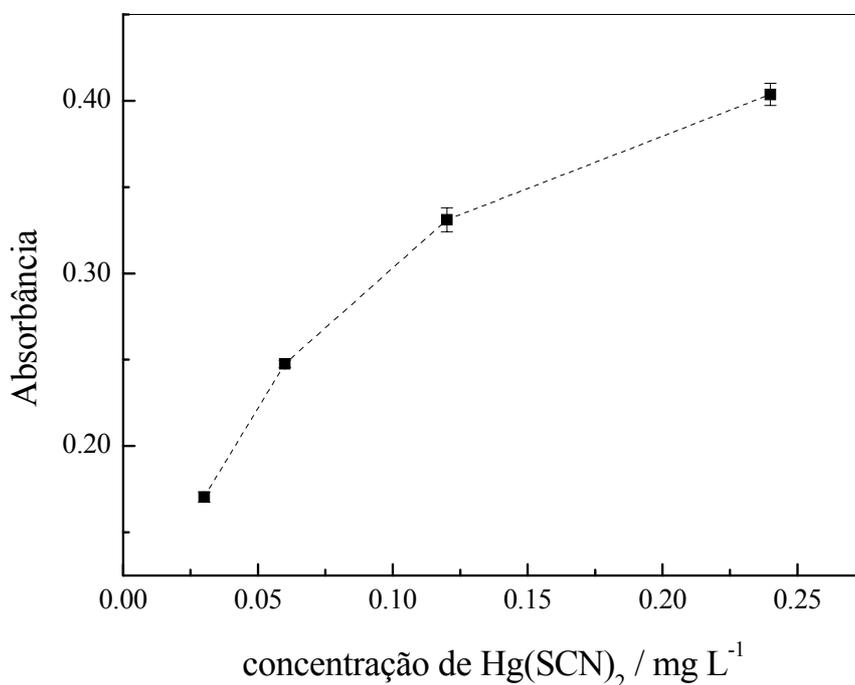


FIGURA 11- Efeito da concentração da solução de $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ sobre o sinal analítico empregada para regenerar o RS do sistema de análise por injeção em fluxo com fluxo intermitente utilizando-se uma concentração de 8 mg L^{-1} de cloreto.

A estabilidade e o tempo de vida do reator em fase sólida, sobre as condições estabelecidas foram estudados observando-se as inclinações das curvas analíticas (sensibilidade do procedimento em fluxo) obtidas no período de 20 dias, utilizando-se o mesmo RS. Durante esse período foram realizadas cerca de 1000 injeções de cloreto no intervalo de concentração de 2 a 8 mg L^{-1} . O desvio padrão relativo (RSD) entre as curvas analíticas foi de 2,5% mostrando uma excelente estabilidade de RS empregado.

4.3. Estudos dos parâmetros no sistema de análise por injeção em fluxo

As variáveis do sistema de análise por injeção em fluxo otimizadas foram: vazão da solução transportadora (C), volume da amostra (L) e dimensão do reator tubular helicoidal (B).

O efeito do volume da amostra foi avaliado variando-se o comprimento da alça de amostragem (L) entre 300 μL a 750 μL (Figura 12). A magnitude de absorvância aumentou acentuadamente até um volume da alça de amostragem de 500 μL . Acima desse volume, os sinais obtidos mantiveram-se praticamente constante. Sendo assim, selecionou-se um volume de 500 μL de amostra para o restante do trabalho por apresentar um maior sinal analítico.

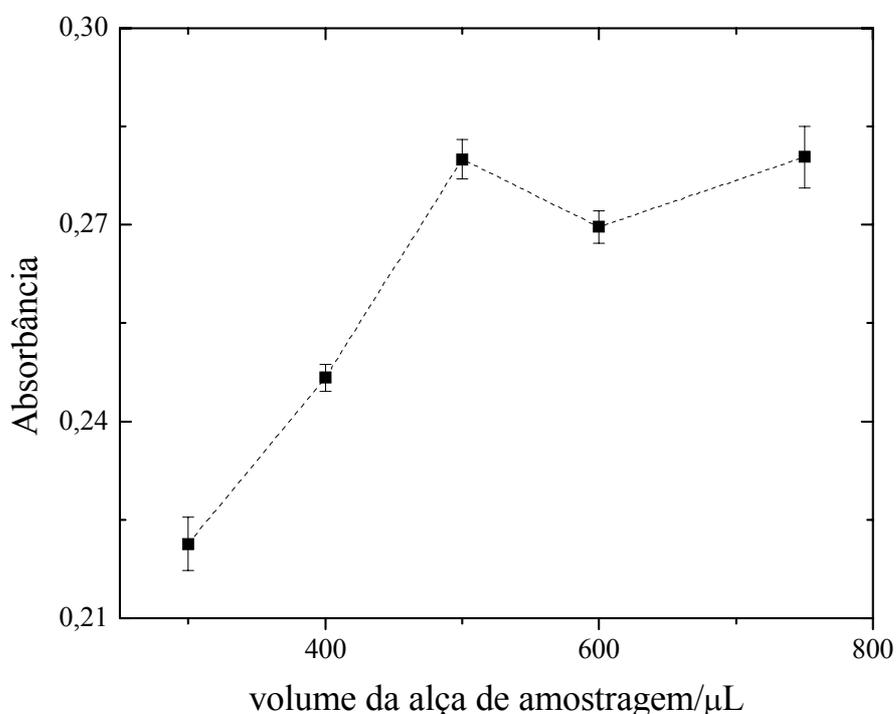


FIGURA 12 – Efeito do volume da amostra sobre o sinal analítico para uma concentração 10 mg L^{-1} de cloreto.

Avaliou-se o efeito do comprimento da bobina reacional sobre o sinal analítico variando-se de 40 a 150 cm, como mostrado na Figura 13. Verificou-se que a sensibilidade aumentou até o comprimento de 100 cm, ocorrendo um gradual decréscimo nos sinais analíticos devido ao aumento da dispersão, sendo assim selecionado o comprimento do reator de 100 cm.

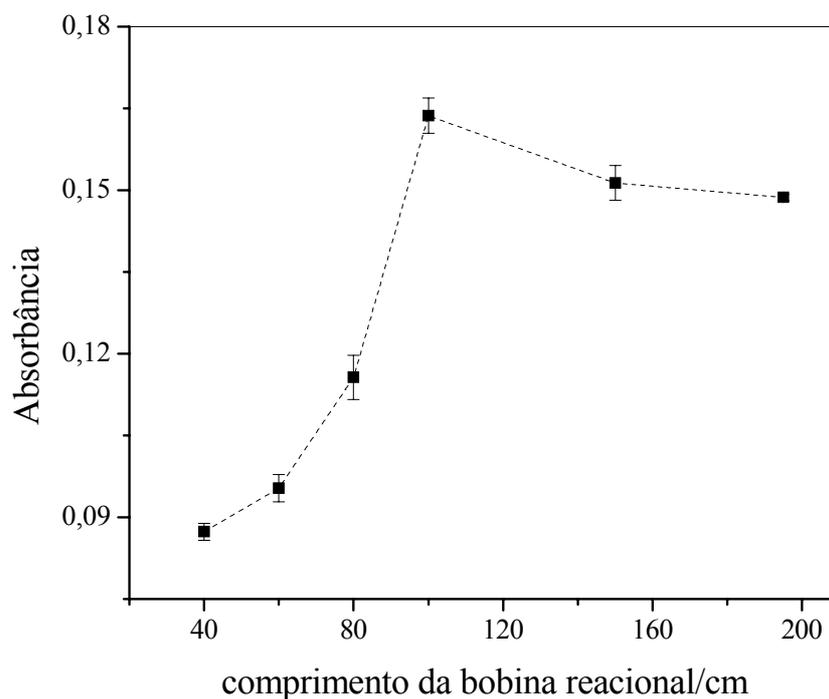


FIGURA 13 – Efeito do comprimento da bobina reacional sobre o sinal analítico para uma concentração 10 mg L^{-1} de cloreto.

A Figura 14 mostra o efeito da vazão da solução transportadora variando de $2,5$ a $5,5 \text{ mL min}^{-1}$ sobre o sinal analítico. A sensibilidade aumentou até uma vazão de $5,5 \text{ mL min}^{-1}$, pois para vazões menores o efeito da dispersão do produto formado durante o percurso analítico até o detector era significativo. Selecionou-se a vazão de $5,5 \text{ mL min}^{-1}$ por apresentar uma boa combinação entre o aumento dos sinais e a frequência analítica e também estabilidade da linha base.

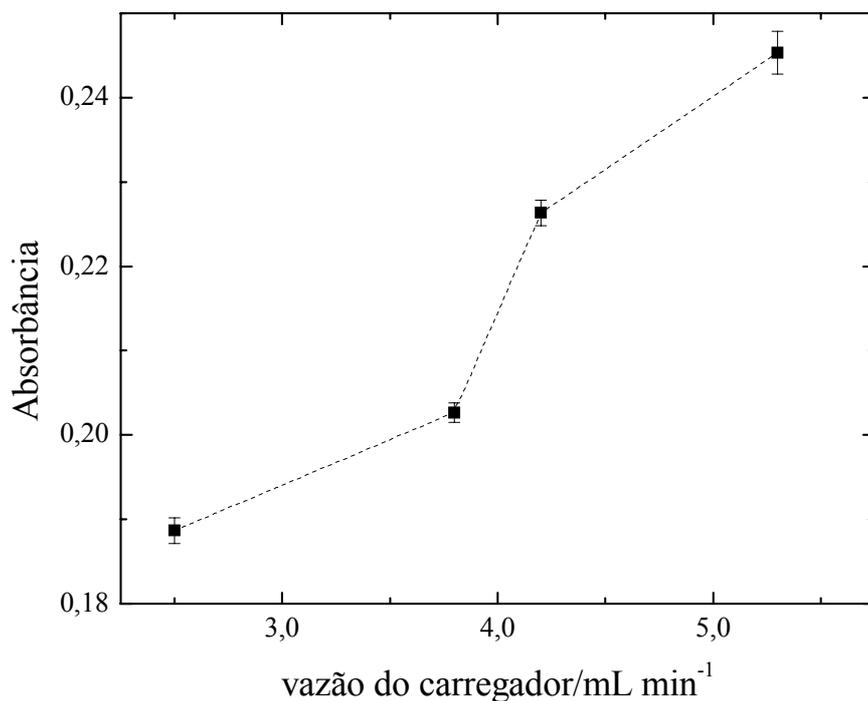


FIGURA 14 - Efeito da vazão da solução transportadora sobre o sinal analítico para uma concentração 10 mg L⁻¹ de cloreto

A vazão da solução do reagente nitrato férrico, mostrada na Figura 15, foi avaliada entre 0,4 e 1,5 mL min⁻¹ mantendo-se a vazão da solução transportadora em 5,5 mL min⁻¹. O sinal analítico aumentou gradualmente com o aumento da vazão até 1,0 mL min⁻¹, provavelmente devido à maior homogeneização da solução para essa vazão. Entretanto, para vazões maiores, os sinais analíticos foram menores, provavelmente devido à diluição no ponto de confluência. Uma vazão de 1,0 mLmin⁻¹ foi escolhida por apresentar maior sinal analítico e não comprometer a frequência analítica do procedimento FIA.

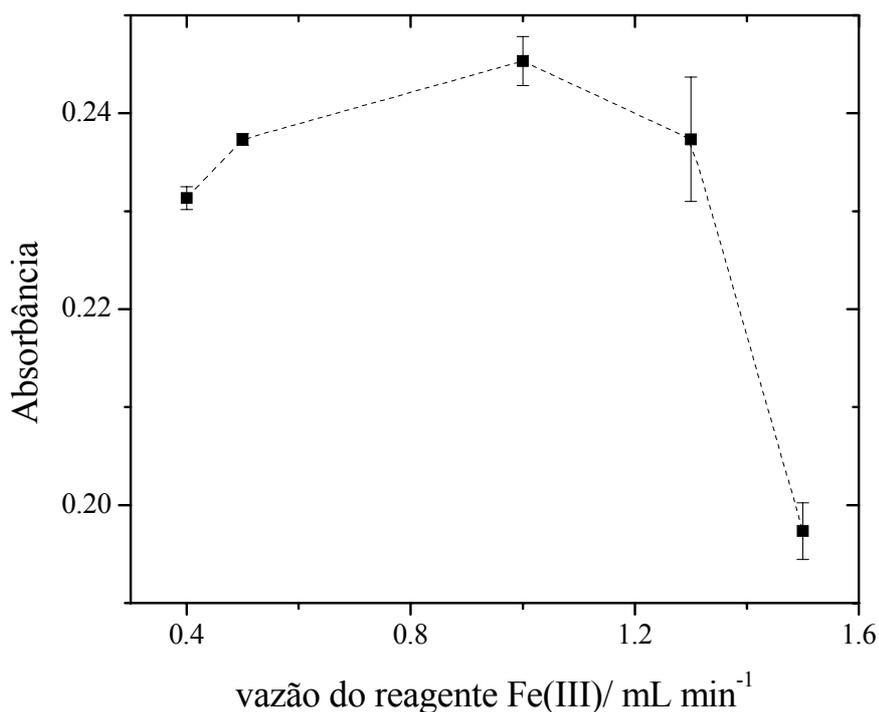


FIGURA 15 –Efeito da vazão do reagente nitrato férrico 0,15 mol L⁻¹ sobre o sinal analítico para uma concentração 10 mg L⁻¹ de cloreto.

O estudo do efeito da concentração de nitrato férrico, mostrado na Figura 16, foi avaliado variando de 0,03 a 0,30 mol L⁻¹. Observa-se um aumento significativo do sinal analítico com o aumento da concentração do reagente. A sensibilidade aumentou até a concentração de 0,20 mol L⁻¹ mantendo-se constante para valores maiores. Convém ressaltar que essa concentração de 0,20 mol L⁻¹ é alta, pois após aproximadamente 300 injeções, verifica-se adsorção de óxido de Fe³⁺ nas paredes da cela espectrofotométrica, ocasionando instabilidade da linha base e, por conseqüência, requer limpeza periódica com solução de HCl 0,01 mol L⁻¹. Portanto, selecionou-se a concentração de 0,15 mol L⁻¹ por apresentar uma melhor estabilidade da linha base sem a ocorrência significativa de adsorção de Fe(III).

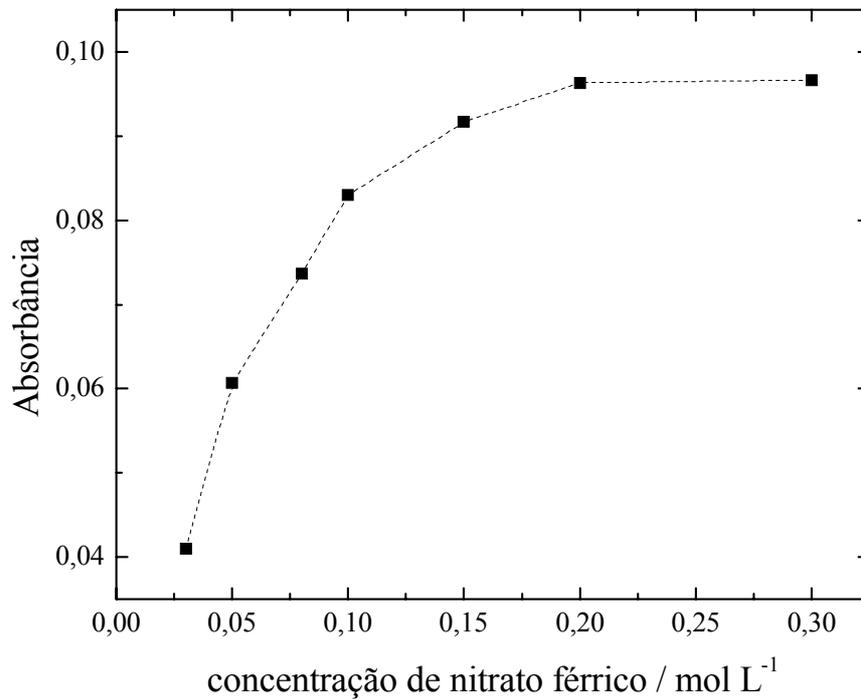


FIGURA 16 - Efeito da concentração do reagente nitrato férrico sobre o sinal analítico para uma concentração de cloreto 10 mg L⁻¹.

A Figura 17 apresenta o estudo do efeito da concentração de HNO₃ na solução do reagente nitrato de férrico sobre o sinal analítico. O estudo desse parâmetro foi feito variando-se a concentração do ácido nítrico de 0,05 a 0,20 mol L⁻¹. Observa-se que há um aumento da absorbância até uma concentração de 0,10 mol L⁻¹. Para concentrações superiores de HNO₃ houve diminuição da absorbância, além de ser observado um aumento da instabilidade da linha base e diminuição na precisão dos sinais devido ao efeito Schlieren.

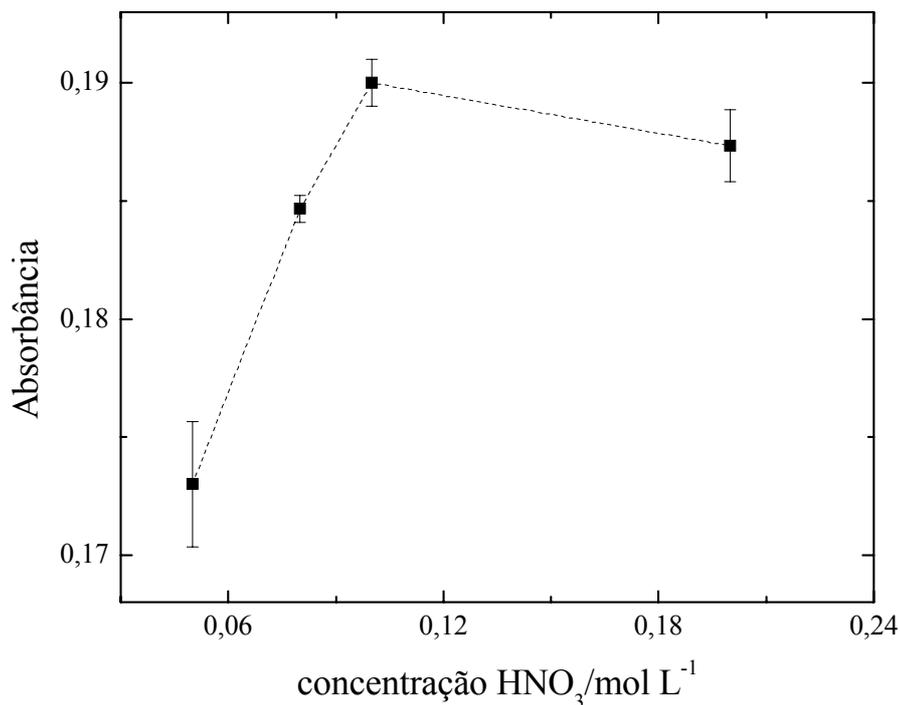


FIGURA 17 – Efeito da concentração de HNO₃ na solução de nitrato férrico sobre o sinal analítico para uma concentração de 10 mg L⁻¹ de cloreto.

4.4. Avaliação do efeito de concomitantes

O efeito de interferentes em potencial normalmente presentes em amostras de águas foi avaliado. Nesses experimentos foram utilizadas soluções de referência contendo 10,0 mg L⁻¹ de cloreto, para cada um dos possíveis interferentes, ou seja: sulfato, fosfato, nitrito, nitrato, carbonato e bicarbonato, em concentrações de 1,0, 2,0, 3,0, 5,0 e 10,0 mg L⁻¹. Para esse estudo, nenhuma das substâncias investigadas causou qualquer interferência na determinação de cloreto como pode ser observado na Tabela 3, com exceção do fosfato e do carbonato que causaram interferência positiva da ordem de 5,5% e 14,8%, respectivamente, para uma razão de concentração de 1:1, sobre o sinal analítico, impossibilitando assim a determinação de cloreto em amostras contendo essas espécies nessas concentrações.

Tabela 3. Efeito dos íons interferentes em sistema de análise por injeção em fluxo sobre a determinação de cloreto

Íons estudados	relação Cl ⁻ :interferente	% interferência
SO ₄ ²⁻	10:1; 10:2; 10:3; 10:5 e 1:1	0
PO ₄ ³⁻	10:1; 10:2; 10:3; 10:5	0
PO ₄ ³⁻	1:1	5,5
CO ₃ ²⁻	10:1; 10:2; 10:3; 10:5	0
CO ₃ ²⁻	1:1	14,8
HCO ₃ ⁻	10:1; 10:2; 10:3; 10:5; 1:1	0
NO ₂ ⁻	10:1; 10:2; 10:3; 10:5 e 1:1	0
NO ₃ ⁻	10:1; 10:2; 10:3; 10:5 e 1:1	0

4.5. Determinação do íon cloreto utilizando-se o método oficial (volumétrico) e condutométrico

O teor de cloreto nas amostras de águas naturais A, B e C foi determinado empregando-se titulação condutométrica e volumétrica (Método oficial do *Standard Methods*)

Nas Figuras 18, 19, 20 e 21 são apresentadas as determinações dos volumes equivalentes encontrados nas determinações das concentrações de íon cloreto no padrão e nas amostras. Para fazer a correção de volume das amostras utilizou-se um programa Visual Basic. Na Tabela 4 estão apresentados os teores de cloreto nas amostras de águas naturais.

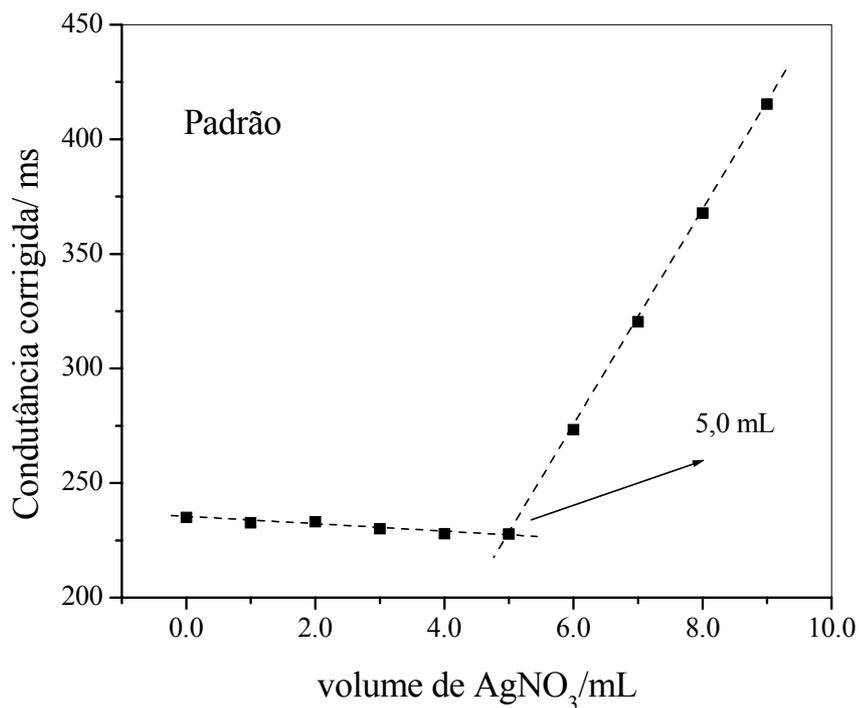


FIGURA 18- Determinação de cloreto na solução de referência contendo 50 mg L⁻¹ empregando-se o método condutométrico.

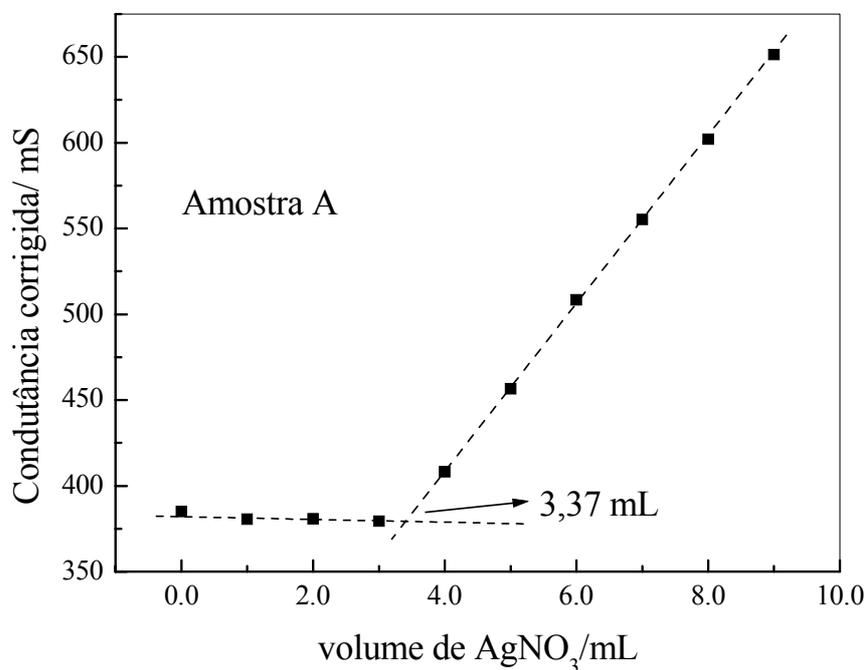


FIGURA 19- Determinação de cloreto na amostra A empregando-se o método condutométrico

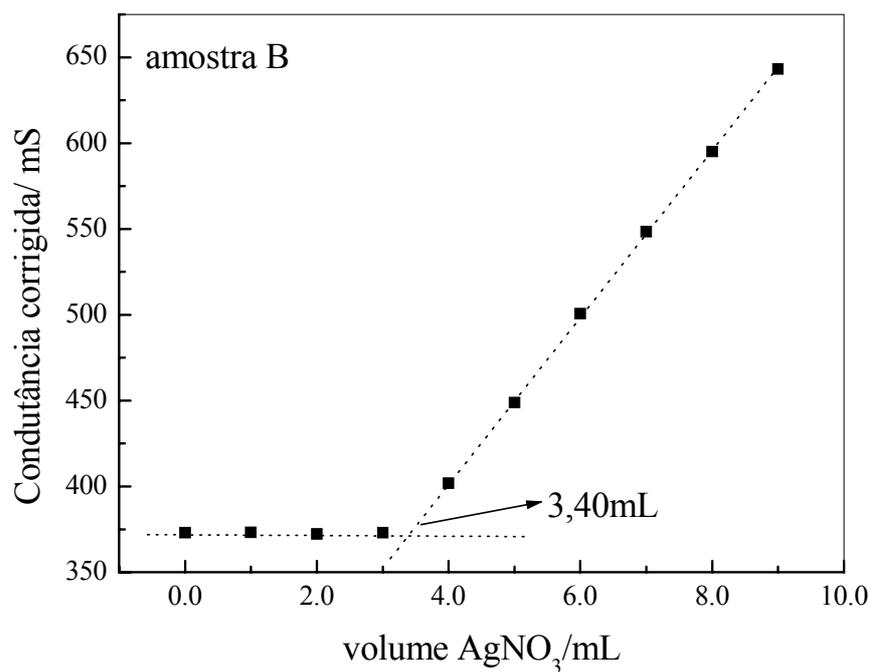


FIGURA 20- Determinação de cloreto na amostra B empregando-se o método condutométrico

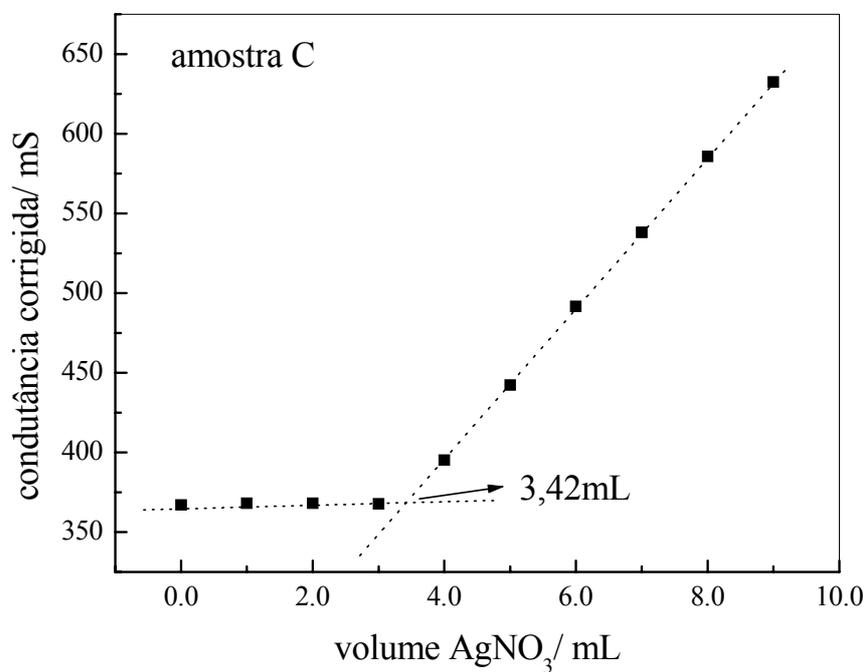


FIGURA 21- Determinação de cloreto na amostra C empregando-se o método condutométrico

Tabela 4. Determinação de cloreto em águas naturais com dois métodos recomendados pelo *Standard Methods of Water and Wastewater* [51].

Amostra	cloreto mg L ⁻¹	
	Titulação Volumétrica	Titulação Condutométrica
Padrão	50,9 ± 0,4	49,7 ± 0,3
A superfície	34,0 ± 0,2	33,8 ± 0,1
B 1m	34,0 ± 0,1	34,0 ± 0,1
C 3m	35,0 ± 0,1	35,0 ± 0,2

4.8. Determinação do íon cloreto utilizando-se o sistema de análise por injeção em fluxo com fluxo intermitente

Para a determinação do cloreto em águas, primeiramente foi realizada a determinação de carbono no ICP-OES. Os resultados obtidos variaram entre 300 a 90 ppm.

A princípio foi realizada a análise do cloreto sem a etapa de diluição no sistema em fluxo proposto. Nessa determinação foi observada uma interferência significativa nos sinais analíticos devido à matéria orgânica (carbono) presente nas amostras de águas. Essa interferência foi causada porque o teor de carbono afetava o reator em fase sólida impossibilitando a determinação de cloreto. Provavelmente, isso ocorreu porque a matéria orgânica presente nas amostras de águas estava adsorvendo sobre a resina epóxi contendo o reagente Hg(SCN)₂.

Após essa etapa, foi estudada para a determinação do cloreto solução diluída nas amostras. Observou-se a necessidade de uma diluição de dez vezes, obtendo um teor de aproximadamente de 30 mg L⁻¹ de carbono possibilitando a análise de cloreto nas amostras de águas. Portanto, realizou-se a análise das amostras pela injeção das soluções diluídas, comparando-se os sinais transientes obtidos com uma curva analítica.

Foi construída uma curva analítica (Figura 22) com concentração de cloreto variando entre 2,0 a 8,0 mg L⁻¹ com $A = 0,02575 \times [Cl] + 0,0815$, sendo A o valor de absorvância e [Cl] é concentração de cloreto em mg L⁻¹ ($r=0,9936$). A Figura 23 apresenta os sinais transientes obtidos para soluções de referência de cloreto nas concentrações de 2 a 8 mg L⁻¹ seguido das amostras (A – E) e novamente as soluções de referência de cloreto em concentrações decrescentes. A

Tabela 5 apresenta os resultados obtidos da determinação do íon cloreto nas amostras de águas naturais empregando-se o procedimento em fluxo proposto e o padrão do *Standard Methods of Water and Wastewater* [51].

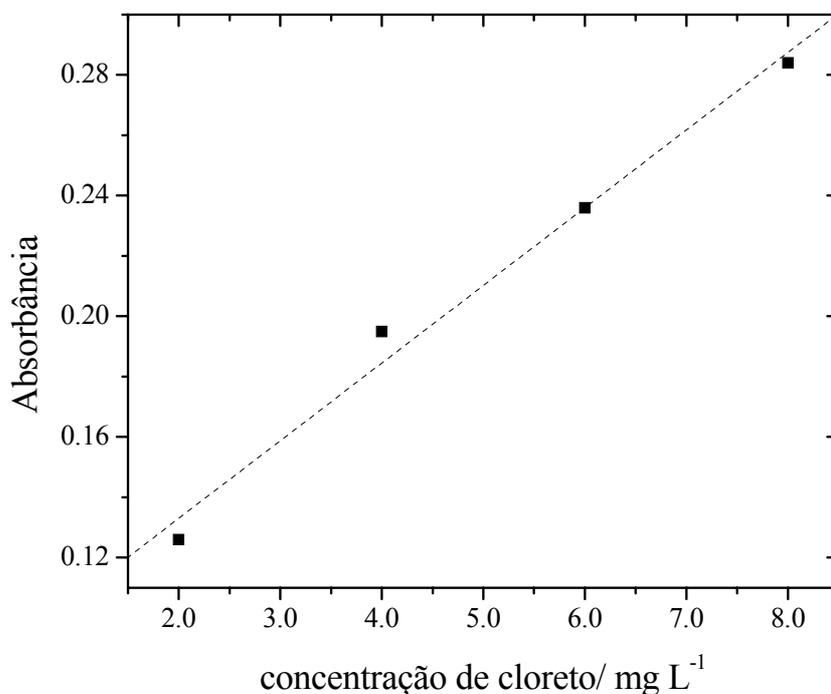


FIGURA 22- Curva analítica para determinação de cloreto empregando sistema de análise por injeção em fluxo.

O limite de detecção do sistema de análise por injeção em fluxo foi de $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ ($3 \times \sigma_{\text{branco}}/\text{inclinação da curva analítica}$). O desvio padrão relativo de 10 determinações sucessivas de cloreto $8,0 \text{ mg L}^{-1}$ foi de 2,25 % e a frequência analítica alcançada foi de 100 determinações por hora.

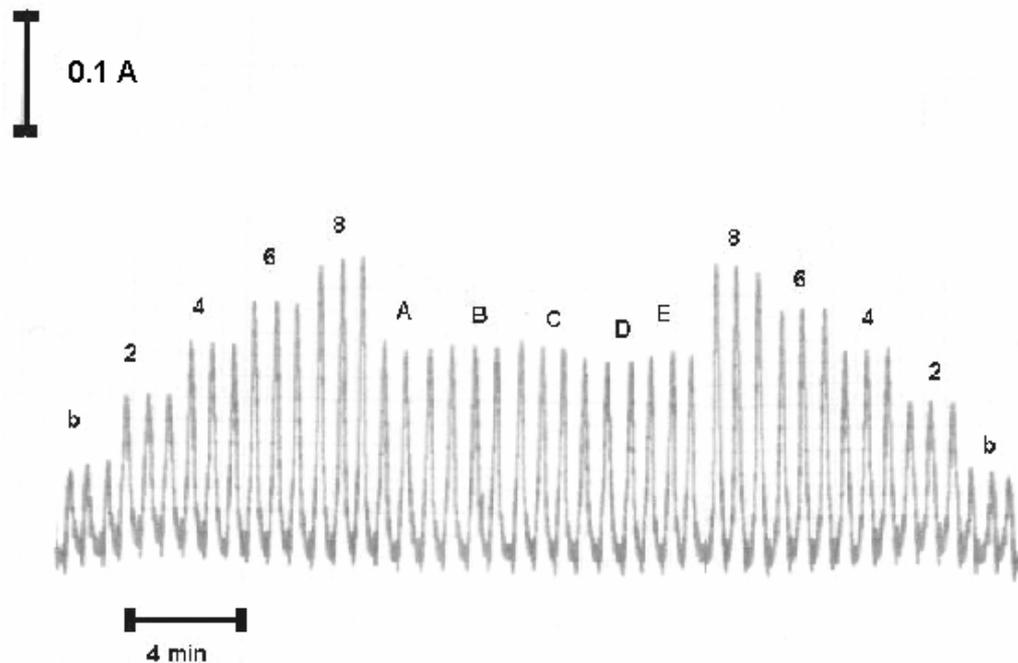


FIGURA 23 – Fiagrama típico para a determinação de cloreto empregando-se o sistema de análise por injeção em fluxo (Figura 4b). Injeções do branco (b); curva analítica 2, 4, 6 e 8 mg L⁻¹ de cloreto e a análise das amostras A, B e C do rio Tiête e D e E do lago da Federal.

Tabela 5. Determinação de cloreto em amostras de águas empregando-se o sistema FIA proposto e o método de referência.

Amostras	Cloreto (mg L ⁻¹)		E _R (%)
	Volumétrico	Proposto	
A	34,0 ± 0,2	36,0 ± 0,1	+5,9
B	34,0 ± 0,1	37,0 ± 0,1	+8,8
C	35,0 ± 0,1	35,0 ± 0,2	0
D	3,0 ± 0,2	3,4 ± 0,1	+13
E	3,8 ± 0,1	4,0 ± 0,1	+5,2

n=3; nível de confiança 95%.

E_R: erro relativo entre e método proposto e o método de referência

Aplicando-se o teste *t*-pareado [53] aos resultados obtidos empregando-se esses dois procedimentos, verifica-se que os resultados estão em concordância em um nível de 95% de confiança, confirmando a exatidão do sistema FIA proposto.

O sistema de análise por injeção em fluxo com detecção

espectrofotométrica desenvolvido para determinação do íon cloreto não apresentou diferenças analíticas significativas quando comparado aos outros procedimentos em fluxo propostos para determinação de íon cloreto. No entanto, o sistema de análise por injeção em fluxo proposto, empregando o $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ imobilizado em resina epóxi, reduz consideravelmente o consumo desse reagente. A quantidade do mercúrio consumido na determinação de íons cloreto foi reduzida de 1,72 mg [13] para 10 μg no sistema proposto. Pode-se observar na Tabela 6 o consumo de reagente para determinação do íon cloreto.

Tabela 6. Consumo de reagente no procedimento de análise por injeção em fluxo proposto para determinação de cloreto em águas

Referências	mg por determinação		
	Fe (III)	Hg (II)	SCN ⁻
Chereg [13]	18,44	1,72	1,00
Krug [16]	0,14	0,19	0,11
Ruzicka [17]	7,21	0,68	0,40
Chalk [18]	11,15	0,60	0,80
Almuaibed [19]	5,62	1,14	0,66
Rocha [54]	1,30	0,11	0,06
Método Proposto	5,0	0,01	0,007

Como mostrado na Tabela, a quantidade do reagente tóxico consumido por determinação foi reduzida de 1,72 mg no sistema de análise por injeção em fluxo [13] para 0,01 mg com o sistema proposto. A quantidade de SCN^- consumida por determinação também foi consideravelmente reduzida de 1,00 mg [13] para 0,007 mg de acordo com o sistema de análise em fluxo proposto. Esses resultados foram obtidos com um sistema. O sistema de análise por injeção em fluxo proposto não apresentou diferenças analíticas significativas quando comparado com os outros sistemas descritos na literatura.

Outra característica importante no método proposto é o teor de mercúrio encontrado no resíduo gerado (solução de descarte) proveniente da análise por injeção em fluxo. O teor de mercúrio encontrado no ICP-OES foi de 0,35 mg L^{-1} , indicando uma redução de aproximadamente 200 vezes quando comparado com as concentrações de descartes de procedimento descrito na literatura [16].

Uma outra vantagem no método é referente à imobilização do $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ em resina epóxi. Almuaibed *et al.*[19] empregaram um reator em fase sólida com o reagente tiocianato de mercúrio não imobilizado. Devido essa característica do método observou-se que o consumo era 100 vezes maior do reagente quando comparado com o método proposto. Além disso, a vida útil do reator foi de apenas 50 determinações, havendo perda dos sinais analíticos devido à lixiviação do reagente.

5. Determinação da DQO em amostras de águas residuárias de indústrias alimentícias

5.1. Estudos Preliminares

Inicialmente, diversos eletrodos quimicamente modificados foram avaliados para a determinação da DQO em amostras de águas residuárias de indústrias alimentícias como: águas de abatedouro de frango, laticínio e de refrigerantes. Foram estudados diversos parâmetros tais como: solução eletrolítica, intervalo de potencial e velocidade de varredura de potenciais, utilizando-se como padrão de demanda química de oxigênio (DQO) glicose, frutose, lactose, oxalato de sódio e hidrogenoftalato de potássio.

Dentre os eletrodos estudados, apenas os eletrodos de Cu/CuO e Ni/NiO apresentaram o melhor desempenho analítico sendo assim selecionados para a determinação da DQO. Na Tabela 7 estão apresentados os eletrodos estudados nesse trabalho.

Na preparação eletroquímica do eletrodo de cobre e níquel para a determinação da DQO é necessária a presença de íons hidroxila (soluções básicas) para a formação da camada de óxido. A voltametria cíclica é necessária para a determinação das propriedades eletroquímicas e três óxidos são observados em potenciais distintos: a) Cu_2O , b) CuO e c) $\text{CuO}(\text{OH})$ sendo a terceira espécie (c) a responsável pela mediação da oxidação dos carboidratos e/ou aminoácidos presentes[29,30] nas amostras de águas residuárias de indústrias alimentícias da Cidade de São Carlos. A preparação eletroquímica do eletrodo de níquel também é feita em meio alcalino, sendo o seu comportamento voltamétrico acompanhado por voltametria cíclica. Nesse caso, apenas dois óxidos [31,32]: a) $\text{Ni}(\text{OH})_2$ e b) $\text{NiO}(\text{OH})$ parecem estar envolvidos no processo redox do eletrodo.

Tabela 7. Eletrodos estudados na determinação da DQO utilizando a técnica de voltametria cíclica.

Modificadores	Natureza do eletrodo
CoPc	EPCM
[R ₄ N]-MnO ₄ ⁻	EPCM
[R ₄ SO ₃ ⁻]- Ce(IV)	EPCM
PbSO ₄	EPCM
Ag ₂ Cr ₂ O ₇	EPCM
Cu/CuO	Eletrodo metálico
Ni/NiO	Eletrodo metálico

CoPc: ftalocianina de cobalto

EPCM: Eletrodo de pasta de carbono modificado

O primeiro eletrodo estudado foi um eletrodo de pasta de carbono modificado com Ce(IV). A imobilização de Ce(IV) foi implementada em uma resina de troca catiônica forte contendo o co-polímero de estireno-divinilbenzeno e grupos sulfônicos na forma sódica (R-SO₃⁻Na⁺). Após a substituição do sódio(I) pelo cátion Ce(IV), tem-se cério(IV) imobilizado como Ce[(R-SO₃⁻)₄]. Os eletrodos de pasta de carbono modificados com Ce[(R-SO₃⁻)₄] foram confeccionados misturando inicialmente pó de grafite com Nujol[®] ou parafina (aglutinantes), sendo em seguida incorporado esse modificador na pasta. Entretanto, estudos preliminares empregando-se soluções de glicose ou de hidrogenoftalato de potássio como padrões de DQO não mostraram nenhuma resposta analítica para a reação de oxidação desses compostos. Os voltamogramas cíclicos estudados para a oxidação da matéria orgânica presente nas amostras de águas residuárias (abatedouro de frango, laticínio e refrigerantes) não apresentaram nenhum pico voltamétrico que merecesse destaque. Ademais, o Ce[(R-SO₃⁻)₄] não apresentou nenhuma atividade catalítica para a reação de oxidação dos compostos orgânicos presentes nas amostras de águas residuárias.

Em continuação, foram construídos outros eletrodos de pastas de carbono modificados (EPCM) com ftalocianina cobalto (CoPc); sulfato de chumbo PbSO₄; dicromato de prata (Ag₂Cr₂O₇) e com íon permanganato (MnO₄⁻) imobilizados em resina de troca aniônica. Outrossim, foram feitos estudos de caracterização das propriedades eletroquímicas desses eletrodos em soluções

aquosas de NaOH, HNO₃, K₂CO₃, H₂SO₄ e Na₂CO₃ em concentrações de 0,1; 0,2 e 0,5 mol L⁻¹, como eletrólito suporte.

Com o objetivo de determinar DQO, vários padrões foram investigados e vários parâmetros também foram avaliados como: solução eletrolítica, tipo de modificadores, intervalo de potencial (E), velocidade de varredura de potencial (v). Entretanto, nenhum dos eletrodos estudados apresentou resultados satisfatórios.

5.2. Parâmetros estudados na determinação da DQO utilizando-se eletrodo Cu/CuO

5.2.1. Comportamento eletroquímico do eletrodo de cobre

O comportamento eletroquímico do eletrodo de cobre Cu/CuO foi investigado por voltametria cíclica na presença e na ausência da solução de glicose 0,1 mol L⁻¹. Os voltamogramas cíclicos obtidos são apresentados na Figura 24. Nessa figura podem ser observados 3 pares de picos redox na varredura anódica (pico 1 = -0,38 V, pico 2 = 0,10 V e pico 3 = 0,66) e varredura catódica (pico 4 = 0,62 V, pico 5 = -0,58 V e pico 6 = -0,86) atribuídos aos pares redox Cu(0)/Cu(I) (picos 6 e 1); Cu(I)/Cu(II) (pico 5 e 2) e Cu(II)/Cu(III) (pico 4 e 3). O comportamento eletroquímico do eletrodo de cobre em meio alcalino tem sido muito estudado por apresentar propriedades de oxidação dos carboidratos e aminoácidos [55,56-59]. O perfil voltamétrico do eletrodo de cobre obtido nesse estudo é similar àquele obtido por Baldwin *et al.* [55,59] quando estudaram o comportamento eletroquímico de um eletrodo de cobre para a determinação de carboidratos, aminoácidos e peptídeos. Os processos redox mais intensos observados pelos autores incluem dois picos anódicos em -0,4V e -0,1V com conseqüente formação de Cu(I) e Cu(II) na superfície do eletrodo e picos catódicos em -0,6V e -0,8V correspondente respectivamente ao processo de redução de Cu(I) a Cu(0). Esse comportamento observado e proposto por Baldwin *et al.* é o mesmo que aquele descrito em 1977 por Ashworth & Fairhurst [60] e sendo posteriormente confirmado por vários outros grupos de pesquisa [61,62].

A formação de Cu(III), como CuOOH, está também associada a evolução de oxigênio, que segundo Torto *et al.* [30] auxilia na oxidação de diversos compostos orgânicos. Além disso, a eletrocatalise sobre a superfície do eletrodo de

cobre, diminui o potencial de trabalho e aumenta a atividade eletrocatalítica de oxidação de compostos orgânicos, uma vez que há um aumento acentuado da velocidade de oxidação de diversos compostos orgânicos [30].

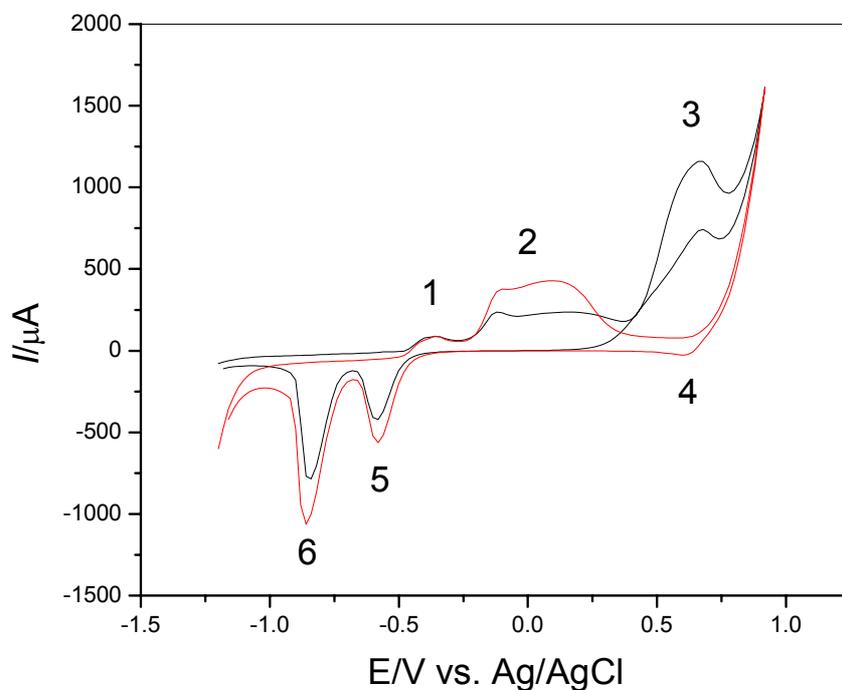


FIGURA 24- Voltamogramas cíclicos obtidos empregando-se o eletrodo de cobre em solução de NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ na ausência (vermelho) e presença (preto) de glicose $5,7 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, $\nu = 20 \text{ mV}^{-1}$, a 25°C .

5.2.2. Formação do óxido de cobre na superfície do eletrodo metálico

Inicialmente, foi estudada a formação de óxidos de cobre sobre a superfície do eletrodo de cobre metálico empregando-se voltametria cíclica. Nesses estudos, varreduras sucessivas de potenciais no intervalo de $-1,2$ a $0,9 \text{ V vs Ag/AgCl}$ foram feitas em solução de hidróxido de sódio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ como eletrólito suporte. Como pode ser observado na Figura 25, houve um aumento da corrente de pico em função das sucessivas varreduras, sendo que após 50 ciclos de varredura de potencial, naquele intervalo de potenciais (janela de potenciais), as correntes anódicas e catódicas foram máximas, indicando o recobrimento da superfície do eletrodo com os óxidos de cobre.

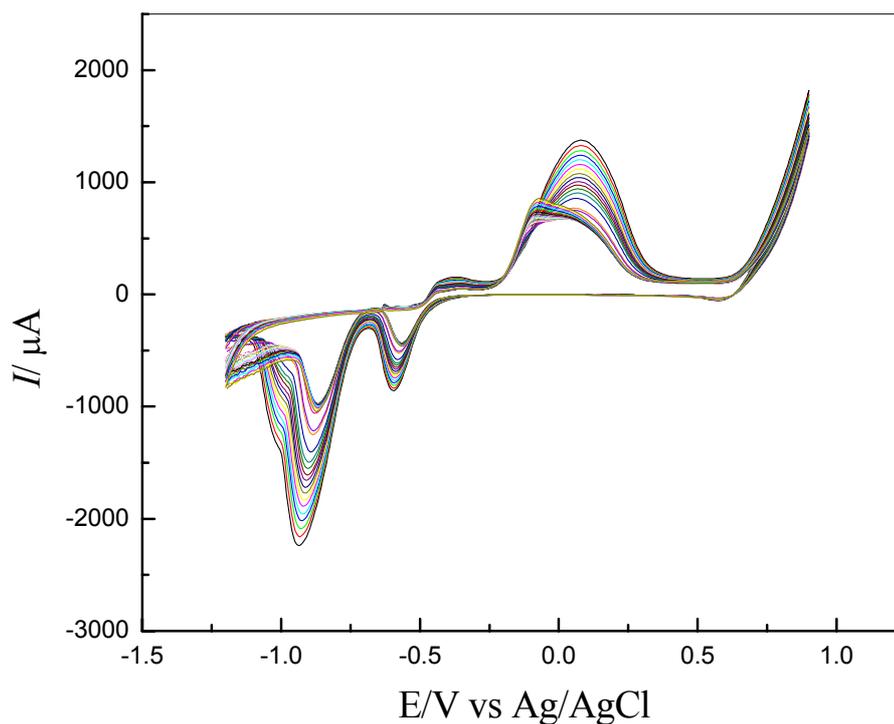


FIGURA 25 - Voltamogramas cíclicos sucessivos em solução de NaOH 0,1 mol L⁻¹, $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$. Intervalo de potencial = -1,2 a 0,9 V vs Ag/AgCl (KCl 3M)

5.2.3. Efeito da concentração de NaOH sobre o comportamento eletroquímico do eletrodo de cobre

A Figura 26 mostra o efeito da concentração de NaOH, no intervalo de concentração de 0,05 a 0,5 mol L⁻¹, sobre o comportamento eletroquímico do eletrodo de cobre. Há um aumento de corrente anódica em 0,7V até a concentração de 0,1 mol L⁻¹ de NaOH permanecendo estável a partir dessa concentração. Sendo assim, selecionou-se essa concentração da solução de hidróxido de sódio para os estudos posteriores. Está bem fundamentada na literatura que um meio alcalino é necessário para melhorar a atividade eletrocatalítica de vários metais de transição, como neste caso, Cu e Ni na formação de CuOOH e NiOOH. Em meio fortemente alcalino pH's entre 11 e 14, há quantidades apreciáveis de radicais hidroxilas levando a um aumento na corrente anódica [59].

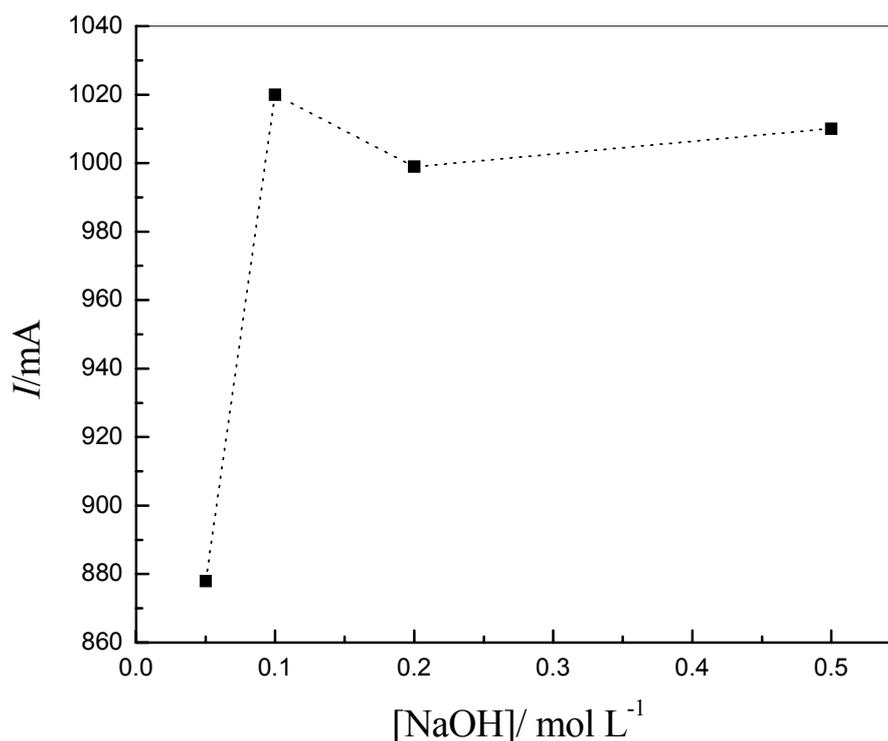


FIGURA 26 – Estudo do efeito da concentração de NaOH/molL⁻¹ $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$. Intervalo de potencial = -1,0 a 0,7 V vs Ag/AgCl.

5.2.3.1. Efeito da velocidade de varredura sobre o comportamento eletroquímico do eletrodo de cobre

A Figura 27 apresenta o efeito da velocidade de varredura de potenciais (ν) entre 2 – 50 mV s^{-1} no intervalo de potenciais de 0,25 a 0,70V vs Ag/AgCl (KCl 3M) sobre a resposta do eletrodo de Cu/CuO. Os voltamogramas de varredura linear foram obtidos em solução de NaOH 0,1 mol L⁻¹. Uma análise da Figura 26, mostra uma dependência linear da corrente de pico anódica ($I_{p,a}$) com a raiz quadrada da velocidade de varredura de potencial ($\nu^{1/2}$). O melhor perfil voltamétrico foi obtido quando o eletrodo foi submetido a uma velocidade de varredura de potencial de 20 mV s^{-1} . Essa característica indica que o processo eletroquímico que está ocorrendo é com controle difusional [63,64]. Esse estudo foi realizado em um potencial de 0,7V.

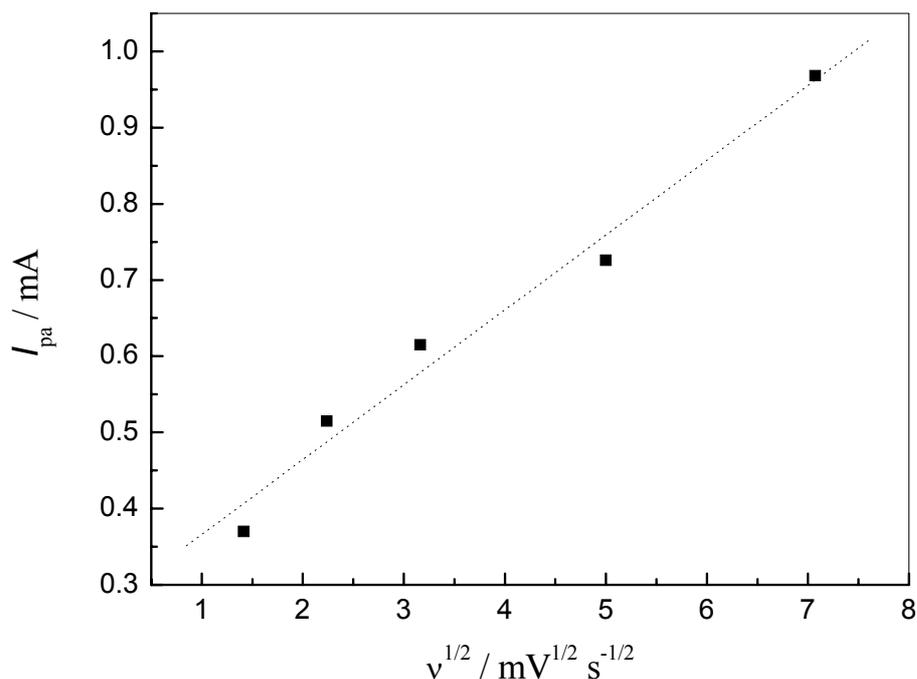
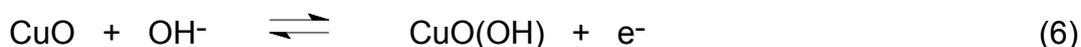


Figura 27 – Estudo da velocidade de varredura do eletrodo de Cu/CuO em solução de NaOH 0,1 mol L⁻¹ no intervalo de potencial de 0,25 a 0,70 V vs Ag/AgCl.

5.2.3.2. Oxidação Catalítica de Glicose pelo Eletrodo de Cobre

Para o teste de atividade catalítica do eletrodo de cobre na oxidação da glicose (que é empregada como um dos padrões de DQO) foram obtidos voltamogramas de varreduras lineares de potencial com o eletrodo na ausência e na presença de glicose na faixa de concentração de 2,5 a 14,6 mmol L⁻¹ em solução de NaOH 0,1 mol L⁻¹. Os resultados são apresentados na Figura 28. Luo & Baldwin [59] indicaram que o aumento da corrente anódica é devido ao processo catalítico de oxidação da glicose, pelo CuOOH formado na superfície do eletrodo. Esse processo de oxidação catalítica pode ser representado pelas equações químicas a seguir (eqs.6 e 7).



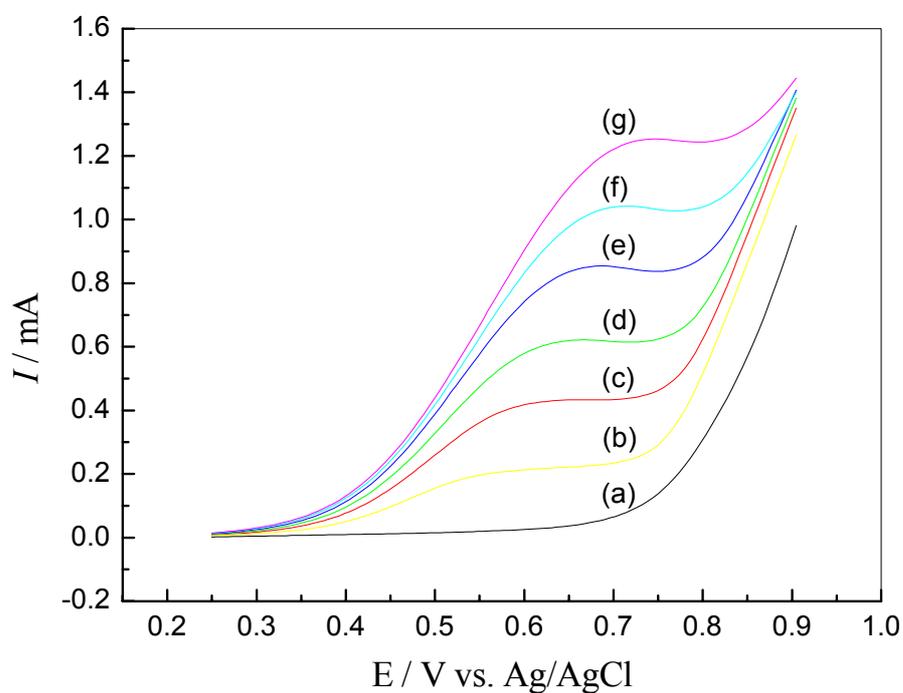


FIGURA 28 - Voltamogramas lineares obtidos com eletrodo de cobre em solução de glicose (a) 0,00; (b) 2,50; (c) 4,95; (d) 7,4; (e) 9,80; (f) 12,2; (g) 14,6 mmol L⁻¹ em NaOH 0,1 mol L⁻¹, $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$.

Após investigar as melhores condições de trabalho para o eletrodo de cobre, realizaram-se medidas voltamétricas no intervalo de potencial de 0,25 V a + 0,70 V vs. Ag/AgCl (KCl 3M), em soluções contendo diferentes concentrações de glicose. A Figura 29 apresenta a curva analítica para glicose, onde pode-se observar que a equação da curva analítica obtida pode ser representada por: $I_{p,a} = 2,30 \times 10^{-5} + 0,087 [\text{Glicose}]$; $r = 0,9991$; onde $I_{p,a}$ é a corrente de pico anódica (μA) obtida em 0,70V e $[\text{glicose}]$ é a concentração de glicose em mmol L⁻¹. A curva analítica apresentou-se linear no intervalo de concentrações de glicose de $2,5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ a $1,4 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, com limite de detecção $7,9 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. Para tal, o eletrodo foi submetido a varreduras de 20 mV s^{-1} em uma solução eletrolítica de NaOH 0,1 mol L⁻¹.

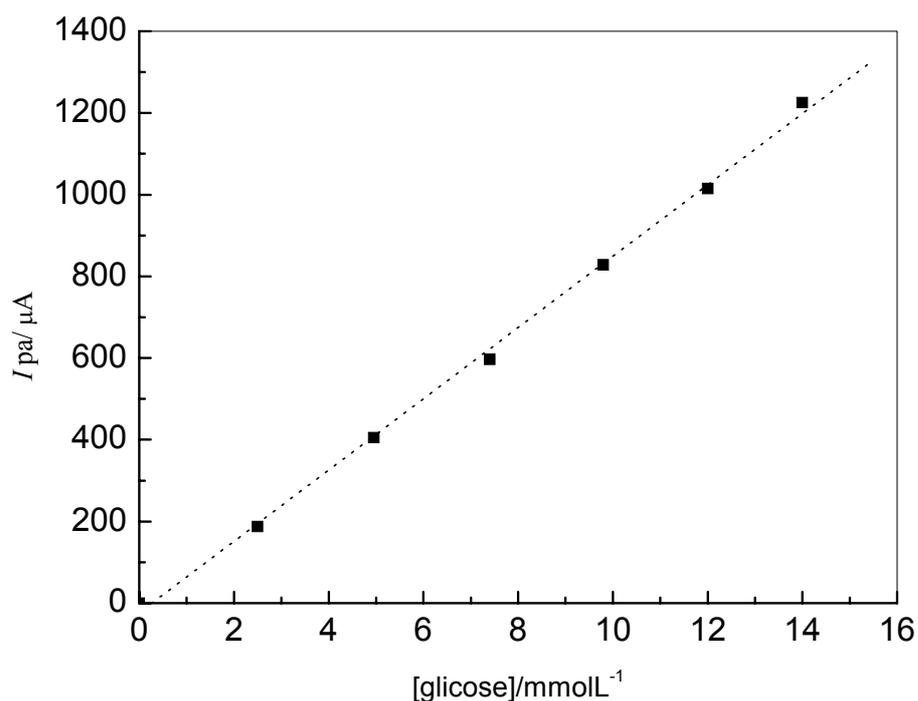


FIGURA 29 - Curva analítica obtida com o eletrodo de cobre em NaOH 0,1 mol L⁻¹ contendo diferentes concentrações de glicose, $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$, a 25 °C.

Como discutido, a glicose é uma das substâncias padrão empregada na determinação da DQO, conforme a equação química abaixo:



Esta reação relaciona o consumo de oxigênio na oxidação de glicose (compostos orgânicos) levando a total mineralização destes compostos em H₂O e CO₂. Desta maneira é possível construir uma curva analítica de corrente anódica obtida com o eletrodo de cobre em solução de NaOH 0,1 mol L⁻¹ em função da DQO (mg O₂ L⁻¹). A Figura 30 apresenta a curva analítica obtida a partir das concentrações mostradas na curva analítica da Figura 29, ou seja: 477, 836, 1420, 1884, 2344 e 2800 mg L⁻¹ de O₂. Dessa forma foi possível determinar DQO em águas residuárias de indústrias alimentícias contendo carboidratos. Esse método eletroquímico empregado, em substituição ao método padrão que é moroso, emprega substâncias de alta toxicidade como o dicromato de potássio em meio ácido, sulfato de mercúrio, sulfato de prata ou mesmo mercúrio metálico[51].

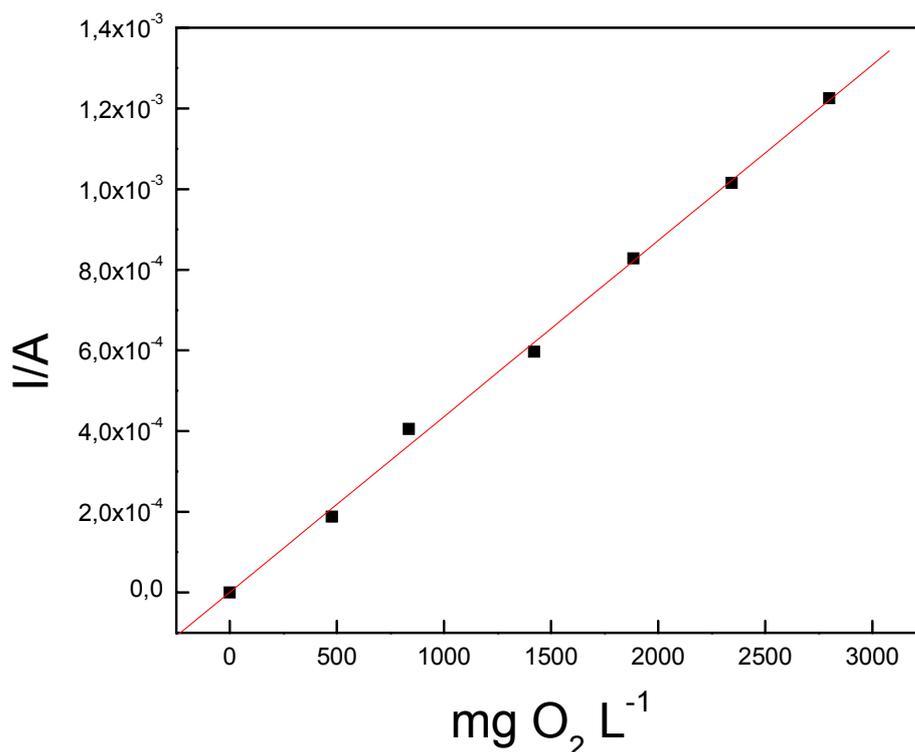


Figura 30 - Curva analítica obtida com o eletrodo de cobre em solução de NaOH 0,1 mol L⁻¹ contendo diferentes concentrações de O₂ presente na solução de glicose, $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$, a 25 °C.

5.3. Análise das amostras

As amostras de águas residuárias A, B, C e D foram cedidas por uma indústria alimentícia localizada na região de São Carlos. Essas amostras foram coletadas em frascos de polietileno e mantidas a uma temperatura de 15 °C. A determinação de DQO nessas amostras foi realizada empregando-se o método de adição de padrão. Inicialmente na célula eletroquímica foram adicionados 10,0 mL da solução de NaOH 0,1 mol L⁻¹. Após a obtenção da corrente residual para a solução da solução eletrolítica de hidróxido de sódio 0,1 mol L⁻¹, em potencial de 0,70V, adicionaram-se 0,5 mL da solução de amostra, sendo a corrente de pico obtida. Em seguida, foram adicionadas alíquotas conhecidas da solução padrão de glicose 0,1 mol L⁻¹ no intervalo de concentração de $2,5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ a $1,4 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, sendo as respectivas correntes anódicas obtidas. Para as quatro amostras analisadas em triplicatas foram obtidas recuperações entre 72 a 110%, indicando assim que não houve efeito da matriz nessas determinações voltamétricas baseado

nas informações obtidas no *Standard Methods*. O efeito de matriz não apresenta interferência significativa no método proposto.

Na Tabela 8 estão apresentados os resultados os teores de DQO obtidos em triplicata empregando-se o método proposto e aquele padrão do *Standard Methods* [51].

O procedimento voltamétrico usando o eletrodo de Cu/CuO foi aplicado para a determinação de DQO em águas residuárias de indústrias alimentícias, o qual foi comparado com o método oficial.

Tabela –8. Teores de DQO em mg de O₂ L⁻¹ em águas residuárias empregando-se o método proposto e o método padrão *Standard Methods*

Amostras	Método oficial mg L ⁻¹	Método Proposto mg L ⁻¹	E _R (%)
A	1740 ± 10	1410 ± 5	-19
B	13000 ± 25	12893 ± 18	-0,82
C	16000 ± 20	15000 ± 12	-6,2
D	19200 ± 23	17800 ± 20	-7,3

n=3

E_R: erro relativo entre e método padrão e o método proposto

Como mencionado anteriormente, a maioria dos procedimentos propostos na literatura utiliza reagentes de alta toxicidade, e o tempo de análise é de aproximadamente 4 h. Os reagentes utilizados normalmente são armazenados ou descartados no ambiente, o qual terminam por participar do ciclo de contaminação. Uma das vantagens do procedimento proposto é a eliminação desses reagentes de alta toxicidade, além do tempo de análise de aproximadamente 30 min.

Foram analisadas triplicatas das amostras obtendo-se desvios padrão relativos (RSD) menores que 0,50% para uma concentração de 2800 mg L⁻¹ O₂ não havendo a necessidade de renovar a superfície do eletrodo para cada seis determinações consecutivas, confirmando a repetibilidade do método proposto. A Figura 31 mostra a relação entre os resultados obtidos empregando-se o método voltamétrico e o procedimento convencional padrão para quatro amostras de águas residuárias. Como pode ser observado, há uma excelente correlação entre os teores de DQO encontrados empregando-se os dois métodos (r= 0,9992, coeficiente linear= -248 e coeficiente angular 0,967), mostrando assim a importância do método desenvolvido para a determinação de DQO nesse tipo de amostras. Quando o método proposto é aplicado para amostras contendo compostos orgânicos mais

recalcitrantes (compostos orgânicos que não são facilmente mineralizados) à oxidação os teores de DQO encontrados foram menores que aqueles teores obtidos empregando-se o método padrão do *Standard Methods*. No entanto, considerando-se a simplicidade do método proposto, o tempo reduzido de análise e o emprego de substâncias de baixa toxicidade, mesmo uma estimativa dos teores menores de DQO pode ser de extrema importância para o monitoramento prévio de diversas amostras de interesse de indústrias alimentícias contendo carboidratos .

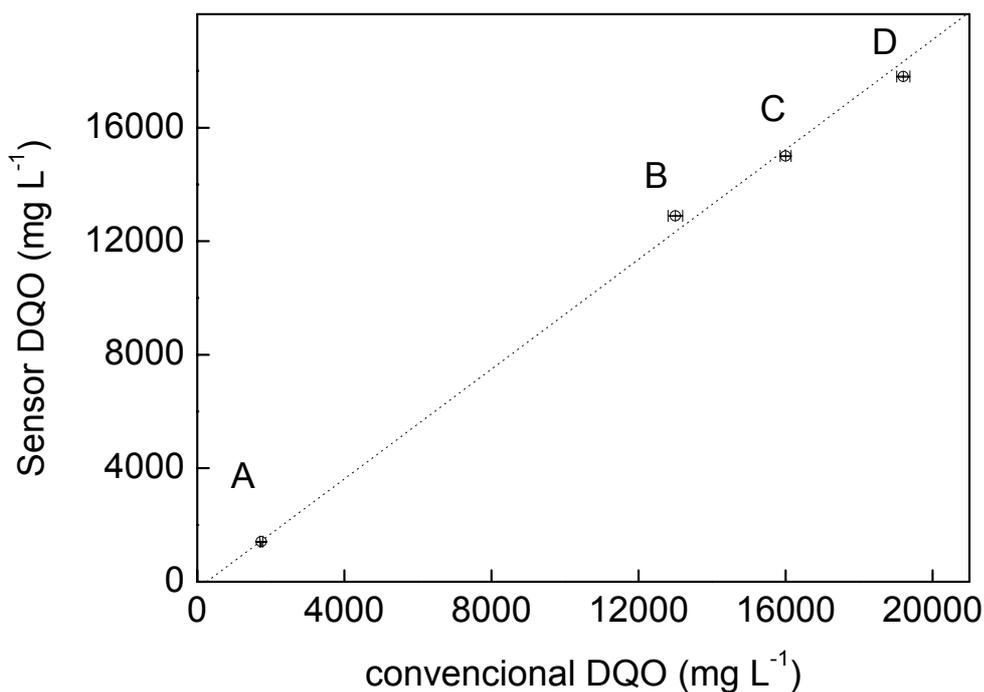


FIGURA 31- Relação entre o método proposto e o convencional para as amostras de águas residuárias

5.4. Determinação da DQO utilizando-se eletrodo de Ni/NiO

5.4.1. Comportamento eletroquímico do eletrodo de níquel

O comportamento eletroquímico do eletrodo de níquel Ni/NiO foi investigado por voltametria cíclica em solução de NaOH 0,5 mol L⁻¹. O voltamograma cíclico obtido é apresentado na Figura 32. Nessa figura pode ser observado um par redox, com um pico anódico em +0,45 V e um pico catódico em +0,36 V vs Ag/AgCl, atribuído ao processo Ni(III)/Ni(II) [33,65]. O perfil voltamétrico do eletrodo de níquel obtido nesse estudo é similar àquele obtido por Ojani *et al.* [65] quando estudaram o

comportamento eletroquímico de um eletrodo de níquel para a determinação de carboidratos. Esse método envolve a eletropolimerização “in situ” de um monômero em eletrodo de pasta de carbono modificado. Um eletrodo de pasta de carbono modificado com 1 – naftilamina foi empregado para a oxidação electrocatalítica de alguns carboidratos. Íons Ni(II) foram incorporados por imersão no eletrodo modificado em uma solução de Ni(II) 0,1 mol L⁻¹.

A caracterização eletroquímica desse eletrodo modificado apresenta espécies redox estáveis de Ni(III)/Ni(II), após um potencial de 500 ciclos. Voltametria cíclica e experimentos cronoamperométricos mostraram que a glicose foi oxidada na superfície do Ni(II) disperso no polímero poly(1- naftilamina) presente no eletrodo de pasta de carbono modificado [65].

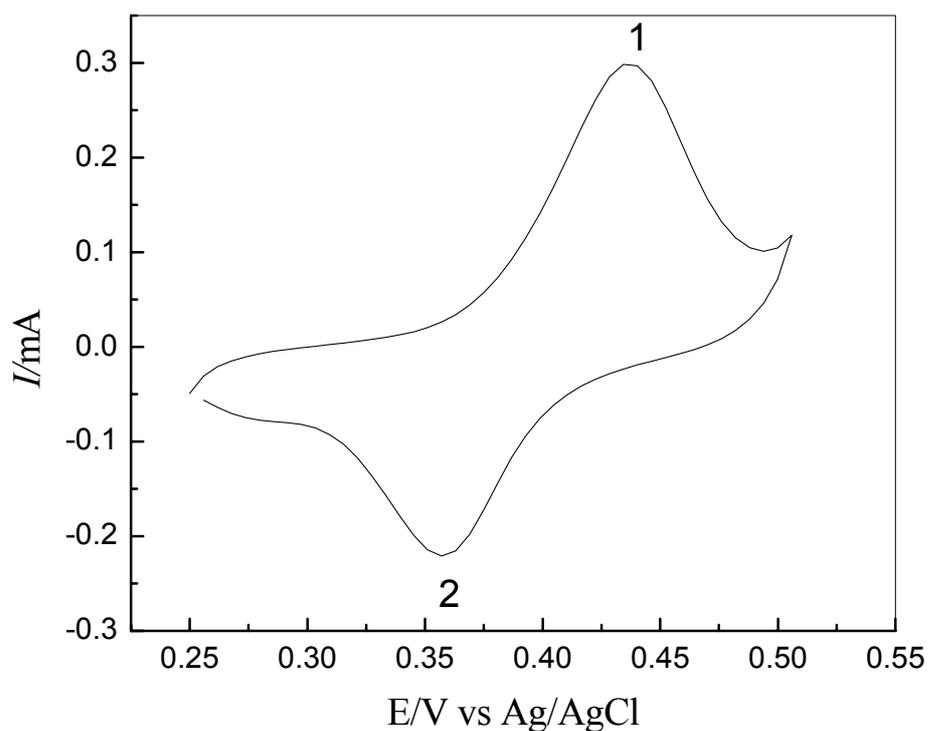


FIGURA 32 - Voltamograma cíclico do eletrodo de níquel em NaOH 0,5 mol L⁻¹, $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

Formação do óxido de níquel na superfície do eletrodo

A formação do óxido de níquel no eletrodo de níquel foi investigada por varreduras sucessivas de potenciais no intervalo de 0,25 a 0,5 V utilizando-se voltametria cíclica. Foi observado um aumento da corrente de pico com o aumento

do número de varreduras, como pode ser observado na Figura 33. Esse comportamento é responsável pela formação do óxido de níquel sobre a superfície do eletrodo. Não foi observado aumento de corrente anódica após 50 ciclos de varredura de potencial, indicando assim que houve a formação do óxido de níquel cobrindo toda a superfície do eletrodo.

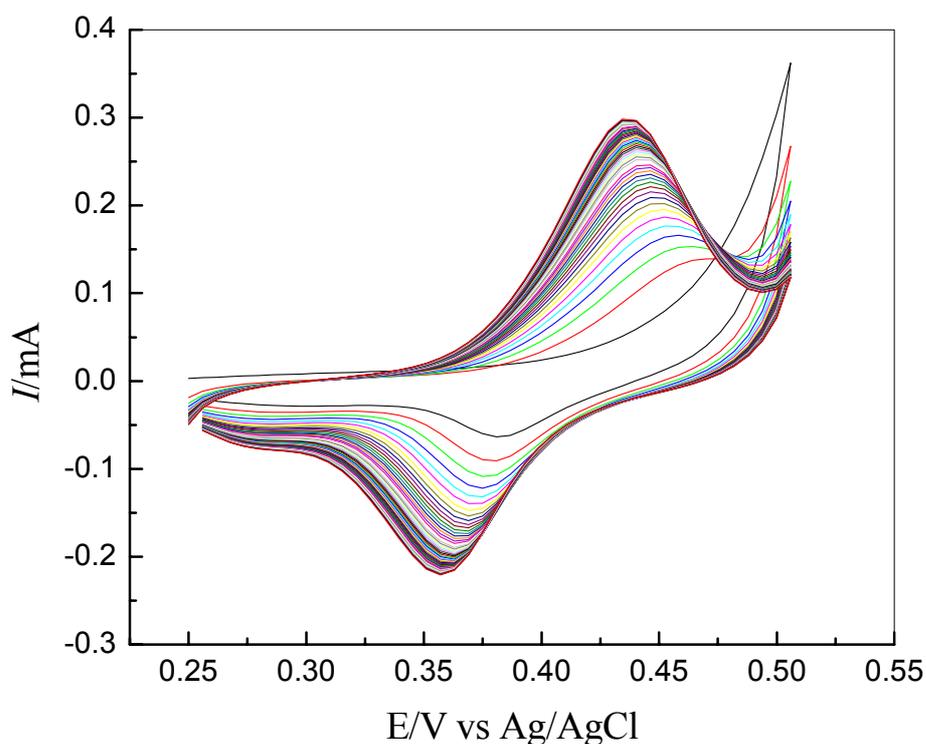


FIGURA 33 - Voltamogramas cíclicos sucessivos em solução NaOH 0,5 mol L⁻¹, $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$. Intervalo de potencial = 0,25 a 0,50 V

5.4.3. Efeito da concentração de NaOH sobre o comportamento eletroquímico do eletrodo de níquel

A presença de íons hidroxila é necessária para a formação do NiOOH ativo na superfície do eletrodo [33]. A Figura 34 apresenta o efeito da concentração de NaOH na resposta eletroquímica do eletrodo de níquel, e com aumento da concentração de NaOH, observa-se um deslocamento do potencial de pico anódico para regiões de potencial mais positivos com o aumento da concentração até 0,5 mol L⁻¹. A oxidação de Ni(II) para Ni(III) se torna mais ativa nessa concentração de NaOH, favorecendo a oxidação da glicose na superfície do eletrodo [33].

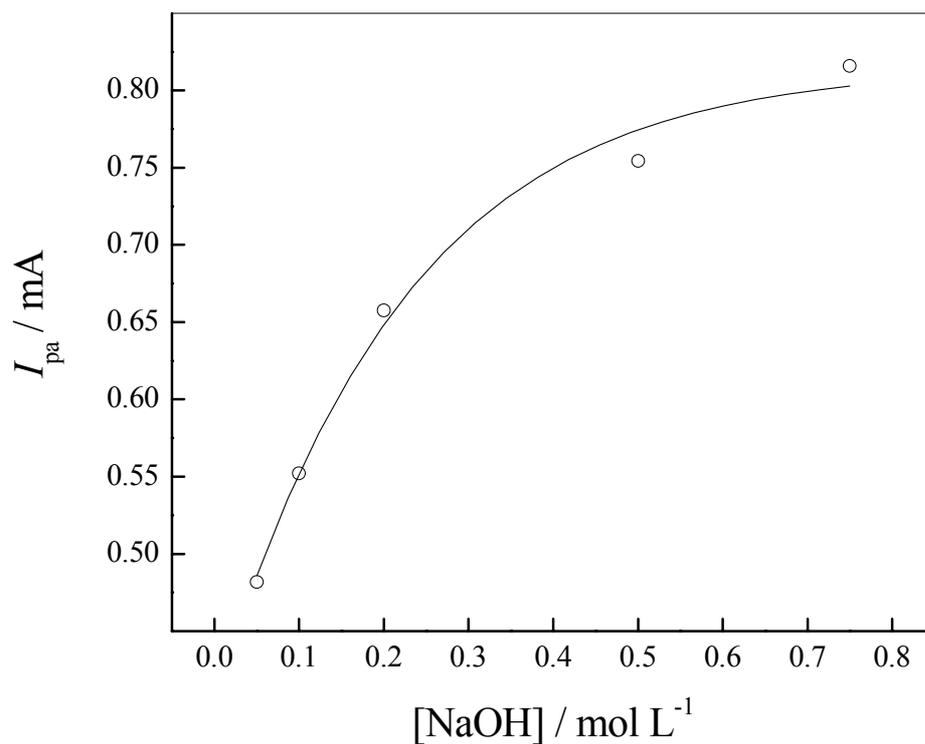


FIGURA 34- Efeito da concentração de NaOH sobre a resposta voltamétrica do eletrodo Ni/NiO. $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$. Intervalo de potencial = 0,25 a 0,7 V.

5.4.3.1. Efeito da velocidade de varredura sobre o comportamento eletroquímico do eletrodo de níquel

A Figura 35 apresenta o efeito da velocidade de varredura (ν) no intervalo de potenciais 0,25 a 0,70V vs Ag/AgCl sobre a resposta do eletrodo de Ni/NiO. Os voltamogramas de varredura linear foram obtidos em solução de NaOH 0,5 mol L⁻¹. Uma análise dos voltamogramas lineares mostra uma dependência linear da corrente de pico com a raiz quadrada da velocidade de varredura de potencial, indicando um processo eletroquímico com controle difusional [63,64].

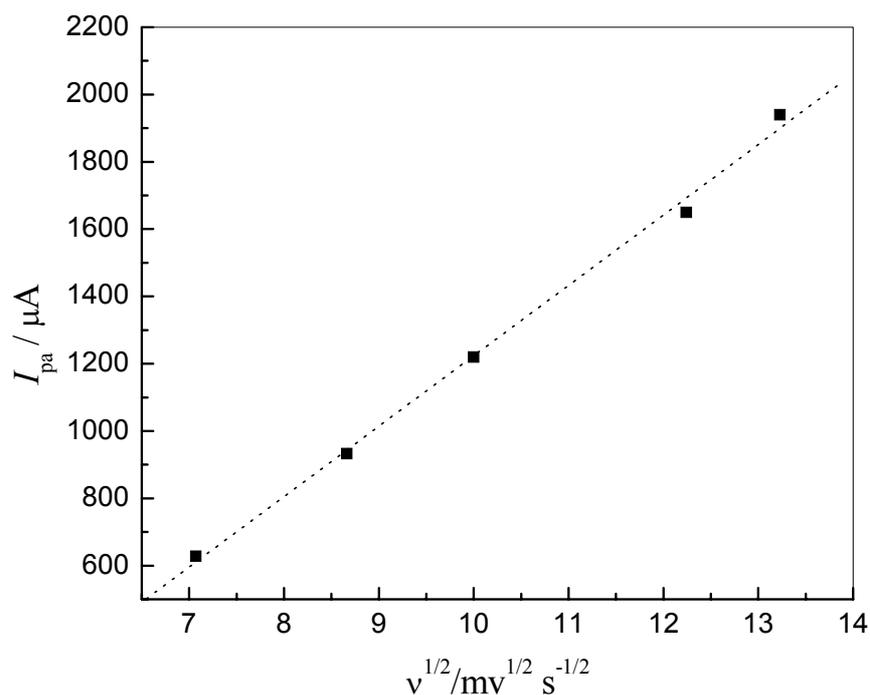
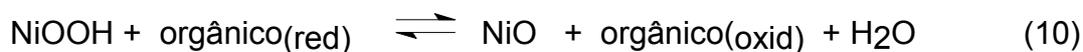


Figura 35- Estudo da velocidade de varredura para o eletrodo de Ni/NiO em $mV s^{-1}$ no intervalo de potencial de 0,25 a 0,7 V.

5.4.3.2. Oxidação Catalítica de Glicose pelo Eletrodo de Níquel

Para o teste de atividade catalítica do eletrodo de níquel na oxidação de glicose (que é empregada como um dos padrões de DQO) foram obtidos voltamogramas de varreduras lineares de potencial com o eletrodo na ausência e na presença de $2,5 \times 10^{-4}$ a $2,4 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de glicose em solução de NaOH $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. Os resultados são apresentados na Figura 36 e 37. O aumento da corrente anódica, indica que o processo catalítico de oxidação da glicose, pelo Ni(III) formado na superfície do eletrodo, é o processo que está ocorrendo. Esse processo de oxidação catalítica pode ser representado pelas reações a seguir (eqs.9 e 10).



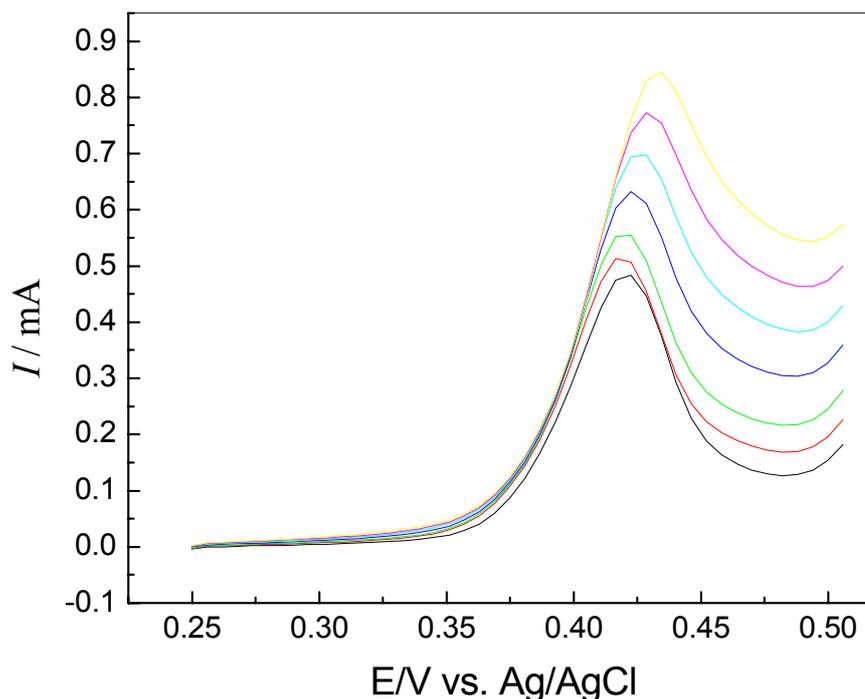


FIGURA 36- Voltamogramas lineares obtidos com eletrodo de níquel em solução de glicose 0,00; 0,25; 0,50; 0,99; 1,48; 1,96; 2,44 mmol L⁻¹ em NaOH 0,5 mol L⁻¹, $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

Após investigar as melhores condições de trabalho para o eletrodo de níquel, realizaram-se medidas voltamétricas no intervalo de potencial de 0,25 V a + 0,5 V (vs. Ag/AgCl), em soluções contendo diferentes concentrações de glicose, a fim de se obter a curva analítica do eletrodo para a glicose. A Figura 37 apresenta a curva analítica, e a equação desta curva obtida foi $(I_a / A) = -0,001 + 7,76 \times 10^{-4} [\text{Glicose}] \text{ mol L}^{-1} (\text{mol L}^{-1})$ $r=0,9998$, para o intervalo de concentrações de glicose de $2,5 \times 10^{-4}$ a $2,4 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, com limite de detecção ($3 \times S_b$ / "slope") $4,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. Para tal estudo, o eletrodo foi submetido a varreduras de 50 mV s^{-1} em uma solução eletrolítica de NaOH 0,5 mol L⁻¹.

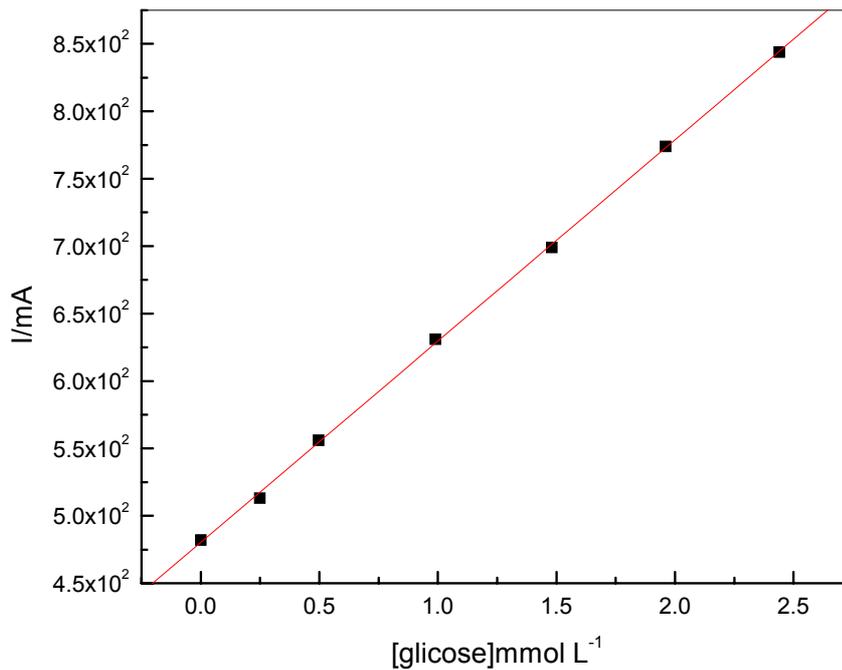


FIGURA 37 - Curva analítica obtida com o eletrodo de níquel em NaOH 0,5 mol L⁻¹ contendo diferentes concentrações de glicose, $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$, a 25 °C.

Como discutido anteriormente na determinação da DQO utilizando-se eletrodo de cobre, a reação (equação 8) está relacionada com consumo de oxigênio na oxidação de glicose (compostos orgânicos). Desta maneira é possível construir uma curva analítica de corrente anódica obtida com o eletrodo de níquel em NaOH 0,5 mol L⁻¹ em função da DQO (mg O₂ L⁻¹).

A Figura 38 apresenta a curva analítica obtida a partir das concentrações mostradas na curva analítica da Figura 37, ou seja: 48, 96, 190, 285, 377 e 492 mg L⁻¹ de O₂. Assim, é possível determinar DQO em águas residuárias de indústrias alimentícias contendo carboidratos, empregando esse método eletroquímico em substituição ao método padrão que é bastante moroso, além do que este método emprega substâncias de alta toxicidade [51]. A faixa linear de resposta para o eletrodo de níquel é 10 vezes menor quando comparamos com a faixa linear obtida para o eletrodo de cobre. Provavelmente, o que pode estar ocorrendo na superfície do eletrodo de níquel é um processo de adsorção impedindo utilizar com concentrações maiores.

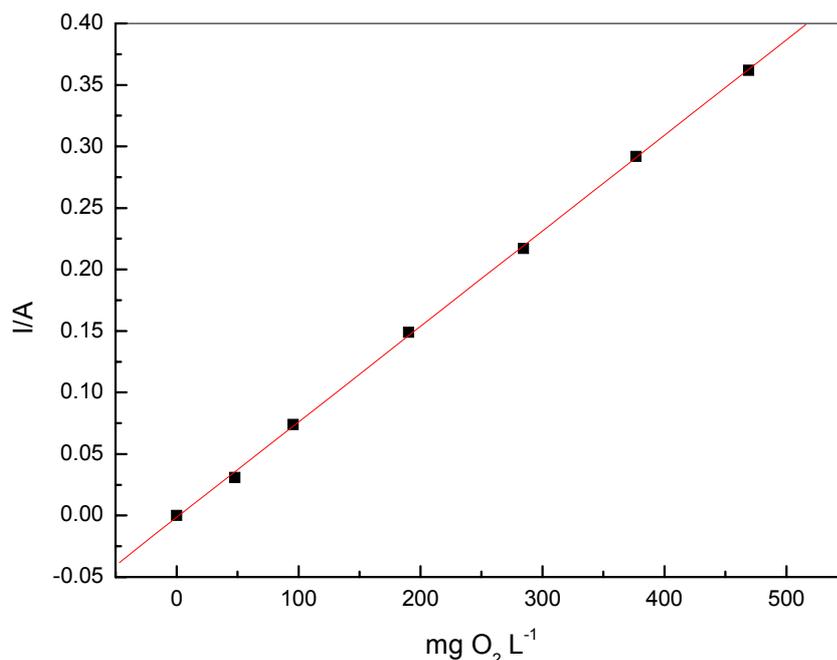


Figura 38 - Curva analítica obtida com o eletrodo de níquel em NaOH 0,5 mol L⁻¹ contendo diferentes concentrações de O₂ presente na solução de glicose, $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$, a 25 °C.

5.5. Análise das amostras

As amostras de águas residuárias foram coletadas em frascos de polietileno e mantidas a uma temperatura de 15 °C. A determinação de DQO nessas amostras foi realizada empregando-se o método de adição de padrão.

Adicionou-se na célula eletroquímica 10,0 mL da solução eletrolítica NaOH 0,5 mol L⁻¹. Para a determinação de DQO as amostras foram mantidas a temperatura ambiente e diluições adequadas foram realizadas na célula eletroquímica. Após a obtenção da corrente residual para a solução eletrolítica de hidróxido de sódio 0,5 mol L⁻¹, em potencial de 0,43 V, adicionaram-se 0,2 mL da solução de amostra, obtendo-se uma corrente de pico. Em seguida, foram adicionadas alíquotas conhecidas da solução padrão de glicose 0,1 mol L⁻¹ no intervalo de concentração de $2,5 \times 10^{-4}$ a $2,4 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹, sendo as respectivas correntes anódicas também obtidas. Os resultados de recuperação obtidos para as três amostras de águas residuárias variaram entre 68% a 105%, indicando assim que não houve o efeito da matriz nessas determinações voltamétricas baseado no *Standard Methods*.

Na Tabela 9 estão apresentados os resultados de DQO em triplicata pelo método proposto e comparado com o procedimento convencional do *Standard Methods* [51].

Tabela 9. Teores de DQO em mg de O₂ L⁻¹ em águas residuárias empregando-se o método proposto e o método padrão *Standard Methods* [51]

Amostras	Método oficial mg L ⁻¹	Método Proposto mg L ⁻¹	E (%)
A	12800 ± 15	12893 ± 189	0,73
B	14400 ± 28	15573 ± 127	8,1
C	19200 ± 35	18893 ± 206	-1,6

n=3

E: erro relativo entre e método padrão e o método proposto

Os desvio padrão relativo (RSD) dos resultados obtidos nessas determinações foram menores que 2% para todas as amostras analisadas em uma concentração de 492 mg L⁻¹ O₂. Para cada medida voltamétrica, a superfície do eletrodo era renovada, lixando-a sobre um papel sulfite, antes da obtenção de cada ciclo voltamograma, com o objetivo de remover possíveis espécies adsorvidas na superfície do mesmo. Após essa etapa, o eletrodo era ciclado novamente no intervalo de potencial de 0,25 a 0,50 V vs. Ag/AgCl para a formação do NiOOH ativo na superfície do eletrodo.

A Figura 39 mostra a relação entre os resultados obtidos empregando-se o método voltamétrico e o procedimento convencional padrão para três amostras de águas residuárias. Como pode ser observado, há uma boa correlação entre os teores de DQO encontrados empregando-se os dois métodos (r= 0,976, coeficiente linear= 2163 e coeficiente angular 0,8807), mostrando assim a importância do método desenvolvido para a determinação de DQO nesse tipo de amostras.

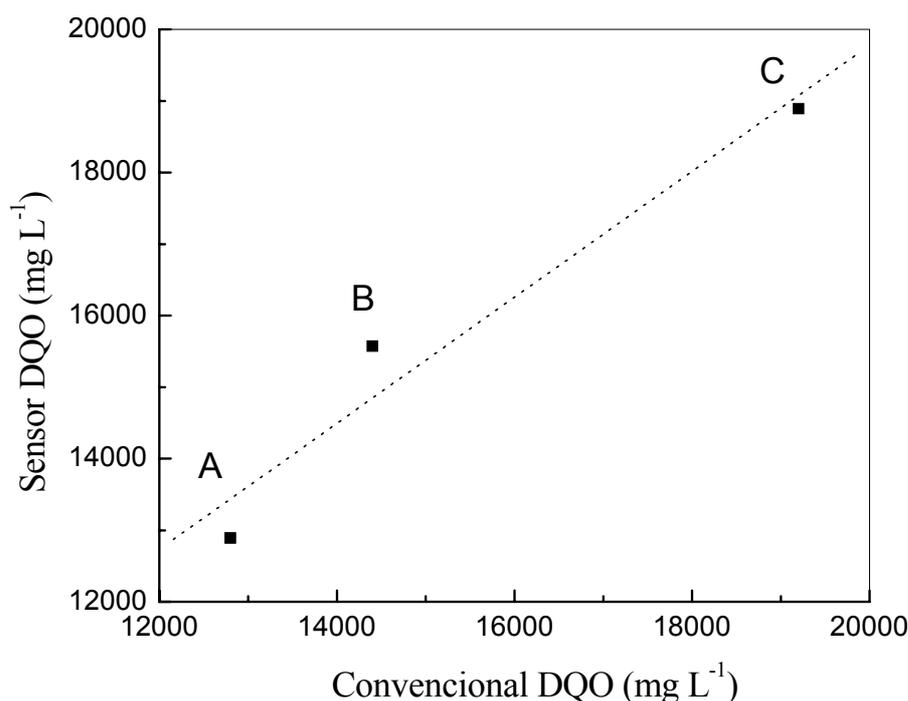


FIGURA 39- Relação entre o método proposto e o convencional para as amostras de águas residuárias

Na Tabela 10 são apresentadas algumas figuras de mérito relevantes na determinação da DQO pelos eletrodos de cobre e níquel.

Tabela 10- Figuras de mérito para o eletrodo de cobre e níquel

Figuras de Mérito	Eletrodo Cu/CuOOH	Eletrodo Ni/NiOOH
LD (mg O ₂ L ⁻¹)	152,0	7,7
Faixa Linear(mg O ₂ L ⁻¹)	477 a 2800	48 a 492
Desvio Padrão Relativo (RSD) (%)	0,5	2,0
Potencial aplicado (V)	0,70	0,45
Tempo de Análise (min)	30	30
Pré tratamento/ n ^o determinações	6	1

Pode-se observar nessa tabela que o eletrodo de cobre apresenta um limite de detecção de 152,0 mg L⁻¹, para a determinação de DQO em amostras de águas residuárias, que é maior que aquele encontrado quando utilizou-se o eletrodo de níquel (LD de 7,7 mg L⁻¹). Por outro lado, o desvio padrão relativo (%) foi maior para o eletrodo de níquel, uma vez que após cada medida foi necessário renovar a sua superfície, objetivando remover possíveis espécies adsorvidas na superfície do mesmo. Entretanto, o eletrodo de cobre apresentou uma faixa linear maior e um desvio padrão menor para a análise das amostras de águas residuárias de indústrias alimentícias contendo carboidratos, havendo a necessidade de renovar a superfície após 6 determinações.

CAPÍTULO V - CONCLUSÕES

CAPÍTULO V – CONCLUSÕES

Os estudos realizados neste trabalho evidenciaram a viabilidade do emprego de sistema de análise por injeção em fluxo para determinação do íon cloreto em águas naturais. Nesse sistema empregou-se um reator em fase sólida com $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ imobilizado em resina epóxi.

Com o objetivo de estabilizar os sinais analíticos e melhorar a vida útil do reator optou-se por uma configuração com fluxo intermitente.

O sistema de análise por injeção em fluxo usando fluxo intermitente com um reator em fase sólida acoplado contendo $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ imobilizado em resina epóxi mostrou-se adequado para determinação espectrofotométrica de cloreto em águas naturais. A curva analítica foi linear no intervalo de concentração de 2,0 a 8,0 mg L^{-1} com limite de detecção de 0,5 mg L^{-1} . O desvio padrão relativo de 10 determinações sucessivas de 8,0 mg L^{-1} de cloreto foi de 2,25% e a frequência de amostragem alcançada foi 100 h^{-1} . Os resultados obtidos para cloreto utilizando-se o sistema em fluxo com detecção espectrofotométrica estão em boa concordância com os resultados obtidos empregando-se o método comparativo, a um nível de confiança de 95%. Esse procedimento apresentou boa sensibilidade e dispensou qualquer pré-tratamento das amostras.

Em uma outra etapa do trabalho, foi investigado o comportamento dos eletrodos metálicos: cobre e níquel como sensores amperométricos para a determinação da DQO em amostras de águas residuárias. Os eletrodos são de baixo custo e fácil construção, uma haste de cobre e níquel foi introduzida em um suporte de vidro e preenchido com resina epóxi. Inicialmente foi verificado o comportamento eletroquímico dos eletrodos de trabalho em solução de hidróxido de sódio por voltametria cíclica. Para as medidas voltamétricas foi necessária a formação do óxido na superfície do eletrodo.

O procedimento voltamétrico usando o eletrodo de Cu/CuO e Ni/NiO foi aplicado para a determinação de DQO em águas residuárias de indústrias alimentícias utilizando-se glicose como padrão, o qual foi comparado com o método oficial. A maioria dos procedimentos propostos na literatura utiliza reagentes com alta toxicidade, como o dicromato de potássio em meio ácido, mercúrio metálico entre outros, e o tempo de análise é de aproximadamente 4 h. Esses reagentes utilizados são armazenados ou descartados no meio ambiente, o qual terminam por participar

do ciclo de contaminação. Uma das vantagens do procedimento proposto é a eliminação desses reagentes de alta toxicidade, além do tempo de análise de aproximadamente 30 min.

Para a determinação da DQO utilizando o eletrodo de Cu/CuO e Ni/NiO foram analisadas triplicatas das amostras obtendo-se desvios padrão relativos (RSD) menores que 0,50% para n=4 confirmando a repetibilidade do método proposto e um limite de detecção de 152 mg L⁻¹ de O₂ para o eletrodo de Cu/CuO. Utilizando-se o eletrodo de Ni/NiO obtiveram-se para as amostras analisadas desvios padrão relativos (RSD) menores que 2,0% n=3, e um limite de detecção de 7,7 mg L⁻¹ de O₂. A superfície do eletrodo de níquel teve que ser renovada após cada medida voltamétrica. Convém ressaltar, que para os dois eletrodos estudados é possível determinar DQO apenas em amostras contendo carboidratos.

CAPÍTULO VI - PERSPECTIVAS
DE TRABALHOS FUTUROS

CAPÍTULO VI – PERSPECTIVAS DE TRABALHOS FUTUROS

O sistema proposto para determinação do íon cloreto em amostras de águas naturais funcionou de maneira satisfatória considerando-se os objetivos do trabalho, especialmente, no que diz respeito à alta frequência analítica alcançada. Além disso, o sistema garantiu baixo limite de detecção e o consumo e geração do reagente $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ foi consideravelmente reduzido.

Pode-se aplicar essa resina polimérica contendo $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ imobilizado em um sensor óptico, sendo esse posicionado no lugar da cela de fluxo. Dessa maneira, a sensibilidade do procedimento poderia ser aumentada, pois não haveria a dispersão da zona de amostra. Uma outra vantagem seria a determinação do cloreto em amostras com menor concentração, sem a necessidade prévia de pré-concentração. Para a determinação da DQO os eletrodos Cu/CuO e Ni/NiO se mostraram adequados para as amostras de águas residuárias de indústrias alimentícias contendo carboidratos.

O acoplamento desses eletrodos (Cu/CuO e Ni/NiO) em sistema de análise por injeção em fluxo aumentaria a frequência de amostragem, bem como permitiria o tratamento das amostras “on-line”, características adequadas para análises de rotina.

CAPÍTULO VII - REFERÊNCIAS
BIBLIOGRÁFICAS

CAPÍTULO VII – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

MOZETO, A. A. & JARDIM, W. F. “A química ambiental no Brasil”. Quim. Nova, 25: 7, 2002.

BENN, F.R., AULIFFE, C.A. M.C. “Química e Poluição”. Ed. USP, 104, 1981.

BAIRD, C. “Química Ambiental”. University of Western Ontario. 2ed, Artmed editora S.A. 2002.

MANUAL GLOBAL DA ECOLOGIA. Editora Augustus, 157, 1996.

ROCHA, F.R.P., NÓBREGA, J.A., FATIBELLO-FILHO, O. “Flow analysis strategies to greener analytical chemistry”. Green Chemistry, 3: 216, 2001.

PRADO, A.G.S. “Química verde, os desafios da química do novo milênio”. Quim. Nova, 26: 738, 2003.

LANCASTER, M. Green Chemistry: An Introductory Text. Cambridge, Royal Society of Chemistry, 2002, 310pp.

CLARK, J.H. “Green chemistry: challenges and opportunities”. Green Chemistry, 1: 1999.

MATLACK, A. “Teaching green chemistry”. Green Chemistry, G19: 1999.

LEONARDÃO, E. J.; FREITAG, R.A.; DABDOUB, M.J.; BATISTA, A.C.F.; SILVEIRA, C.C. “Green chemistry – os 12 princípios da química verde e sua inserção nas atividades de ensino e pesquisa”. 26: 123, 2003.

11. www.cetesb.sp.gov.br/informaçõesambientais/qualidade_dosriosparâmetros.html

12. www.divinopolis.uemg.br/qualidadeágua/parâmetros_classificação_águas_doces.Htm.

13. CHEREGI, M., DANET, A.F. “Flow injection determination of chloride ions with spectrophotometric detection”. Anal. Letters, 30: 2847, 1997.

14. EGAMINO, J.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.

15. HAJ-HUNSSEIN, A. T., “Ultraviolet determination of chloride in water by flow injection analysis”. Anal. Letters, 29: 793, 1996.

16. KRUG, F.J.; PESSEDA, L.C.R.; ZAGATTO, E.A.G.; JACINTO, A.O.; REIS, B.F. “Spectrophotometric flow injection determination of chloride in ethanol”. Anal. Chim. Acta, 130: 409, 1981.

17. 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 brackish waters". *Anal. Chim. Acta*, 81: 387, 1976.
18. CHALK, S.J. & TYSON, J. F. "Determination of chloride by flow injection spectrophotometry with membrane reagent introduction". *Anal. Chim. Acta*, 366: 147, 1998.
19. ALMUIABED, A. M. & TOWNSHEND. "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.
20. SANTOS, E.; MONTENEGRO, C. B.S.M.; COUTO, C.; ARAÚJO, A.N.; PIMENTEL, M.F.; SILVA, V.L. "Sequential injection analysis of chloride and nitrate in waters with improved accuracy using potentiometric detection". *Talanta*, 63: 721, 2004.
21. JARDIM, W.F. & ROHWEDDER, J.J.R. "Chemical oxygen demand (COD) using microwave digestion". *Water res.*, 23: 1069, 1989.
22. KORENAGA, T. "Flow-injection analysis using potassium permanganate: na approach for measuring chemical oxygen demand in organic wasters". *Anal. Letter*, 13: 1001, 1980.
23. KORENAGA, T & IKATSU, H. "Determination of chemical oxygen demand in wastewaters with dichromate by flow-injection analysis". *Anal. Chim. Acta*, 141: 301, 1982.
24. KORENAGA, T.; ZHOU, X.; OKADA, K.; MORIWAVE, T. "Determination of chemical oxygen demand by a flow-injection method using cerium (IV) sulphate as oxidizing agent". *Anal. Chim. Acta*, 272: 237, 1993.
25. APPLETON, J. M. H.; TYSON, J. F. & MOUNCE, R. P. "Rapid determination of chemical oxygen demand in wastewaters and effluents by flow-injection analysis". *Anal. Chim. Acta*, 179: 269, 1986.
26. BALCONI, M. L.; BORGARELLO, M.; FERRAROLI, R.; REALINI, F. "Chemical oxygen demand determination in well and river waters by flow injection analysis using a microwave oven during the oxidation step". *Anal. Chim. Acta*, 261: 295, 1992.
27. CUESTA, A.; TODOLI, J.L. & CANALS, "A Flow injection method for the rapid determination of chemical demand basead on microwave digestion and chromiun speciation in flame atomic absorption spectrometry". *Spectrochim. Acta*, 51: 1791, 1996.
28. CARVALHO, W.M. Determinação da Demanda Química de Oxigênio, Nitrogênio orgânico Total e Ácidos Voláteis em Águas Residuárias em Sistemas por Injeção em Fluxo utilizando Forno de Microondas Domésticos Acoplado. São Carlos, Departamento de Química – Universidade Federal de São Carlos, 1998. Tese de doutorado, 54p.

29. LEE, K. H.; ISHIKAWA, T.; MCNIVEN, S. J.; NOMURA, Y.; HIRATSUKA, A.; SASAKI, S.; ARIKAWA, Y.; KARUBE, I. Evaluation of chemical oxygen demand (COD) based on coulometric determination of electrochemical oxygen demand (EOD) using a surface oxidized copper electrode. *Anal. Chim. Acta.*, 398: 161, 1999.
30. TORTO, N.; RUZGAS, T.; GORTON, LO. "Electrochemical oxidation of mono- and disaccharides at fresh as well as oxidized copper electrodes in alkaline media". *J. Electroanal. Chem.*, 464: 252, 1999.
31. NELSON, P. A.; JOANNE, M.E.; ATTARD, G.S.; OWEN, J.R., "Mesoporous nickel/nickel oxide – a nanoarchitected electrode". *Chem. Mater.*, 14: 524, 2002.
32. SEGHIQUER, A.; BARHOUN, A.; LANTELME, F. "Electrochemical oxidation of nickel in alkaline solutions: a voltammetric study and modelling". *J. Elect. Chem.* 442: 113, 1998.
33. REIM, R.; VAN EFFEN, R. M. "Determination of carbohydrates by liquid chromatography with oxidation at a nickel(III) oxide electrode". *Anal. Chem.* 58: 3203, 1986.
34. SKEGGS, L.T.; "An automatic methods for colorimetric analysis". *Am. J. Clin. Pathol.*, 28: 311, 1957.
35. RUZICKA, J. & HANSEN, E. "Flow injection analysis: Part I. A new concept of fast continuous flow analysis. *Anal. Chim. Acta*, 78: 145, 1975.
36. BERGAMIN FILHO, H.; 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.
37. BERGAMIN FILHO, H.; ZAGATTO, E.A.G.; KRUG, F.J.; REIS, B.F. "Merging zones in flow injection analysis. *Anal. Chim. Acta*, 101: 17, 1978.
38. ZAGATTO, E.A.G.; JACINTHO, A.O.; MORTATTI, J.; BERGAMIN FILHO, H. "An improved flow injection determination of nitrite in waters by using intermittent flows". *Anal. Chim. Acta*, 123: 221, 1981.
39. REIS, B.F.; JACINTHO, A.O.; MORTATTI, J.; KRUG, F.J.; ZAGATTO, E.A.G.; BERGAMIN FILHO, H.; PESSENDA, L.C.R. "Zone-sampling processes in flow-injection analysis". *Anal. Chim. Acta*, 123: 221, 1981.
40. IUPAC – Nomenclature in Laboratory robotics and automation, *J. Autom. Chem.* 16: 43, 1994.
41. REIS, B.F. & BERGAMIN FILHO, H. "Evolução dos injetores empregados em sistemas de análise química por injeção em fluxo. *Quim. Nova*, 16: 570, 1993.
- 42. RUZICKA, J.; MARSHALL, G.D., *Anal. Chim. Acta*, 237: 329, 1990.**
43. REIS, B.F.; GINÉ, M. F.; ZAGATTO, E.A.G.; LIMA, J.L.F.C.; LAPA, R.A. "Multicommutation in flow analysis. Part I. Binary sampling: Concepts,

instrumentation and spectrophotometric determination of iron in plant digests". *Anal. Chim. Acta*, 293: 1657, 1989.

44. RUZICKA, J.; HANSEN, E.H., "Flow injection analysis", New York, John Wiley & Sons, 2nd edition, USA, 1988.

45. MARTÍNEZ-CALATAYUD, J. & MATEO, J.V.G. "Online solid-phase reactors for unsegmented continuous-flow drug analysis". *Trends Anal. Chem.*, 12: 428, 1993.

46. VIEIRA, H.J. "Determinação de Catecolaminas Utilizando Sistema de Análise Por Injeção em Fluxo Com Reator Em fase Sólida Acoplado". São Carlos, Departamento de Química – Universidade Federal de São Carlos, 2002. Dissertação de Mestrado, pg.6.

47. MARTÍNEZ-CALATAYUD, J.M. "Flow injection analysis of pharmaceuticals – automation in the laboratory". 1 edition, New York, Taylor&Francis, 1996, p.263-287.

48. MARCOLINO-JUNIOR, L. H. "Desenvolvimento de Procedimentos Analíticos em Fluxo para a Determinação de Dipirona em Produtos Farmacêuticos". São Carlos, Departamento de Química – Universidade Federal de São Carlos, 2003. Dissertação de Mestrado.

49. ZAMORA, L.L.; MATEO, J.V.G. & 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.

50. 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.

51. EATON, A.D.; CLESCERI, L.S.; GREENBERG, A.E. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 19^{ten} ed., American Public Health Association, Washington, 1995.

52. 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.

53. MILLER, J.C., MILLER, J.N., *Estadística para química analítica*. Segunda edición. Addison-wesley iberoamericana,. Pg.41, 1988.

54. ROCHA, F.R.P., MARTELLI, P.B., REIS, B.F., "An improved flow system for spectrophotometric determination of anions exploiting multicommutation and multidetection". *Anal. Chim. Acta*, 438: 11, 2001.

55. LUO, P.; ZHANG, F.; BALDWIN, R.P. "Constant potential amperometric detection of underivatized amino acids and peptides at a copper electrode". *Anal. Chem.*, 63: 1702, 1991.

56. KANO, K.; TAKAGI, K.; INOUE, K.; IKEDA, T., UEDA, T. "Copper electrodes for stable subpicomole detection of carbohydrates in high-performance liquid chromatography". *J. Chromatography A*, 721: 53, 1996.
57. FARREL, S.T. & BRESLIN, C.B. "Oxidation and photo-induced oxidation of glucose at a polyaniline film modified by copper particles". *Electrochim. Acta*, 49: 4497, 2004.
58. CHEN, Z.L. & HIBBERT, D.B. "Simultaneous amperometric and potentiometric detection of sugars, polyols and carboxylic acids in flow systems using copper wire electrodes". *J. Chromatography A*. 766: 27, 1997.
59. LUO, M.Z. & BALDWIN, R.P. "Characterization of carbohydrate oxidation at copper electrodes". *J. Elect. Chem.* 387: 87, 1995.
60. ASHWORTH, V., FAIRHURST, D. "The anodic formation of Cu_2O in alkaline solutions". *J. Electrochem. Soc.*, 124: 506, 1977.
61. FLETCHER, S., BARRADAS, R.G., PORTER, J.D. "The anodic oxidation of copper amalgam and polycrystalline copper electrodes in LiOH solution". *J. Electrochem. Soc.*, 125: 1960, 1978.
62. ABD EL HALEEM, S.M., ATEYA, B.G., J. "Cyclic voltammetry of copper in sodium hydroxide solutions". *Electroanal. Chem.*, 117: 309, 1981.
63. TEIXEIRA, M. F. de S. Eletrodos voltamétricos e potenciométricos modificados de interesse analítico. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química-UFSCar, 2000. Tese de doutorado.
64. ZHANG, J.; TSE, Y.-H.; PIETRO, W. J.; LEVER, A. B. P., "Electrocatalytic activity of N, N', N'', N''', - tetramethyl-tetra- 3,4-pyridoporphyzinocobalt (II) adsorbed on a graphite electrode towards the oxidation of hydrazine and hydroxylamine". *J. Electroanal. Chem.* 406: 203 1996.
65. OJANI, R.; RAOOF, J.B.; SALMANY-AFAGH, P. "Electrocatalytic oxidation of some carbohydrates by poly(1-naphthylamine)/nickel modified carbon paste electrode". *J. Electroanal. Chem.* 571: 1, 2004.