

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
INSTITUTO DE QUÍMICA  
Programa de Pós-Graduação em Química

Wanessa Roberto Melchert

Desenvolvimento de procedimentos  
analíticos limpos e com alta sensibilidade  
para a determinação de espécies  
de interesse ambiental

São Paulo

Data do depósito na SPG: 18/05/2009

Wanessa Roberto Melchert

Desenvolvimento de procedimentos analíticos  
limpos e com alta sensibilidade para a  
determinação de espécies de interesse ambiental

Tese apresentada ao Instituto  
de Química da Universidade  
de São Paulo para obtenção  
do título de Doutor em  
Química (Química Analítica)

*Orientador: Prof. Dr. Fábio Rodrigo Piovezani Rocha*

São Paulo

2009

### **Ficha Catalográfica**

Elaborada pela Divisão de Biblioteca e  
Documentação do Conjunto das Químicas da USP.

Melchert, Wanessa Roberto

M518d      Desenvolvimento de procedimentos analíticos limpos e com  
alta sensibilidade para a determinação de espécies de interesse  
ambiental / Wanessa Roberto Melchert. -- São Paulo, 2009.  
182p.

Tese (doutorado) – Instituto de Química da Universidade de  
São Paulo. Departamento de Química Fundamental.  
Orientador: Rocha, Fábio Rodrigo Piovezani

1. Análise por injeção em fluxo : Química 2. Espectrofotometria  
3. Química verde    I. T.    II. Rocha, Fábio Rodrigo Piovezani,  
orientador.

543.08      CDD

**Wanessa Roberto Melchert**

Desenvolvimento de procedimentos analíticos limpos e com alta sensibilidade para a  
determinação de espécies de interesse ambiental

Tese apresentada ao Instituto de Química da  
Universidade de São Paulo para obtenção do  
Título de Doutor em Química (Química Analítica)

Aprovada em: \_\_\_\_\_

**Banca examinadora**

**Prof. Dr.** \_\_\_\_\_

Instituição: \_\_\_\_\_

Assinatura: \_\_\_\_\_

**Prof. Dr.** \_\_\_\_\_

Instituição: \_\_\_\_\_

Assinatura: \_\_\_\_\_

**Prof. Dr.** \_\_\_\_\_

Instituição: \_\_\_\_\_

Assinatura: \_\_\_\_\_

**Prof. Dr.** \_\_\_\_\_

Instituição: \_\_\_\_\_

Assinatura: \_\_\_\_\_

**Prof. Dr.** \_\_\_\_\_

Instituição: \_\_\_\_\_

Assinatura: \_\_\_\_\_

*“Não estejais ansiosos quanto à vossa vida, pelo que haveis de comer, ou pelo que haveis de beber; nem quanto ao vosso corpo, pelo que haveis de vestir. Olhai para as aves do céu, que não semeiam, nem ceifam, nem ajuntam em celeiros, e vosso Pai celestial as alimenta. Não valeis vós muito mais do que elas? E pelo que haveis de vestir, por que andais ansiosos? Olhai para os lírios do campo, como crescem; não trabalham nem fiam; Portanto, não vos inquieteis, dizendo: Que havemos de comer? ou: Que havemos de beber? ou: Com que nos havemos de vestir? Porque vosso Pai celestial sabe que precisais de tudo isso. Mas buscai primeiro o seu reino e a sua justiça, e todas estas coisas vos serão acrescentadas. Não vos inquieteis, pois, pelo dia de amanhã; porque o dia de amanhã cuidará de si mesmo.”*

*À minha razão de viver, Cleiton dos Santos Mattos,  
dedico este trabalho pelo amor, respeito, dedicação,  
paciência, paciência e paciência,  
demonstrados a cada instante.*

*Você é tudo para mim!*

*Aos meus queridos pais, Rosângela e Willian Melchert,  
dedico este trabalho com todo amor a vocês,  
por toda confiança e apoio.  
Muito do que sou é devido as minhas raízes!*



*Ao professor e amigo Fábio R.P. Rocha,  
todo meu agradecimento e respeito  
pela orientação e dedicação.*

*Tenha certeza que muito do que sou  
profissionalmente aprendi ao seu lado.*

*Obrigada!*

*Aos queridos amigos Mariana e Diogo,  
dedico este trabalho. O que seria de mim sem vocês?  
Obrigada por estarem ao meu lado em todos os momentos.  
Vocês são muito especiais!*

## Agradecimentos

Aos amigos, que como disse o filósofo grego Aristóteles: *"amigos de cuja companhia gostamos, amigos cujas qualidades admiramos,..."*

À todos do laboratório LABEQ, pelas alegrias e tristezas que desfrutamos em todos os momentos;

Aos técnicos de laboratório Priscila e Daniel, pela ajuda incontável e incansável. Especialmente ao Daniel que me ajudou significativamente na parte experimental;

À Lúcia Delfino pela amizade e pelo café de todo dia;

Aos funcionários do Instituto de Química que de alguma maneira contribuíram para que este projeto fosse realizado;

À FAPESP, pela bolsa concedida e ao CNPQ, pelo apoio financeiro;

Aos professores Renato Sanches Freire e Mauro Bertotti pelas sugestões apresentadas no exame de qualificação;

À CETESB, principalmente ao Gilson Alves Quinaglia, pela contribuição nas análises de toxicidade;

Ao Prof. Luiz Henrique Catalani e à aluna Vânia B. Bueno, pela contribuição nas análises cromatográficas;

Ao Prof. Renato Sanches Freire e às alunas Luciana Paleta e Larissa Ciccotti, pela contribuição nas análises de carbono orgânico total;

Ao Prof. Pedro Vitoriano de Oliveira, pela disponibilidade do laboratório de pesquisa e incentivo nesta defesa de tese;

À Universidade de São Paulo, pela formação acadêmica e ao programa de Pós-Graduação em Química pela oportunidade;

À banca examinadora desta tese; pelas discussões e sugestões apresentadas;

À todos que me apoiaram e sempre estiveram ao meu lado.

Muito obrigada!

## RESUMO

Melchert, W.R. **Desenvolvimento de procedimentos analíticos limpos e com alta sensibilidade para a determinação de espécies de interesse ambiental**. 2009. 182 p. Tese (Doutorado) – Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

Procedimentos analíticos limpos e com alta sensibilidade foram desenvolvidos para a determinação de espécies de interesse ambiental (carbaril, sulfato e cloro livre). Os procedimentos foram baseados no acoplamento de sistemas de análises em fluxo com microbombas solenoides à espectrofotometria com longo caminho óptico ou em procedimentos de extração em ponto nuvem, visando a concentração das espécies de interesse sem o emprego de solventes tóxicos. A determinação de carbaril em águas naturais foi baseada em uma dupla extração em ponto nuvem: uma etapa de *clean-up* para a remoção de substâncias orgânicas interferentes e outra de pré-concentração do indofenol formado na reação com a forma oxidada do p-aminofenol. Resposta linear foi observada entre 10 e 500  $\mu\text{g L}^{-1}$ , com absorvidade molar aparente estimada em  $4,6 \times 10^5 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ . O limite de detecção foi estimado em 7  $\mu\text{g L}^{-1}$  e coeficiente de variação em 3,4% ( $n = 8$ ). Recuperações entre 91 e 99% foram estimadas para adições de carbaril em amostras de águas naturais. Uma cela simples e de baixo custo com 30 cm de caminho óptico foi construída para medidas espectrofotométricas. A cela apresenta características desejáveis como baixa atenuação do feixe de radiação e volume interno (75  $\mu\text{L}$ ) comparável a de uma cela convencional. O desempenho da cela foi avaliado na determinação de fosfato utilizando o método azul de molibdênio com resposta linear obtida entre 0,05 e 0,8  $\text{mg L}^{-1}$  de fosfato ( $r = 0,999$ ). O aumento na sensibilidade (30,4 vezes) em comparação com o obtido com uma cela de fluxo convencional de 1 cm está de acordo com o estimado pela lei de Lambert-Beer. A formação do indofenol foi também explorada para a determinação de carbaril no procedimento em fluxo com celas de 30 e 100 cm. Respostas lineares; limite de detecção e coeficiente de variação foram estimados entre 50 - 750 e 5 - 200  $\mu\text{g L}^{-1}$ ; 4,0 e 1,7  $\mu\text{g L}^{-1}$  e 2,3 e 0,7%, respectivamente, para as celas de 30 e 100 cm. O procedimento proposto foi seletivo para a determinação de carbaril, sem interferências de outros pesticidas carbamatos. O resíduo gerado foi tratado com persulfato de potássio e irradiação ultravioleta, com redução de 94% do carbono orgânico total, não sendo o resíduo degradado considerado tóxico, frente às bactérias *Vibrio-fischeri*. A determinação de sulfato foi baseada em medidas turbidimétricas com cela de fluxo de 1 cm, com resposta linear observada entre 20 - 200  $\text{mg L}^{-1}$ . Deriva de linha base não foi observada em função do fluxo pulsado gerado pelas microbombas solenoides. O limite de detecção e o coeficiente de variação ( $n = 20$ ) foram estimados em 3  $\text{mg L}^{-1}$  e 2,4%, respectivamente, com frequência de amostragem de 33 determinações por hora. Para aumentar a sensibilidade, uma cela de fluxo de 100 cm foi empregada e deriva de linha base foi evitada utilizando uma etapa de limpeza periódica com EDTA em meio alcalino. Resposta linear foi observada entre 7 - 16  $\text{mg L}^{-1}$  com limite de detecção de 150  $\mu\text{g L}^{-1}$  e coeficiente de variação de 3,0% ( $n = 20$ ). A frequência de amostragem foi estimada em 25 determinações por hora. Resultados obtidos para amostras de águas naturais e de chuva foram concordantes a nível de confiança de 95% com o procedimento turbidimétrico em batelada. A determinação de cloro livre em águas naturais e de torneira foi baseada na reação com N,N-dietil-p-fenilenodiamina, com resposta linear entre 5 e 100  $\mu\text{g L}^{-1}$  de hipoclorito e limite de detecção e coeficiente de variação estimados em 0,23  $\mu\text{g L}^{-1}$  e 3,4%, respectivamente. A frequência de amostragem foi estimada em 58 determinações por hora.

Palavras-chave: análises em fluxo, espectrofotometria, aumento de sensibilidade, química limpa, poluentes ambientais, multicomutação, extração em ponto nuvem.

## ABSTRACT

Melchert, W.R. **Development of clean analytical procedures with high sensitivity for determination of species of environmental interest.** 2009. 182 p. PhD Thesis – Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

Clean analytical procedures with high sensitivity for the determination of species of environmental interest (carbaryl, sulphate and chlorine) were developed. Flow systems with solenoid micropumps were coupled to long optical pathlength spectrophotometry or cloud point extraction procedures, aiming the concentration of species for determination without employing toxic solvents. Carbaryl determination in natural waters was based on a double cloud point extraction: a clean-up step for removal of interfering organic species and pre-concentration of the indophenol blue, formed in the reaction with the oxidized of p-aminophenol. Linear response was observed between 10 and 50  $\mu\text{g L}^{-1}$ , with apparent molar absorptivity estimated as  $4.6 \times 10^5 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ . Detection limit was estimated as 7  $\text{mg L}^{-1}$  and the coefficient of variation as 3.4% ( $n = 8$ ). Recoveries between 91 and 99% were obtained for carbaryl spiked to natural waters. A simple and low cost flow cell with 30 cm optical path was constructed for spectrophotometric measurements. The cell shows desirable characteristics such as reduced attenuation of the radiation beam and internal volume (75  $\mu\text{L}$ ) comparable to conventional flow cells. The performance was evaluated by phosphate determination by the molybdenum blue method, with linear response between 0.05 and 0.8  $\text{mg L}^{-1}$  of phosphate ( $r = 0.999$ ). The increase in sensitivity (30.4 fold) in comparison to the obtained with a conventional 1 cm optical path flow cell agreed to theoretical value estimated by the Lambert-Beer law. The determination of carbaryl was also carried out in a flow system coupled to 30 and 100 cm optical path flow cells, also exploiting the formation of indophenol compound. Linear responses, detection limits and coefficients of variation were 50 - 750 and 5 - 200  $\mu\text{g L}^{-1}$ ; 4.0 and 1.7  $\mu\text{g L}^{-1}$  and 2.3 and 0.7%, respectively, for 30 and 100 cm cells. The proposed procedure was selective for the determination of carbaryl, without interferences of other carbamate pesticides. The waste of the analytical procedure was treated with potassium persulphate and ultraviolet irradiation, with decrease of 94% of total organic carbon. The residue after treatment was not toxic for *Vibrio-fischeri* bacteria. Sulphate determination was based on turbidimetric measurements with 1-cm flow cell, with linear response between 20 and 200  $\text{mg L}^{-1}$ . Baseline drift was avoided in view of the pulsed flow related to the solenoid micropumps. The detection limit and the coefficient of variation were estimated as 3  $\text{mg L}^{-1}$  and 2.4%, respectively, for a sampling rate of 33 determinations per hour. Aiming the increase in sensitivity, a 100 cm optical path flow cell was employed and baseline drift was avoided with a washing, step employing EDTA in alkaline medium. Linear response was observed between 7 - 16  $\text{mg L}^{-1}$ , with a detection limit of 150  $\mu\text{g L}^{-1}$ , coefficient of variation of 3.0% ( $n = 20$ ) and sampling rate of 25 determinations per hour. Results obtained natural and rain for water samples agreed at 95% confidence level with the batch turbidimetric procedure. The determination of free chlorine in natural and tap waters was based on the reaction with N,N-diethyl-p-phenylenediamine, with linear response between 5 and 100  $\mu\text{g L}^{-1}$ , and detection limit and coefficient of variation estimated as 0.23  $\mu\text{g L}^{-1}$  and 3.4%, respectively. Sampling rate was estimated as 58 determinations per hour.

Keywords: flow analysis, spectrophotometry, sensitivity increase, clean chemistry, environmental pollutants, multicommutation, cloud point extraction.

## **Lista de abreviaturas**

A – amostra

ANA – Agência Nacional de Águas

ANSA – ácido 2-naftilamina-1-sulfônico

B – reator helicoidal

C – solução transportadora

CCD – dispositivos de carga acoplada (do inglês *Charge-Coupled Device*)

CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental

CONAMA – Conselho Nacional de Meio Ambiente

CMC – Concentração Micelar Crítica

CTAB – Brometo de cetiltrimetil amônio

D – detector espectrofotométrico

DPD – N,N-dietil-p-fenilenodiamina

d.i. – diâmetro interno

EDTA – ácido etilenodiaminotetra-acético

EPA – Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos da América

FIA – análise por injeção em fluxo (do inglês *flow injection analysis*)

FUNASA – Fundação Nacional de Saúde

HPLC – Cromatografia líquida de alta eficiência (do inglês *high performance liquid chromatography*)

IUPAC – União Internacional de Química Pura e Aplicada (do inglês *International Union of Pure and Applied Chemistry*)

LCW – guia de ondas com núcleo líquido (do inglês *liquid core waveguide*)

LD – limite de detecção

LED – diodo emissor de luz (do inglês *light emitting diode*)

n – índice de refração

NED – N-(1-naftil)etilenodiamina

NTU – unidade nefelométrica

P – microbomba solenoide

PAP – p-aminofenol

POA – processo oxidativo avançado

PVC – cloreto de polivinila

R – reagente

r – coeficiente de correlação

SIA – análise por injeção sequencial (do inglês *sequential injection analysis*)

SINDAG – Sindicato Nacional da Indústria de Produtos para Defesa Agrícola

TAN – 1-2-tiazolilazo-2-naftol

$\tau$  – turbidância

TMA – trimetilanilina

Triton X-114 - polioxietileno (7-8) t-octil fenol

UV – radiação ultravioleta

V – válvula solenoide

Vis – radiação visível

W – descarte



## Lista de Tabelas

Tabela 1 –	Concentrações máximas admissíveis de poluentes (águas de Classe 1) e limites de quantificação de procedimentos analíticos oficiais, baseados em medidas espectrofotométricas.....	28
Tabela 2 –	Concentrações características de procedimentos espectrofotométricos com celas de 1 cm e 4 m.....	31
Tabela 3 –	Comparação do desempenho obtido com celas de diferentes caminhos ópticos em sistemas de análises por injeção em fluxo.....	33
Tabela 4 –	Características analíticas de procedimentos que empregam celas de longo caminho óptico construídas com Teflon <sup>®</sup> AF 2400.....	35
Tabela 5 –	Surfactantes comumente utilizados em procedimentos analíticos.....	41
Tabela 6 –	Sequência de acionamento das microbombas solenoides para a determinação de carbaril.....	67
Tabela 7 –	Sequência de acionamento das microbombas solenoides para a determinação de sulfato.....	68
Tabela 8 –	Sequência de acionamento das microbombas solenoides para a determinação de cloro livre.....	70
Tabela 9 –	Porcentagens de recuperação de carbaril em amostras de águas naturais.....	75
Tabela 10 –	Estudos de adição e recuperação de carbaril em amostras de águas naturais..	86
Tabela 11 –	Características analíticas de procedimentos espectrofotométricos para determinação de carbaril com p-aminofenol.....	88
Tabela 12 –	Resposta relativa para alguns pesticidas carbamatos pelo procedimento proposto.....	90
Tabela 13 –	Características analíticas de procedimentos em fluxo para a determinação de carbaril.....	98

Tabela 14 – Aferição das microbombas solenoides empregadas nos sistemas de análises em fluxo.....	99
Tabela 15 – Parâmetros otimizados para o sistema com microbombas solenoides para a determinação de carbaril.....	102
Tabela 16 – Sinais analíticos para carbaril antes e após o procedimento de <i>clean-up</i> em concentrações diferentes de NaOH.....	109
Tabela 17 – Resposta relativa para alguns pesticidas carbamatos com o procedimento proposto.....	109
Tabela 18 – Estudo de adição e recuperação de carbaril em amostras de águas naturais...	110
Tabela 19 – Determinação de carbaril em amostras de águas naturais.....	111
Tabela 20 – Resumo dos resultados obtidos com os procedimentos de degradação do resíduo gerado na determinação de carbaril.....	122
Tabela 21 – Sinais analíticos obtidos para sulfato 50 mg L <sup>-1</sup> na presença de diferentes surfactantes.....	126
Tabela 22 – Constantes dielétricas de diferentes solventes e influência sobre a resposta analítica na determinação turbidimétrica de sulfato.....	130
Tabela 23 – Influência da adição de metanol sobre a resposta analítica do procedimento turbidimétrico para a determinação de sulfato .....	131
Tabela 24 – Parâmetros otimizados para o sistema com microbombas solenoides para a determinação de sulfato.....	132
Tabela 25 – Estudo de adição e recuperação de sulfato em amostras de águas naturais.....	136
Tabela 26 – Determinação de sulfato em amostras de águas naturais.....	137
Tabela 27 – Determinação de sulfato em amostras de águas de chuva .....	144
Tabela 28 – Características analíticas de diferentes procedimentos para a determinação de sulfato.....	146

Tabela 29 –	Parâmetros otimizados para o sistema com microbombas solenoides para a determinação de cloro livre.....	158
Tabela 30 –	Concentrações máximas toleradas de espécies concomitantes na determinação de cloro livre.....	160
Tabela 31 –	Determinação de cloro livre em amostras de águas naturais.....	161
Tabela 32 –	Características analíticas de diferentes procedimentos espectrofotométricos em fluxo para a determinação de cloro livre.....	163

## Lista de Figuras

Figura 1.	Esquema da transmissão de luz através do guia de ondas.....	30
Figura 2.	Eficiência de transmissão de radiação por um guia de ondas construído com tubo de vidro e preenchido com solventes de índice de refração distintos.....	32
Figura 3.	Esquema de uma microbomba solenoide.....	37
Figura 4.	Sinais analíticos obtidos com solução colorida e água, variando o volume dispensado pelas microbombas.....	38
Figura 5.	Representação esquemática do equilíbrio entre monômeros e agregados micelares....	40
Figura 6.	Diferentes etapas de extração em ponto nuvem.....	42
Figura 7.	Esquema do circuito eletrônico empregado para o acionamento das microbombas solenoides.....	54
Figura 8.	Formulário empregado para interface com o usuário.....	55
Figura 9.	Formulário principal do software para aquisição de dados .....	55
Figura 10.	Fotografia do espectrofotômetro empregado para as medidas em fluxo.....	56
Figura 11.	Arranjo para medidas por espectrofotometria com longo caminho óptico.....	58
Figura 12.	Foto ilustrativa da cela construída.....	58
Figura 13.	Esquema do fotorreator empregado para a degradação de resíduos.....	60
Figura 14.	Diagrama de fluxos do módulo de análises para a determinação de carbaril.....	66
Figura 15.	Diagrama de fluxos do módulo de análises para a determinação de sulfato.....	68
Figura 16.	Diagrama de fluxos do módulo de análises para a determinação de cloro livre.....	70
Figura 17.	Esquema das reações envolvidas na formação do azul de indofenol a partir de carbaril.....	74
Figura 18.	Espectros de absorção UV-Vis após extração em ponto nuvem do azul de indofenol.	76
Figura 19.	Efeito da concentração de p-aminofenol sobre o sinal analítico de $\alpha$ -naftol.....	78

Figura 20.	Efeito da concentração de metaperiodato de potássio sobre o sinal analítico de $\alpha$ -naftol.....	79
Figura 21.	Efeito da concentração de hidróxido de sódio sobre o sinal analítico de $\alpha$ -naftol.....	80
Figura 22.	Efeito da concentração de Triton X-114 sobre o sinal analítico de $\alpha$ -naftol.....	81
Figura 23.	Efeito da concentração de CTAB sobre o sinal analítico de $\alpha$ -naftol.....	82
Figura 24.	Efeito da concentração de KOH na solução de etanol sobre o sinal analítico de $\alpha$ -naftol.....	84
Figura 25.	Curvas de calibração com e sem pré-concentração em ponto nuvem.....	85
Figura 26.	Sinais transientes para permanganato de potássio com celas de caminho óptico de 1 cm e 30 cm.....	91
Figura 27.	Sinais transientes para a determinação de fosfato com celas de caminho óptico de 1 cm e 30 cm.....	92
Figura 28.	Efeito do número de pulsos de p-aminofenol sobre o sinal analítico.....	94
Figura 29.	Efeito do número de pulsos de $\text{KIO}_4$ sobre o sinal analítico.....	94
Figura 30.	Efeito do número de pulsos da amostra sobre o sinal analítico .....	95
Figura 31.	Efeito do número de ciclos de amostragem sobre o sinal analítico.....	96
Figura 32.	Efeito da concentração de p-aminofenol sobre o sinal analítico.....	100
Figura 33.	Efeito da parada de fluxo sobre o sinal analítico.....	102
Figura 34.	Sinais transientes e curva de calibração obtidos para a determinação de carbaril.....	103
Figura 35.	Espectro de absorção de uma amostra de água de rio antes e após o procedimento de <i>clean-up</i> por extração em ponto nuvem.....	105
Figura 36.	Efeito da temperatura sobre o sinal analítico.....	106
Figura 37.	Efeito da concentração de hidróxido de sódio na solução de referência sobre o sinal analítico utilizando água como transportador.....	107

Figura 38.	Efeito da concentração de hidróxido de sódio na solução de referência sobre o sinal analítico utilizando como transportador NaOH 0,01 mol L <sup>-1</sup> .....	107
Figura 39.	Efeito da concentração de hidróxido de sódio no procedimento de <i>clean-up</i> .....	108
Figura 40.	Espectros de absorção do resíduo gerado na determinação de carbaril: sem degradação; com degradação utilizando H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 0,2 mol L <sup>-1</sup> e H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 0,02 mol L <sup>-1</sup> .....	114
Figura 41.	Espectros de absorção do resíduo gerado na determinação de carbaril: sem degradação; com degradação sem e com HCl .....	114
Figura 42.	Espectros de absorção do resíduo gerado na determinação de carbaril: sem degradação; com degradação utilizando K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> e TiO <sub>2</sub> + K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> .....	115
Figura 43.	Espectros de absorção do resíduo gerado na determinação de carbaril: sem degradação; com degradação utilizando H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> e HCl, TiO <sub>2</sub> + HCl e TiO <sub>2</sub> + HCl + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	116
Figura 44.	Efeito da massa do reagente sobre a absorção de radiação pelo resíduo gerado.....	117
Figura 45.	Efeito da massa de TiO <sub>2</sub> e K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> sobre a porcentagem de redução de carbono orgânico total do resíduo gerado na determinação de pesticida carbaril.....	118
Figura 46.	Efeito do tempo de exposição à radiação ultravioleta sobre a porcentagem de redução de carbono orgânico total do resíduo gerado na determinação de carbaril.....	119
Figura 47.	Cromatogramas dos reagentes e do resíduo sem e com degradação.....	120
Figura 48.	Efeito da proporção amostra/reagente e do número de ciclos de amostragem sobre o sinal analítico.....	124
Figura 49.	Efeito da parada de fluxo sobre o sinal analítico.....	126
Figura 50.	Efeito da concentração de BaCl <sub>2</sub> sobre o sinal analítico.....	128
Figura 51.	Efeito da adição de sulfato em relação ao sinal analítico.....	129
Figura 52.	Sinais transientes e curva de calibração obtidos com o sistema proposto para a determinação turbidimétrica de sulfato.....	133

Figura 53.	Espectros de emissão da lâmpada de tungstênio/halogênio e intensidade do feixe de radiação com microbombas solenoides e cela de fluxo de 1 cm.....	134
Figura 54.	Espectros de emissão da lâmpada de tungstênio/halogênio e intensidade do feixe de radiação com sistema FIA com adição contínua de BaCl <sub>2</sub> .....	135
Figura 55.	Efeito da parada de fluxo sobre o sinal analítico.....	138
Figura 56.	Espectros de emissão da lâmpada de tungstênio/halogênio e intensidade do feixe de radiação com microbombas solenoides e cela de fluxo de 100 cm.....	139
Figura 57.	Sinais transientes e curva de calibração obtidos com o sistema proposto para a determinação turbidimétrica de sulfato com cela de 100 cm de caminho óptico.....	140
Figura 58.	Equações das reações químicas envolvidas na formação da suspensão de formazina.	141
Figura 59.	Sinais analíticos e curva de calibração utilizando suspensões de formazina.....	142
Figura 60.	Esquema das reações envolvidas na determinação de cloro livre.....	147
Figura 61.	Efeito do número de pulsos da solução de DPD sobre o sinal analítico.....	149
Figura 62.	Efeito do número de pulsos de tampão fosfato sobre o sinal analítico.....	149
Figura 63.	Efeito do número de pulsos da amostra sobre o sinal analítico.....	151
Figura 64.	Efeito do número de ciclos de amostragem sobre o sinal analítico.....	151
Figura 65.	Efeito da concentração do DPD sobre o sinal analítico.....	152
Figura 66.	Efeito da concentração do tampão fosfato sobre o sinal analítico.....	153
Figura 67.	Efeito da acidez do tampão fosfato sobre o sinal analítico.....	154
Figura 68.	Efeito da acidez do tampão acetato sobre o sinal analítico.....	155
Figura 69.	Efeito da concentração do tampão acetato sobre o sinal analítico.....	156
Figura 70.	Efeito da interrupção do fluxo sobre o sinal analítico.....	157
Figura 71.	Efeito do tamanho do reator sobre o sinal analítico.....	158
Figura 72.	Sinais transientes e curva de calibração obtidos com o sistema proposto para a determinação de cloro livre com cela de 100 cm de caminho óptico.....	159

## SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	24
1.1.	Espectrofotometria com longo caminho óptico.....	29
1.2.	Sistemas de análises em fluxo com microbombas solenoides.....	35
1.3.	Extração em ponto nuvem.....	39
1.4.	Espécies de interesse ambiental estudadas.....	43
1.4.1.	Carbaril.....	43
1.4.2.	Sulfato.....	45
1.4.3.	Cloro livre.....	50
2.	PARTE EXPERIMENTAL.....	53
2.1.	Equipamentos e acessórios.....	54
2.1.1.	Sistemas de detecção e de análises em fluxo.....	54
2.1.2.	Extração e pré-concentração em ponto nuvem de carbaril em amostras de águas naturais.....	56
2.1.3.	Construção de uma cela de fluxo de longo caminho óptico para medidas espectrofotométricas.....	57
2.1.4.	Degradação de resíduos gerados na determinação de carbaril.....	59
2.2.	Reagentes e soluções.....	60
2.2.1.	Extração e pré-concentração em ponto nuvem de carbaril em amostras de águas naturais.....	60
2.2.2.	Construção de uma cela de fluxo de longo caminho óptico para medidas espectrofotométricas.....	61
2.2.3.	Determinação de carbaril em sistema de análises em fluxo com microbombas solenoides e cela de longo caminho óptico.....	61



2.2.4.	Determinação turbidimétrica de sulfato em sistema de análises em fluxo com microbombas solenoides.....	62
2.2.5.	Determinação de cloro livre em sistema de análises em fluxo com microbombas solenoides e cela de longo caminho óptico.....	63
2.3.	Procedimentos.....	63
2.3.1.	Extração e pré-concentração em ponto nuvem de carbaril em amostras de águas naturais.....	63
2.3.1.1.	Clean-up da amostra e hidrólise do carbaril.....	63
2.3.1.2.	Pré-concentração do carbaril.....	64
2.3.2.	Construção de uma cela de fluxo de longo caminho óptico para medidas espectrofotométricas.....	64
2.3.3.	Procedimentos em fluxo.....	65
2.3.3.1.	Determinação de carbaril em sistema de análises em fluxo com microbombas solenoides e cela de longo caminho óptico.....	65
2.3.3.2.	Determinação turbidimétrica de sulfato em sistema de análises em fluxo com microbombas solenoides.....	67
2.3.3.3.	Determinação de cloro livre em sistema de análises em fluxo com microbombas solenoides e cela de longo caminho óptico.....	69
2.4.	Degradação de resíduos gerados na determinação de carbaril.....	71
3.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	73
3.1.	Extração e pré-concentração em ponto nuvem de carbaril em amostras de águas naturais.....	74
3.1.1.	Separação de interferentes e hidrólise do carbaril.....	75
3.1.2.	Pré-concentração do azul de indofenol .....	77

3.2.	Avaliação de desempenho da cela de fluxo de longo caminho óptico construída no laboratório para medidas espectrofotométricas.....	90
3.3.	Determinação de carbaril em sistema de análises em fluxo com microbombas solenoides e cela de longo caminho óptico.....	93
3.3.1.	Medidas espectrofotométricas com emprego de cela de fluxo com caminho óptico de 30 cm.....	93
3.3.2.	Medidas espectrofotométricas com emprego de cela de fluxo com caminho óptico de 100 cm.....	99
3.4.	Degradação de resíduos gerados da determinação de carbaril.....	111
3.5.	Determinação turbidimétrica de sulfato em sistema de análises em fluxo com microbombas solenoides.....	122
3.5.1.	Medidas turbidimétricas com emprego de cela de fluxo com 1 cm.....	123
3.5.2.	Medidas turbidimétricas com emprego de cela de fluxo com 100 cm.....	137
3.6.	Determinação de cloro livre em sistema de análises em fluxo com microbombas solenoides e cela de longo caminho óptico.....	147
4.	CONCLUSÕES.....	164
5.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	168

# **1. INTRODUÇÃO**

O termo *Green Chemistry* (Química Verde) surgiu em 1993 com a expansão do programa *Alternative Synthetic Pathways for Pollution Prevention* criado pela Agência de Proteção Ambiental norte americana (EPA) em 1991. O objetivo inicial deste projeto foi aprimorar os produtos químicos existentes ou desenvolver produtos novos menos perigosos para a saúde humana e para o meio ambiente. Esta proposta recebeu incentivos no meio acadêmico, das indústrias e também de agências governamentais e não-governamentais<sup>1</sup>. Química Verde pode ser definida como o uso da Química para a prevenção da poluição, constituindo o desenvolvimento de soluções inovadoras que resultem em menor impacto ao ambiente e aos seres humanos<sup>2</sup>. Outros termos também foram utilizados para designar a Química Verde, como: Química Limpa, Química Ambientalmente Benigna ou Química Autossustentável<sup>2</sup>.

A implementação da Química Verde pode ser baseada em doze princípios<sup>3</sup>, que objetivam o desenvolvimento de procedimentos que empreguem mínima quantidade de reagentes e que não produzam resíduos tóxicos. Para tanto, os reagentes empregados devem possuir mínima toxicidade e os resíduos devem ser reciclados e, se possível, reutilizados, caso contrário, os procedimentos devem incluir uma etapa de tratamento dos resíduos gerados<sup>4</sup>.

Quando indústrias implementam tecnologias que eliminam substâncias perigosas de seus produtos e processos, significativos benefícios ambientais e econômicos são alcançados. A indústria de polímeros foi o setor que mais investiu em práticas sustentáveis em seus processos, como o caso da corporação *Asahi Kasei*, que em 2003 desenvolveu um novo processo para fabricação de policarbonatos utilizados em carros, ferramentas, CDs e DVDs<sup>5</sup>. Anteriormente, a fabricação de policarbonatos com 4,4'-dihidróxi-2,2-difenilpropano

era baseada no chamado “processo fosfogênico”, que utilizava monóxido de carbono e cloro. Este processo envolvia um número considerável de desvantagens econômicas e ambientais, em adição à alta toxicidade do gás fosfogênio e da alta probabilidade carcinogênica do reagente cloreto de metila. O novo processo utiliza como matéria-prima óxido de etileno, dióxido de carbono e bisfenol A. Esta nova tecnologia, além da substituição dos reagentes tóxicos, conseguiu superar os problemas ambientais e econômicos existentes e alcançar maneiras de conservação de energia e redução da emissão de CO<sub>2</sub>, que chegava a 173 toneladas por 1000 toneladas de policarbonatos produzidos.

Na área acadêmica, as pesquisas em Química Verde têm funções primordiais, pois fornecem conhecimento em novos processos e produtos químicos, que são necessários para desenvolver tecnologias limpas e que podem ser aplicados nas indústrias, contribuindo para o avanço tecnológico do país e servindo como meio de educação dos estudantes<sup>6</sup>. Neste sentido, têm predominado estudos envolvendo o desenvolvimento de novas rotas sintéticas, baseados na substituição e/ou minimização do consumo de solventes<sup>7-11</sup>. Entretanto, o desenvolvimento de procedimentos analíticos mais limpos é também essencial, pois muitas das metodologias rotineiras não se enquadram aos preceitos da Química Limpa, por produzirem resíduos perigosos, algumas vezes em quantidades elevadas. Como exemplos, podem ser citados o uso de quantidades elevadas de ácidos no preparo de amostras e a geração de resíduos de solventes orgânicos em procedimentos de separação, incluindo cromatografia a líquido<sup>12</sup>. A estratégia mais direta para o desenvolvimento de procedimentos mais limpos é a diminuição das quantidades de resíduos gerados, pois permite que os procedimentos existentes sejam adaptados, visando minimizar o impacto ambiental.

Segundo estimativa da Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB), em 2004, 70% dos efluentes industriais não-tratados eram lançados nos corpos d'água e pelo menos 250 mil toneladas do lixo industrial enquadram-se na lista dos poluentes

considerados perigosos<sup>13</sup>. Estes poluentes são gerados na produção de produtos de uso cotidiano, como plásticos, pesticidas, tintas e produtos têxteis. Dentre os resíduos, destacam-se, pela toxicidade, os metais pesados e compostos orgânicos, incluindo organoclorados e organofosforados que podem ser diretamente emitidos ou gerados por reações posteriores.

A ameaça mundial aos rios e oceanos pelo lixo e pela poluição de origem doméstica e industrial é um dos principais problemas ambientais. Desde 1950, o consumo de água em todo o mundo triplicou, sendo que a média por habitante foi ampliada em cerca de 50%; para cada 1000 litros de água utilizada pelo homem, resultam 10000 mil litros de água poluída. Com a promulgação da Constituição de 1988, todos os corpos d'água passaram a ser de domínio público, cabendo ao poder público a outorga de direitos de uso dos recursos hídricos, segundo critérios estabelecidos pela Política Nacional de Recursos Hídricos (Lei nº 9433, de janeiro de 1997). Em função de condições de escassez em quantidade e ou qualidade, a água deixou de ser um bem livre e passou a ter valor econômico. A Lei nº 9433/1997 definiu a cobrança pela captação, consumo e lançamento de efluentes por usuários como um dos instrumentos de gestão dos recursos hídricos, e a Lei nº 9984/2000 instituiu a Agência Nacional de Águas (ANA), com competência para implementar, em articulação com os Comitês de Bacias Hidrográficas, a cobrança pelo uso dos recursos hídricos de domínio da União. A taxa estabelecida é de R\$ 0,01 por m<sup>3</sup> de água retirada do rio e mais R\$ 0,07 para o consumidor que despejar água no rio sem tratamento<sup>14</sup>. No caso dos efluentes, a cobrança será feita a partir da estimativa da concentração total de compostos orgânicos, sem considerar os poluentes inorgânicos ou toxicidade das espécies envolvidas<sup>15</sup>.

A Resolução nº 357 do Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA), de 17 de março de 2005, estabelece critérios para a classificação das águas de acordo com a finalidade à qual se destinam e define limites máximos toleráveis de substâncias potencialmente prejudiciais à saúde. Águas doces que se enquadram na Classe 1 podem ser destinadas: a) ao

abastecimento para consumo humano, após tratamento simplificado; b) à proteção das comunidades aquáticas; c) à recreação de contato primário, tais como natação, esqui aquático e mergulho e d) à irrigação de hortaliças que são consumidas cruas e de frutas que se desenvolvam rentes ao solo e que sejam ingeridas cruas sem remoção de película. Os teores máximos tolerados de alguns poluentes em águas de classe 1 são apresentados na Tabela 1, em comparação com os limites de quantificação de procedimentos analíticos comumente empregados para análise de águas<sup>16,17</sup>. Destes dados, é notável a inadequada sensibilidade dos procedimentos analíticos espectrofotométricos oficiais em relação aos limites estabelecidos pela legislação vigente. O desenvolvimento de procedimentos analíticos com maior sensibilidade é, portanto, indispensável para que o monitoramento e controle da emissão de poluentes possam ser feitos pelos órgãos governamentais.

Tabela 1 - Concentrações máximas admissíveis de poluentes (águas de Classe 1)<sup>17</sup> e limites de quantificação de procedimentos analíticos oficiais<sup>16</sup>, baseados em medidas espectrofotométricas

Poluente	Concentração máxima ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	Limite de quantificação ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )
Cianeto	5	20
Sulfeto	2	100
Fenóis	3	100
Pesticida	0,002 - 0,1 <sup>a</sup>	0,5 - 4,0 <sup>b</sup>

a. concentração variável em função do tipo de pesticida; b. carbamatos e determinação por HPLC

Nesta tese, foram desenvolvidos procedimentos analíticos limpos visando o aumento de sensibilidade e aplicação à determinação de espécies de interesse ambiental. Os sistemas de análises em fluxo foram baseados no processo de multicomutação para o gerenciamento independente das soluções e foram acoplados às medidas por espectrofotometria com longo caminho óptico, visando aumentar a sensibilidade dos procedimentos. Também foi

desenvolvido um procedimento analítico simples, explorando dupla extração em ponto nuvem, para a separação de componentes da matriz e concentração do analito, visando a determinação do pesticida carbaril em amostras de águas naturais.

### **1.1. Espectrofotometria com longo caminho óptico**

Medidas espectrofotométricas convencionais envolvem o uso de uma fonte de radiação, lentes para direcionar e focalizar a radiação, um compartimento de amostras, sistema óptico e detector. Frequentemente, a amostra está em uma cela transparente, posicionada entre o feixe de radiação e o detector. A radiação espalhada, refletida ou transmitida pela amostra, pode ser coletada por lentes e espelhos e direcionada ao detector<sup>18</sup>. Pela sua robustez, custo relativamente baixo e grande número de procedimentos desenvolvidos, a espectrofotometria UV-Vis tem sido amplamente aplicada na determinação de espécies de interesse ambiental.

De acordo com a lei de Lambert-Beer, a absorbância é proporcional ao caminho óptico da cela de medida, devido ao aumento do número de espécies absorventes que interagem com o feixe de radiação. Entretanto, em celas construídas com materiais convencionais, o aumento do caminho óptico é limitado pela excessiva atenuação do feixe de radiação e aumento do volume interno<sup>19</sup>.

Quando um guia de ondas é utilizado como cela para medidas espectrofotométricas, a transmissão da luz depende da reflexão total que ocorre entre a fase líquida e a parede do tubo, conforme o esquema de transmissão exemplificado na Figura 1, utilizando um capilar de vidro borossilicato.



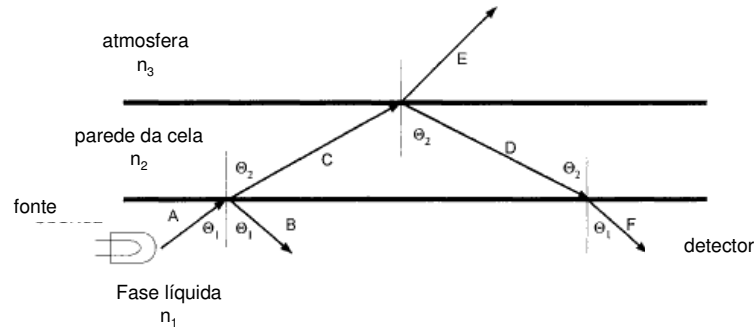


Figura 1. Esquema da transmissão de luz através do guia de ondas. O índice de refração de cada fase é representado por  $n_x$ . Adaptada da referência 20

O índice de refração da fase líquida ( $n_1$ ) é 1,33 quando água é usada como solvente, o da parede da cela ( $n_2$ , vidro borossilicato) e da atmosfera ( $n_3$ ) são 1,47 e 1,00, respectivamente. Então,  $n_2 > n_1 > n_3$ . Para ocorrer reflexão total, a lei de Snell deve ser seguida:

$$\sin \theta_2 > n_3 / n_2 \quad (1)$$

A relação entre  $\theta_1$  e  $\theta_2$  é dada por:

$$\sin \theta_2 / \sin \theta_1 > n_1 / n_2 \quad (2)$$

Rearranjando as equações (1) e (2), chega-se em:

$$\sin \theta_1 > n_3 / n_1 \quad (3)$$

Se o ângulo de incidência ( $\theta_1$ ) satisfizer a desigualdade da equação (3), a luz incidente será mantida dentro do guia de ondas sem nenhuma perda no processo de reflexão na superfície externa da cela<sup>20</sup>.

Um dos primeiros trabalhos com a utilização de um guia de ondas foi apresentado por Fuwa *et al.*<sup>21</sup> com o emprego de uma cela de vidro Pyrex de 4 m de comprimento (1-2 mm d.i.) para a determinação de fosfato, iodeto, mercúrio (II) e cobre (II). Os procedimentos apresentaram aumento de até 3000 vezes na sensibilidade em comparação aos que utilizam celas de 1 cm de caminho óptico. Alguns resultados obtidos estão descritos na Tabela 2.

Tabela 2 - Concentrações características (1% absorção) de procedimentos espectrofotométricos com celas de 1 cm e 4 m<sup>21</sup>

Analito	Método	Cela de 1 cm	Cela de 4 m
		( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	( $\mu\text{g L}^{-1}$ )
Fosfato	Azul de molibdênio	21	$7,7 \times 10^{-3}$
I <sup>-</sup>	Oxidação-extração	$2,0 \times 10^4$	7
Hg <sup>2+</sup>	Complexação com Ditizona	125	0,4
Cu <sup>2+</sup>	Complexação com Ditizona	100	0,35

Outro aspecto interessante deste trabalho é a comparação da transmissão da radiação através de uma cela linear de 0,7 m e 2 mm d.i. com uma cela enrolada de mesmo tamanho, variando apenas o solvente que constitui o núcleo líquido (Figura 2). Quando ambas as celas são preenchidas com solventes que apresentam índice de refração maior que o material da cela (vidro Pyrex,  $n = 1,47$ ), a eficiência de transmissão é significativamente melhorada. A discrepância da eficiência de transmissão encontrada é obviamente maior para a cela enrolada do que para a cela linear, chegando a um aumento de 28 vezes, enquanto para a cela linear o aumento da eficiência de transmissão é de apenas 2 vezes<sup>21</sup>. Porém, este aumento da

eficiência de transmissão fica restrito a solventes que apresentam índice de refração maior que o do material do capilar.

Recentemente, a DuPont<sup>22</sup> (DuPont Fluoroproducts, DE, USA) introduziu no mercado fluoropolímeros amorfos (família denominada Teflon<sup>®</sup> AF) que apresentam índice de refração entre 1,29 e 1,31. Reflexão total interna da radiação pode ser obtida com um capilar construído ou recoberto com este material, preenchido por soluções aquosas diluídas. A estrutura porosa dos fluoropolímeros amorfos também permite alta permeabilidade a espécies gasosas e este material pode ser utilizado para a construção de sensores para gases<sup>23</sup>.

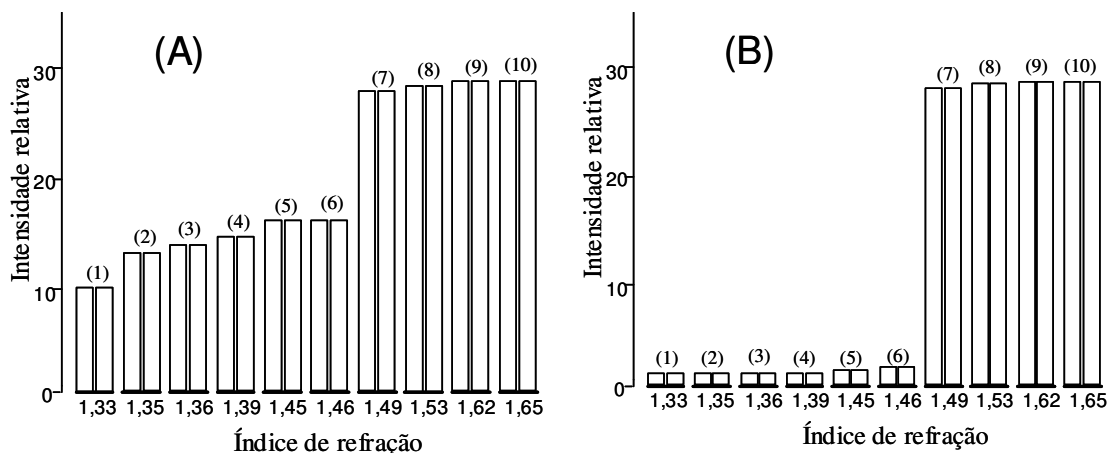


Figura 2. Eficiência de transmissão de radiação por um guia de ondas construído com tubo de vidro (0,7 m, 2 mm d.i.) e preenchido com solventes de índice de refração distintos. (A) guia de ondas linear; (B) guia de ondas enrolado. Solventes empregados: (1) água; (2) acetona; (3) etanol; (4) n-butanol; (5) acetilacetona; (6) tetracloreto de carbono; (7) benzeno; (8) acetofenona; (9) dissulfeto de carbono; (10) 1-bromonaftaleno. Adaptada da referência 21

A viabilidade da utilização do Teflon<sup>®</sup> AF acoplado a sistemas de análises em fluxo foi estudada por Zhang<sup>24</sup> na determinação espectrofotométrica de nitrito. A cela estudada foi construída com quartzo recoberto com Teflon<sup>®</sup> AF e o procedimento utilizado empregava a reação de Griess-Saltzman<sup>25</sup>, com medida do produto formado em 540 nm. Foram comparados os limites de detecção e a faixa de resposta linear para a determinação de nitrito usando uma cela convencional de 1 cm e celas com caminho óptico entre 50 e 400 cm

(Tabela 3). Com este estudo, foi possível observar que o limite de detecção diminuiu substancialmente com o aumento do caminho óptico, apesar da relação não ser diretamente proporcional, devido ao aumento do nível de ruído.

Tabela 3 - Comparação do desempenho obtido com celas de diferentes caminhos ópticos em sistemas de análises por injeção em fluxo

<b>Caminho óptico</b>	<b>Limite de resposta linear</b>	<b>Limite de Detecção</b>
<b>(cm)</b>	<b>(nmol L<sup>-1</sup>)</b>	<b>(nmol L<sup>-1</sup>)</b>
1	50000	100
50	4000	6
200	1000	4
400	600	2

Várias aplicações de celas de longo caminho óptico construídas com Teflon<sup>®</sup> AF 2400 têm sido relatadas, viabilizando a quantificação direta de algumas espécies de interesse ambiental (Tabela 4).

O acoplamento de celas de longo caminho óptico à sistemas em fluxo frequentemente não requer modificações nos parâmetros químicos ou hidrodinâmicos. Entretanto, é importante considerar o efeito do aumento de caminho óptico sobre a magnitude do branco analítico e nas perturbações por efeito Schlieren<sup>26</sup>. O sinal do branco devido à absorção de radiação pelos reagentes geralmente aumenta proporcionalmente ao caminho óptico, aspecto que se torna mais crítico quando a introdução de reagentes ocorre de forma intermitente. Isso foi observado em um procedimento em fluxo com multicomutação para a determinação de fenóis totais. Com o emprego de cela de fluxo com 100 cm de caminho óptico, o sinal do branco foi de  $A = 0,3000$ , limitando a concentração do reagente empregado e afetando a faixa de

resposta linear e a sensibilidade. O uso de reagentes imobilizados pode ser uma alternativa para evitar esse problema<sup>27</sup>. O efeito causado por diferenças de índice de refração na zona de amostra (efeito Schlieren) foi avaliado com soluções 1,5 mol L<sup>-1</sup> de etanol, citrato, tartarato e cloreto de sódio, que não absorvem radiação no visível. Foi utilizado um sistema FIA em linha única e água como transportador. O sinal analítico foi monitorado simultaneamente em 617, 700 e 800 nm com um espectrofotômetro multicanal e foi observado que o perfil e a intensidade do sinal analítico foram afetados com o emprego da LCW. Alternativas como parada de fluxo e medidas em dois comprimentos de onda foram implementadas para diminuir este efeito. As perturbações foram reduzidas quando o fluxo foi interrompido, sendo o efeito restabelecido com a propulsão da zona de amostra. Com base em medidas em dois comprimentos de onda, a magnitude da perturbação foi 96% menor, sem aumentar o tempo de análise ou requerer modificações no sistema empregado. Entretanto, para uma eficiente compensação do efeito Schlieren utilizando esta estratégia, a magnitude da perturbação precisa ser similar nos comprimentos de onda analítico e de referência.

Medidas baseadas em espalhamento de radiação foram avaliadas utilizando uma cela LCW e diferentes volumes de uma suspensão de carbonato de cálcio. Foi observado que a magnitude do sinal analítico variou com o aumento do volume injetado, indicando o potencial para a aplicação em medidas turbidimétricas. Entretanto, o módulo de análises deve ser configurado para evitar retenção de partículas sólidas na cela, por exemplo, utilizando adição intermitente de reagentes e solução de limpeza<sup>26</sup>.

Tabela 4 - Características analíticas de procedimentos que empregam celas de longo caminho óptico construídas com Teflon<sup>®</sup> AF 2400

Espécie	Caminho óptico (cm)	Faixa linear (nmol L <sup>-1</sup> )	Limite de detecção (nmol L <sup>-1</sup> )	Concentração	Ref.
				máxima (nmol L <sup>-1</sup> ) <sup>17*</sup>	
Fe <sup>2+</sup>	447	0,5 - 10	0,2	5400	28
Cr(VI)	500	< 30	0,2	960	29
Mo(VI)	500	< 30	0,6	—	29
Fenóis	100	100-1000	10	31	30
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	491	20-700	4	—	31
Cu <sup>2+</sup>	440	1-160	0,4	141	32
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	450	< 30	0,5	71000	33
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	450	< 30	1,5	710000	33

\* concentração máxima tolerada de poluentes, conforme resolução n° 357 do CONAMA

## 1.2. Sistemas de análises em fluxo com microbombas solenoides

Sistemas de análises em fluxo (FIA) têm sido empregados especialmente para a mecanização de procedimentos analíticos, minimizando a intervenção do analista, aumentando o número de amostras que podem ser processadas por unidade de tempo e melhorando a precisão das medidas<sup>34</sup>. Estes sistemas também apresentam grande potencialidade para o desenvolvimento de procedimentos analíticos mais limpos, com geração de resíduos usualmente menor que em procedimentos em batelada. Inicialmente, a injeção da amostra no fluxo transportador era feita através de seringas hipodérmicas. Outros dispositivos

têm sido propostos com a mesma finalidade, como injetor proporcional, válvula rotatória, válvulas de 6 e 8 vias e válvulas e microbombas solenoides<sup>35,36</sup>.

O emprego de dispositivos discretos, como válvulas solenoides, originou o processo de multicomutação, baseado em módulos de análises com estrutura ativa, que pode ser reconfigurada por *software*. Desta forma, o gerenciamento das soluções e a implementação das diferentes etapas do processo analítico podem ser feitos independentemente, aumentando assim a versatilidade dos sistemas de análises em fluxo<sup>37,38</sup>. Esta estratégia permite que a inserção de amostras e reagentes seja realizada somente nas quantidades realmente necessárias para implementar o procedimento analítico, resultando em consumo de soluções da ordem de microlitros.

Microbombas solenoides são constituídas de um pistão metálico envolto por um solenoide, com uma mola na parte superior e conectado a um diafragma na parte inferior. Este diafragma está sobre uma câmara a pressão atmosférica (Figura 3a). Ao aplicar uma corrente elétrica (*ca.* 100 mA) ao solenoide da microbomba, um campo eletromagnético é gerado, movimentando o pistão metálico para cima, comprimindo a mola e expandindo o diafragma. Com a expansão, ocorre diminuição da pressão no interior da câmara, permitindo a entrada de solução (Figura 3b). Ao cessar a corrente elétrica, o pistão retorna à posição inicial juntamente com o diafragma e a pressão é restabelecida no interior da câmara, liberando a solução (Figura 3c). As microbombas solenoides possuem menor tamanho, são mais leves que as bombas peristálticas e consomem em média 0,14 W de energia (vazão de 1 mL min<sup>-1</sup>). Desta forma, 4 microbombas solenoides requerem 1/20 da energia consumida por uma bomba peristáltica. Cada microbomba pode realizar até 20 milhões de ciclos<sup>39</sup>, o que corresponde a 1 ano de funcionamento contínuo com vazão de 1 mL min<sup>-1</sup>. Estes dispositivos dispensam com precisão (*ca.* 1%) volumes entre 8 e 250 µL por pulso<sup>39</sup>.

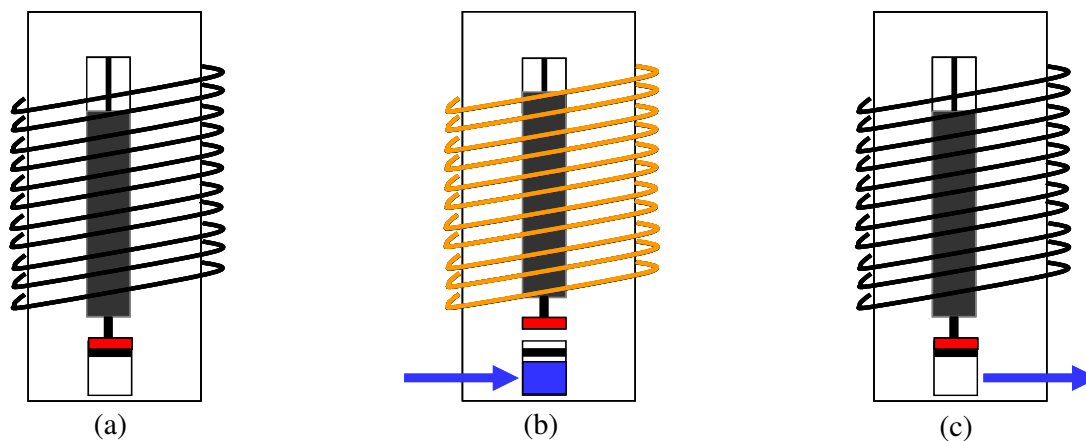


Figura 3. Esquema de uma microbomba solenoide desativada (a e c) e ativada (b)

Devido ao seu mecanismo de funcionamento, as microbombas solenoides podem ser empregadas tanto para amostragem, como para propulsão de soluções. Estes dispositivos apresentam fluxo pulsado que reflete no perfil do sinal analítico em condições de mistura não apropriadas (Figura 4). O perfil do sinal é dependente do volume dispensado pelas microbombas, da frequência de pulsação, do tamanho do reator e do volume interno da cela de fluxo<sup>40</sup>. Lapa *et al.*<sup>41</sup> avaliaram estes efeitos empregando um sistema de análises em fluxo com microbombas solenoides na determinação espectrofotométrica de Cr(VI) com 1,5-difenilcarbazida em meio ácido. O estudo englobou, por exemplo, o efeito do volume dispensado em cada pulso sobre o sinal analítico. Para volumes entre 3 e 8  $\mu\text{L}$ , o sinal foi irregular revelando uma mistura ineficiente entre amostra e reagente. Estes resultados também confirmaram a ocorrência de efeito Schlieren, devido às diferenças de índices de refração das soluções transportadora e da amostra. Porém, estes efeitos podem ser atenuados pelo aumento do comprimento do reator, que contribui para uma maior dispersão da amostra.



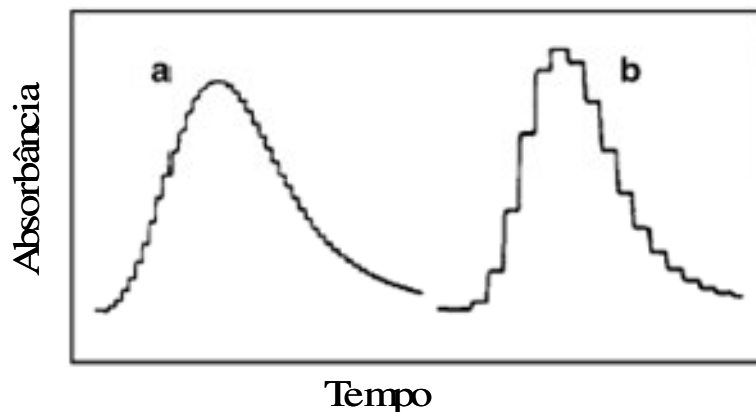


Figura 4. Sinais analíticos obtidos com solução colorida e água, variando o volume dispensado pelas microbombas: (a) 8  $\mu\text{L}$  e (b) 25  $\mu\text{L}$  por pulso. Adaptado da referência 40

Em condições similares (mesmo volume de amostra e comprimento do reator), a mistura entre os fluidos no sistema com microbombas foi superior à observada nos sistemas com predominância de fluxo laminar, nos quais a interpenetração depende exclusivamente dos fenômenos de difusão e convecção<sup>42</sup>. O fluxo pulsado inerente ao emprego de microbombas solenoides foi também explorado para determinação espectrofotométrica de bromexina<sup>43</sup>. Na proposta do módulo de análises foi considerado que a interpenetração entre amostra e reagente deveria ocorrer rapidamente e independentemente do comprimento do reator, para fornecer adequado tempo de reação antes da detecção. O sistema proposto foi utilizado para a determinação de bromexina em medicamentos, com resultados concordantes a nível de confiança de 95% com o procedimento de referência que emprega titulação potenciométrica.

Além do potencial para automação e miniaturização, o uso de sistemas de análises em fluxo com microbombas solenoides pode contribuir para o desenvolvimento de procedimentos analíticos mais limpos. Neste sentido, Rocha *et al.*<sup>44</sup> investigaram o emprego de um sistema de análises em fluxo com microbombas solenoides para minimizar o consumo de reagentes e, conseqüentemente, a geração de resíduos, na determinação espectrofotométrica de ciclamato em adoçantes de mesa. O limite de detecção foi estimado em 30  $\mu\text{mol L}^{-1}$ , com resposta linear

observada até  $3,0 \text{ mmol L}^{-1}$ . Coeficiente de variação foi estimado em 1,7% ( $n = 20$ ) e 60 amostras podem ser analisadas por hora, consumindo 3,0 mg de KI,  $1,3 \text{ }\mu\text{g}$  de  $\text{NaNO}_2$  e  $125 \text{ }\mu\text{mol}$  de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  por determinação e gerando 2,0 mL de resíduo. Como o reagente mais tóxico ( $\text{NaNO}_2$ ) é completamente decomposto em meio ácido na presença de excesso de KI, o resíduo final contém apenas íons de iodeto e triiodeto.

Outro exemplo representativo é a determinação de nitrito baseada na reação de diazo-acoplamento com sulfanilamida e N-(1-naftil)etilenodiamina (NED). Após a medida analítica, a pequena quantidade de resíduo gerado foi degradada em linha pelo processo de fotoFenton. Resposta linear foi verificada até  $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ , com limite de detecção estimado em  $8 \text{ }\mu\text{g L}^{-1}$  (nível de confiança de 99,7%). O coeficiente de variação ( $n = 20$ ) e a frequência de amostragem foram estimados em 0,8% e 108 determinações por hora. O consumo do reagente mais tóxico (NED) foi reduzido 55 e 20 vezes em comparação aos procedimentos em batelada e de análises em fluxo com adição contínua de reagentes, respectivamente. Um resíduo incolor foi obtido após a fotodegradação em linha, com redução de 87% do teor de carbono orgânico total. Desta forma, o acoplamento do sistema com microbombas solenoides à etapa de fotodegradação dos resíduos permitiu a drástica redução da quantidade de resíduos gerados<sup>45</sup>.

### 1.3. Extração em ponto nuvem

As análises químicas de amostras ambientais (águas naturais, solos e sedimentos, por exemplo) requerem, frequentemente, preparação das amostras combinada com técnicas sensíveis, usualmente associadas a equipamentos onerosos e sofisticados<sup>46</sup>. Uma alternativa é a concentração e separação do analito da matriz da amostra, sendo a extração líquido-líquido uma das estratégias mais usuais<sup>47</sup>. A clássica extração líquido-líquido baseia-se na partição do soluto entre duas fases, formando um sistema heterogêneo. Apesar do potencial analítico,

podem ser citadas várias desvantagens, tais como o uso de solventes inflamáveis, tóxicos, corrosivos e carcinogênicos<sup>1</sup>. Além disso, estes procedimentos usualmente são trabalhosos e morosos, frequentemente requerendo várias etapas de extração para separação quantitativa<sup>48</sup>.

Uma estratégia para contornar os inconvenientes anteriormente mencionados, é a extração líquido-líquido com surfactantes. A palavra “surfactante” é derivada da expressão em inglês *surface active agent* e refere-se às substâncias que diminuem a tensão superficial do meio no qual são dissolvidas, sendo também denominadas tensoativos. Em soluções aquosas, podem formar micelas, cujas estruturas dependem da geometria das moléculas do surfactante<sup>49</sup>. Estes agregados moleculares apresentam regiões hidrofóbicas e hidrofílicas, que são espontaneamente associadas em solução aquosa a partir de uma determinada concentração, denominada concentração micelar crítica (CMC).

A CMC é uma propriedade intrínseca do surfactante e depende de sua estrutura (comprimento das cadeias hidrocarbônicas, presença de ramificações, duplas ligações ou anéis aromáticos) e das condições experimentais (força iônica, contraíons, temperatura, etc)<sup>50</sup>. Abaixo da CMC, os surfactantes encontram-se predominantemente na forma de monômeros em solução. Em concentrações mais elevadas que a CMC, existe um equilíbrio dinâmico entre monômeros e micelas<sup>51</sup> (Figura 5).

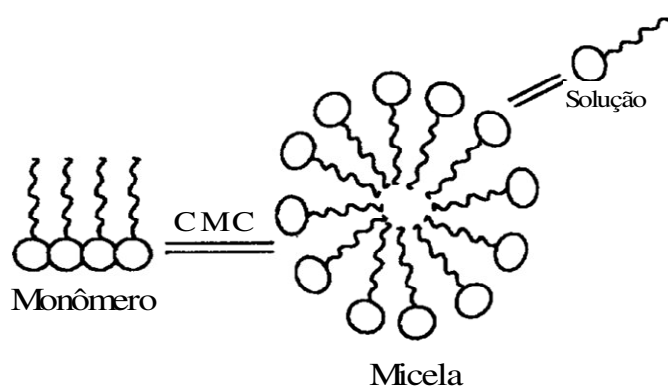


Figura 5. Representação esquemática do equilíbrio entre monômeros e agregados micelares

Um tensoativo típico possui a estrutura R-X, onde R é uma cadeia de hidrocarboneto (normalmente linear) variando de 8 a 18 átomos de carbono e X é o grupo-cabeça, polar (ou iônico)<sup>52</sup>. Dependendo de X, os surfactantes podem ser neutros (surfactantes não-iônicos), carregados negativamente (surfactantes aniônicos) ou positivamente (surfactantes catiônicos). Os surfactantes que apresentam grupos catiônicos e aniônicos são denominados anfóteros. Na Tabela 5, são listados alguns dos principais surfactantes utilizados em procedimentos analíticos.

Tabela 5 - Surfactantes comumente utilizados em procedimentos analíticos

<b>Tipo</b>	<b>Agente tensoativo</b>
Catiônicos	Brometo de cetiltrimetil amônio (CTAB)
	Brometo de dodeciltrimetil amônio (DTAB)
	Cloreto de cetilpiridino (CPC)
Aniônicos	Dodecil sulfato de sódio (SDS)
	Bis(2-etilhexil) sulfossuccinato de sódio (Aerossol OT)
	Dihexadecil fosfato (DHF)
Não-iônicos	Polioxietileno (9-10) t-octil fenol (Triton X-100)
	Polioxietileno (7-8) t-octil fenol (Triton X-114)
	Polioxietileno (23) dodecanol (brij)
Anfóteros	3-(dodecildimetil amônio) propano 1-sulfato (SB-12)
	4-(dodecildimetil amônio) butirato (DAB)

Surfactantes não-iônicos apresentam uma característica intrínseca em soluções aquosas. Em uma determinada temperatura e em quantidades acima da CMC é observada a separação de duas fases isotrópicas, sendo uma concentrada em surfactante (denominada fase rica em surfactante) e uma fase aquosa diluída, contendo surfactante em concentração

próxima à CMC (fase pobre em surfactante)<sup>53</sup>. Este fenômeno, conhecido como ponto nuvem, permite a utilização de surfactantes em procedimentos de extração, substituindo os solventes orgânicos empregados na extração líquido-líquido convencional<sup>54</sup>. Espécies hidrofóbicas presentes em solução podem ser extraídas e concentradas na fase rica em surfactante, como ilustrado na Figura 6 pela extração do complexo hidrofóbico formado entre  $\text{Co}^{2+}$  e o ligante 1-(2-tiazolilazo)-2-naftol (TAN), utilizando Triton X-114<sup>55</sup>. O complexo metálico hidrofóbico foi formado após adição do ligante e ajuste de pH (Figura 6a). As espécies hidrofóbicas foram então envolvidas por agregados micelares formados quando a CMC foi atingida. A separação de fases foi induzida por aquecimento da solução, sendo inicialmente observada a turvação (Figura 6b). Após centrifugação, a fase rica em surfactante, contendo a maior fração do complexo metálico hidrofóbico, foi separada (Figura 6c-d). O sobrenadante continha quantidade desprezível do complexo metálico e surfactante em concentração abaixo da CMC<sup>55</sup>.



Figura 6. Diferentes etapas de extração em ponto nuvem. Solução do complexo  $\text{Co}^{2+}$ /TAN na presença de Triton X-114 antes (a) e após (b) aquecimento. Os tubos indicados por (c) e (d) correspondem à extração do complexo em diferentes concentrações, após aquecimento e centrifugação<sup>55</sup>.

## 1.4. Espécies de interesse ambiental estudadas

### 1.4.1. Carbaril

O uso de pesticidas é atualmente a principal estratégia para o combate e a prevenção de pragas que interferem na qualidade de vida da população. No Brasil, em 2006, foi observado aumento de 31% na comercialização destes produtos, movimentando o equivalente a R\$ 10.246.000,00, segundo estimativa do Sindicato Nacional da Indústria de Produtos para Defesa Agrícola (SINDAG)<sup>56</sup>. Entretanto, estes compostos são potencialmente tóxicos ao homem, podendo causar efeitos adversos ao sistema nervoso central e periférico, apresentar ação imunodepressora ou carcinogênica<sup>57</sup>.

Os carbamatos constituem uma das mais importantes classes de pesticidas utilizados no Brasil. O carbaril (1-naftil-N-metil carbamato) é um inseticida de largo espectro, usado para controlar mais de 100 tipos de pragas em culturas como feijão, banana, batata e culturas domésticas<sup>1</sup>. Entretanto, esta substância inibe a enzima colinesterase, prejudicando as funções do sistema nervoso central, e pode provocar náuseas, vômitos, broncoconstrição, visão turva, convulsões, coma e insuficiência respiratória, além de apresentar característica teratogênica<sup>58</sup>.

Diversos procedimentos têm sido descritos na literatura para análise de carbaril em diferentes matrizes<sup>59-63</sup>, principalmente baseados em separações cromatográficas<sup>64-67</sup>. O procedimento 8318, recomendado pela EPA para a determinação de N-metilcarbamatos em solos, águas e resíduos, por exemplo, é baseado em cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) com detecção fluorimétrica<sup>1</sup>, após derivação pós-coluna. Antes das análises, o analito é extraído com uma mistura de etilenoglicol, metanol e acetonitrila.

A determinação espectrofotométrica de carbaril pode ser realizada utilizando os reagentes p-aminofenol, p-N,N-dimetilfenilenodiamina e ácido 1-amino-2-naftol-4-sulfônico, que formam compostos com absorção máxima entre 600 e 700 nm<sup>59</sup>. Para a extração do

analito em amostras de águas, foram utilizados 200 mL de clorofórmio em cada determinação<sup>59</sup>.

Outros procedimentos espectrofotométricos foram baseados na diazotização com trimetilaniolina (TMA) em meio micelar contendo dodecil sulfato de sódio<sup>58</sup>. O surfactante aniônico foi utilizado para a dissolução da TMA e para fornecer o meio adequado para a reação de acoplamento com  $\alpha$ -naftol. Posteriormente, o mesmo surfactante foi utilizado em um procedimento de extração em ponto nuvem com indução pela adição de ácido clorídrico, com base na derivatização com ácido 2-naftilamina-1-sulfônico (ANSA)<sup>68</sup>. O procedimento foi utilizado para a determinação de resíduos de carbaril em águas e vegetais.

A determinação espectrofotométrica de carbaril também foi implementada em sistemas em fluxo<sup>38,62,69 - 71</sup>. Um sistema em linha única baseado na reação do carbaril com o produto da diazotização do ácido sulfanílico em meio alcalino foi o primeiro trabalho proposto. Respostas lineares foram observadas entre 0,1 – 40 mg L<sup>-1</sup> de carbaril, com limite de detecção e coeficiente de variação estimados em 0,08 mg L<sup>-1</sup> e 3,8%, respectivamente<sup>69</sup>. Outros sistemas de análises por injeção em fluxo com detecção espectrofotométrica foram baseados na reação do carbaril hidrolisado com p-aminofenol em meio alcalino, formando azul de indofenol, com máxima absorção em 585 nm<sup>38,70,71</sup>. Etapas demoradas de extração do carbaril, consumindo quantidades elevadas de reagentes, foram empregadas nestes procedimentos, por exemplo, utilizando 2,5 g de sulfato de sódio anidro, 60 mL de cloreto de metileno e 10 mL de hidróxido de sódio por determinação<sup>69</sup> ou extração com xileno (10 mL por determinação), seguida por extração de retorno com NaOH 0,2 mol L<sup>-1</sup> do  $\alpha$ -naftolato<sup>70</sup>.

Recentemente, um procedimento em fluxo com detecção por quimiluminescência<sup>72</sup> foi desenvolvido, explorando a oxidação com Ce(IV) em meio de ácido nítrico contendo rodamina 6G como sensibilizador. Extração em fase sólida foi utilizada para concentrar e separar o analito da matriz, sendo a eluição realizada com 5 mL de uma solução 1:1 de acetato

de etila/n-hexano. O eluato foi coletado e evaporado até a secura sob fluxo de nitrogênio, seguido da adição de etanol diretamente ao resíduo.

Extração por solvente utilizando tecnologia de *microchip* e detecção baseada em espectrometria de lentes térmicas foi recentemente descrita<sup>73</sup>. Após a hidrólise do pesticida em meio alcalino e acoplamento do  $\alpha$ -naftol com trimetilanilina diazotizada, o produto da reação (um azo-corante) foi extraído em tolueno, consumindo *ca.* 7 mL do solvente orgânico por determinação.

#### 1.4.2. Sulfato

Sulfato é o ânion de maior relevância nas indústrias minerais, químicas e bioquímicas<sup>74</sup>. Está presente em diversos minerais, incluindo a barita ( $\text{BaSO}_4$ ), a epsomita ( $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) e a gipsita ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )<sup>74</sup>. Devido à redução por bactérias, frequentemente encontradas em fontes de abastecimento de água, sulfato produz ácido sulfídrico, que resulta em sabor e odor desagradáveis, além de provocar efeitos tóxicos e deletérios, como o aumento nas propriedades corrosivas da água<sup>75</sup>. A rápida determinação de sulfato em águas naturais é importante para estudos ambientais e agrícolas<sup>76</sup>, no qual procedimentos com sensibilidade elevada são requeridos.

O procedimento gravimétrico pode ser utilizado para determinação de sulfato em águas naturais e em resíduos domésticos e industriais. Este procedimento é baseado na baixa solubilidade do sulfato de bário ( $K_s = 1,1 \times 10^{-10}$ ), Equação 4<sup>16,77</sup>.





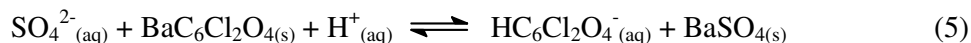
No entanto, devido às características inerentes à análise gravimétrica, este processo é muito demorado e inconveniente para aplicação em estudos ambientais, devido à baixa detectabilidade e grande número de amostras frequentemente envolvidas nestes estudos.

O número de procedimentos espectrofotométricos para determinação de sulfato é restrito, pois poucas espécies formadas com sulfato absorvem radiação UV-Vis. Procedimentos baseados na formação de  $\text{FeSO}_4^+$ , com detecção em 355 nm, foram propostos utilizando sistemas de análises por injeção em fluxo<sup>78</sup> e por injeção sequencial<sup>79</sup>. Respostas lineares foram observadas entre 10 e 100 mg L<sup>-1</sup> de  $\text{SO}_4^{2-}$ , com frequências de amostragem de 30 e 74 medidas por hora, para os sistemas FIA e SIA, respectivamente. Porém, estes procedimentos requerem a adição de  $\text{Hg}^{2+}$  e  $\text{Al}^{3+}$  empregados, respectivamente, para mascarar cloreto (evitando a formação do íon  $\text{FeCl}^{2+}$ , que apresenta alta absorção de radiação em 340 nm) e fluoreto, espécies usualmente presentes em águas naturais.

Procedimentos indiretos também foram propostos para a determinação de sulfato, explorando medidas no ultravioleta. Os reagentes mais utilizados foram 4-amino-4-clorobifenil que envolveu a medida da quantidade de amina remanescente na solução, após a precipitação com sulfato; 2-aminoperimidina, cuja metodologia consiste em adicionar quantidades conhecidas do reagente que forma precipitado com sulfato, sendo as medidas realizadas em 305 nm; e p-aminodimetilanilina, que, após a redução de sulfato a sulfeto, forma o azul de metileno em meio ácido e na presença de íons  $\text{Fe}^{3+}$ . O procedimento apresentou elevada sensibilidade ( $\epsilon = 34000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ), porém, o composto formado é instável na presença de luz e a redução de sulfato a sulfeto requer condições drásticas, com a utilização de agentes redutores como titânio em ácido fosfórico ou ácidos hipofosfórico e iodídrico em solução de ácido acético<sup>80,81</sup>.

Outro reagente muito utilizado para a determinação de sulfato é o cloranilato de bário. Ao reagir com  $\text{SO}_4^{2-}$  em meio ácido, uma quantidade equivalente de íons cloranilato é

deslocada em função da menor solubilidade do sulfato de bário (Equação 5). Estas espécies podem ser monitoradas espectrofotometricamente em 530 nm e, uma vez que o cloranilato de bário é pouco solúvel em água, a reação deve ser realizada em 50% de etanol, a fim de aumentar a sensibilidade do procedimento<sup>82</sup>.



Esta metodologia foi explorada em sistemas de análises em fluxo, tanto com o reagente em suspensão<sup>76,83</sup>, como na forma de uma minicoluna empacotada<sup>84,85</sup>. Porém, diversos cátions interferem no procedimento, sendo indispensável a utilização de uma coluna catiônica (*e.g.* utilizando resinas Muromac 50W-X4<sup>84</sup> ou Amberlite CG-120<sup>85</sup>) para o pré-tratamento das amostras.

Procedimentos espectrofluorimétricos para a determinação de sulfato também foram relatados na literatura, baseados na formação de complexo ternário do analito com zircônio-biacetil monoxima nicotinilhidrazona e com calceína-zircônio para análises em amostras de águas<sup>86</sup> e de carvão<sup>87</sup>, respectivamente. Os comprimentos de onda máximos de excitação e emissão foram 410 e 505 nm. Respostas lineares entre 30 e 150 mg L<sup>-1</sup> e de até 25 mg L<sup>-1</sup> de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> e frequências de amostragem de 30 e 50 determinações por hora, respectivamente, foram obtidas para análises de águas<sup>86</sup> e de carvão<sup>87</sup>. Entretanto, os procedimentos estão propensos às interferências de vários ânions inorgânicos, principalmente fosfato, molibdato e fluoreto.

A turbidimetria e a nefelometria vêm sendo bastante utilizadas para a determinação de sulfato. Estes procedimentos são baseados no espalhamento da radiação pelas partículas sólidas dispersas na suspensão. O decréscimo da intensidade de radiação incidente, resultado do espalhamento pelas partículas, é a base do procedimento turbidimétrico. A turbidância ( $\tau$ )

é relacionada com a quantidade de partículas dispersas, e a quantificação é análoga às análises espectrofotométricas (Equação 6).

$$\tau = -\log I / I_0 \quad (6)$$

Por outro lado, o procedimento nefelométrico é baseado na medida da radiação espalhada, geralmente em um ângulo reto com o feixe de incidência. Para estas medidas, a relação entre a intensidade de radiação espalhada e a quantidade de partículas que causa o espalhamento é descrita pela Equação 7<sup>88</sup>.

$$I = K I_0 C \quad (7)$$

O valor de  $K$  é constante para um determinado instrumento, quando condições experimentais são controladas. A intensidade de radiação espalhada ( $I$ ) é, portanto, diretamente proporcional à intensidade de radiação incidente ( $I_0$ ) e à concentração do analito.

Nos procedimentos turbidimétricos e nefelométricos em batelada, a repetibilidade dos resultados é um aspecto crítico, pois vários fatores podem interferir na formação da suspensão coloidal, como temperatura, adição de agentes estabilizadores e acidez do meio; normalmente não mais de 10 determinações podem ser realizadas por hora. Como alternativa, procedimentos em fluxo foram desenvolvidos para a determinação de sulfato. O primeiro sistema de análises por injeção em fluxo para determinação turbidimétrica de sulfato foi apresentado em 1977<sup>89</sup>. O sistema proposto empregava adição contínua dos reagentes  $\text{BaCl}_2$ , álcool polivinílico e  $\text{HCl}$  e bobinas helicoidais de até 2,5 m foram utilizadas para mistura entre os reagentes e amostra. As amostras foram injetadas manualmente com uma seringa de 1 mL e as medidas turbidimétricas foram realizadas em 480 nm. Foram investigados parâmetros experimentais, como a composição dos reagentes, vazão, comprimento das

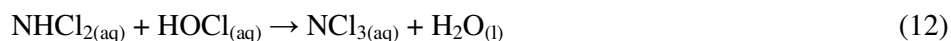
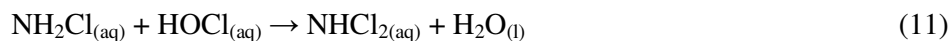
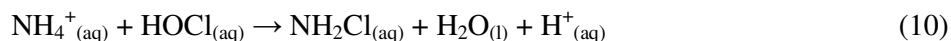
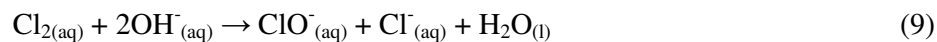
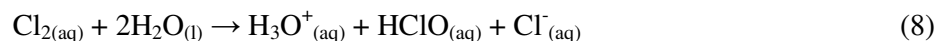
bobinas e volume da amostra, com o intuito de melhorar a precisão, a sensibilidade e a frequência de amostragem. Amostras de águas e digeridos de plantas foram analisadas pelo sistema proposto, sendo os resultados concordantes com os obtidos pelo procedimento de referência para determinação de sulfato<sup>77</sup>. Neste procedimento, foi possível obter frequência de amostragem de 180 determinações por hora com desvio padrão relativo de 0,85%. Apesar da melhora na precisão, tendo em vista as condições reprodutíveis de processamento da amostra, inconvenientes como deriva de linha base e efeitos de memória causados pelo acúmulo de sólidos no percurso analítico e na cela de medida foram observados. Como alternativa, foi proposto um módulo de análises utilizando uma etapa de limpeza com ácido etilenodiamino tetra-acético (EDTA) em meio alcalino<sup>90</sup>. Após a medida turbidimétrica, um fluxo intermitente da solução de limpeza era inserido no percurso analítico pela comutação de um injetor proporcional. Com esta alternativa, foi possível analisar 3000 amostras sem deriva significativa de linha base. A frequência de amostragem foi estimada em 120 determinações por hora, com desvio padrão relativo inferior a 1% e respostas lineares entre 1 e 30 mg L<sup>-1</sup> e 5 e 200 mg L<sup>-1</sup> de sulfato para análises de águas e digeridos de plantas, respectivamente. Sistemas de análises por injeção em fluxo e injeção sequencial propostos posteriormente, também utilizaram solução de limpeza para evitar os inconvenientes anteriormente mencionados<sup>76, 91 - 95</sup>.

Alternativamente, foi proposto o uso de uma cela de fluxo especialmente configurada para evitar acúmulos de sólidos<sup>96,97</sup>. A mistura da amostra com os reagentes foi inserida dentro de um tubo de polipropileno que, por sua vez, foi inserido dentro de uma cela de fluxo de vidro. A fonte de radiação e o fotodiodo foram posicionados frente-a-frente no final do tubo de polipropileno. Resultados promissores foram obtidos, como resposta linear de até  $2,0 \times 10^{-2}$  mol L<sup>-1</sup> de sulfato e frequência de amostragem de 24 medidas por hora, sem significativa deriva de linha base<sup>96</sup>.

### 1.4.3. Cloro livre

Cloro é o halogênio mais abundante na natureza. O íon cloreto pode ser extraído a partir da água do mar ou de depósitos de sal gema (cloreto de sódio, cloreto de potássio e cloreto de magnésio) e está entre os dez produtos químicos industriais de maior produção<sup>98</sup>.

Em soluções aquosas, o cloro é oxidado ao íon hipoclorito e reduzido ao íon cloreto em uma reação de desproporcionamento (Equações 8 e 9)<sup>98</sup>. O cloro existente na água sob as formas de ácido hipocloroso e de íon hipoclorito é definido como cloro livre residual. Se combinado com amônia, formam-se cloraminas ( $\text{NH}_2\text{Cl}$ ,  $\text{NHCl}_2$  e  $\text{NCl}_3$ ), sendo então denominado cloro residual combinado (Equações 10 – 12)<sup>99,100</sup>.



O cloro e seus compostos são fortes agentes oxidantes, sendo utilizados no tratamento da água com objetivo de desinfecção (destruição dos micro-organismos patogênicos), de oxidação (alteração das características da água pela oxidação dos compostos nela existentes) ou de ambas as ações simultaneamente<sup>101</sup>. Com a preocupação crescente em desinfetar as águas, houve aumento drástico na utilização de cloro livre. O principal inconveniente está na

formação dos subprodutos entre o desinfetante e matéria orgânica e/ou brometo e iodeto presentes nas águas. A formação dos subprodutos foi evidenciada em 1974, quando clorofórmio resultante da cloração foi identificado em água de torneira<sup>1</sup>. O excesso de cloro também pode induzir problemas de saúde como desconforto estomacal e irritação nos olhos e, por meio de seus subprodutos (*e.g.* triclorometano, bromodiclorometano, dibromoclorometano e tribromometano), causar câncer<sup>102</sup>. Os níveis de trihalometanos refletem claramente as práticas adotadas no tratamento e na distribuição da água em diversos países, além da qualidade das águas brutas<sup>101</sup>.

No Brasil, a portaria nº 518 do Ministério da Saúde estabelece que a água para consumo humano deve ter concentrações iguais ou superiores a 0,2 mg L<sup>-1</sup> e inferiores a 2,0 mg L<sup>-1</sup> de cloro residual livre<sup>103</sup>. Por outro lado, a portaria nº 36 do mesmo órgão, estabelece a concentração de 100 µg L<sup>-1</sup> como o teor máximo de trihalometanos em água potável<sup>101</sup>. Pela resolução nº 357 do CONAMA<sup>17</sup>, o máximo permitido de cloro total (cloro livre + cloro combinado) para águas doces é 0,01 mg L<sup>-1</sup>.

O procedimento oficial para a determinação de cloro livre e combinado é baseado na titulação com sulfato ferroso amoniacal, sendo utilizado como indicador N,N-dietil-p-fenilenodiamina (DPD). Na ausência do íon iodeto, cloro livre reage instantaneamente com DPD, formando um produto de coloração rósea. Adições de pequenas quantidades do íon iodeto catalisam a reação entre monocloramias e DPD. Excesso deste íon catalisa também a reação com dicloroaminas<sup>16</sup>.

A diferença cinética entre a reação de cloro livre e monocloramina com DPD foi explorada para a determinação sequencial em sistema de análises em fluxo. Para a determinação de cloro livre, o reagente DPD e solução tampão fosfato pH 6,3 foram introduzidos por confluência com vazões de 1,2 mL min<sup>-1</sup>. As soluções foram misturadas com a amostra em reator de 30 cm. Para a determinação de cloro total, após medida de cloro livre,

foi adicionado fluxo de iodeto de potássio ( $1,2 \text{ mL min}^{-1}$ ) que acelerava a reação das cloraminas presentes com DPD, sendo as medidas realizadas em um segundo espectrofotômetro, em  $520 \text{ nm}$ <sup>104</sup>. A quantidade de cloramina, foi calculada por diferença, considerando a correção da diluição pela adição da solução de iodeto de potássio. Resposta linear foi obtida entre  $0,1$  e  $8,0 \text{ mg L}^{-1}$ , com limite de detecção de  $0,07 \text{ mg L}^{-1}$ . O procedimento é uma alternativa para determinação de cloro livre e total, com vantagens de analisar mais amostras em um curto período de tempo e minimizar interferências de cloraminas por meio da discriminação cinética. Entretanto, no procedimento proposto foi necessário utilizar dois sistemas de detecção e o limite de detecção encontrado não foi adequado para a determinação de cloro total em águas naturais de acordo com a legislação ambiental vigente. Outro procedimento espectrofotométrico para a determinação de cloro livre na presença de outras espécies cloradas foi baseado na utilização do corante amarelo ácido 17. Após mistura do corante com o analito em tampão borato pH 9,0 e reação por 5 minutos, as medidas foram realizadas em  $395 \text{ nm}$ <sup>105</sup>. Resposta linear foi obtida até  $1 \text{ mg L}^{-1}$ , com limite de detecção estimado em  $50 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ . O efeito de espécies concomitantes foi avaliado e não foram observadas interferências de cloraminas e íons cloreto. Porém, o corante reage rapidamente com dióxido de cloro, sendo indesejável utilizar este procedimento na presença do interferente. Procedimentos espectrofotométricos utilizando sistemas de injeção em fluxo vêm sendo propostos para determinação de cloro livre em amostras de águas naturais e em branqueadores com base em diferentes reagentes<sup>102,106</sup>, sistemas miniaturizados<sup>107</sup>, sistemas com multicomutação<sup>108,109</sup> e espectrofotometria com longo caminho óptico<sup>103</sup>. Todos os procedimentos propostos alcançaram características inerentes dos sistemas em fluxo, como a mecanização, diminuição do consumo de reagentes e amostras e, por consequência, dos resíduos gerados. Entretanto, os limites de detecção para cloro livre foram superiores à concentração estabelecida pela legislação vigente.

## **2. PARTE EXPERIMENTAL**



## 2.1. Equipamentos e acessórios

### 2.1.1. Sistemas de detecção e de análises em fluxo

Os módulos de análises foram construídos com microbombas solenoides (Bio-Chem), como dispositivos de propulsão e inserção de soluções. Os dispositivos empregados dispõem, com precisão, volumes entre 10 e 60  $\mu\text{L}$  por pulso e foram controlados por um microcomputador (Pentium III) através de uma das portas paralelas disponíveis. Para a compatibilização da intensidade de corrente e da diferença de potencial necessária para o acionamento das microbombas, foram empregados circuitos integrados do tipo ULN2803 e um regulador de tensão (LM317)<sup>71,110</sup>. Uma fonte de diferença de potencial constante (12 V) foi construída para alimentação dos solenoides (Figura 7).

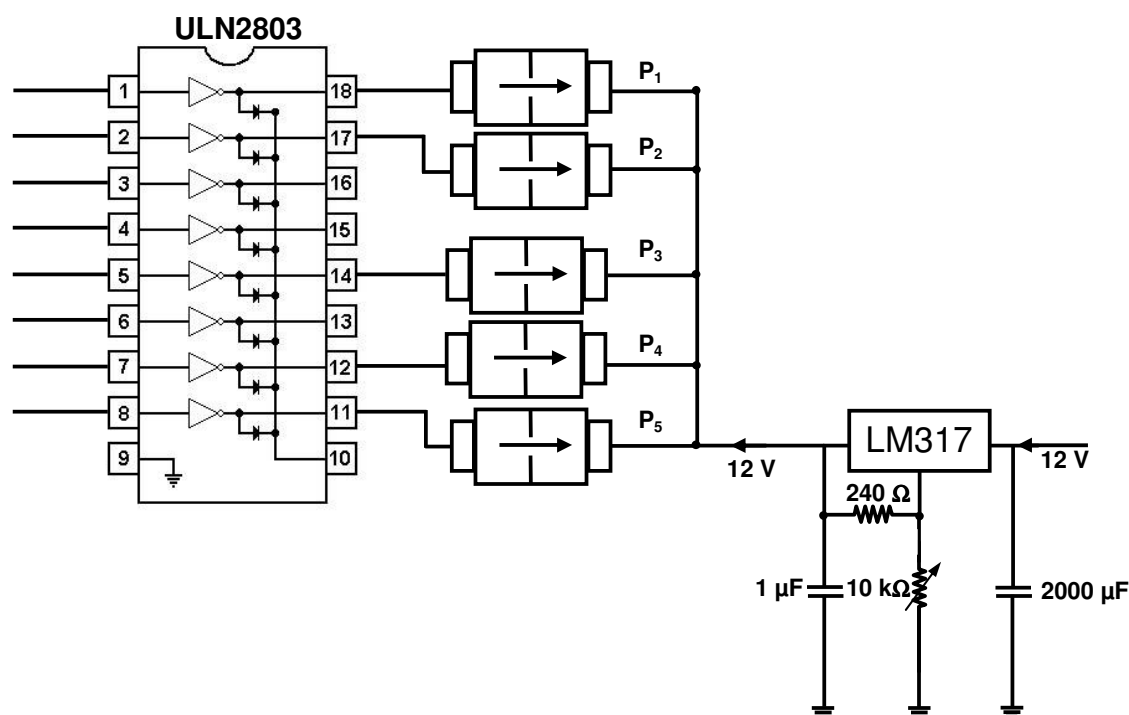


Figura 7. Esquema do circuito eletrônico empregado para o acionamento das microbombas solenoides (Pi). LM317: regulador de tensão e ULN2803: circuito integrado

O programa para controle dos dispositivos foi desenvolvido em linguagem Visual Basic 6.0 (Microsoft). O formulário principal, empregado para interface com o usuário e entrada de variáveis está ilustrado na Figura 8. As variáveis que definem a rotina de operação (número de pulsos de cada microbomba, número de ciclos de amostragem e número de replicatas) podem ser definidas pelo usuário. Para aquisição de dados, foi utilizado o software fornecido pelo fabricante (Ocean Optics), ilustrado na Figura 9.

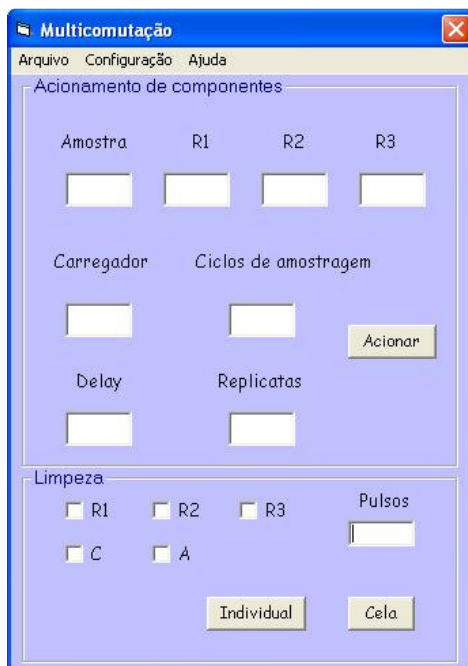


Figura 8. Formulário empregado para interface com o usuário

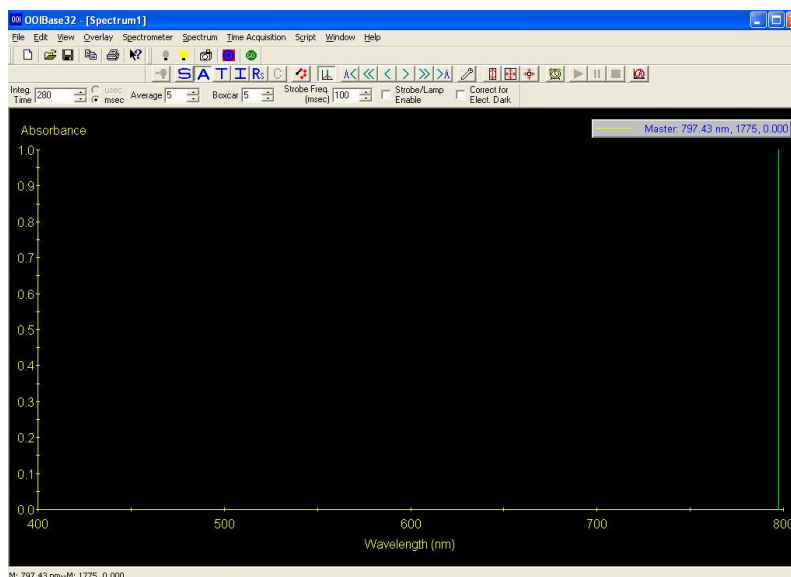


Figura 9. Formulário principal do software para aquisição de dados fornecido pela Ocean Optics

Nos sistemas de análises em fluxo, foram utilizados tubos de polietileno (0,8 mm d.i.) e confluências de acrílico. Para a medida dos sinais, foi empregado um espectrômetro multicanal (Ocean Optics, USB 2000) acoplado à uma lâmpada de tungstênio-halogênio (Ocean Optics, LS-1), Figura 10 (a) e (b). Fibras ópticas foram empregadas para o transporte da radiação (Figura 10c). Medidas foram efetuadas com cela de fluxo de quartzo com 1 cm de caminho óptico e 80  $\mu\text{L}$  de volume interno (Figura 10d) ou com cela de fluxo capilar (sílica fundida revestida com Teflon<sup>®</sup> AF 2400) com 100 cm de caminho óptico e 250  $\mu\text{L}$  de volume interno (Figura 10e).

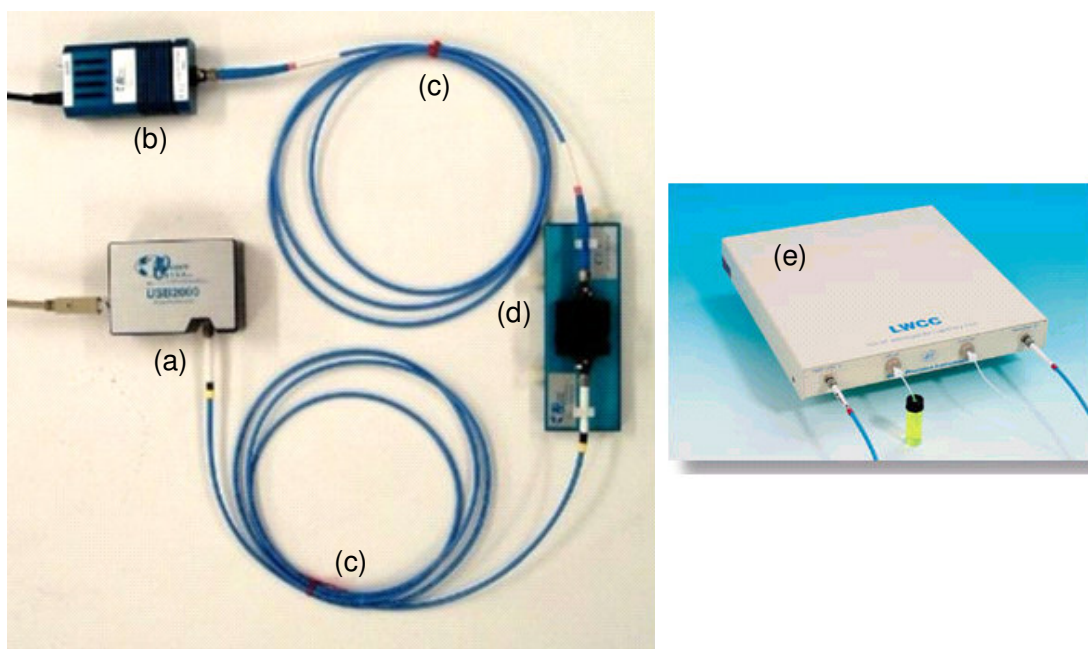


Figura 10. Fotografia do espectrofotômetro empregado para as medidas em fluxo. (a) espectrômetro multicanal; (b) fonte de radiação; (c) cabos de fibra óptica; (d) suporte para cela de fluxo de 1 cm e (e) cela de fluxo de 100 cm de caminho óptico

### 2.1.2. Extração e pré-concentração em ponto nuvem de carbaril em amostras de águas naturais

Um espectrofotômetro UV-Vis (HITACHI, modelo U-3000), equipado com cela de quartzo com 1 cm de caminho óptico, foi empregado para obtenção dos espectros de absorção. Um espectrofotômetro UV-Vis (FEMTO, modelo 700S), equipado com cela de

acrílico de volume reduzido (1 cm de caminho óptico), foi utilizado para as medidas após extração.

As extrações em ponto nuvem foram realizadas em tubos cônicos de polipropileno graduados de 15 mL. Banho de água a 40°C e centrífuga (QUIMIS, modelo Q222T) foram utilizados para induzir o ponto nuvem e acelerar a separação de fases, respectivamente.

### *2.1.3. Construção de uma cela de fluxo de longo caminho óptico para medidas espectrofotométricas*

Uma cela de fluxo foi construída com um tubo de Teflon<sup>®</sup> AF 2400 de 30 cm de comprimento, 0,6 mm de diâmetro interno e aproximadamente 75 µL de volume (Biogeneral)<sup>23</sup>. Adaptadores construídos em acrílico foram utilizados para o alinhamento das fibras ópticas com o guia de ondas e para entrada e saída de soluções, conforme ilustrado na Figura 11A. Os blocos de acrílico foram presos por 2 parafusos e um filme plástico de poliéster (transparência para retroprojeter) foi utilizado para separar a solução do interior do guia de ondas das fibras ópticas (Figura 11B). Os dispositivos foram arranjados e acondicionados em uma caixa para evitar a incidência de luz ambiente, como mostrado na Figura 12.

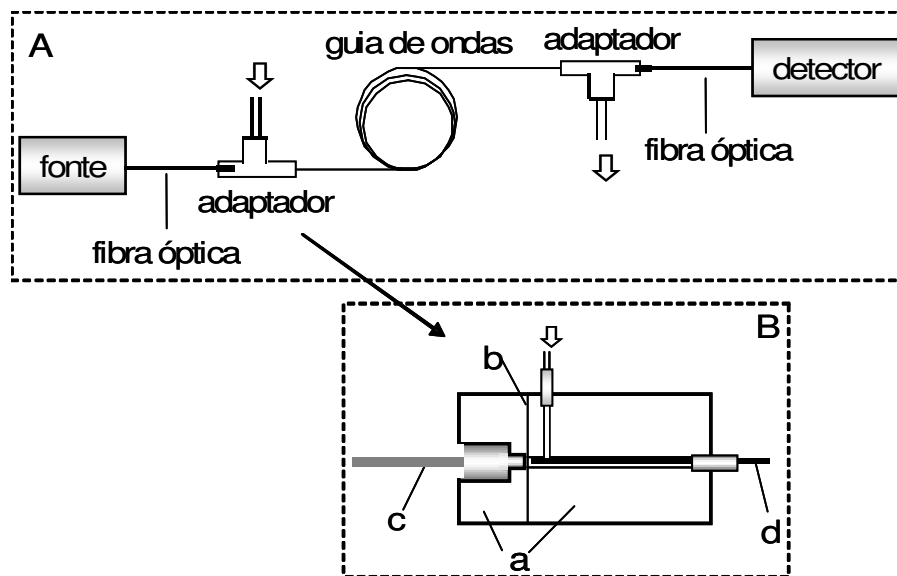


Figura 11. (A) Arranjo para medidas por espectrofotometria com longo caminho óptico. As setas largas indicam os pontos de entrada e saída de soluções; (B) Vista em corte de um dos adaptadores. (a) blocos de acrílico (2,0 e 4,0 cm de comprimento x 4,0 cm de largura x 2,0 cm de altura) presos por 2 parafusos (não mostrados na Figura); (b) filme de poliéster; (c) cabo de fibra óptica e (d) guia de ondas (Teflon® AF 2400)

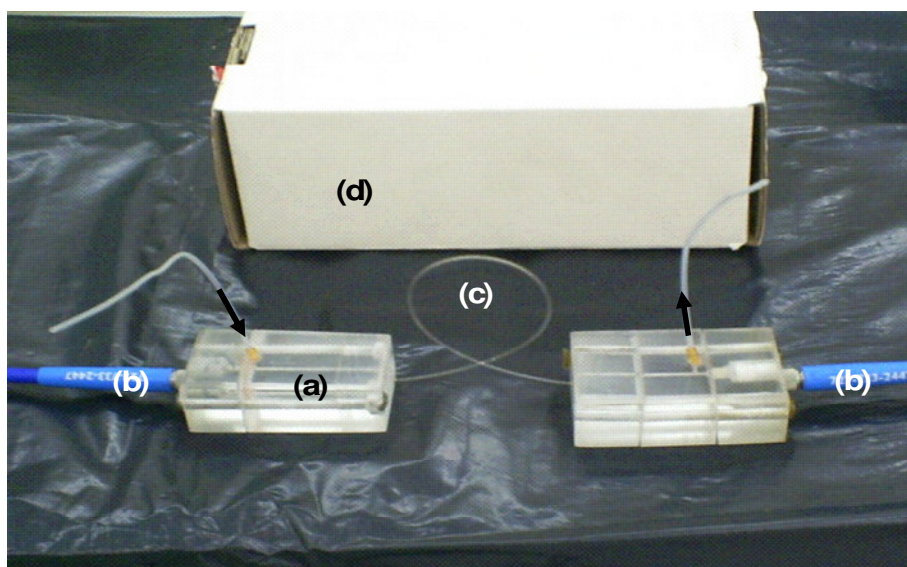


Figura 12. Foto ilustrativa da célula construída. (a) blocos de acrílico presos por parafusos; (b) cabos de fibra óptica; (c) guia de ondas de 30 cm; (d) caixa para acondicionamento da célula. As setas indicam pontos de entrada e saída das soluções

Para avaliar as características da célula, foi utilizado um módulo de análises construído empregando tubos de polietileno (0,8 mm d.i.) e confluências feitas de acrílico. A propulsão dos fluidos foi efetuada por uma bomba peristáltica (Ismatec IPC-4), equipada com tubos de Tygon. Um injetor proporcional com barra deslizante foi empregado para a inserção das

soluções. O sistema de detecção descrito no item 2.1.1. foi utilizado em todas as medidas. Cella de fluxo de 1 cm de caminho óptico e volume interno de 80  $\mu$ L (Hellma) foi empregada em experimentos para comparação de resultados.

#### *2.1.4. Degradação de resíduos gerados na determinação de carbaril*

Foi construído um fotorreator de acordo com a descrição apresentada por Cavicchioli e Gutz<sup>111</sup>, com base em uma lâmpada de vapor de mercúrio (Philips HPL-N 400, 400 W) empregada em iluminação pública. O bulbo de vidro externo foi removido e inserido em um tubo de PVC (10,2 cm de diâmetro, 60 cm de comprimento) utilizado em construção civil para transporte de esgoto. O soquete da lâmpada foi fixado nas extremidades do tubo e a lâmpada foi alimentada através de um reator apropriado (Serwal RIM426B, 220 V). A fonte de radiação empregada apresenta um espectro de emissão contínuo, predominantemente na região do visível e linhas de emissão típicas de vapor de mercúrio em 254, 313 e 366 nm. O recipiente com o resíduo gerado foi posicionado a 10 cm da lâmpada e permaneceu sob constante agitação (Figura 13).

Um espectrofotômetro UV-Vis (HITACHI, modelo U-3000), equipado com cubeta de quartzo Hellma (1 cm) foi empregado para as medidas espectrofotométricas. As medidas de carbono orgânico total foram realizadas utilizando um analisador SHIMADZU TOC – 5000A. Um cromatógrafo SHIMADZU LC-20 AT com detector UV-Vis foi empregado nos estudos de caracterização do resíduo gerado. Nos ensaios de toxicidade, foi utilizado um luminômetro MICROTOX 500-B-7120 com unidade integrada de comando e medição e um termobloco embutido, disponível na CETESB-SP.

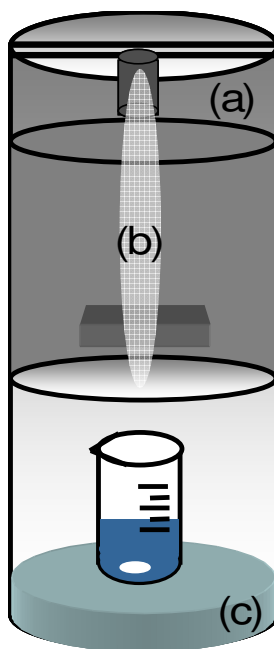


Figura 13. Esquema do fotorreator empregado para a degradação de resíduos. (a) tubo de PVC; (b) lâmpada de vapor de mercúrio e (c) agitador magnético

## 2.2. Reagentes e soluções

Todas as soluções foram preparadas com água destilada e deionizada ( $0,67 \mu\text{S cm}^{-1}$ ) e reagentes de grau analítico.

### 2.2.1. Extração e pré-concentração em ponto nuvem de carbaril em amostras de águas naturais

As soluções de referência de carbaril  $10$  a  $500 \mu\text{g L}^{-1}$  ( $0,05 - 2,5 \mu\text{mol L}^{-1}$ ) foram preparadas por diluição de soluções estoque  $10 \text{ mg L}^{-1}$ , preparadas em etanol 5% (v/v). Aliquotas de uma solução de hidróxido de sódio  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  foram utilizadas para hidrólise do pesticida.

Soluções de p-aminofenol  $6,9 \text{ mmol L}^{-1}$  foram preparadas por dissolução de uma quantidade apropriada do reagente em água. Soluções de Triton X-114  $0,14 \text{ mol L}^{-1}$  foram preparadas em água e mantidas em temperatura inferior a  $20^\circ\text{C}$ . A solução estoque do

surfactante catiônico CTAB ( $27 \text{ mmol L}^{-1}$ ) foi preparada em água. Uma solução de hidróxido de potássio  $3,5 \text{ mmol L}^{-1}$  foi preparada em etanol.

Amostras de águas de rios e lagos foram coletadas na região de Piracicaba, São Paulo. As amostras foram filtradas utilizando membrana de acetato de celulose de  $0,45 \text{ }\mu\text{m}$ , conservadas a  $-4^{\circ}\text{C}$  e estabilizadas a temperatura ambiente imediatamente antes das análises.

#### *2.2.2. Construção de uma cela de fluxo de longo caminho óptico para medidas espectrofotométricas*

Solução molibdato de amônio  $2,5 \text{ mmol L}^{-1}$  foi preparada em meio de ácido nítrico  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ . Solução de ácido ascórbico 2,5% (m/v) foi preparada em água. Soluções de referência de fosfato foram preparadas por diluições da solução estoque  $1000 \text{ mg L}^{-1}$ , preparada a partir de hidrogenofosfato de potássio. Soluções de permanganato de potássio foram preparadas por diluições de uma solução estoque  $1000 \text{ mg L}^{-1}$ .

#### *2.2.3. Determinação de carbaril empregando sistema de análises em fluxo com microbombas solenoides e cela de longo caminho óptico*

As soluções de referência de  $\alpha$ -naftol e carbaril 5 a  $400 \text{ }\mu\text{g L}^{-1}$  foram preparadas por diluição de soluções estoque  $15 \text{ mg L}^{-1}$ . O reagente 1 consistiu de uma solução de p-aminofenol  $4,6 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  e o reagente 2 continha  $\text{KIO}_4$   $2,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ . O NaOH  $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  foi utilizado como transportador.

Soluções de pesticidas carbamatos (aminocarb, bendiocarb, carbofuran, pirimicarb e propoxur)  $1,2 - 9,9 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$  foram preparadas em água.

Soluções de NaOH  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  e Triton X-114  $0,14 \text{ mol L}^{-1}$  foram utilizadas para separar o analito da matriz da amostra.



Amostras de águas de rios e lagos foram coletadas na região de Piracicaba e de Boituva, São Paulo. As amostras foram filtradas em membrana de acetato de celulose de 0,45  $\mu\text{m}$ , preservadas a  $-4^{\circ}\text{C}$  e estabilizadas a temperatura ambiente imediatamente antes das análises.

#### *2.2.4. Determinação turbidimétrica de sulfato em sistema de análises em fluxo com microbombas solenoides*

As soluções de referência de  $\text{SO}_4^{2-}$  7 – 200  $\text{mg L}^{-1}$  foram preparadas por diluição de uma solução estoque 1000  $\text{mg L}^{-1}$ , preparada com sulfato de sódio seco em estufa a  $100^{\circ}\text{C}$  por 2 horas. O reagente foi preparado com  $\text{BaCl}_2$  5% (m/v), Tween 80 0,05% (v/v) e  $\text{HNO}_3$  0,035  $\text{mol L}^{-1}$ . Água deionizada foi empregada como transportador. Solução de limpeza contendo  $\text{Na}_2\text{EDTA}$  0,3% (m/v) em  $\text{NaOH}$  0,2  $\text{mol L}^{-1}$  foi utilizada nas medidas com cela de longo caminho óptico.

Solução estoque de formazina contendo 4000 NTU (unidade nefelométrica empregada para estimativa de turbidez) foi preparada a partir de sulfato de hidrazina 10  $\text{mg L}^{-1}$  e hexametilenotetramina 100  $\text{mg L}^{-1}$ , mantida em repouso por 48 horas antes das medidas. Suspensões foram preparadas nos intervalos 0,2 - 6,0 e 20 - 300 NTU por diluições da solução estoque, sendo empregadas para medidas com celas de 100 e 1 cm de caminho óptico, respectivamente.

Amostras de águas de chuva foram coletadas no campus da Universidade de São Paulo no período de março a setembro/2007 e conservadas sob refrigeração ( $-4^{\circ}\text{C}$ ).

### *2.2.5. Determinação de cloro livre em sistema de análises em fluxo com microbombas solenoides e cela de longo caminho óptico*

Soluções de referência de hipoclorito ( $5 - 150 \mu\text{g L}^{-1}$ ) foram preparadas por diluição em  $\text{NaOH } 1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  de uma solução comercial (Super Candida), cuja concentração ( $24,203 \text{ g L}^{-1}$ ) foi determinada por titulação iodométrica. O reagente 1, DPD  $8,4 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  contendo EDTA  $2,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  e o reagente 2, tampão acetato  $0,08 \text{ mol L}^{-1}$   $\text{pH} = 3,75$ , foram preparados em água.

Soluções das espécies  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{NO}_3^-$  foram preparadas a partir do sal apropriado, dissolvido em água deionizada.

Amostras de águas de rios e lagos foram coletadas em Piracicaba e em torneiras da cidade de São Paulo. As amostras de rios e lagos foram filtradas utilizando membrana de acetato de celulose de  $0,45 \mu\text{m}$ , preservadas a  $-4^\circ\text{C}$  e estabilizadas a temperatura ambiente imediatamente antes das análises.

## **2.3. Procedimentos**

### *2.3.1. Extração e pré-concentração em ponto nuvem de carbaril em amostras de águas naturais*

#### *2.3.1.1. Clean-up da amostra e hidrólise do carbaril*

Para a extração do pesticida, alíquotas de  $13 \text{ mL}$  da amostra ou soluções de referência contendo o analito ( $0,05$  a  $2,5 \mu\text{mol L}^{-1}$ ),  $400 \mu\text{L}$  de  $\text{NaOH } 1 \text{ mol L}^{-1}$  e  $1 \text{ mL}$  de Triton X-114  $0,14 \text{ mol L}^{-1}$  foram mantidas por 10 minutos em banho aquecido a  $40^\circ\text{C}$ . A separação de fases foi realizada por centrifugação por 10 minutos. A fase sobrenadante, contendo o carbaril hidrolisado a  $\alpha$ -naftol foi, então, separada da matéria orgânica contida na amostra e empregada para a determinação espectrofotométrica subsequente.

### 2.3.1.2. *Pré-concentração do carbaril*

Para o procedimento de pré-concentração em ponto nuvem, alíquotas de 10 mL da amostra previamente submetida ao procedimento descrito no item 2.3.1.1. foi misturada com 1 mL de p-aminofenol  $6,9 \text{ mmol L}^{-1}$ , 25  $\mu\text{L}$  de CTAB  $27 \text{ mmol L}^{-1}$  e 1 mL de Triton X-114  $0,14 \text{ mol L}^{-1}$  em tubos graduados de 15 mL. A mistura foi aquecida em banho de água com temperatura controlada em  $40^\circ\text{C}$  por 5 minutos. A separação das fases foi acelerada por centrifugação por 5 minutos. A fase aquosa foi removida por aspiração e a fase rica em surfactante foi diluída a 500  $\mu\text{L}$  com uma solução de hidróxido de potássio  $3,5 \text{ mmol L}^{-1}$  em etanol, utilizando a graduação do tubo, para diminuir a viscosidade da fase rica e facilitar a transferência para a cela de medida. As medidas espectrofotométricas foram realizadas em 630 nm.

### 2.3.2. *Construção de uma cela de fluxo de longo caminho óptico para medidas espectrofotométricas*

O desempenho da cela construída foi avaliado empregando soluções de permanganato de potássio e o método do azul de molibdênio para a determinação de fosfato. Sistema de análises em fluxo em linha única (volume da amostra = 80  $\mu\text{L}$ , vazão do transportador =  $2,4 \text{ mL min}^{-1}$  e reator helicoidal de 50 cm) foi empregado nos experimentos com permanganato de potássio (medidas em 525 nm). Para a determinação de fosfato, foi empregado um módulo de análises com adição de reagentes por confluência. As soluções de fosfato (250  $\mu\text{L}$ ) foram inseridas no fluido transportador ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $4,0 \text{ mL min}^{-1}$ ), recebendo por confluência as soluções de molibdato de amônio ( $\text{R}_1$ ) e ácido ascórbico ( $\text{R}_2$ ), fluindo a  $1,0 \text{ mL min}^{-1}$ . Foi empregado um reator helicoidal com 100 cm de comprimento e as medidas espectrofotométricas foram realizadas em 660 nm.

### 2.3.3. Procedimentos em fluxo

As medidas nos sistemas de análises em fluxo foram realizadas em triplicata e baseadas em altura de pico. A inserção das soluções foi sempre baseada em amostragem binária<sup>37</sup>, introduzindo alíquotas de amostra e reagentes alternadamente no módulo de análises. As microbombas solenoides foram aferidas por pesagem do volume dispensado em 100 pulsos. Para otimização dos sistemas propostos, foi utilizado o procedimento univariado. O efeito do tamanho do reator helicoidal foi avaliado mantendo constantes os volumes de amostra e reagentes, assim como os ciclos de amostragem.

#### 2.3.3.1. Determinação de carbaril em sistema de análises em fluxo com microbombas solenoides e cela de longo caminho óptico

Separação da matriz e hidrólise do carbaril foi realizada de acordo com o procedimento descrito no item 2.3.1.1.

O módulo de análises foi construído com 4 microbombas solenoides que dispensam com precisão volumes nominais de 10  $\mu\text{L}$  por pulso e 2 válvulas solenoides (Figura 14), operadas de acordo com a sequência de acionamento descrita na Tabela 6. Alíquotas de amostra e dos reagentes foram sequencialmente introduzidas no percurso analítico pelas microbombas  $P_1$ ,  $P_2$  e  $P_3$ . Foram empregados 7 pulsos de amostra, 3 pulsos do reagente 1 (p-aminofenol), 1 pulso do reagente 2 ( $\text{KIO}_4$ ) e 10 ciclos de amostragem (etapas 1, 2 e 3). Um ciclo de amostragem é definido como o número de vezes que se repete a sequência de inserção de alíquotas amostra/reagente. Após a etapa de parada de fluxo (etapa 4), a válvula solenoide  $V_2$  foi desligada e a zona de amostra foi transportada até a cela de fluxo, passando por uma bobina de 100 cm (etapa 5). O transportador foi inserido por uma microbomba solenoide com volume nominal de 60  $\mu\text{L}$ /pulso e a medida espectrofotométrica foi realizada em 585 nm. A substituição da amostra foi realizada acionando simultaneamente a

microbomba  $P_1$  e a válvula solenoide  $V_1$  (etapa 6). Esta válvula foi utilizada para auxiliar na substituição das soluções, evitando a passagem por todo o percurso analítico, minimizando os riscos de contaminação e a válvula solenoide  $V_2$  foi utilizada para evitar problemas com a impedância hidrodinâmica causada pela cela de longo caminho óptico na formação da zona de amostra.

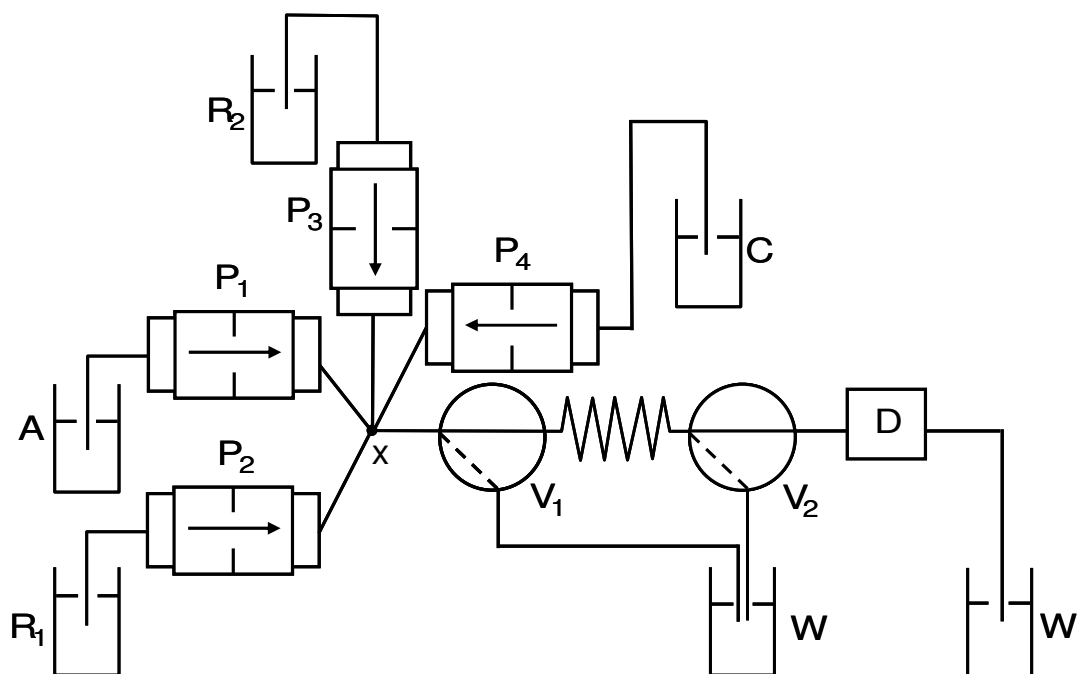


Figura 14. Diagrama de fluxos do módulo de análises para a determinação de carbaril.  $P_1$  -  $P_4$ : microbombas solenoides, A: amostra, C: transportador,  $R_1$  e  $R_2$ : reagentes p-aminofenol e metaperiodato de potássio, respectivamente, B: reator helicoidal (100 cm), D: espectrofotômetro ( $\lambda = 585$  nm),  $V_1$  -  $V_2$ : válvulas solenoides de 3 vias, W: descarte e x: ponto de confluência

Tabela 6 - Sequência de acionamento das microbombas solenoides para a determinação de carbaril

<b>Etapa</b>	<b>Descrição</b>	<b>P<sub>1</sub></b>	<b>P<sub>2</sub></b>	<b>P<sub>3</sub></b>	<b>P<sub>4</sub></b>	<b>V<sub>1</sub></b>	<b>V<sub>2</sub></b>	<b>Pulsos ou Tempo</b>
1	Inserção da amostra	1/0	0	0	0	0	1	7*
2	Inserção do reagente 1	0	1/0	0	0	0	1	3*
3	Inserção do reagente 2	0	0	1/0	0	0	1	1*
4	Parada de fluxo	0	0	0	0	0	0	20 s
5	Transporte da zona de amostra e medida	0	0	0	1/0	0	0	220
6	Substituição da amostra	1/0	0	0	0	1	0	100
		0	0	0	1/0	1	0	50

\*10 ciclos de amostragem; 1/0: pulsos de corrente na microbomba

#### 2.3.3.2. Determinação turbidimétrica de sulfato em sistema de análises em fluxo com microbombas solenoides

O diagrama de fluxos do módulo de análises é apresentado na Figura 15. Microbombas solenoides foram empregadas para inserção das soluções no percurso analítico, sendo as medidas realizadas em celas de fluxo com caminho óptico de 1 ou 100 cm. A válvula solenoide (V) foi utilizada para auxiliar na substituição das soluções. A rotina de acionamento das bombas para a determinação de sulfato está apresentada na Tabela 7.

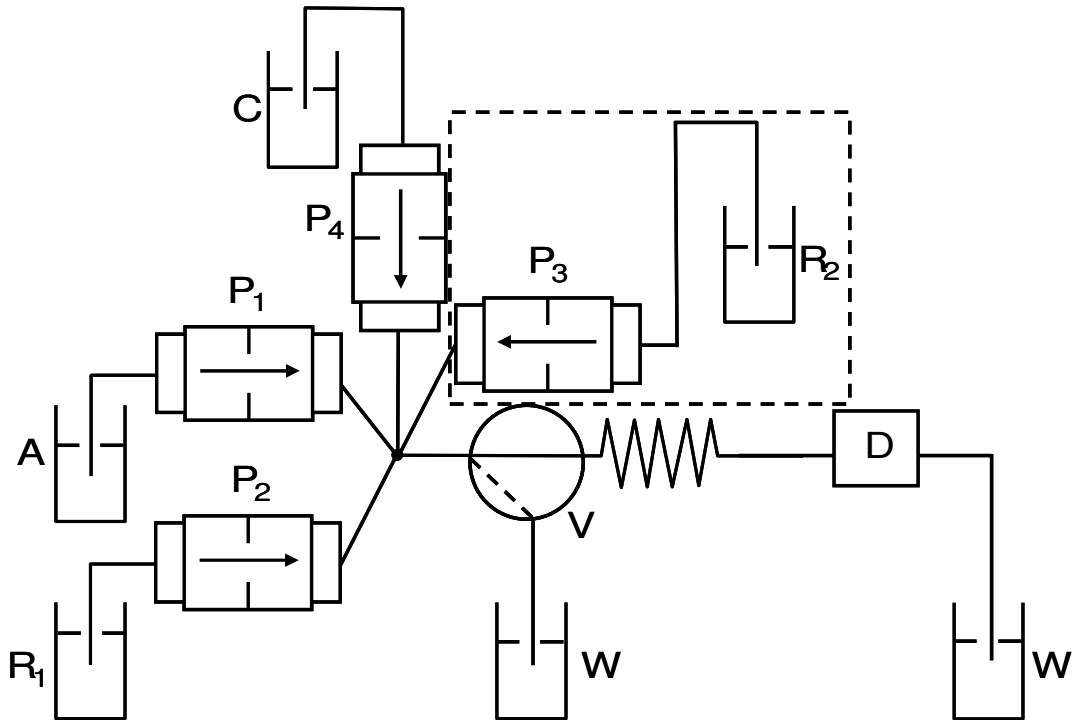


Figura 15. Diagrama de fluxos do módulo de análises para a determinação de sulfato. P<sub>1</sub> – P<sub>4</sub>: microbombas solenoides, A: amostra, C: transportador, R<sub>1</sub> e R<sub>2</sub>: reagentes BaCl<sub>2</sub>, Tween 80 e ácido nítrico e EDTA em meio alcalino, respectivamente, B: reator helicoidal (50 cm), D: espectrofotômetro ( $\lambda = 410\text{ nm}$ ), V: válvula solenoide de 3 vias, W: descarte e x: ponto de confluência

Tabela 7 - Sequência de acionamento das microbombas solenoides para a determinação de sulfato

Etapa	Descrição	P <sub>1</sub>	P <sub>2</sub>	P <sub>3</sub>	P <sub>4</sub>	V	Pulsos ou
							Tempo
1	Inserção da amostra	1/0	0	0	0	0	6 <sup>a</sup>
2	Inserção do reagente	0	1/0	0	0	0	2 <sup>a</sup>
3	Parada de fluxo	0	0	0	0	0	20 <sup>b</sup> ou 50 <sup>c</sup> s
4	Transporte da zona de amostra e medida	0	0	0	1/0	0	200
5	Limpeza	0	0	1/0	0	0	20 <sup>d</sup>
		0	0	0	1/0	0	100 <sup>d</sup>
		1/0	0	0	0	1	100
6	Substituição da amostra	0	0	0	1/0	1	50

a: 5 ciclos de amostragem; b: cela de fluxo 1 cm; c: cela de fluxo 100 cm; d: etapa empregada somente nas medidas com cela LCW; 1/0: pulsos de corrente na microbomba

Alíquotas de amostra e reagente foram sequencialmente introduzidas no percurso analítico pelas microbombas  $P_1$  e  $P_2$  com volume nominal de 10  $\mu\text{L}$  por pulso. Foram empregados 6 pulsos de amostra, 2 pulsos de reagente ( $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{HNO}_3$  e Tween 80) e 5 ciclos de amostragem (etapas 1 e 2). Após retenção por 20 ou 50 s (etapa 3), a zona de amostra foi transportada até a cela de fluxo, passando por uma bobina de 50 cm (etapa 4). O transportador foi inserido por uma microbomba solenoide com volume nominal de 60  $\mu\text{L}$ /pulso e a medida turbidimétrica foi realizada em 410 nm. Solução limpeza de EDTA em meio alcalino ( $R_2$ ) foi utilizada nas medidas com a cela LCW (etapa 5). A substituição da amostra foi realizada acionando simultaneamente a microbomba  $P_1$  e a válvula solenoide V (etapa 6), direcionando a solução para o descarte.

#### *2.3.3.3. Determinação de cloro livre em sistema de análises em fluxo com microbombas solenoides e cela de longo caminho óptico*

O módulo de análises empregado é mostrado na Figura 16 e foi operado de acordo com a sequência de acionamento descrita na Tabela 8.

A amostra e os reagentes foram introduzidos no percurso analítico pelas microbombas  $P_1$ ,  $P_2$  e  $P_3$ , empregando 4 pulsos de amostra, 1 pulso do reagente 1 (DPD), 1 pulso do reagente 2 (tampão acetato) e 6 ciclos de amostragem (etapas 1, 2 e 3). Após a etapa de parada de fluxo (etapa 4), a válvula solenoide  $V_2$  foi desligada e a zona de amostra foi transportada até a cela de medida, passando pelo reator helicoidal de 75 cm (etapa 5). O transportador foi inserido por uma microbomba solenoide com volume nominal de 60  $\mu\text{L}$ /pulso e a medida espectrofotométrica foi realizada em 515 nm. A substituição da amostra foi realizada acionando simultaneamente a microbomba  $P_1$  e a válvula solenoide  $V_1$  (etapa 6).



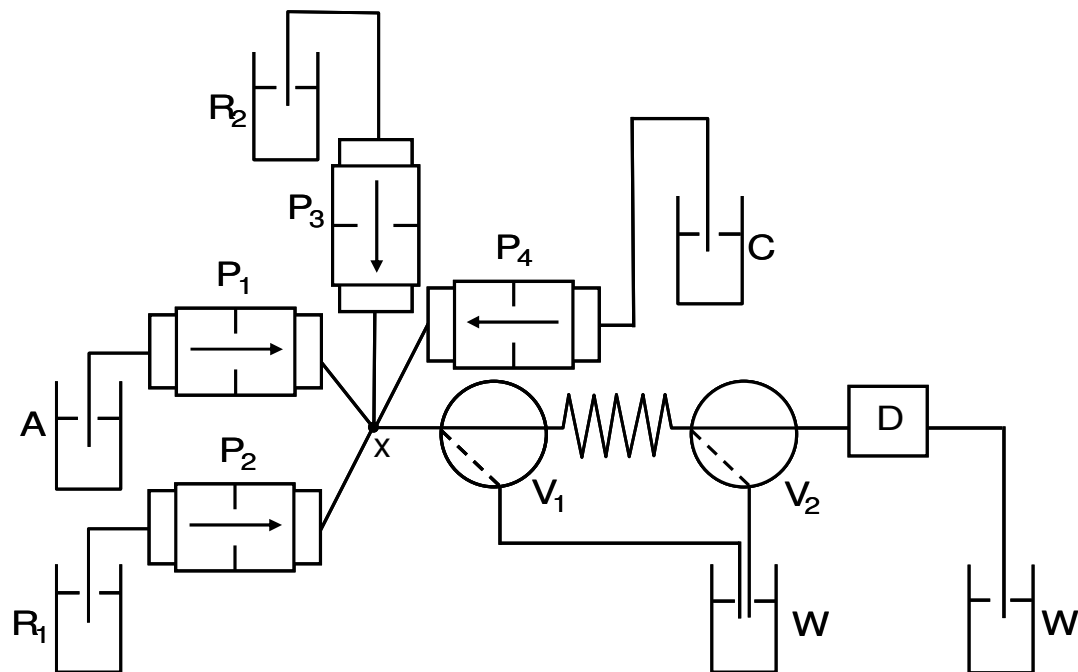


Figura 16. Diagrama de fluxos do módulo de análises para a determinação de cloro livre. P<sub>1</sub> – P<sub>4</sub>: microbombas solenoides, A: amostra, C: transportador (H<sub>2</sub>O), R<sub>1</sub> e R<sub>2</sub>: reagentes N,N-dietil-p-fenilenodiamina e tampão acetato pH 3,75, respectivamente, B: reator helicoidal (75 cm), D: espectrofotômetro ( $\lambda = 552\text{ nm}$ ), V<sub>1</sub> – V<sub>2</sub>: válvulas solenoides de 3 vias, W: descarte e x: ponto de confluência

Tabela 8 - Sequência de acionamento das microbombas solenoides para a determinação de cloro livre

<b>Etapa</b>	<b>Descrição</b>	<b>P<sub>1</sub></b>	<b>P<sub>2</sub></b>	<b>P<sub>3</sub></b>	<b>P<sub>4</sub></b>	<b>V<sub>1</sub></b>	<b>V<sub>2</sub></b>	<b>Pulsos ou Tempo</b>
1	Inserção da amostra	1/0	0	0	0	0	1	4*
2	Inserção do reagente 1	0	1/0	0	0	0	1	1*
3	Inserção do reagente 2	0	0	1/0	0	0	1	1*
4	Parada de fluxo	0	0	0	0	0	0	20 s
5	Transporte da zona de amostra e medida	0	0	0	1/0	0	0	130
6	Substituição da amostra	1/0	0	0	0	1	0	100
		0	0	0	1/0	1	0	50

\*6 ciclos de amostragem; 1/0: pulsos de corrente na microbomba

#### 2.4. Degradação de resíduos gerados na determinação de carbaril

Os resíduos utilizados para os estudos iniciais estavam armazenados há três meses e apresentavam coloração marrom-amarelada, diferente da cor característica do produto da reação (azul). Desta forma, o monitoramento da degradação foi realizado em 445 nm, que corresponde ao máximo de absorção. Todos os estudos foram realizados com volume de resíduo de 30 mL e com exposição por 30 min à radiação UV. Foram utilizados como agentes oxidantes persulfato de potássio 10 g L<sup>-1</sup> e dióxido de titânio 5 g L<sup>-1</sup>.

O teor de carbono orgânico total foi determinado pela diferença entre as medidas de carbono total e carbono inorgânico. As medidas de carbono total foram realizadas pela introdução do resíduo em uma câmara de reação aquecida (670°C) contendo um catalisador de platina absorvido sobre óxido de alumínio. Nestas condições, a água foi vaporizada e o carbono do resíduo transformado em CO<sub>2</sub>, sendo quantificado em um analisador de infravermelho. O carbono inorgânico foi medido da mesma maneira que o carbono total, porém, dentro da câmara continha ácido fosfórico<sup>112</sup>.

Estudos de caracterização do resíduo gerado foram realizados utilizando cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC). As condições cromatográficas utilizadas foram baseadas nas descritas por Aceituno *et al.*<sup>113</sup>: coluna C-18 (25 mm x 4,6 mm); fase móvel (vazão 0,7 mL min<sup>-1</sup>): 95% de tampão 0,68 mol L<sup>-1</sup> ácido fórmico/formiato de amônio e 5% de metanol (modo isocrático, 2 minutos), 5 a 100% de metanol (gradiente, 13 minutos) e 100% de metanol (modo isocrático, 15 minutos). A separação analítica foi realizada para o resíduo sem degradação e com degradação, na presença de dióxido de titânio ou persulfato de potássio.

Os ensaios de toxicidade foram realizados na CETESB (São Paulo), utilizando a bactéria marinha *Vibrio fischeri*. O parâmetro utilizado para avaliação de toxicidade foi a inibição da luminescência emitida pelas bactérias quando em contato com o resíduo tóxico.

---

As bactérias foram cultivadas em meio líquido e posteriormente congeladas (-30°C). Para reativar o metabolismo e emissão de luz, após o tempo de congelamento, as bactérias foram colocadas em um meio de reconstituição (constituído principalmente por NaCl e KCl)<sup>13,114</sup>. Após período de aclimatização (entre 15 e 20 minutos com temperatura estabilizada a 15°C), a luminescência foi medida antes e após adição do resíduo tóxico. Em todas as soluções foi necessário ajustar o pH entre 6 e 8,5 e a salinidade entre 20 e 50 g L<sup>-1</sup> para não afetar a bioluminescência das bactérias.

### **3. Resultados e Discussão**

### 3.1. Extração e pré-concentração em ponto nuvem de carbaril em amostras de águas naturais

O procedimento foi proposto em virtude da baixa concentração de carbaril em águas naturais e devido à simplicidade e baixa geração de resíduos tóxicos na extração em ponto nuvem. A determinação espectrofotométrica do pesticida carbaril foi baseada na formação do azul de indofenol, conforme as reações descritas por Khalaf *et al.*<sup>70</sup>, cujo esquema é mostrado na Figura 17. O carbaril (I) é hidrolisado em meio alcalino, formando  $\alpha$ -naftol (II), que reage com a forma oxidada do p-aminofenol (III), gerada pela reação com oxigênio dissolvido ou outro agente oxidante. Essa reação produz uma benzoquinonaimina (IV) que reage na posição *para* livre do composto fenólico, para produzir a espécie (V). Os compostos formados sofrem rápida oxidação, produzindo o azul de indofenol (VI), que apresenta máxima absorção de radiação em 585 nm.

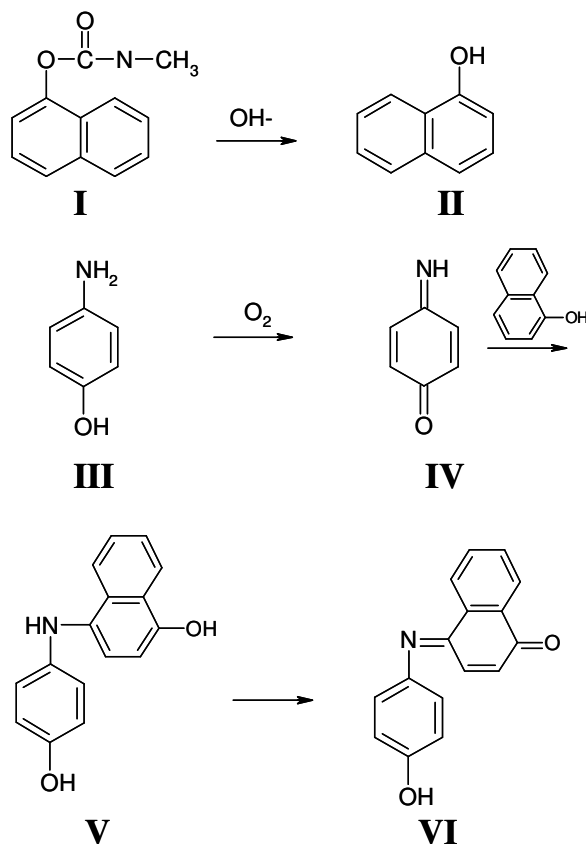


Figura 17. Esquema das reações envolvidas na formação do azul de indofenol a partir de carbaril

### 3.1.1. Separação de interferentes e hidrólise do carbaril

A determinação espectrofotométrica de carbaril em amostras de águas naturais sofre interferências de componentes da matriz da amostra e apresenta sensibilidade inadequada<sup>38,59 – 61,68,70,71,73</sup>. Estes inconvenientes foram eliminados por extração líquido-líquido com solventes orgânicos<sup>59,70,73</sup>. Por exemplo, um dos procedimentos propostos<sup>70</sup> consome 10 mL de xileno por determinação. No presente trabalho, a determinação direta de carbaril em amostras de águas naturais por reação com p-aminofenol não forneceu resultados confiáveis. Quando as amostras foram analisadas pelo procedimento proposto, após adição de carbaril 200 µg L<sup>-1</sup>, foram obtidas recuperações de até 270% (Tabela 9), indicando a necessidade de separação do analito dos componentes orgânicos da matriz da amostra.

Tabela 9 - Porcentagens de recuperação de carbaril em amostras de águas naturais (n = 3) após adição de 200 µg L<sup>-1</sup>

Amostra	Carbaril recuperado (µg L <sup>-1</sup> )	Recuperação (%)
1	195±12	98,0±6,2
2	247±46	124±23
3	358±16	179±8,2
4	540±16	270±37

Foi observado que a matéria orgânica contida nas amostras também foi extraída para a fase rica em surfactante, afetando a determinação. Desta forma, um procedimento para a separação prévia destas substâncias (*clean-up* da amostra) por extração em ponto nuvem foi investigado, a fim de evitar a utilização de solventes orgânicos. Carbaril foi determinado após extração com Triton X-114 0,5% (v/v) em NaOH 27 mmol L<sup>-1</sup>. A

fase rica em surfactante reteve as espécies orgânicas hidrofóbicas que poderiam causar interferências nas determinações espectrofotométricas, enquanto a fase aquosa alcalina continha o carbaril hidrolisado a  $\alpha$ -naftol. A eficiência deste procedimento foi demonstrada pela comparação de espectros de absorção de uma amostra de água natural após adição de carbaril  $500 \mu\text{g L}^{-1}$  e dos reagentes para a formação do produto, com e sem o procedimento de *clean-up*, com o obtido para uma solução de referência contendo a mesma concentração de carbaril (Figuras 18a-c).

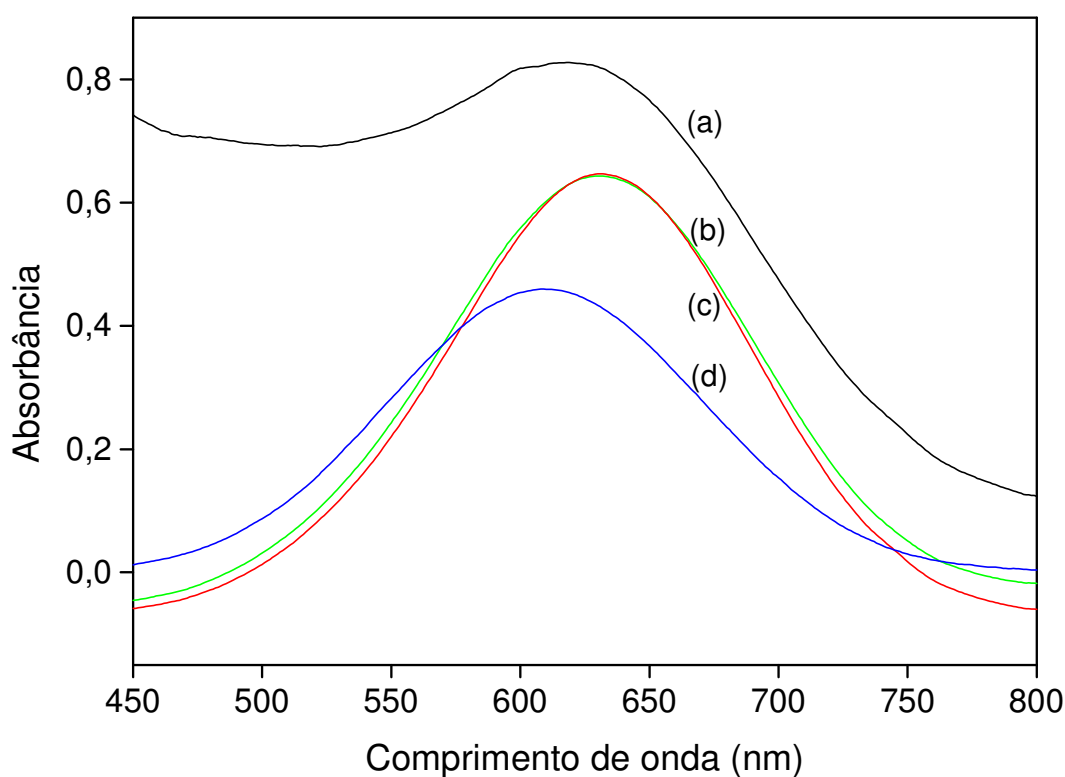


Figura 18. Espectros de absorção UV-Vis após extração em ponto nuvem do azul de indofenol: (a) amostra de água natural com adição de carbaril  $500 \mu\text{g L}^{-1}$  sem a etapa de *clean-up*; (b) a mesma amostra após *clean-up* e (c) solução de carbaril  $500 \mu\text{g L}^{-1}$ . (d) Espectro de absorção do azul de indofenol (carbaril  $6,0 \text{ mg L}^{-1}$ ) sem extração em ponto nuvem

O procedimento de extração foi eficiente porque o carbaril é solúvel e facilmente hidrolisado em meio alcalino. Isto foi comprovado em estudo realizado para avaliar o efeito da etapa de *clean-up* na determinação de carbaril. Quando uma solução contendo carbaril  $300 \mu\text{g L}^{-1}$  foi analisada em triplicata, com e sem a extração preliminar, valores

de absorbância foram  $0,221 \pm 0,008$  e  $0,214 \pm 0,012$ , respectivamente, indicando que o analito permanece na fase pobre em surfactante após a extração em ponto nuvem. Desta forma, a extração preliminar sem a adição dos reagentes cromogênicos foi empregada para a separação do analito da matéria orgânica contida na amostra.

### 3.1.2. Pré-concentração do azul de indofenol

O esquema das reações que resultam na formação do indofenol foi apresentado na Figura 17. O produto da reação foi completamente extraído com Triton X-114 e o máximo de absorção foi alterado de 608 para 630 nm após extração em ponto nuvem (espectros de absorção na Figura 18c - d).

Os efeitos dos parâmetros que afetam o desenvolvimento da reação e a extração do produto (concentrações de surfactante, p-aminofenol e NaOH; temperatura e tempo de incubação; concentração de KOH em solução de etanol) foram investigados afim de maximizar a eficiência de extração com mínima quantidade de reagente e tempo. Os estudos de otimização foram realizados com  $\alpha$ -naftol pois, em meio alcalino, carbaril é rápida e quantitativamente hidrolisado a este produto<sup>70</sup>.

A concentração de p-aminofenol foi o primeiro parâmetro otimizado, considerando o efeito sobre o sinal analítico na determinação de  $\alpha$ -naftol. O estudo foi realizado com NaOH  $13 \text{ mmol L}^{-1}$ ,  $\text{KIO}_4$   $360 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ , Triton X-114 0,25% (v/v) e  $\alpha$ -naftol  $1,87 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ . A concentração de p-aminofenol foi avaliada entre 60 e  $860 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ , sendo a solução de referência e do branco analítico submetidas ao procedimento de extração em ponto nuvem. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 19, na qual é possível observar que o sinal analítico aumenta até  $570 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$  sem afetar significativamente o sinal do branco. Acima desta concentração, o sinal do branco aumenta substancialmente por que o reagente na forma oxidada absorve radiação



no comprimento de onda de medida. A concentração de p-aminofenol  $570 \mu\text{mol L}^{-1}$  foi então selecionada para os demais estudos.

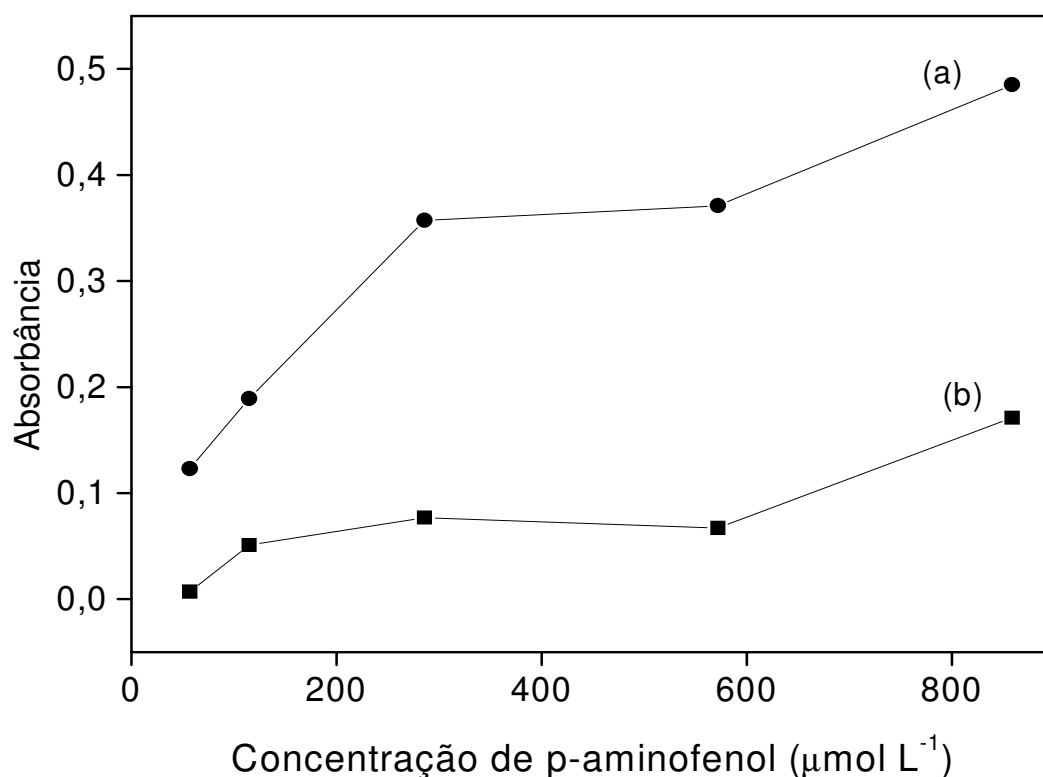


Figura 19. Efeito da concentração de p-aminofenol sobre o sinal analítico de  $\alpha$ -naftol  $1,87 \mu\text{mol L}^{-1}$  (a) e do branco analítico (b). Condições experimentais: NaOH  $13 \text{ mmol L}^{-1}$ ,  $\text{KIO}_4$   $360 \mu\text{mol L}^{-1}$  e Triton X-114  $0,25\%$  (v/v)

A adição de agentes oxidantes é usualmente requerida para a formação de benzoquinonaimina a partir de p-aminofenol e  $\alpha$ -naftol. Nos experimentos iniciais, o p-aminofenol foi oxidado por metaperiodato de potássio em meio alcalino. O efeito da concentração de metaperiodato de potássio foi avaliado entre  $27$  e  $187 \mu\text{mol L}^{-1}$ , mas a resposta analítica não foi significativamente afetada pela presença desta espécie, indicando que o oxigênio dissolvido em solução foi suficiente para agir como oxidante (Figura 20). Além disto, em concentrações acima de  $50 \mu\text{mol L}^{-1}$ , o sinal do branco analítico aumenta significativamente na presença de  $\text{KIO}_4$ . Em vista destes resultados, as medidas posteriores foram realizadas sem adição de metaperiodato de potássio.

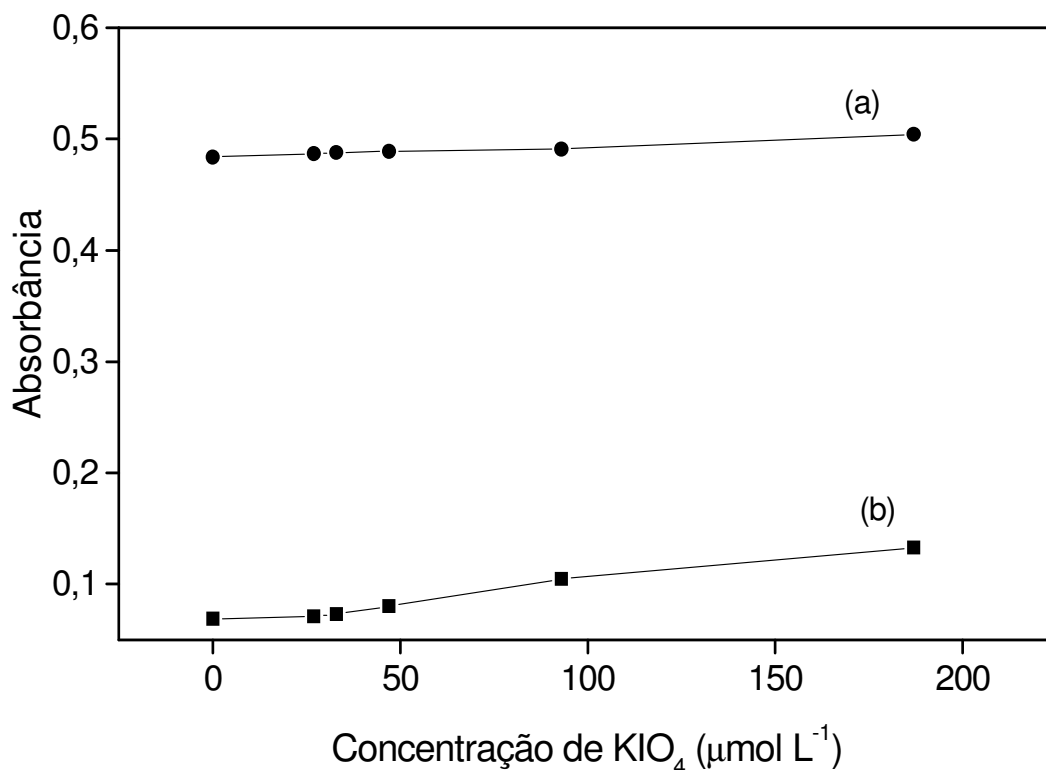


Figura 20. Efeito da concentração de metaperiodato de potássio sobre o sinal analítico de  $\alpha$ -naftol  $1,87 \mu\text{mol L}^{-1}$  (a) e do branco analítico (b). Condições experimentais: NaOH  $13 \text{ mmol L}^{-1}$ , p-aminofenol  $570 \mu\text{mol L}^{-1}$  e Triton X-114 0,25% (v/v)

A reação de acoplamento que produz o azul de indofenol é favorecida em meio alcalino. Concentrações de NaOH entre  $6,7$  e  $53 \text{ mmol L}^{-1}$  foram avaliadas com  $\alpha$ -naftol  $1,87 \mu\text{mol L}^{-1}$  e o sinal analítico atingiu valor máximo quando foi utilizado NaOH  $13 \text{ mmol L}^{-1}$  (Figura 21). Apesar da redução do sinal analítico em *ca.* 10%, a concentração de NaOH  $27 \text{ mmol L}^{-1}$  foi selecionada, em vista do menor sinal do branco analítico e para garantir a conversão quantitativa do carbaril a  $\alpha$ -naftol. Soluções contendo a mesma concentração molar de  $\alpha$ -naftol e carbaril ( $70 \mu\text{mol L}^{-1}$ ) foram analisadas em meio contendo NaOH  $27 \text{ mmol L}^{-1}$ , obtendo sinais analíticos de  $0,489 \pm 0,002$  e  $0,488 \pm 0,010$ , respectivamente, comprovando que a hidrólise do pesticida foi quantitativa.

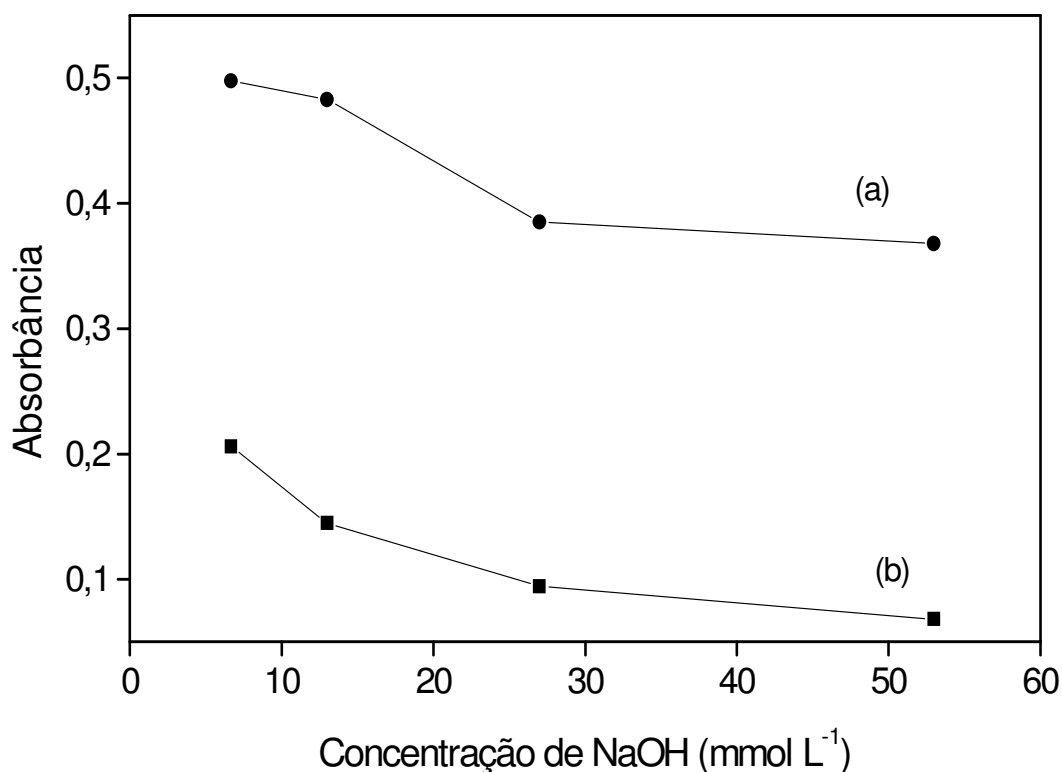


Figura 21. Efeito da concentração de hidróxido de sódio sobre o sinal analítico de  $\alpha$ -naftol  $1,87 \mu\text{mol L}^{-1}$  (a) e do branco analítico (b). Condições experimentais: p-aminofenol  $570 \mu\text{mol L}^{-1}$  e Triton X-114 0,25% (v/v)

Triton X-114 foi escolhido para a extração do produto da reação em vista do ponto nuvem em temperatura conveniente (23 a 25°C em função da concentração do surfactante) e da alta densidade, que facilita a separação das fases por centrifugação. A concentração do surfactante pode afetar tanto a eficiência de extração, quanto a razão entre os volumes das fases. Entretanto, o segundo aspecto não é relevante no procedimento proposto, visto que o volume foi sempre ajustado para 500  $\mu\text{L}$  antes das medidas espectrofotométricas. Assim, o efeito da diluição do produto devido ao aumento do volume da fase rica em surfactante não foi observado. Na Figura 22, pode ser observado que concentrações de Triton X-114 até 0,42% (v/v) não foram suficientes para a separação quantitativa. Acima desta concentração, o sinal analítico não foi significativamente afetado. A concentração de Triton X-114

0,60% (v/v), escolhida para a extração, é 32 vezes maior que a CMC ( $350 \mu\text{mol L}^{-1}$ )<sup>115</sup> e produz *ca.* 300  $\mu\text{L}$  de fase rica em surfactante após centrifugação.

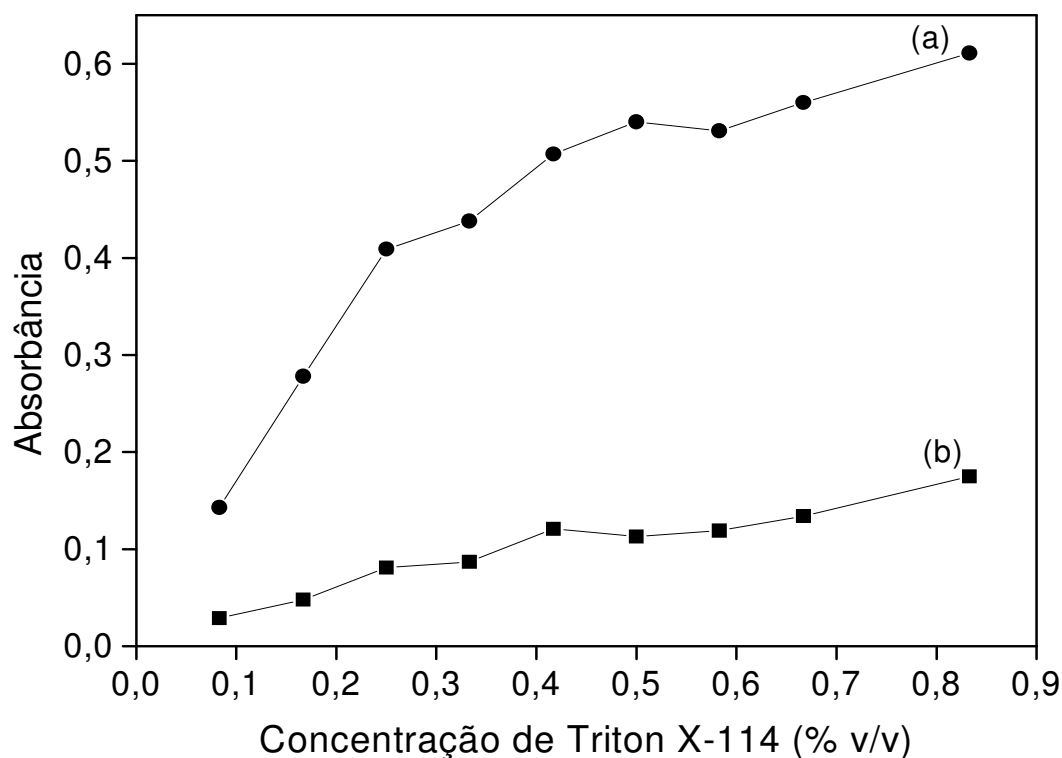


Figura 22. Efeito da concentração de Triton X-114 sobre o sinal analítico de  $\alpha$ -naftol  $1,87 \mu\text{mol L}^{-1}$  (a) e do branco analítico (b). Condições experimentais: NaOH  $27 \text{ mmol L}^{-1}$  e p-aminofenol  $570 \mu\text{mol L}^{-1}$

Em experimentos anteriores, sem extração em ponto nuvem, foi observado que a adição de CTAB aumentava a absorvidade molar aparente (de  $7514$  para  $10251 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) do azul de indofenol. Entretanto, em geral, a mistura de surfactantes não-iônicos e iônicos aumenta o ponto nuvem, tornando difícil a separação das fases. Por exemplo, o uso de CTAB  $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$  aumentou o ponto nuvem de uma solução de Triton X-114 1% (m/v) de  $25$  para  $74^\circ\text{C}$ , efeito que foi significativo somente para concentrações acima de  $75 \mu\text{mol L}^{-1}$  de CTAB<sup>116</sup>. Aumento de sensibilidade (*ca.* 35% maior que sem a utilização de CTAB) foi observado com CTAB  $55 \mu\text{mol L}^{-1}$  no procedimento de extração do indofenol (Figura 23). Por outro lado, o sinal analítico

do branco foi 2,5 vezes maior. Devido a este aspecto, as medidas foram realizadas com adição de CTAB  $37 \mu\text{mol L}^{-1}$ , que aumenta o sinal analítico em 15% e o sinal do branco em 30% em relação às medidas sem adição de surfactante catiônico. Nestas condições experimentais, foi avaliado que a eficiência de extração não foi afetada pela presença do surfactante catiônico, indicando que o aumento de sensibilidade foi devido ao aumento da absorvidade molar do produto da reação.

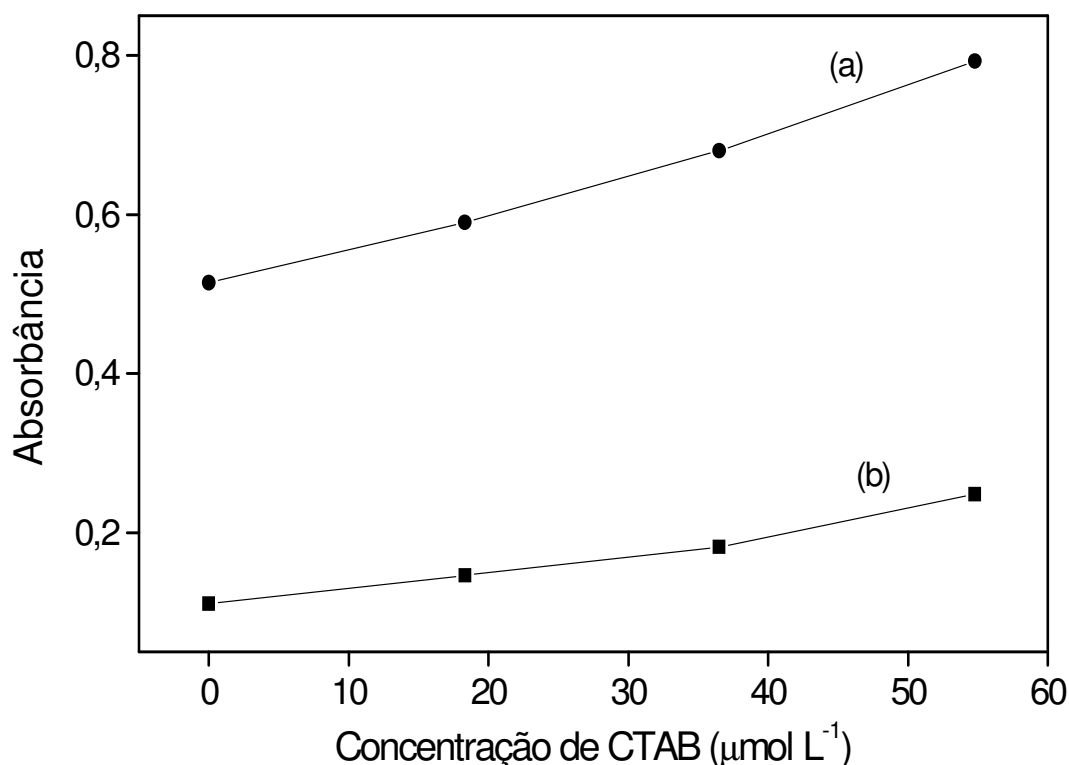


Figura 23. Efeito da concentração de CTAB sobre o sinal analítico de  $\alpha$ -naftol  $1,87 \mu\text{mol L}^{-1}$  (a) e do branco analítico (b). Condições experimentais: NaOH  $27 \text{ mmol L}^{-1}$  e p-aminofenol  $570 \mu\text{mol L}^{-1}$

O efeito da ordem de adição dos reagentes foi avaliado em diferentes sequências, levando em consideração os sinais analíticos e do branco. Variações de até 70% foram observadas, sendo o melhor resultado obtido com a ordem:  $\alpha$ -naftol, NaOH, PAP, CTAB e Triton X-114.

Os efeitos dos tempos de incubação em banho de água com temperatura de  $40^\circ\text{C}$  (de 5 a 20 minutos) e de centrifugação (entre 5 e 15 minutos) foram também

avaliados, visando empregar os menores tempos que resultassem na extração completa do indofenol e eficiente separação de fases. Estes estudos foram realizados com  $\alpha$ -naftol  $1,87 \mu\text{mol L}^{-1}$ , p-aminofenol  $570 \mu\text{mol L}^{-1}$ , NaOH  $27 \text{ mmol L}^{-1}$ , CTAB  $37 \mu\text{mol L}^{-1}$  e Triton X-114 0,60% (v/v). Como ambos os parâmetros não afetaram significativamente a eficiência de extração nas faixas avaliadas, os tempos de incubação e centrifugação foram fixados em 5 minutos.

Devido à alta viscosidade da fase rica em surfactante, etanol foi adicionado após a separação das fases, para facilitar a transferência da solução para a cela de medida. Entretanto, foi observada a degradação do indofenol com a adição de solvente orgânico em função da mudança de pH. Hidróxido de potássio entre  $1,75$  e  $14,0 \text{ mmol L}^{-1}$  foi adicionado ao etanol para evitar este inconveniente. Melhores resultados foram obtidos quando KOH  $3,50 \text{ mmol L}^{-1}$  foi adicionado à solução de etanol. Acima desta concentração, a presença de KOH não afetou o sinal analítico, mas o sinal do branco aumentou em até 17% (Figura 24).

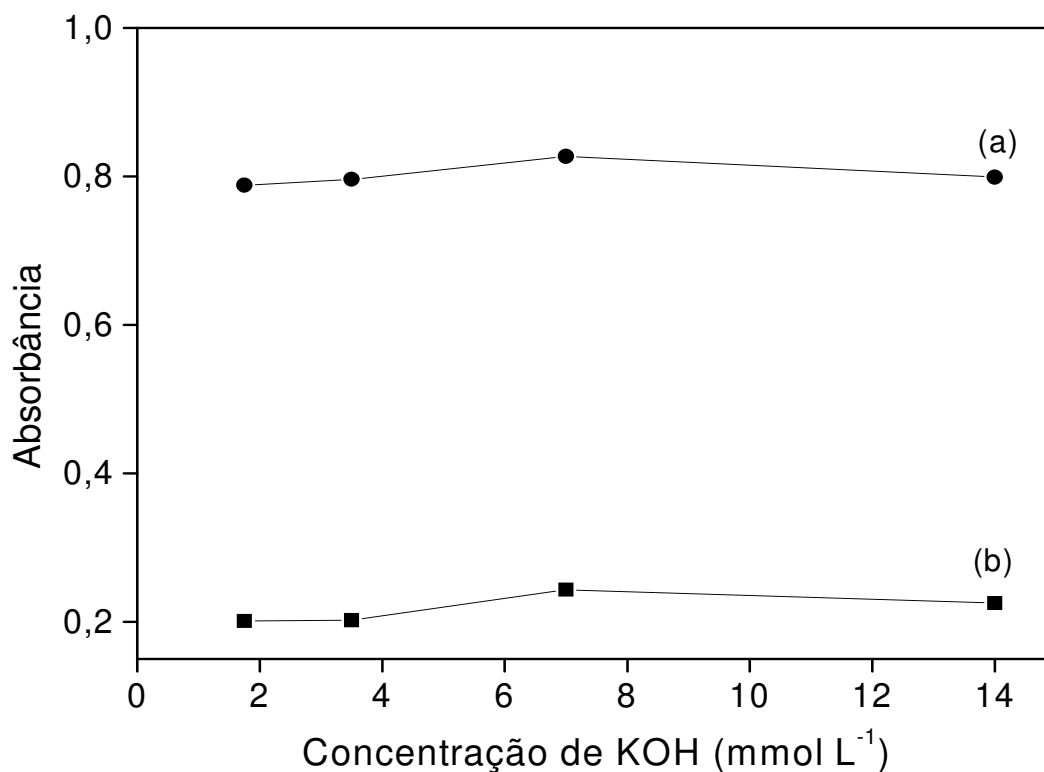


Figura 24. Efeito da concentração de KOH na solução de etanol sobre o sinal analítico de  $\alpha$ -naftol  $1,87 \mu\text{mol L}^{-1}$  (a) e do branco analítico (b). Condições experimentais: NaOH  $27 \text{ mmol L}^{-1}$ , CTAB  $37 \mu\text{mol L}^{-1}$  e p-aminofenol  $570 \mu\text{mol L}^{-1}$

Após otimização, foram avaliadas as características analíticas do procedimento proposto para a determinação de carbaril com extração em ponto nuvem. Resposta linear foi observada entre  $10$  e  $500 \mu\text{g L}^{-1}$ , descrita pela equação  $A = 0,163 + 0,002 C (\mu\text{g L}^{-1})$ ,  $r = 0,999$ . Limite de detecção foi estimado em  $7 \mu\text{g L}^{-1}$  a nível de confiança de  $99,7\%$ , conforme recomendações da IUPAC, considerando o desvio padrão de 8 medidas da solução do branco analítico. O coeficiente de variação foi estimado em  $3,4\%$  ( $n = 8$ ). O fator de enriquecimento, calculado pela razão das inclinações das curvas analíticas obtidas com e sem pré-concentração (Figura 25), foi de 29, para volumes iniciais e finais de  $15$  e  $0,5 \text{ mL}$ , respectivamente. A extração do produto formado foi, portanto, quantitativa, o que foi confirmado por medidas de absorbância no sobrenadante após extração, gerando resultados concordantes com os obtidos para o branco analítico.

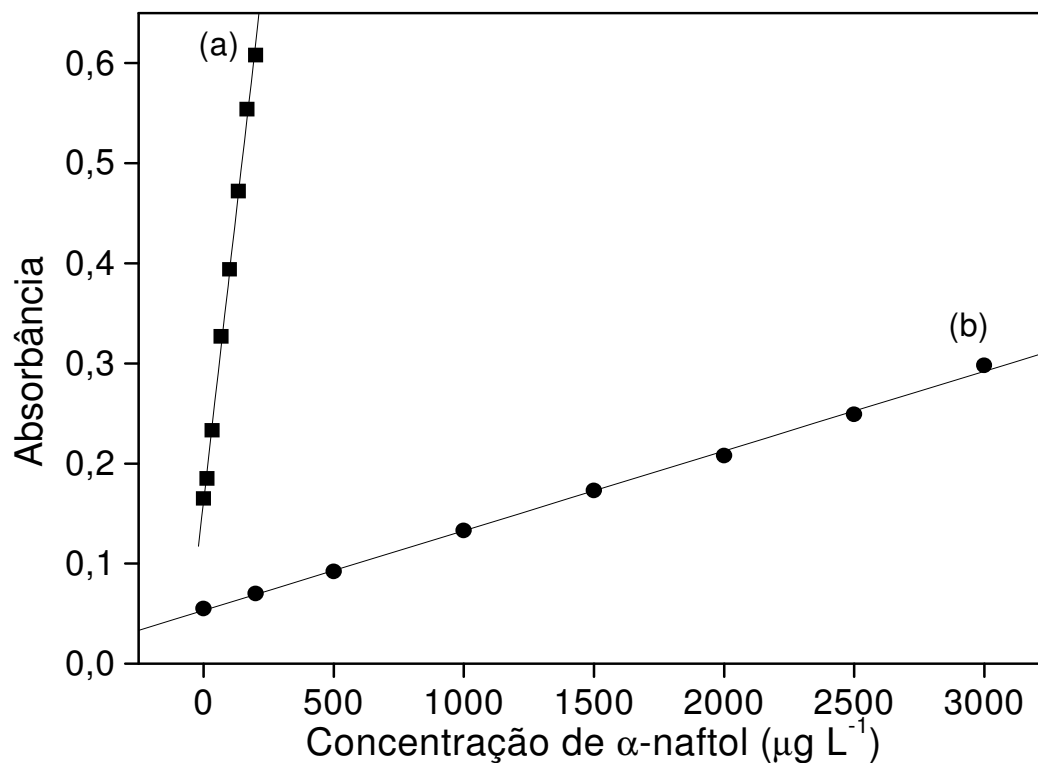


Figura 25. Curvas de calibração com (a) e sem (b) pré-concentração em ponto nuvem

O procedimento proposto foi aplicado para a determinação de carbaril em amostras de águas naturais após adição de  $200 \mu\text{g L}^{-1}$  do analito. Como mostrado na Tabela 10, foram obtidas recuperações entre 91% e 99% para o procedimento proposto, indicando ausência de efeitos de matriz. Após separação da matéria orgânica por extração em ponto nuvem, os resultados foram concordantes com o procedimento espectrofotométrico em batelada<sup>59</sup>, a nível de confiança de 95%.



Tabela 10 - Estudos de adição e recuperação de carbaril em amostras de águas naturais, após adição de carbaril  $200 \mu\text{g L}^{-1}$ 

Amostra	Carbaril ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )		Recuperação %	
	Procedimento	Procedimento	Procedimento	Procedimento
	Proposto*	Referência <sup>59</sup> *	Proposto	Referência <sup>59</sup>
1	186±9	196±1	93,0	98,0
2	197±4	207±12	98,0	103
3	181±15	181±4	91,0	91,0
4	198±9	214±9	99,2	107

\* após *clean-up* da amostra por extração em ponto nuvem

As características analíticas do procedimento proposto foram superiores às obtidas em outros procedimentos espectrofotométricos para a determinação de carbaril com p-aminofenol (Tabela 11)<sup>38,59,61,70,71</sup>. A sensibilidade foi 165 vezes superior à obtida com procedimento baseado em análise por injeção sequencial<sup>38</sup> e o limite de detecção foi 8,8 vezes menor que o encontrado com sistema de análises em fluxo com microbombas solenoides empregando fotômetro baseado em diodo emissor de luz<sup>71</sup>. O limite de detecção é comparável com o estimado por HPLC com detecção fluorimétrica após derivação pós-coluna<sup>64</sup> ( $3 \mu\text{g L}^{-1}$ ), quimiluminescência<sup>72</sup> ( $29 \mu\text{g L}^{-1}$ ) ou espectrometria de lentes térmicas<sup>73</sup> ( $14 \mu\text{g L}^{-1}$ ). Caso necessário, no procedimento proposto, a sensibilidade pode ser aumentada utilizando espectrofotometria com longo caminho óptico. Experimento efetuado com uma cela de fluxo capilar de 100 cm de caminho óptico, resultou em sensibilidade *ca.* 90 vezes maior em comparação à obtida com uma cela convencional de 1 cm. Nestas condições, resposta linear foi observada para concentrações de carbaril até  $4,5 \mu\text{g L}^{-1}$ , com limite de detecção estimado em  $200 \text{ ng L}^{-1}$ .

---

O consumo de reagentes (0,750 mg de p-aminofenol; 0,016 g de NaOH e 0,200 mg de CTAB por determinação) foi *ca.* 20% menor em relação ao observado no procedimento espectrofotométrico em batelada<sup>59</sup>. Em vista das características inerentes dos sistemas de análises em fluxo, o consumo de reagentes e o coeficiente de variação encontrados nestes procedimentos foram menores que no procedimento proposto. Entretanto, devido à menor sensibilidade, estes procedimentos requerem concentração prévia do analito. Estas etapas preliminares normalmente não são consideradas nas estimativas de precisão e tempo consumido nas análises.

Tabela 11 - Características analíticas de procedimentos espectrofotométricos para determinação de carbaril com p-aminofenol

<b>Procedimento</b>	<b>Sensibilidade (L mol<sup>-1</sup>)</b>	<b>Limite de detecção (µg L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Coefficiente de variação (%)</b>	<b>Consumo PAP (mg/ determinação)</b>	<b>Ref.</b>
Batelada	13280	----	1,7 (n = 10)	0,900	59
FIA – confluência	4346	26	----	0,109	70
FIA – confluência	3521	12	0,02 (n = 5)	----	61
SIA	2817	26	0,14 (n = 4)	0,011	38
FIA com válvulas solenoides	4226	26	0,5 (n = 8)	0,005	38
FIA com microbombas solenoides	10866	51	0,76 (n = 10)	0,0028	38
FIA com microbombas solenoides e fotômetro de LED	4226	60	0,80 (n = 10)	0,0028	71
Extração em ponto nuvem	464806	7	3,4 (n = 8)	0,750	Procedimento proposto

FIA = análises por injeção em fluxo; SIA = análises por injeção sequencial e LED = diodo emissor de luz

O procedimento proposto não requer solventes orgânicos (*e.g.* xileno)<sup>59</sup> para extração do carbaril e *clean-up* da amostra e apresenta sensibilidade adequada para determinação direta do pesticida em amostras ambientais. As características analíticas do procedimento proposto foram também superiores em comparação a outros procedimentos envolvendo meio micelar<sup>58</sup> ou extração em ponto nuvem com indução pela adição de ácido<sup>68</sup>, sendo o limite de detecção *ca.* 30 e 7 vezes menor, respectivamente. Além disto, estes procedimentos consomem grandes quantidades de HCl concentrado, com diferentes finalidades. Em um dos procedimentos<sup>58</sup>, o reagente foi preparado em meio ácido, também empregando nitrito de sódio e acetona. No outro procedimento<sup>68</sup>, 5 mL de HCl concentrado foi consumido para cada 5 mL da amostra, a fim de promover a separação das fases por ponto nuvem.

A resposta relativa foi avaliada para alguns pesticidas carbamatos (aminocarb, bendiocarb, carbofuran, pirimicarb e propoxur) a partir das inclinações das curvas de calibração obtidas na mesma faixa de concentração ( $2,6 \times 10^{-7}$  –  $2,6 \times 10^{-6}$  mol L<sup>-1</sup>). Os resultados apresentados na Tabela 12 foram similares aos observados com outros procedimentos para a determinação de carbaril, com base na reação com trimetilanilina<sup>58</sup> ou ANSA<sup>68</sup>. Dos pesticidas avaliados, somente o propoxur mostrou resposta significativa, que é *ca.* 5 vezes menor que a observada para carbaril. Foi observado em experimentos preliminares que a formação do azul de indofenol na reação entre propoxur e p-aminofenol é lenta, requerendo *ca.* 8 minutos para atingir a condição do estado estacionário, enquanto a formação do produto foi instantânea com carbaril. Deste modo, outros carbamatos não devem interferir significativamente na determinação de carbaril.

Tabela 12 - Resposta relativa para alguns pesticidas carbamatos pelo procedimento proposto

Pesticida	Resposta relativa (%)
Carbaril	100
Aminocarb	5
Bendiocarb	5
Carbofuran	10
Pirimicarb	7
Propoxur	23

### 3.2. Avaliação de desempenho da cela de fluxo de longo caminho óptico construída no laboratório para medidas espectrofotométricas

Foram obtidos sinais transientes com soluções de permanganato de potássio empregando a cela proposta e uma cela comercial com caminho óptico de 1 cm. Mesmo aumentando o caminho óptico em 30 vezes, os volumes internos das celas são aproximadamente iguais (75 e 80  $\mu\text{L}$  para as celas de 30 e 1 cm, respectivamente), o que não altera substancialmente a dispersão da amostra e o tempo de limpeza (14 s e 18 s para as celas de 1 e 30 cm, respectivamente). A sensibilidade utilizando a cela de 30 cm foi *ca.* 25 vezes maior em relação à cela de 1 cm (Figura 26).

O desempenho da cela proposta também foi avaliado na presença de reações químicas, explorando a determinação de fosfato pelo método do azul de molibdênio. Sinais transientes obtidos com celas de 1 e 30 cm são mostrados na Figura 27. Resposta linear foi observada entre 0,05 e 0,8  $\text{mg L}^{-1}$  de P ( $r = 0,999$ ) para cela de 30 cm, enquanto para cela de 1 cm a resposta linear foi de 2,0 – 10,0  $\text{mg L}^{-1}$  de P ( $r = 0,997$ ). O aumento de sensibilidade foi estimado em 30,4 vezes, o que está de acordo com o esperado pela lei de Lambert-Beer. O limite de quantificação estimado com a cela construída é compatível com o limite máximo permitido pela resolução do CONAMA nº 357<sup>17</sup> para fósforo em águas (0,020 - 0,1  $\text{mg L}^{-1}$ ).

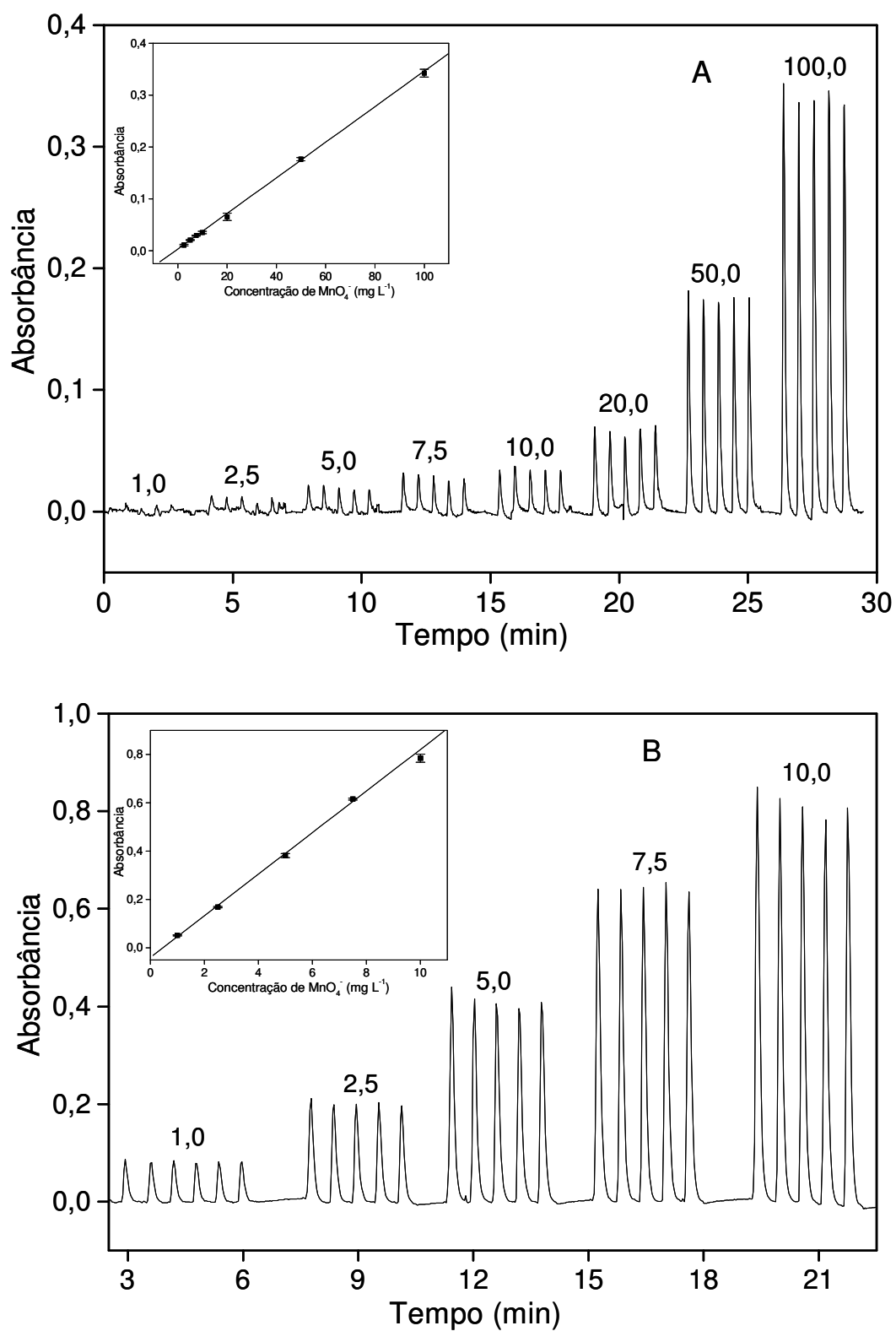


Figura 26. Sinais transientes para permanganato de potássio com células de caminho óptico de (A) 1 cm e (B) 30 cm. Os números indicam concentrações de permanganato de potássio em  $\text{mg L}^{-1}$ . As figuras inseridas mostram a relação linear entre absorbância e concentração

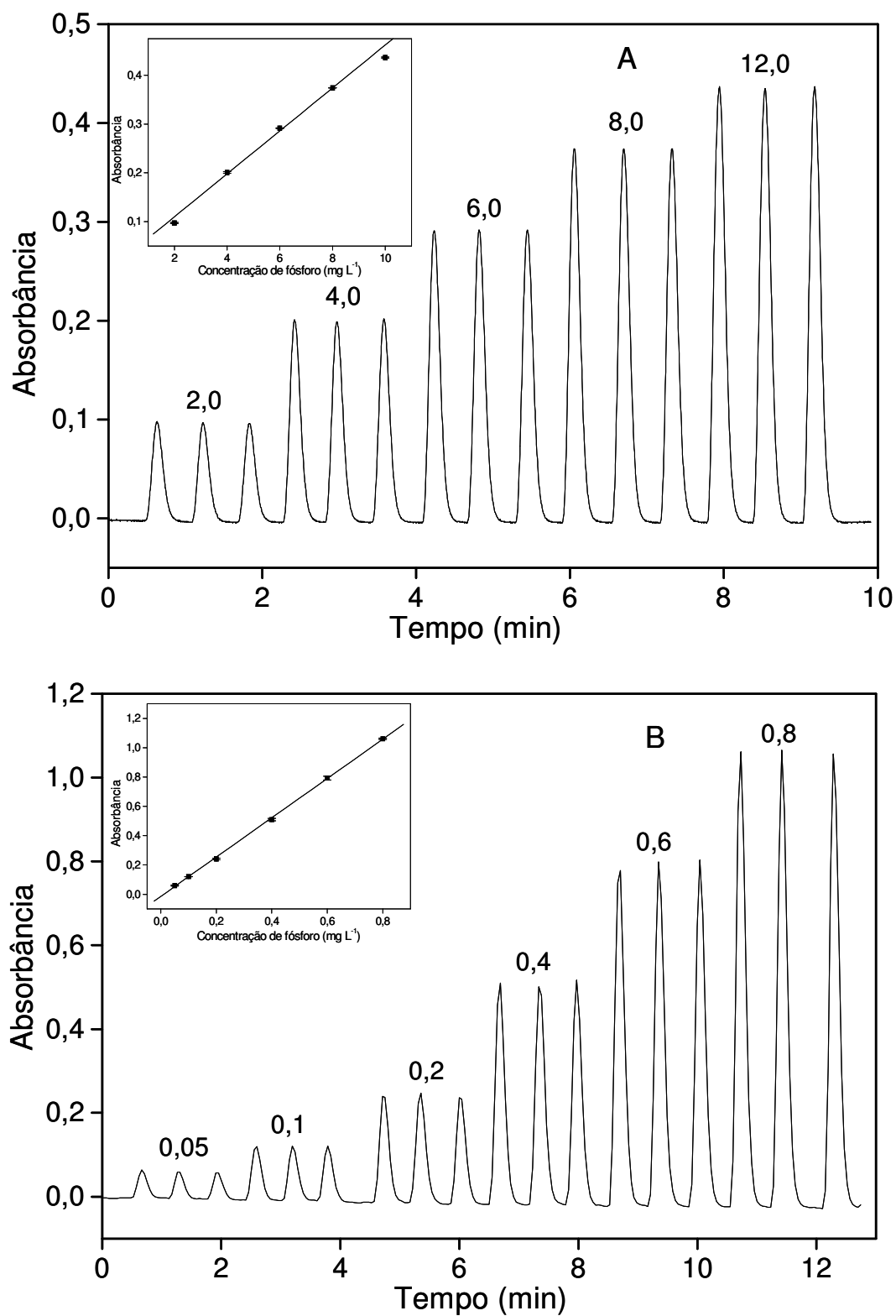


Figura 27. Sinais transientes para a determinação de fosfato com celas de caminho óptico de (A) 1 cm e (B) 30 cm. Os números indicam as concentrações de fósforo em  $\text{mg L}^{-1}$ . As figuras inseridas mostram a relação linear entre absorbância e concentração

### *3.3. Determinação de carbaril em sistema de análises em fluxo com microbombas solenoides e cela de longo caminho óptico*

Os procedimentos descritos na literatura para determinação de carbaril em águas naturais não apresentam sensibilidade adequada conforme o teor máximo permitido pela resolução nº 357 do CONAMA<sup>17</sup>. Desta forma, este trabalho buscou desenvolver um procedimento analítico mais sensível para a determinação de carbaril, visando a análise de amostras de águas naturais. Também foi desenvolvido um procedimento para a degradação do resíduo gerado, evitando o descarte de poluentes tóxicos ao ambiente.

#### *3.3.1. Medidas espectrofotométricas com emprego de cela de fluxo com caminho óptico de 30 cm*

O módulo de análises empregado é apresentado na Figura 14. Microbombas solenoides foram empregadas para gerenciar as diferentes soluções, conferindo ao módulo de análises características desejáveis, como baixo custo e consumo de energia, redução das quantidades de reagentes e portabilidade<sup>41</sup>. Devido ao fluxo pulsado e à pressão com que as soluções são dispensadas, as condições de mistura são melhoradas. As medidas espectrofotométricas foram realizadas com uma cela de fluxo de 30 cm, cuja construção foi descrita no item 2.1.3. Alíquotas de amostras e reagentes foram alternadamente inseridas no percurso analítico empregando o processo de amostragem binária, que facilita a otimização das condições experimentais pela variação das frações volumétricas. Os efeitos do número de pulsos das microbombas solenoides dos reagentes (p-aminofenol e  $\text{KIO}_4$ ) e da amostra foram avaliados utilizando soluções contendo  $\alpha$ -naftol 50 e 100  $\mu\text{g L}^{-1}$ . Na otimização do número de pulsos da amostra, o número de pulsos dos reagentes foi diminuído pela metade. As medidas foram realizadas com 4 ciclos de amostragem. Os resultados são apresentados nas Figuras 28 – 30.



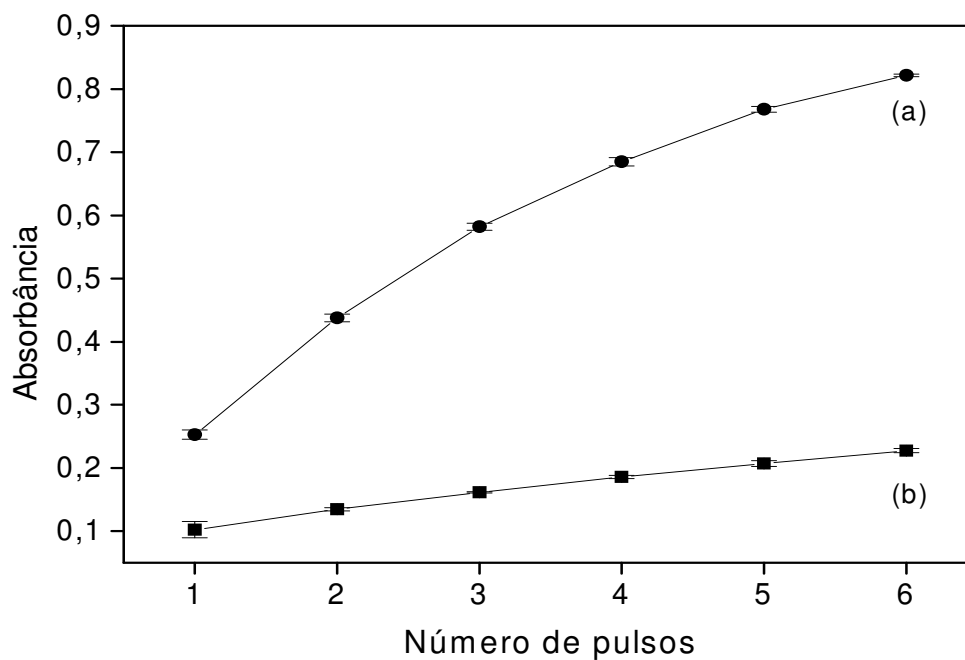


Figura 28. Efeito do número de pulsos de p-aminofenol  $4,6 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  sobre o sinal analítico (a) e branco analítico (b). Condições experimentais:  $\alpha$ -naftol  $100 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$  (6 pulsos);  $\text{KIO}_4$   $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  (1 pulso) e transportador NaOH  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$

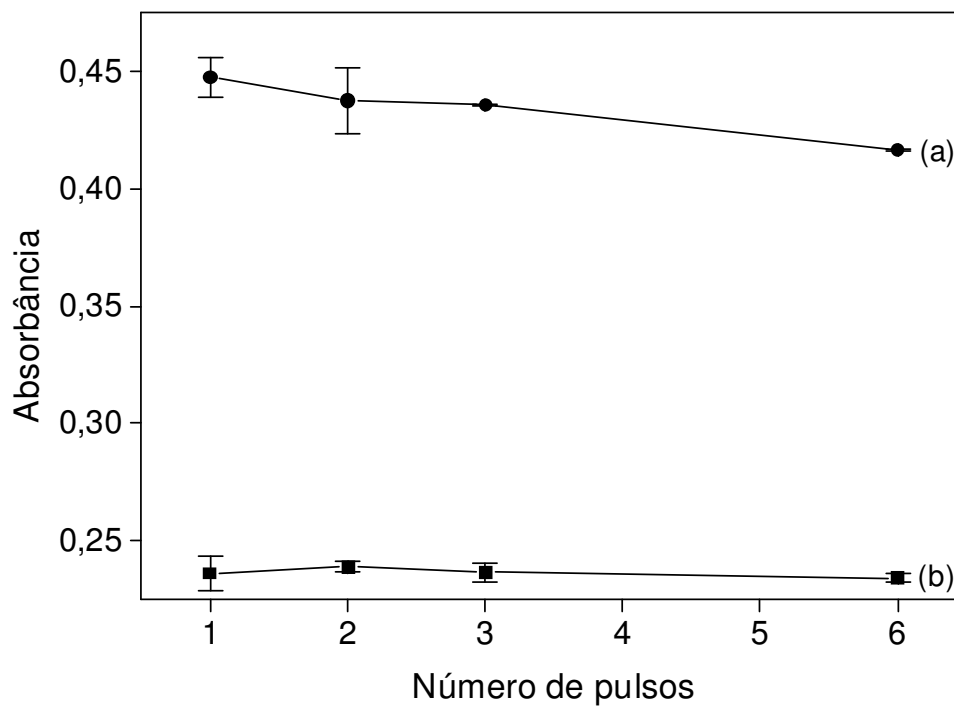


Figura 29. Efeito do número de pulsos de  $\text{KIO}_4$   $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  sobre o sinal analítico (a) e branco analítico (b). Condições experimentais:  $\alpha$ -naftol  $50 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$  (6 pulsos); p-aminofenol  $4,6 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  (6 pulsos) e transportador NaOH  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$

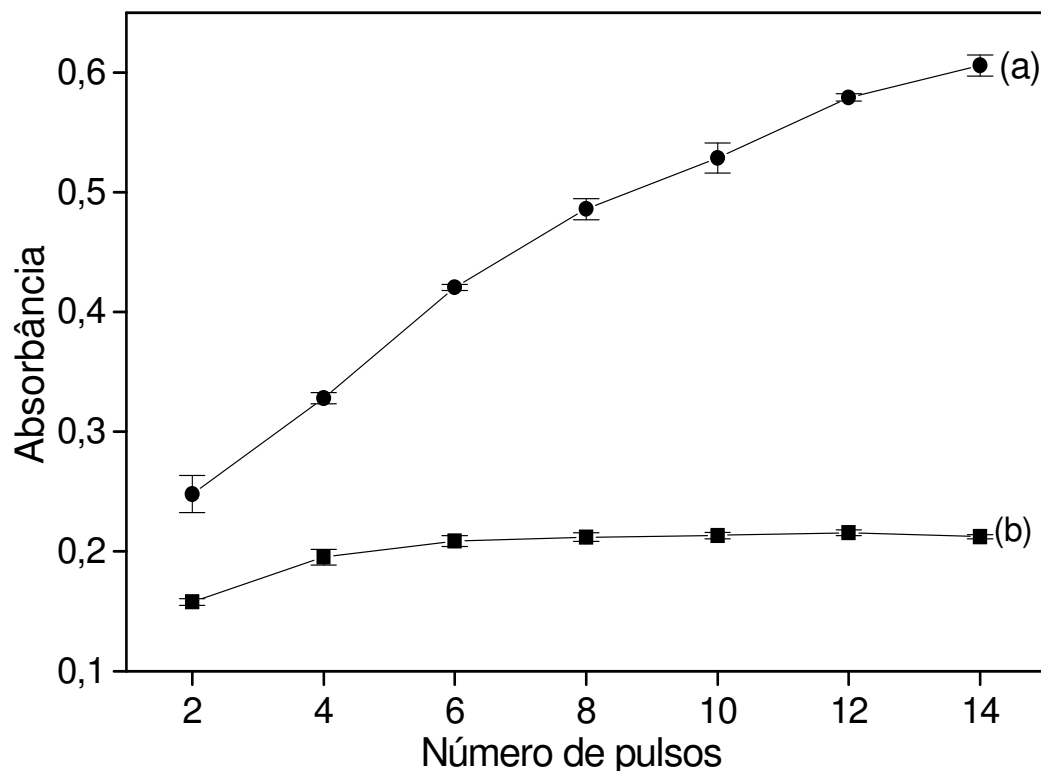


Figura 30. Efeito do número de pulsos da amostra sobre o sinal analítico (a) e branco analítico (b). Condições experimentais:  $\alpha$ -naftol  $50 \mu\text{g L}^{-1}$ ; p-aminofenol  $4,6 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  (3 pulsos);  $\text{KIO}_4$   $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  (1 pulso) e transportador NaOH  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$

A melhor resposta analítica, foi obtida para 6 pulsos de p-aminofenol; 1 pulso de  $\text{KIO}_4$  e 14 pulsos de amostra e, nestas condições, foi avaliado o efeito do número de ciclos de amostragem (Figura 31). Como não houve diferença significativa variando este parâmetro de 5 para 6, escolheu-se trabalhar com 5 ciclos. Para favorecer a mistura entre amostra e reagentes, o número de pulsos das soluções foi reduzido pela metade (3 pulsos de p-aminofenol; 1 pulso de  $\text{KIO}_4$  e 7 pulsos de amostra), sendo empregados 10 ciclos de amostragem, visando manter o volume total da zona de amostra.

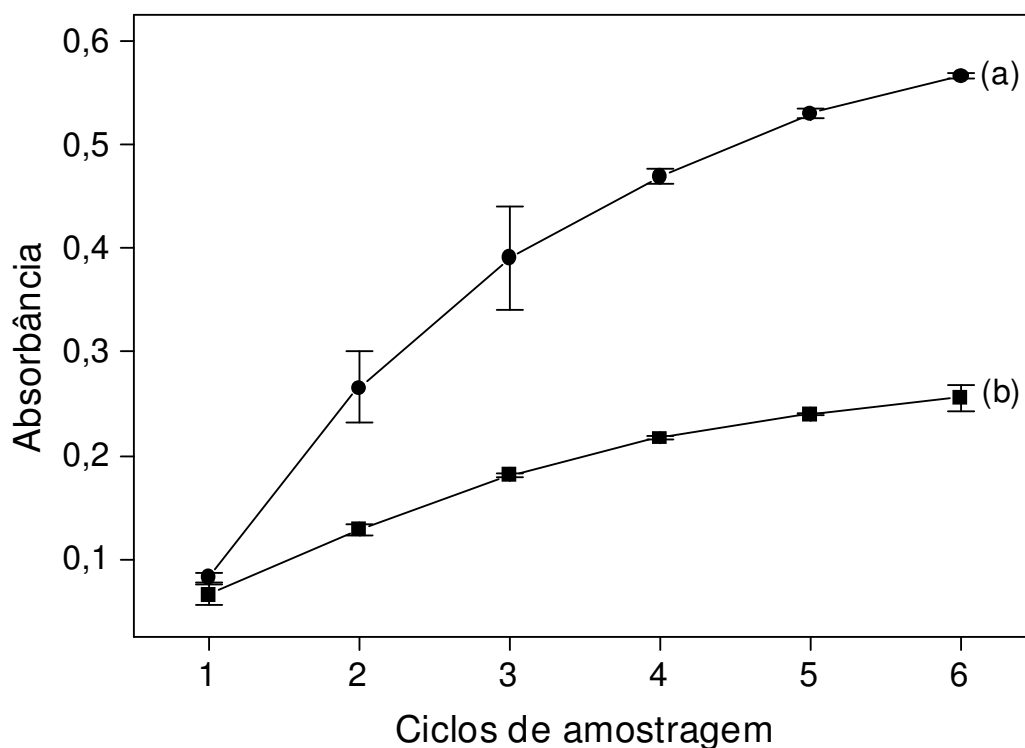


Figura 31. Efeito do número de ciclos de amostragem sobre o sinal analítico (a) e branco analítico (b). Condições experimentais:  $\alpha$ -naftol  $50 \mu\text{g L}^{-1}$  (14 pulsos); p-aminofenol  $4,6 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  (6 pulsos);  $\text{KIO}_4$   $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  (1 pulso) e transportador NaOH  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$

Nas condições otimizadas, empregando o diagrama de fluxos apresentado na Figura 14, utilizando cela de fluxo de 30 cm, foi observada resposta linear entre 50 e  $750 \mu\text{g L}^{-1}$ , descrita pela equação  $A = -0,0298 + 0,8509 C (\mu\text{g L}^{-1})$ ,  $r = 0,999$ . O limite de detecção (99,7% de confiança) e o coeficiente de variação ( $n = 20$ ) foram estimados em  $4,0 \mu\text{g L}^{-1}$  e 2,3%, respectivamente. A frequência de amostragem foi estimada em 48 determinações por hora.

As características analíticas do procedimento proposto são superiores às obtidas em outros procedimentos em fluxo baseados na reação com p-aminofenol e metaperiodato de potássio em meio alcalino (Tabela 13). O limite de detecção estimado a nível de confiança de 99,7% é 85% inferior ao observado no sistema de análises em fluxo com introdução contínua de reagentes e no sistema com multicomutação com válvulas solenoides e 90% inferior ao observado no sistema de análises por injeção sequencial. Merece destaque a sensibilidade do

procedimento proposto, que é *ca.* 28, 61 e 18 vezes maior em comparação ao sistema de análises em fluxo, sistema de análises por injeção sequencial e sistema com multicomutação com válvulas solenoides, respectivamente.

Na Tabela 13 estão listados também a quantidade de resíduo gerado por hora e o consumo de reagentes que, de forma geral, diminuiu em comparação com os procedimentos avaliados. Os maiores valores foram encontrados para o sistema de análises por injeção em fluxo que emprega adição contínua de reagentes por confluência, chegando a *ca.* 1350, 67 e 119 vezes em relação ao procedimento proposto, respectivamente para NaOH, KIO<sub>4</sub> e p-aminofenol. Em relação ao consumo observado no sistema com multicomutação com válvulas solenoides, a redução foi de *ca.* 13, 3 e 4 vezes, para NaOH, KIO<sub>4</sub> e p-aminofenol, respectivamente. O volume de resíduo gerado por hora é semelhante ao sistema por injeção sequencial (que apresenta frequência de amostragem *ca.* 2,5 vezes menor), mas 78% e 94% menor em relação ao sistema com válvulas solenoides e ao sistema de análises por injeção em fluxo, respectivamente.

Tabela 13 - Características analíticas de procedimentos em fluxo para a determinação de carbaril

Procedimento	Sensibilidade (L $\mu\text{g}^{-1}$ )	Limite de deteccção* ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	Resíduo gerado (mL h <sup>-1</sup> )	Frequência de amostragem (med h <sup>-1</sup> )	Consumo de reagente (mg/determinação)		
					NaOH	KIO <sub>4</sub>	PAP
FIA <sup>38</sup>	0,0302	26	430	90	216	2,48	0,135
SIA <sup>38</sup>	0,014	40	27	20	1,7	0,193	0,011
Multicomutação com válvulas solenoides <sup>38</sup>	0,047	26	120	70	2	0,092	0,005
Procedimento proposto	0,851	4	27	48	0,16	0,036	0,0012

\* 99,7% de confiança

### 3.3.2. Medidas espectrofotométricas com emprego de cela de fluxo com caminho óptico de 100 cm

As microbombas solenoides empregadas nos sistemas de análises em fluxo foram aferidas por pesagem do volume dispensado em 100 pulsos. Esta aferição foi realizada utilizando as celas de fluxo de 1 e 100 cm de caminho óptico (Tabela 14). Os volumes dispensados pelas microbombas, com a utilização da cela de 1 cm, não apresentaram diferenças significativas dos volumes nominais. Entretanto, quando a cela de 100 cm foi utilizada, os volumes dispensados pelas microbombas P<sub>1</sub> – P<sub>3</sub> (10 µL) foram inferiores em 50% e para a microbomba P<sub>4</sub> (60 µL) em 85%. Então, a redução dos volumes foi atribuída à impedância hidrodinâmica que a cela de 100 cm caminho óptico exerceu no sistema.

Tabela 14 – Aferição das microbombas solenoides empregadas nos sistemas de análises em fluxo

Microbomba	Volume (µL)		
	Nominal	Cela de 1 cm	Cela de 100 cm
P <sub>1</sub>	10,0	11,3 ± 0,2	6,4 ± 0,1
P <sub>2</sub>	10,0	13,0 ± 0,1	6,4 ± 0,1
P <sub>3</sub>	10,0	12,7 ± 0,1	7,9 ± 0,1
P <sub>4</sub>	60,0	47,1 ± 0,1	7,3 ± 0,2

O módulo de análises descrito na Figura 14 foi empregado com o número de pulsos de amostras e reagentes e ciclo de amostragem otimizados no item 3.3.1. Com o emprego da cela de 100 cm de caminho óptico, a magnitude do sinal do branco analítico deve ser levada em consideração, sendo este parâmetro afetado pela absorção de radiação pelos reagentes e por perturbações por efeito Schlieren<sup>26</sup>. Em algumas aplicações anteriores envolvendo espectrofotometria com longo caminho óptico, a concentração dos reagentes e

consequentemente o desempenho analítico foram limitados pelo sinal do branco<sup>30</sup>. Como o reagente p-aminofenol absorve radiação no comprimento de onda de medida (585 nm), a otimização foi realizada levando em consideração as magnitudes dos sinais analíticos e do branco. Concentrações de p-aminofenol entre  $4,6 \times 10^{-6}$  e  $9,2 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>, foram avaliadas utilizando  $\alpha$ -naftol 50  $\mu$ g L<sup>-1</sup>, 10 ciclos de amostragem e NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup> no transportador, para favorecer a reação que ocorre em meio alcalino (Figura 32). O sinal analítico aumentou significativamente com o aumento da concentração do reagente. Por exemplo, utilizando p-aminofenol  $9,2 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>, o sinal foi *ca.* 5 vezes maior do que utilizando solução com  $4,6 \times 10^{-6}$  mol L<sup>-1</sup>. Entretanto, o sinal do branco também aumentou consideravelmente (*ca.* 6,5 vezes, nas mesmas condições). Desta forma, a concentração de p-aminofenol selecionada foi de  $4,6 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>.

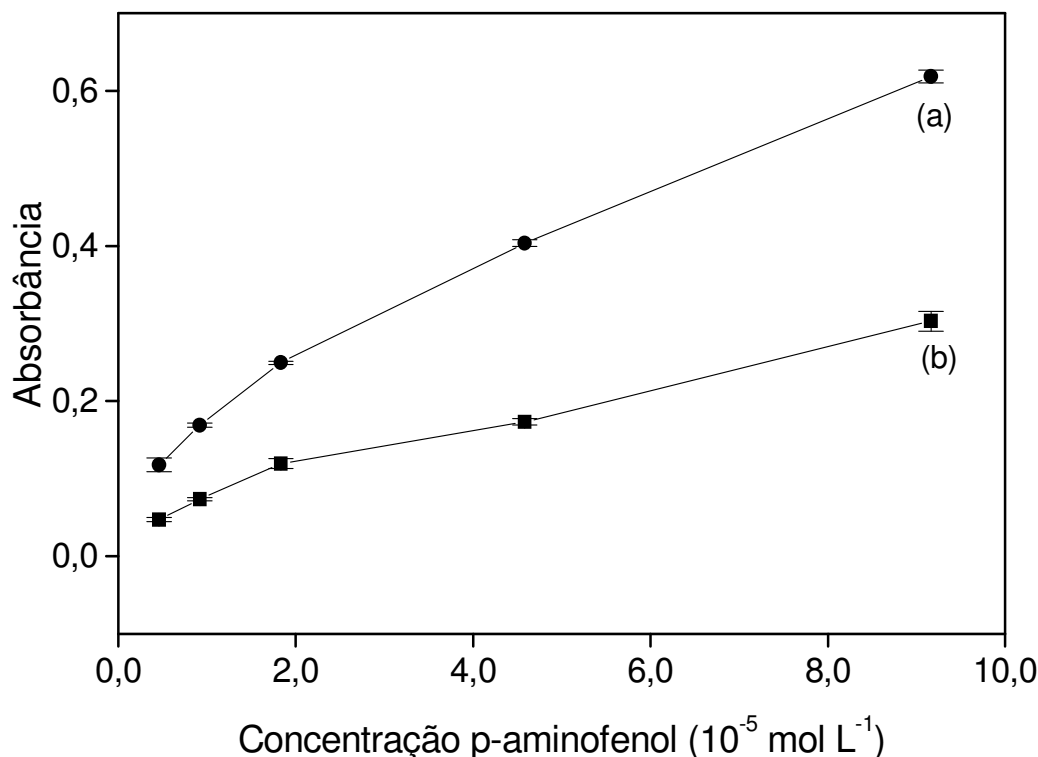


Figura 32. Efeito da concentração de p-aminofenol sobre o sinal analítico (a) e branco analítico (b). Condições experimentais: 3 pulsos de PAP, 7 pulsos de  $\alpha$ -naftol 50  $\mu$ g L<sup>-1</sup>; 1 pulso de KIO<sub>4</sub>  $1,0 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup> e transportador NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup>

O efeito da concentração de  $\text{KIO}_4$  foi variado de  $5 \times 10^{-5}$  a  $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , sendo verificado aumento significativo da resposta analítica até  $2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  (sinal analítico 50% maior que o obtido na menor concentração avaliada), sem afetar a magnitude do branco analítico. Concentrações de hidróxido de sódio na solução transportadora de até  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  não afetaram significativamente os sinais analítico e do branco, sendo selecionada a concentração de  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  para estudos posteriores. Nestas condições, foi avaliado o efeito do comprimento do reator helicoidal, entre 50 e 200 cm. O sinal analítico aumentou gradativamente até 150 cm, indicando que o efeito do aumento do tempo de residência sobre a formação do azul de indofenol superou o efeito do aumento da dispersão da amostra. Como as condições de mistura foram adequadas, foi empregado um reator de 100 cm sendo o tempo de residência da zona de amostra aumentado pela interrupção do fluxo (Figura 33). Não foram observadas diferenças significativas a partir do tempo de interrupção de fluxo de 20 s e houve uma tendência de diminuição do sinal após este valor, devido à difusão do produto que não foi compensada pela taxa de formação do indofenol. Em comparação ao resultado obtido sem parada de fluxo, com a retenção da zona de amostra por 20 s, o sinal analítico foi 14% maior, o que é significativo para a análise de carbaril em baixas concentrações. Os parâmetros otimizados para a determinação de carbaril estão resumidos na Tabela 15.



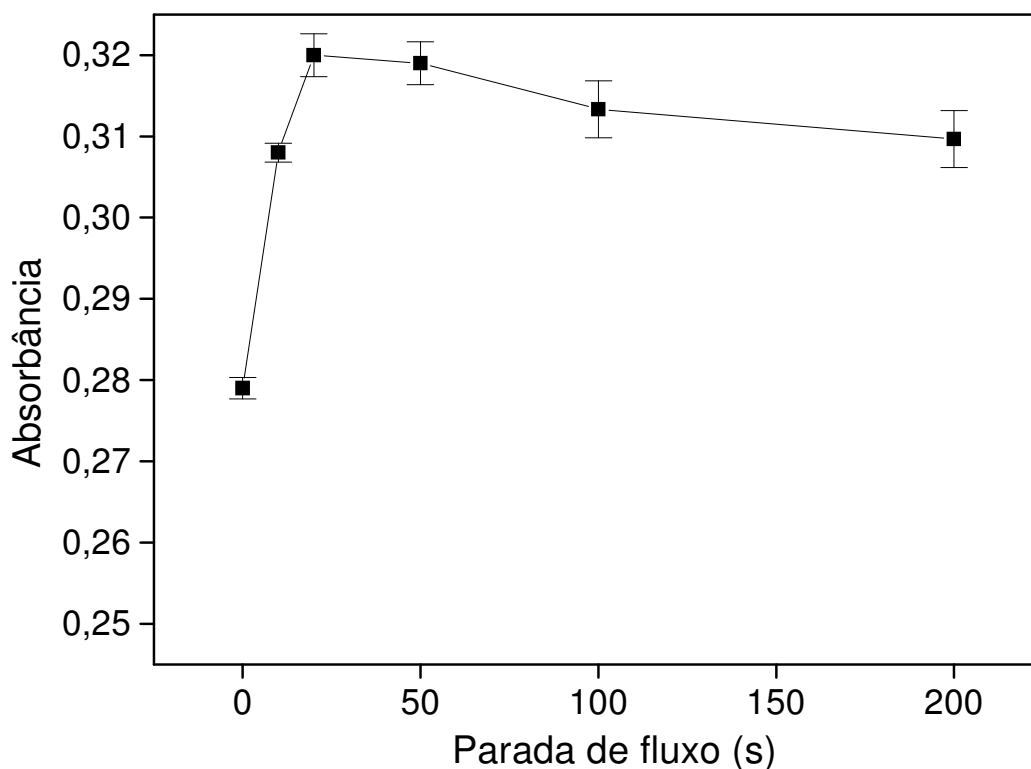


Figura 33. Efeito da parada de fluxo sobre o sinal analítico. Condições experimentais:  $\alpha$ -naftol  $100 \mu\text{g L}^{-1}$  (7 pulsos); p-aminofenol  $4,6 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  (3 pulsos);  $\text{KIO}_4$   $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  (1 pulso) e transportador NaOH  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$

Tabela 15 - Parâmetros otimizados para o sistema com microbombas solenoides para a determinação de carbaril

Parâmetros	Faixa avaliada	Valor selecionado
[PAP] ( $\mu\text{mol L}^{-1}$ )	18 - 140	46
[KIO <sub>4</sub> ] ( $\mu\text{mol L}^{-1}$ )	50 - 1000	200
[NaOH] ( $\text{mol L}^{-1}$ )	0,01 – 1,0	0,01
Reator (cm)	50 – 200	100
Parada de fluxo (s)	0 - 200	20

Após otimização, foram avaliadas as características analíticas do sistema proposto acoplado à cela de 100 cm de caminho óptico. Sinais transientes e uma curva de calibração são apresentados na Figura 34. Resposta linear foi observada entre  $5$  e  $200 \mu\text{g L}^{-1}$  de carbaril, descrita pela equação  $A = -0,0163 + 0,0038 C (\mu\text{g L}^{-1})$ ,  $r = 0,999$ . Previamente aos sinais

analíticos, foram observados sinais característicos de efeito Schlieren, especialmente devido ao emprego de solução de NaOH como transportador. Para compensar este efeito, foram realizadas medidas em dois comprimentos de onda (máximo de absorção do produto e outro estabelecido como referência, no qual o produto não absorve radiação)<sup>117</sup>. O limite de detecção (99,7% de confiança) e o coeficiente de variação ( $n = 20$ ) foram estimados em  $1,7 \mu\text{g L}^{-1}$  e 0,7%, respectivamente, com frequência de amostragem de 54 determinações por hora. O consumo de reagentes por determinação foi estimado em  $1,9 \mu\text{g}$  de p-aminofenol e  $5,7 \mu\text{g}$  de metaperiodato de potássio, com volume de efluente de 2,6 mL por determinação.

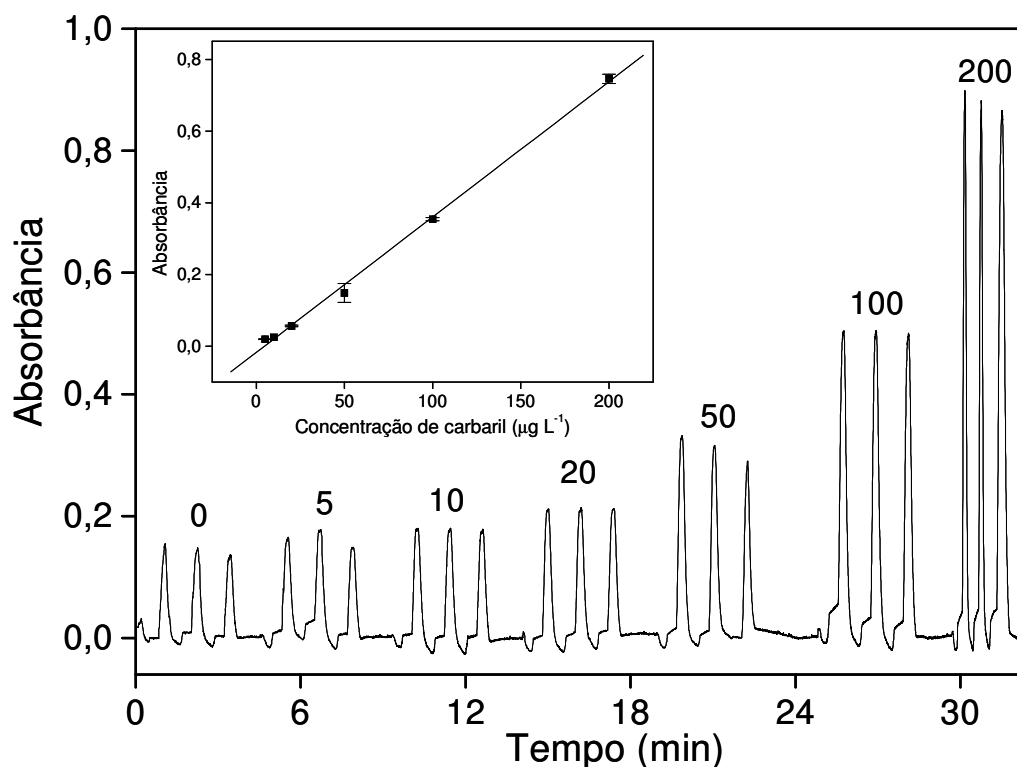


Figura 34. Sinais transientes e curva de calibração obtidos para a determinação de carbaril com cela de 100 cm de caminho óptico. Os números indicam as concentrações de carbaril em  $\mu\text{g L}^{-1}$

Utilizando cela de 100 cm de caminho óptico, as características analíticas foram superiores às obtidas com cela de 30 cm e com outros procedimentos em fluxo baseados na reação com p-aminofenol e metaperiodato de potássio em meio alcalino<sup>38</sup> (Tabela 13). O limite de detecção, estimado a nível de confiança de 99,7%, foi 2,5 vezes menor em

comparação com sistema proposto com cela de 30 cm de caminho óptico, 15 vezes inferior ao observado no sistema de análises em fluxo com adição contínua de reagentes e no sistema com multicomutação com válvulas solenoides, e 24 vezes inferior ao observado no sistema de análises por injeção sequencial. A sensibilidade obtida com cela de 100 cm foi 5, 90, 268 e 80 vezes maior em comparação com o sistema com cela de 30 cm, sistema de análises em fluxo, sistema de análises por injeção sequencial e sistema com multicomutação, respectivamente.

O consumo dos reagentes diminuiu em comparação com os procedimentos avaliados. Os maiores ganhos foram encontrados em relação ao sistema de análises por injeção em fluxo, sendo 90, 413 e 71 vezes inferior, respectivamente, para NaOH, KIO<sub>4</sub> e p-aminofenol. Em relação ao sistema com multicomutação com válvulas solenoides, a redução de consumo foi de *ca.* 15 e 3 vezes, para KIO<sub>4</sub> e p-aminofenol, respectivamente.

Ao analisar amostras de águas naturais pelo procedimento proposto, foram observadas interferências na determinação do pesticida, causadas pela matéria orgânica presente nas amostras. Desta forma, foram obtidos espectros de absorção das amostras de águas naturais na região do visível, na qual ocorre a medida do indofenol formado. Todas as amostras avaliadas absorveram significativamente no comprimento de onda de medida (585 nm), com absorbância variando entre 0,095 e 0,399. Visando eliminar a interferência, foi empregado o procedimento de *clean-up* por extração em ponto nuvem (descrito no item 2.3.1.1.) antes das medidas pelo procedimento desenvolvido. Na Figura 35, é apresentado o espectro de absorção de uma amostra de água de rio, antes e após o procedimento de *clean-up* por extração em ponto nuvem. A absorção em 585 nm foi reduzida em 74% com o procedimento de separação da matéria orgânica.

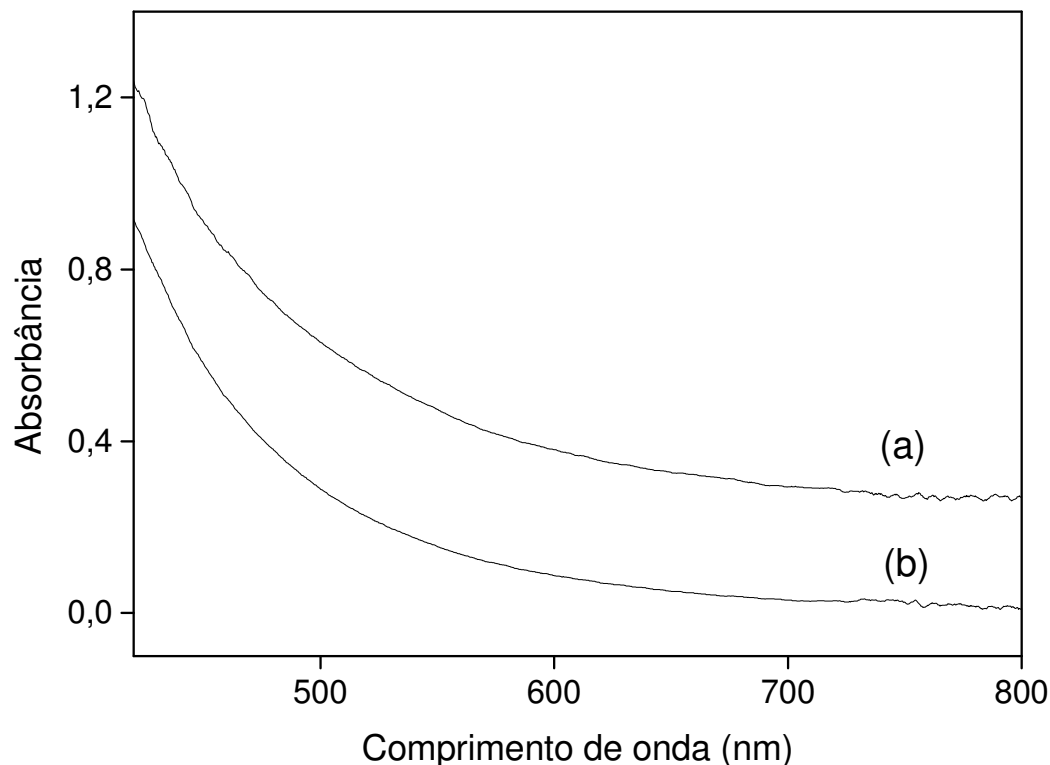


Figura 35. Espectro de absorção de uma amostra de água de rio antes (a) e após (b) o procedimento de *clean-up* por extração em ponto nuvem

Com a etapa prévia de extração, foi construída uma curva de calibração para as análises das amostras, sendo observado decréscimo de 58% na sensibilidade ( $A = 0,0327 + 0,0016 C \mu\text{g L}^{-1}$ ,  $r = 0,999$ ). Como a curva de calibração após o procedimento de extração foi obtida em um dia frio (*ca.* 14°C), a diminuição de sensibilidade poderia ser devida ao efeito da temperatura na velocidade da reação. Os estudos foram realizados utilizando carbaril e  $\alpha$ -naftol na mesma concentração molar ( $7,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ ) em NaOH  $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , com reator de 100 cm imerso em banho de água com temperatura controlada. De acordo com os resultados apresentados na Figura 36, o aumento no sinal analítico foi de apenas 8%, variando a temperatura de 20 a 32°C. Desta forma, a hipótese de que a perda de sensibilidade seria devido ao efeito da temperatura foi descartada.

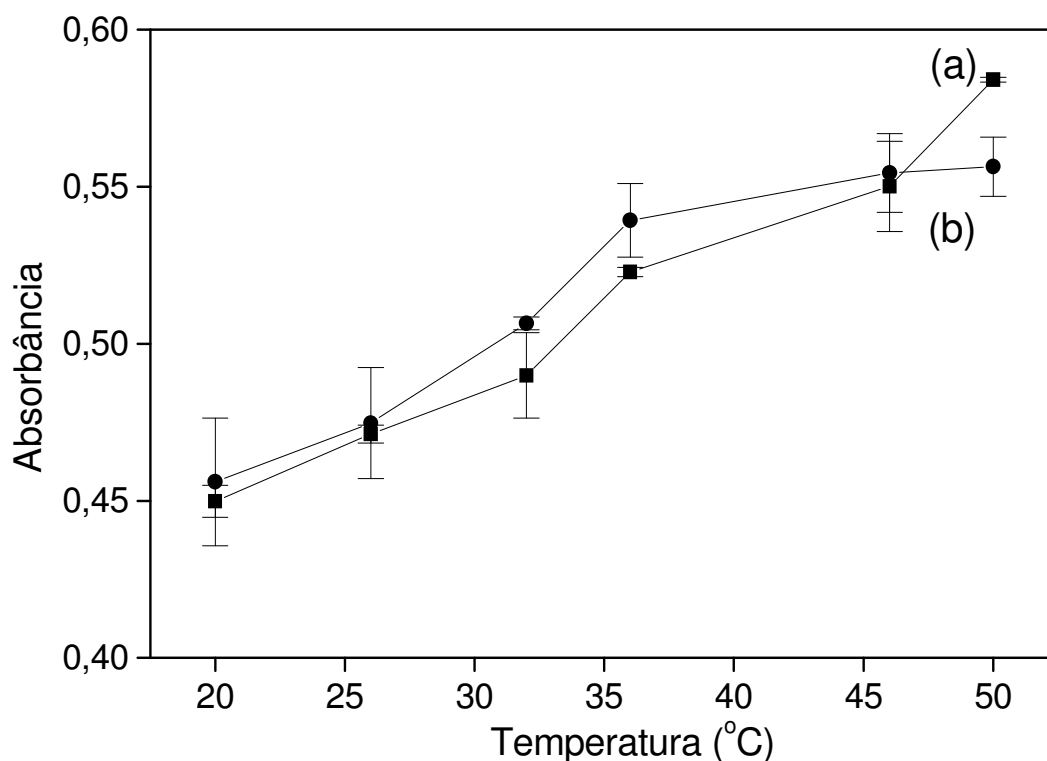


Figura 36. Efeito da temperatura sobre o sinal analítico para carbaril (a) e  $\alpha$ -naftol (b)

No processo de *clean-up*, a concentração de NaOH ( $3,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ ) empregada era superior à otimizada para as medidas em fluxo ( $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ ). Desta forma, outro fator que pode ter afetado a sensibilidade é a concentração de hidróxido de sódio na amostra. Alguns estudos foram realizados utilizando carbaril e  $\alpha$ -naftol na mesma concentração molar ( $1,4 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ ) e variando a concentração de NaOH ( $5,0 \times 10^{-3} - 5,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ ) na amostra, utilizando água ou NaOH  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  como transportadores (Figuras 37 e 38). Com o aumento da concentração de NaOH na amostra, utilizando água ou NaOH  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  como transportadores, houve decréscimo no sinal analítico de 35 e 18% para carbaril, e de 28 e 22% para  $\alpha$ -naftol, respectivamente. Com estes resultados, foi possível concluir que a diminuição de sensibilidade foi devida à concentração de NaOH na amostra, sendo então avaliado o efeito da concentração de NaOH no processo de extração. O estudo foi realizado utilizando solução de carbaril  $2,5 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$  (Figura 39).

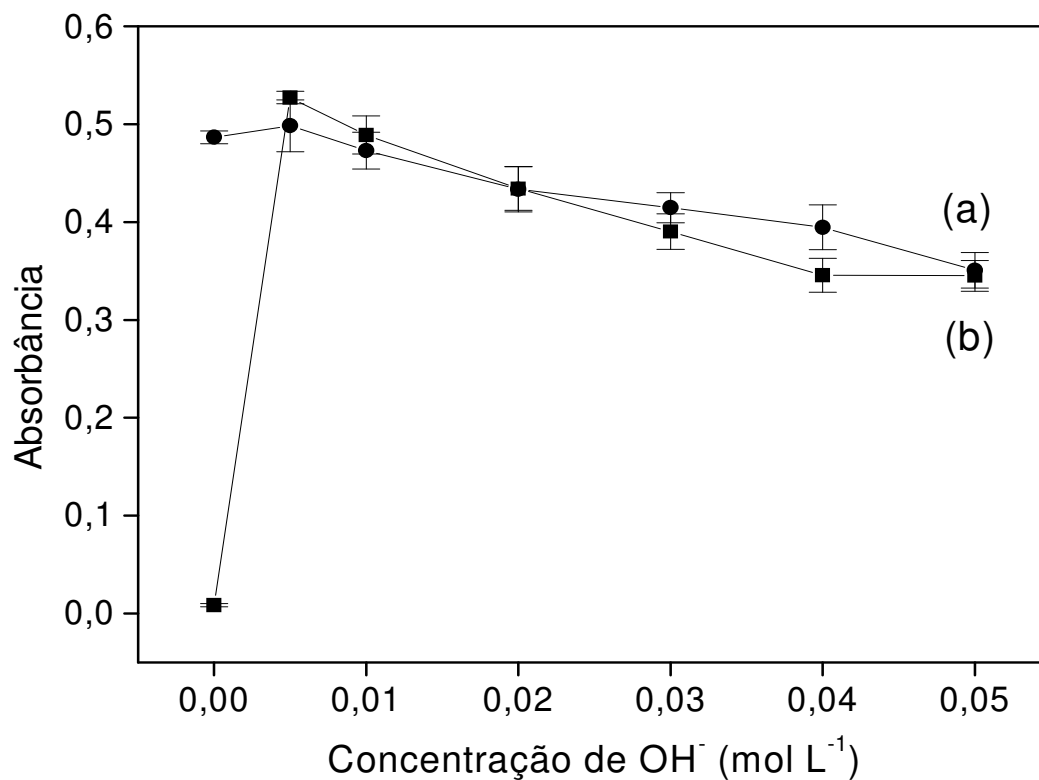


Figura 37. Efeito da concentração de hidróxido de sódio na solução de referência sobre o sinal analítico de  $\alpha$ -naftol (a) e carbaril (b), utilizando água como transportador

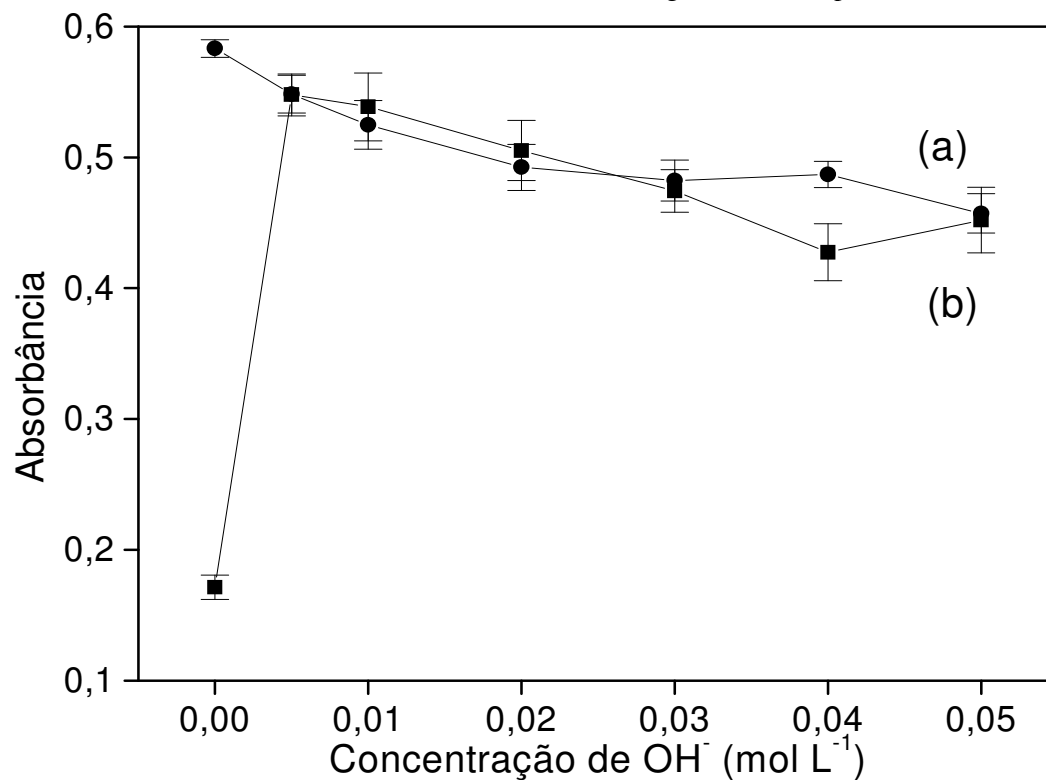


Figura 38. Efeito da concentração de hidróxido de sódio na solução de referência sobre o sinal analítico do  $\alpha$ -naftol (a) e carbaril (b), utilizando como transportador  $\text{NaOH}$  0,01 mol  $\text{L}^{-1}$

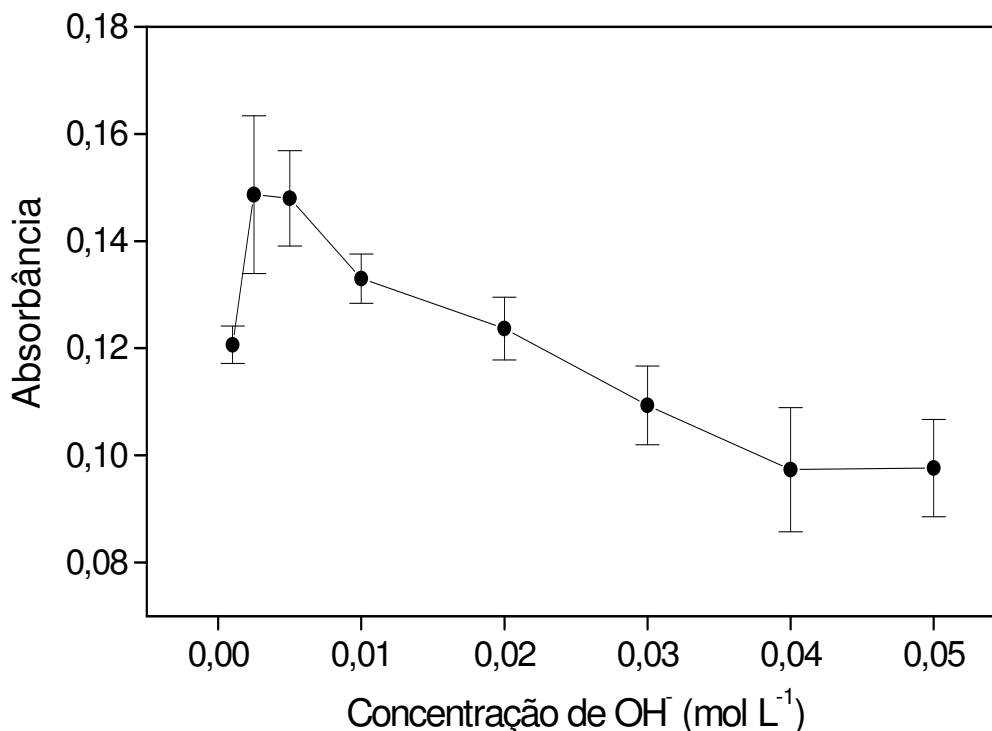


Figura 39. Efeito da concentração de hidróxido de sódio no procedimento de *clean-up* na solução de referência de carbaril  $2,5 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$

Para avaliar se o carbaril seria extraído para a fase rica em surfactante na etapa de *clean-up*, aspecto indesejável para a determinação do pesticida, foram comparados os resultados obtidos com carbaril  $5,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$  antes e após o procedimento de *clean-up* com NaOH  $5,0 \times 10^{-3}$  e  $3,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  (Tabela 16). Foi observado que, com a menor quantidade de NaOH, 7,2% do carbaril foi extraído para a fase rica em surfactante, enquanto que com o aumento da concentração de NaOH não houve diferença significativa nos sinais analíticos com e sem *clean-up*. De acordo com os resultados apresentados nas Figuras 37 e 38, com o aumento da concentração de NaOH para  $0,03 \text{ mol L}^{-1}$ , o sinal analítico diminuiu (ca. 30% em relação à resposta máxima observada). Entretanto, optou-se por utilizar maior concentração de NaOH para garantir a exatidão do procedimento, evitando assim a extração do analito para a fase rica em surfactante na etapa de separação da matéria orgânica da amostra.

Tabela 16 - Sinais analíticos para carbaril antes e após o procedimento de *clean-up* em concentrações diferentes de NaOH

NaOH (mol L <sup>-1</sup> )	Sinal analítico	
	com <i>clean-up</i>	sem <i>clean-up</i>
0,005	0,297±0,006	0,320±0,006
0,03	0,208±0,004	0,206±0,007

A resposta relativa para alguns pesticidas carbamatos (aminocarb, bendiocarb, carbofuran, pirimicarb e propoxur) foi avaliada a partir dos coeficientes angulares das curvas de calibração obtidas na mesma faixa de concentração ( $2,6 \times 10^{-7} - 2,6 \times 10^{-6}$  mol L<sup>-1</sup>), sendo os resultados apresentados na Tabela 17. Foi possível observar que nenhum pesticida carbamato causou interferência superior a 2%, mostrando que o procedimento é seletivo para carbaril. A menor resposta relativa observada no procedimento em fluxo, em relação ao procedimento com extração em ponto nuvem, deve-se ao menor tempo de residência (*ca.* 30 s), o que torna o procedimento mais seletivo em relação ao carbaril.

Tabela 17 - Resposta relativa para alguns pesticidas carbamatos com o procedimento proposto

Pesticida	Resposta relativa (%)
Carbaril	100
Aminocarb	2
Bendiocarb	0,8
Carbofuran	0,3
Pirimicarb	0
Propoxur	1,4



A porcentagem de recuperação de carbaril foi estimada após adição de 50 ou 100  $\mu\text{g L}^{-1}$  do analito em águas naturais, sendo observadas recuperações entre 83,6 e 104%, demonstrando ausência de efeitos de matriz na determinação de carbaril e a eficiência do procedimento de *clean-up* (Tabela 18).

Tabela 18 - Estudo de adição e recuperação de carbaril em amostras de águas naturais

Amostra	Carbaril ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )		Recuperação %
	Adicionado	Recuperado	
1	50,0	41,8 $\pm$ 2,1	83,6 $\pm$ 4,2
	100,0	93,4 $\pm$ 4,8	93,4 $\pm$ 4,8
2	50,0	44,8 $\pm$ 2,7	89,6 $\pm$ 5,4
	100,0	92,8 $\pm$ 2,6	92,8 $\pm$ 2,6
3	50,0	51,8 $\pm$ 0,4	104 $\pm$ 0,8
	100,0	103 $\pm$ 1	103 $\pm$ 1
4	50,0	42,5 $\pm$ 1,6	85,0 $\pm$ 3,2
	100,0	94,6 $\pm$ 2,1	94,6 $\pm$ 2,1

O sistema proposto foi então utilizado para a determinação de carbaril em águas naturais, após adição de 50 e 100  $\mu\text{g L}^{-1}$  do analito, sendo os resultados apresentados na Tabela 19. As amostras foram também analisadas pelo procedimento de referência, baseado em cromatografia líquida de alta eficiência, não sendo verificadas diferenças significativas a nível de 95 % de confiança.

Tabela 19 - Determinação de carbaril em amostras de águas naturais após adição de carbaril 50 e 100  $\mu\text{g L}^{-1}$ 

Amostra	Carbaril ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	
	Procedimento proposto	Procedimento de referência <sup>59</sup>
1	60,4 $\pm$ 1,0	57,9 $\pm$ 2,5
2	60,2 $\pm$ 1,5	59,2 $\pm$ 1,0
3	101 $\pm$ 4	101 $\pm$ 1
4	121 $\pm$ 1	121 $\pm$ 1

#### 3.4. Degradação de resíduos gerados da determinação de carbaril

Visando o desenvolvimento de procedimentos analíticos mais limpos, nem sempre é possível a substituição dos reagentes tóxicos. Alternativas são a minimização do consumo dos reagentes e da geração de resíduos tóxicos, associadas a processos de tratamento dos resíduos.

A oxidação química é uma forma de transformar moléculas ambientalmente indesejáveis em espécies menos tóxicas<sup>118</sup>. A oxidação completa (também chamada de mineralização) de um composto orgânico, gera como produtos finais  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  e ácidos minerais, como  $\text{HCl}$ <sup>118</sup>. Com este objetivo, os processos oxidativos avançados (POA), são caracterizados pela geração de espécies fortemente oxidantes, principalmente radicais hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ), capazes de promover rapidamente a degradação de vários compostos poluentes<sup>119</sup>. Diferentes alternativas podem ser empregadas para a produção destes radicais, permitindo adaptação para tratamentos específicos. A principal desvantagem dos POAs é o alto custo dos processos. A aplicação de tecnologias com luz solar pode diminuir o custo, pois elimina a necessidade de emprego de radiação UV<sup>120</sup>. Dentre os POAs, destacam-se a fotocatalise heterogênea e a reação de fotoFenton.

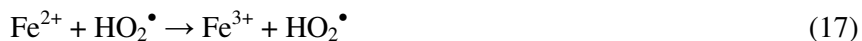
O processo de fotocatalise heterogênea é baseado na irradiação de um fotocalisador, geralmente um semicondutor inorgânico, como  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  ou CDs. A energia do fóton deve

ser maior ou igual à energia do “*band gap*” do semiconductor para provocar transições eletrônicas. Assim, sob irradiação, um elétron é promovido da banda de valência para a banda de condução, formando sítios oxidantes e redutores, oxidando os compostos orgânicos à CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O e reduzindo metais dissolvidos ou outras espécies presentes<sup>121</sup>.

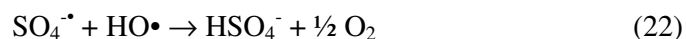
O processo de fotoFenton utiliza Fe<sup>2+</sup> que sob irradiação gera radicais hidroxila de acordo com a equação 13<sup>122</sup>.



Na ausência de um substrato, o radical hidroxila formado pode oxidar outro íon Fe(II) como na equação 14. Os íons férricos formados podem decompor H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> cataliticamente a H<sub>2</sub>O e O<sub>2</sub>, cujos passos são dependentes do pH como mostrado nas Equações 15 – 18, formando também íons ferrosos e radicais<sup>122</sup>.



O íon persulfato é um forte agente oxidante em meio aquoso ( $E^\circ = 2,01 \text{ V}$ ). A decomposição deste íon, com a formação de radicais sulfato (Equação 19), pode ser induzida por irradiação. Em uma segunda etapa os radicais de sulfato reagem com água formando radicais hidroxila (Equação 20). Nas etapas subsequentes, o  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  é decomposto conforme Equações 21 – 22<sup>123</sup>.



Radiação UV associada a  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{TiO}_2$  ou  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ , foi investigada para a degradação do resíduo gerado na determinação de carbaril. Primeiramente, foram avaliadas duas concentrações diferentes de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , na presença de 0,2 g  $\text{TiO}_2/30 \text{ mL}$  em meio ácido ( $\text{HCl}$   $0,22 \text{ mol L}^{-1}$ ), Figura 40. Após definir a concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  em  $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ , a degradação foi realizada na presença e ausência de  $\text{HCl}$   $0,22 \text{ mol L}^{-1}$ , mantendo 0,2 g  $\text{TiO}_2/30 \text{ mL}$  (Figura 41).

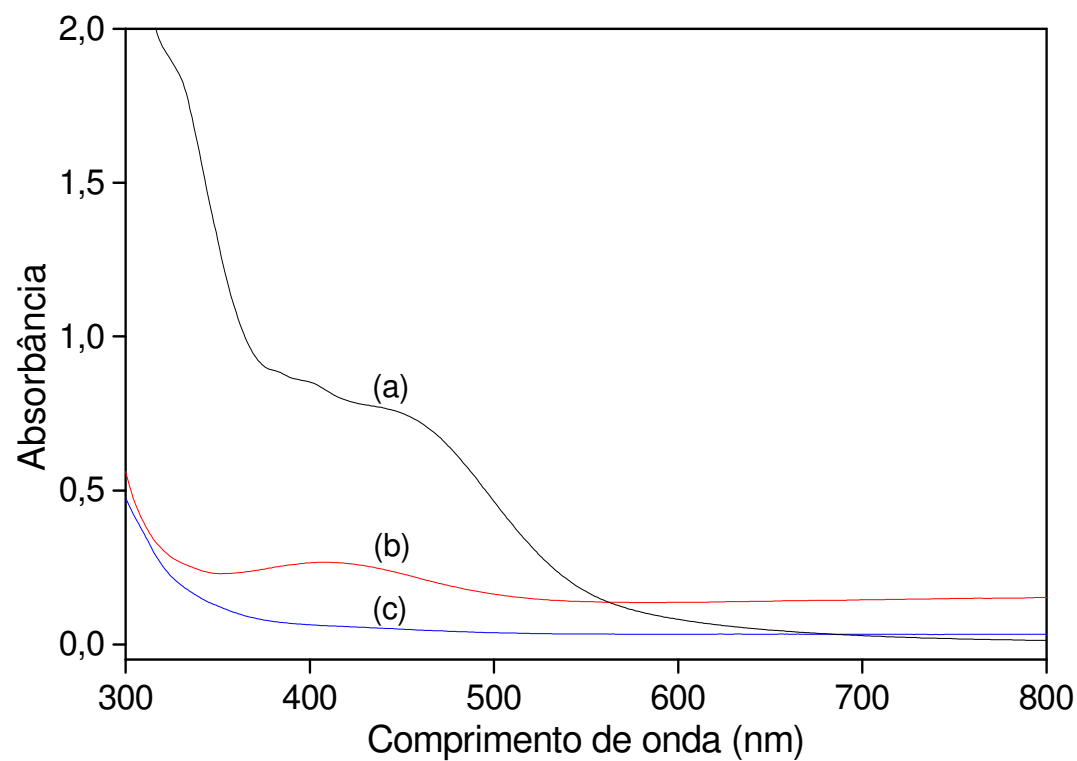


Figura 40. Espectros de absorção do resíduo gerado na determinação de carbaril: (a) sem degradação; (b) com degradação utilizando  $\text{H}_2\text{O}_2$   $0,2 \text{ mol L}^{-1}$  e (c) com degradação utilizando  $\text{H}_2\text{O}_2$   $0,02 \text{ mol L}^{-1}$

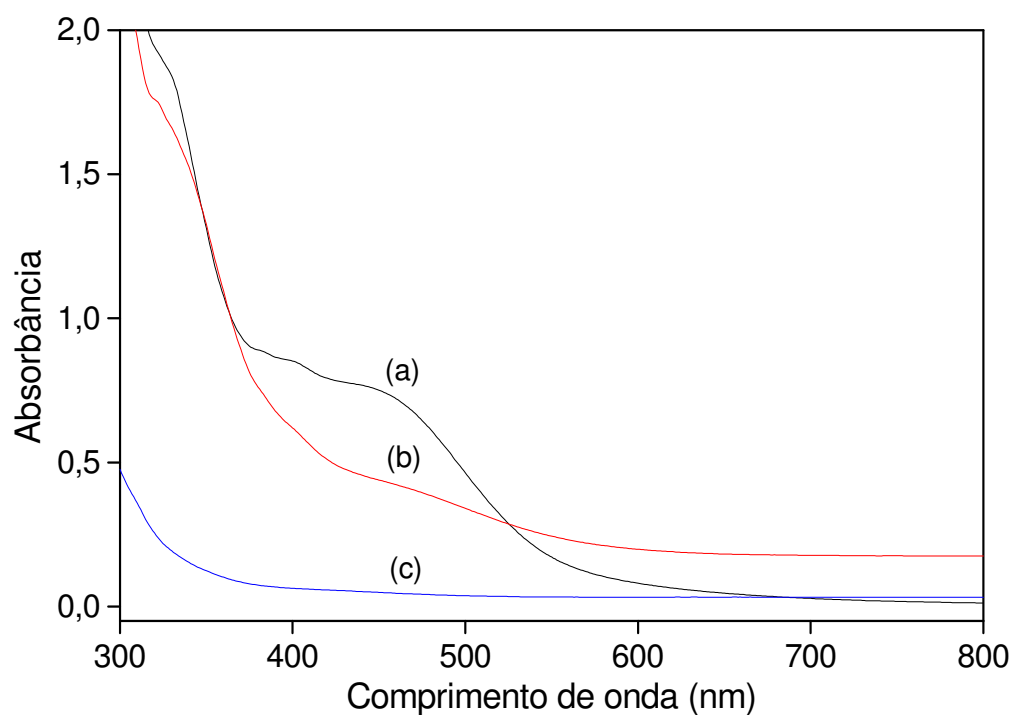


Figura 41. Espectros de absorção do resíduo gerado na determinação de carbaril: (a) sem degradação; (b) com degradação sem adição de HCl e (c) com degradação em HCl  $0,22 \text{ mol L}^{-1}$

Os resultados apresentados na Figura 41, que estão de acordo com informações da literatura, indicam que a degradação deve ser realizada em meio ácido, para que a fotocatalise com  $\text{TiO}_2$  seja efetiva, o que aumentaria os custos. Assim, como alternativa, foi avaliado o emprego de persulfato de potássio, que pode ser empregado também em meio alcalino. Este reagente foi empregado na presença e ausência de  $\text{TiO}_2$  (Figura 42). Em outro estudo, a degradação foi avaliada com a utilização de  $\text{H}_2\text{O}_2$  sem  $\text{TiO}_2$  e  $\text{TiO}_2$  sem  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Figura 43).

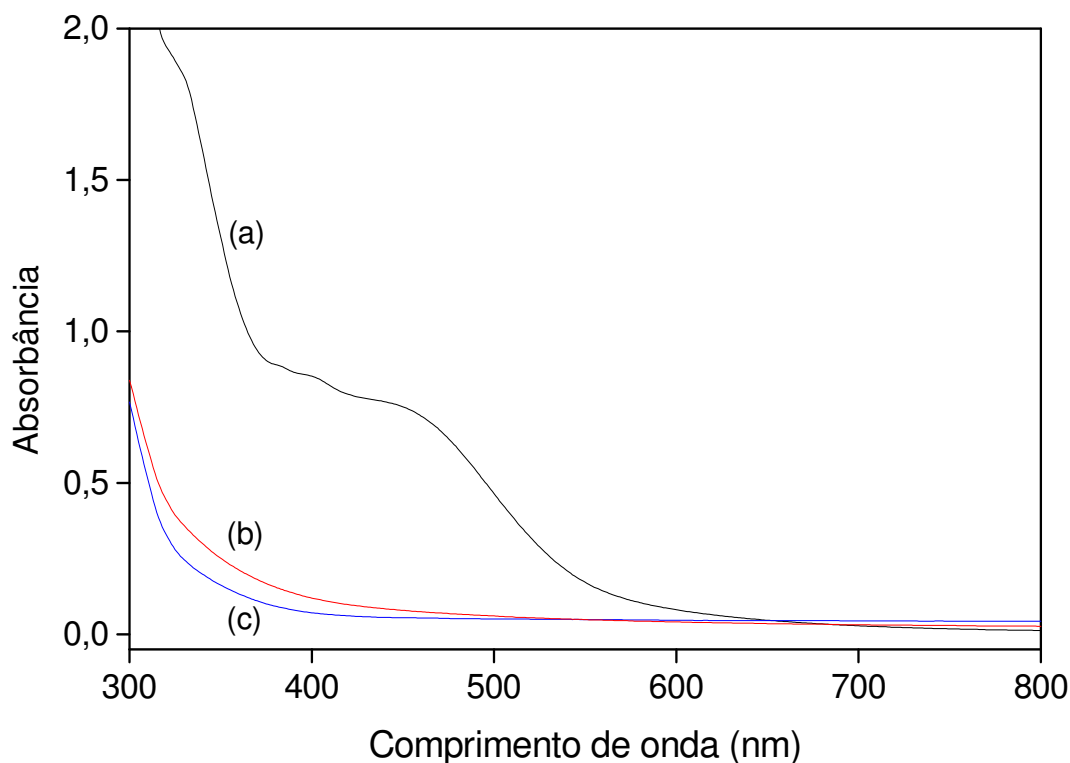


Figura 42. Espectros de absorção do resíduo gerado na determinação de carbaril: (a) sem degradação; (b) com degradação utilizando 0,3 g  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  / 30 mL e (c) com degradação utilizando 0,2 g  $\text{TiO}_2$  + 0,3 g  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  / 30 mL

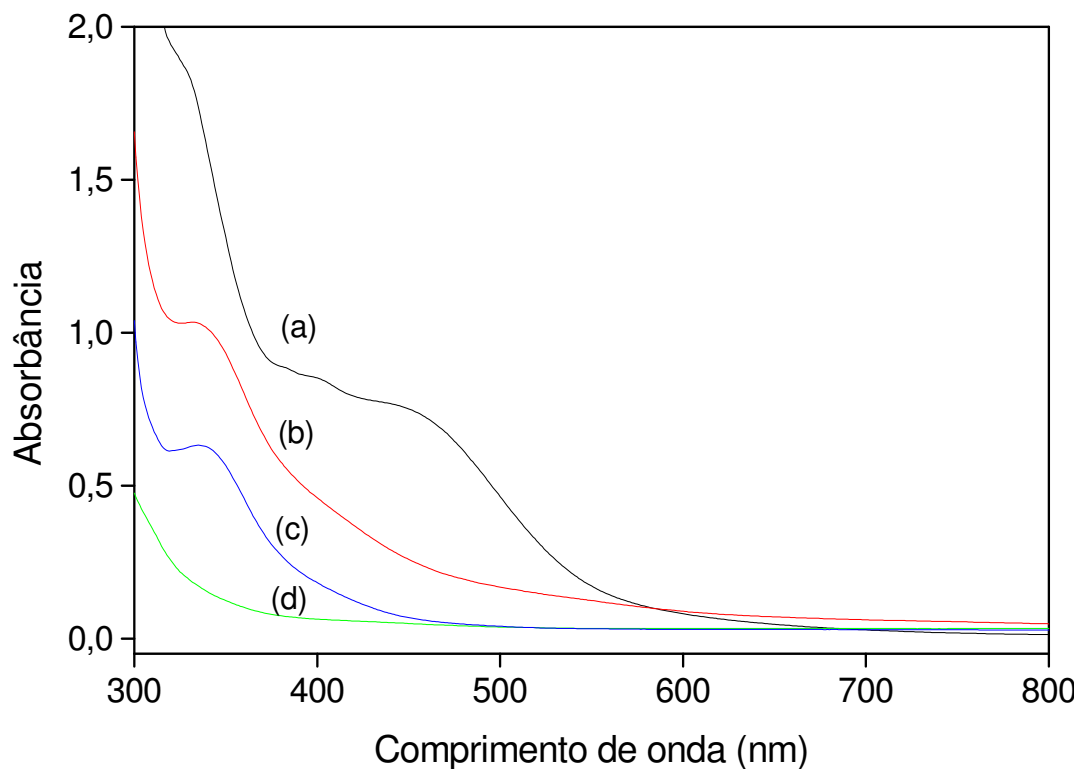


Figura 43. Espectros de absorção do resíduo gerado na determinação de carbaril: (a) sem degradação; (b) com degradação utilizando  $\text{H}_2\text{O}_2$   $0,02 \text{ mol L}^{-1}$  e  $\text{HCl}$   $0,22 \text{ mol L}^{-1}$ ; (c) com degradação utilizando  $0,2 \text{ g TiO}_2 / 30 \text{ mL}$  e  $\text{HCl}$   $0,22 \text{ mol L}^{-1}$  e (d) com degradação utilizando  $0,2 \text{ g TiO}_2 / 30 \text{ mL}$ ,  $\text{HCl}$   $0,22 \text{ mol L}^{-1}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$   $0,02 \text{ mol L}^{-1}$

Tomando como base a descoloração do resíduo, a degradação foi mais efetiva na presença de óxido de titânio com peróxido de hidrogênio em meio ácido, bem como utilizando persulfato de potássio. A partir destes resultados, fez-se um estudo da massa adequada de reagentes para a degradação, tanto utilizando óxido de titânio, como persulfato de potássio. A variação de absorbância do resíduo é apresentada na Figura 44 e as medidas de carbono orgânico total, na Figura 45.

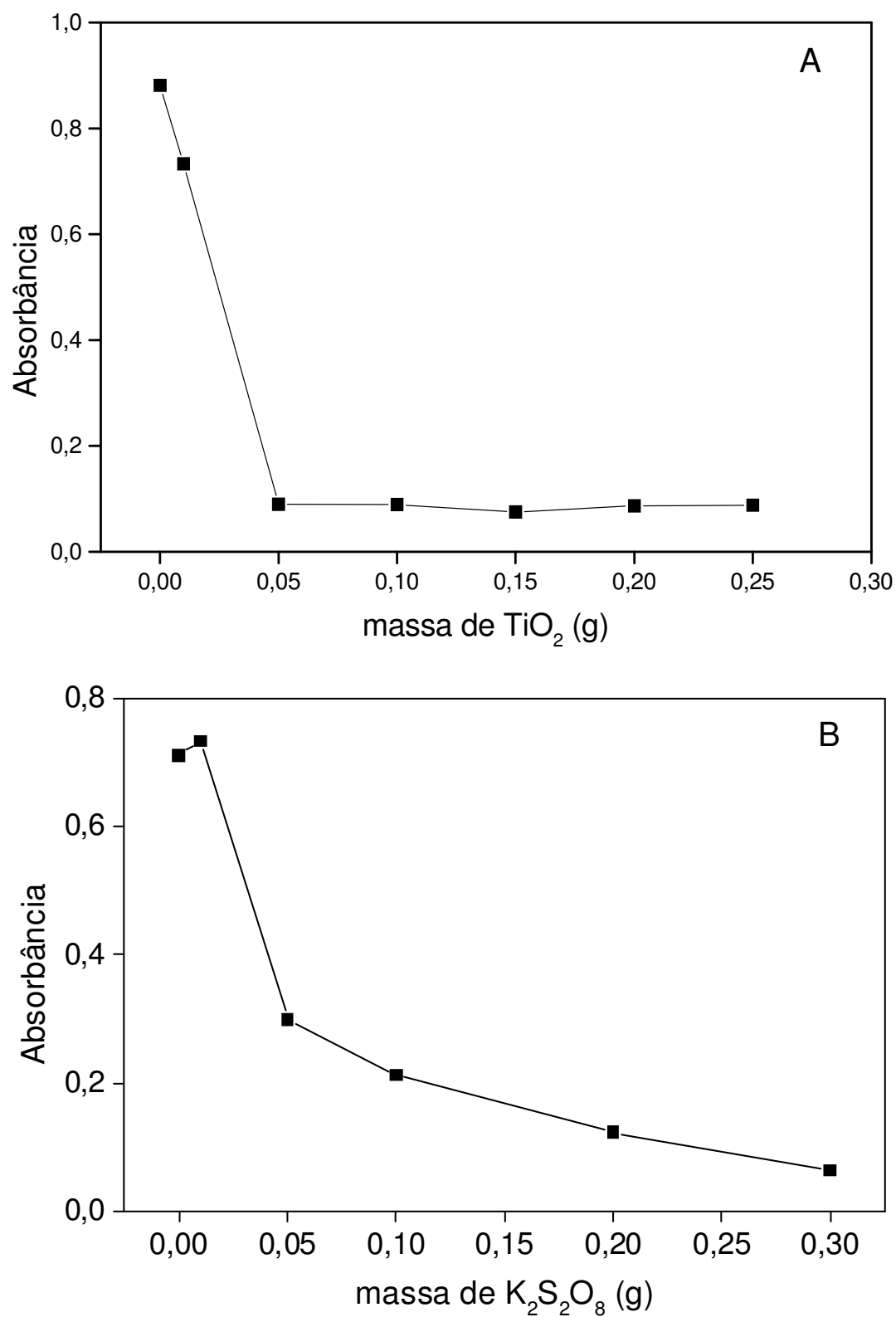


Figura 44. Efeito da massa do reagente sobre a absorção de radiação pelo resíduo gerado utilizando (A)  $\text{TiO}_2$  ( $\text{HCl}$   $0,22 \text{ mol L}^{-1}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$   $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ ) e (B)  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ . Irradiação por 30 minutos



É possível observar que a total descoloração do resíduo gerado ocorre com 0,05 g de  $\text{TiO}_2$  para 30 mL de resíduo, enquanto utilizando  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  o descoloramento ocorre gradativamente com o aumento da massa do mesmo (Figura 44). Porém, a mineralização do resíduo gerando  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  ocorreu à medida que a massa, tanto de  $\text{TiO}_2$ , quanto de  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ , foi aumentada (Figura 45). Na Figura 45a, para a massa de  $\text{TiO}_2$  de 0,20 g, houve um aumento de carbono orgânico total. Este efeito pode ser devido ao espalhamento da radiação incidente pelas partículas sólidas em suspensão. Para massas inferiores, este efeito deve ser compensando pelo aumento da eficiência do processo de formação de radicais hidroxila.

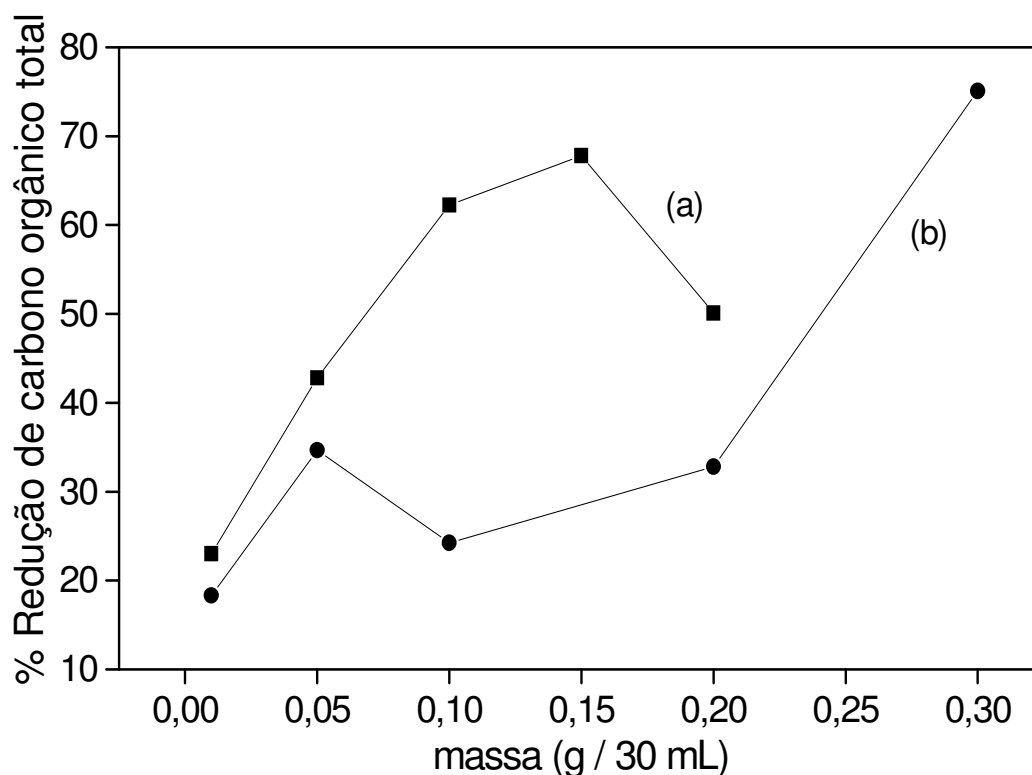


Figura 45. Efeito da massa de (a)  $\text{TiO}_2$  ( $\text{HCl}$   $0,22 \text{ mol L}^{-1}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$   $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ ) e (b)  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  sobre a porcentagem de redução de carbono orgânico total do resíduo gerado na determinação de carbaril. Irradiação por 30 minutos

O efeito do tempo de exposição à radiação ultravioleta foi avaliado com 0,15 e 0,30 g de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  para 30 mL de resíduo, respectivamente. Medidas de carbono orgânico total foram realizadas para avaliar a eficiência dos processos (Figura 46). Reduções de carbono

orgânico total acima de 94% foram obtidas com 0,15 g de dióxido de titânio com 20 minutos de exposição à radiação UV e utilizando 0,30 g de persulfato de potássio com 5 minutos de exposição UV.

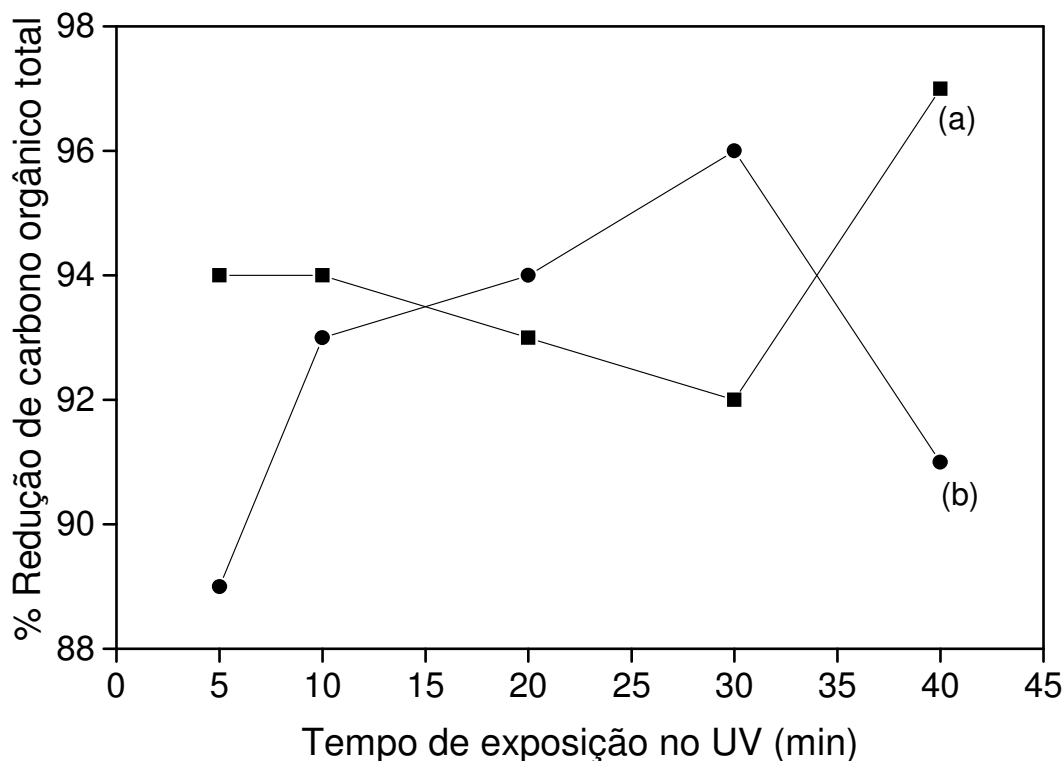


Figura 46. Efeito do tempo de exposição à radiação ultravioleta sobre a porcentagem de redução de carbono orgânico total do resíduo gerado na determinação de carbaril: (a)  $K_2S_2O_8$  e (b)  $TiO_2$  (HCl 0,22 mol L<sup>-1</sup> e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 0,02 mol L<sup>-1</sup>)

Estudos de caracterização do resíduo gerado foram realizados utilizando cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC). A separação analítica foi realizada para o resíduo sem degradação e com degradação, na presença de dióxido de titânio e persulfato de potássio (Figura 47).

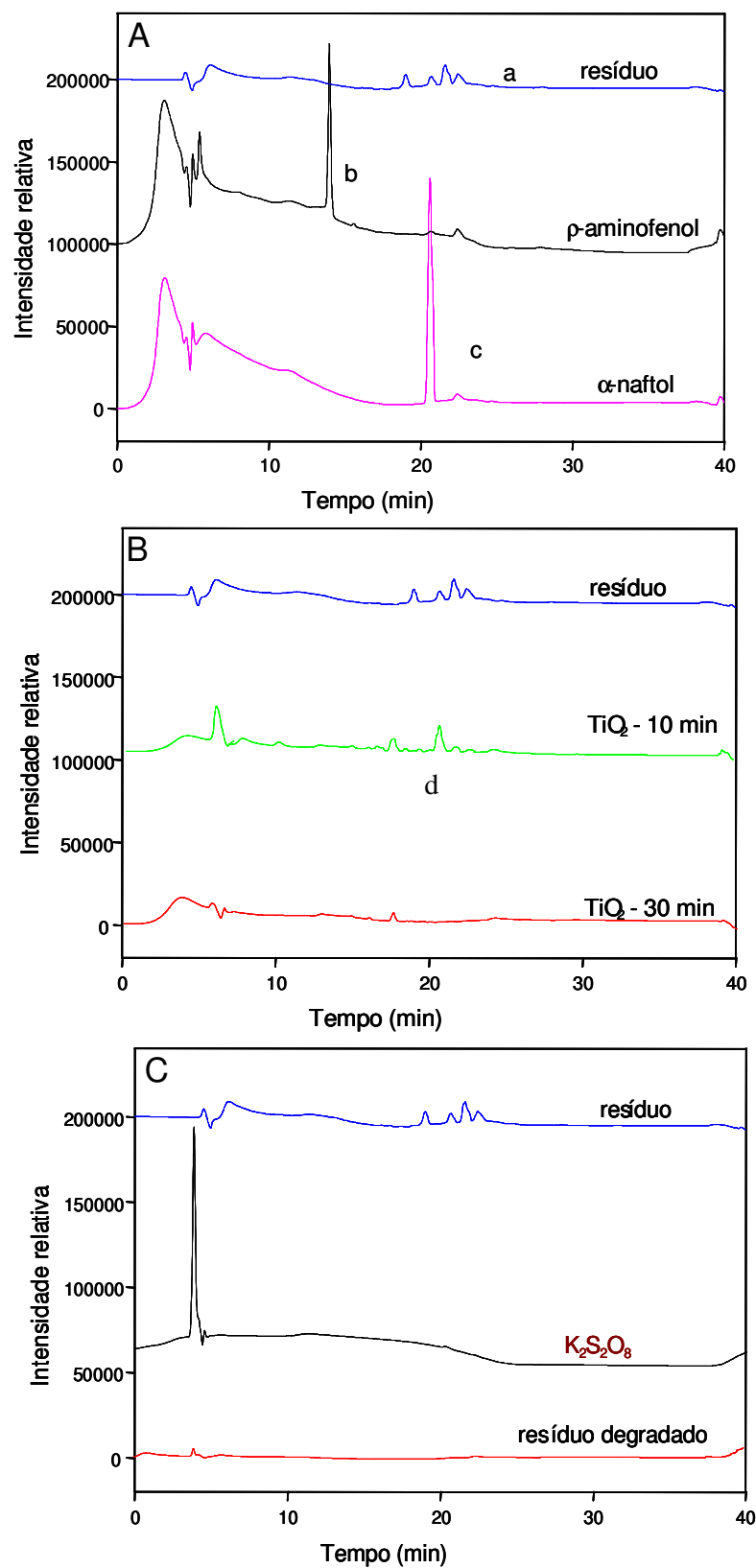


Figura 47. Cromatogramas dos reagentes e do resíduo sem degradação (A) e do resíduo antes e após degradação com (B) dióxido de titânio e (C) persulfato de potássio

Foi possível caracterizar os picos do resíduo gerado antes de ocorrer a mineralização (a) e dos reagentes utilizados (b: p-aminofenol e c:  $\alpha$ -naftol) (Figura 47A). Após a degradação do resíduo, utilizando dióxido de titânio com 10 minutos de exposição à radiação ultravioleta, foi observado o pico característico do carbaril hidrolisado (d), porém, com 30 minutos de exposição, ocorreu a total mineralização do resíduo (Figura 47B). Utilizando persulfato de potássio, foi possível identificar somente o pico característico do próprio reagente que restava na solução, após a total mineralização do resíduo (Figura 47C).

Outro parâmetro importante é a toxicidade do resíduo antes e após o processo de degradação. Testes de toxicidade foram realizados empregando a bactéria marinha *Vibrio fischeri*, que é luminescente, gram-negativa e anaeróbica facultativa. Em condições ambientais favoráveis (pH e salinidade do meio), esta bactéria emite luz naturalmente. O teste é baseado na medida da luminescência emitida pela bactéria após exposição a uma amostra por um período de 15 minutos<sup>13</sup>. A intensidade de luminescência da amostra é comparada a de um controle, no qual não foi adicionada a amostra. Na presença de substâncias tóxicas, a bioluminescência diminui, sendo a supressão proporcional à toxicidade do resíduo. É considerado não-tóxico o resíduo que apresente menos de 20% de inibição da luminescência da bactéria. Os ensaios foram realizados no resíduo sem degradação e com degradação, utilizando dióxido de titânio ou persulfato de potássio. Ocorreu inibição de 87 e 100% da bioluminescência em contato com resíduo sem degradação e com degradação utilizando dióxido de titânio, respectivamente. Portanto, o resíduo fotodegradado com a utilização de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$  é considerado mais tóxico para as bactérias *Vibrio fischeri* que o resíduo sem degradação.

Entretanto, no resíduo degradado com persulfato de potássio, a inibição foi de 19%, classificando este resíduo como não-tóxico para bactérias *Vibrio fischeri*. Para os resíduos sem degradação e com degradação utilizando dióxido de titânio, foi necessário realizar

diluições das soluções para relacionar a concentração do resíduo com o efeito de inibição sobre a bactéria, construindo curvas de calibração para calcular a diluição do resíduo necessária para inibição menor que 20% de luminescência. O resíduo sem degradação deve ser diluído na ordem de 3 vezes, enquanto o resíduo degradado com dióxido de titânio deve ser diluído na ordem de 5 vezes. Esta diferença se deve à presença de peróxido de hidrogênio, que não foi eliminado após o processo de degradação e apresenta efeito tóxico sobre as bactérias. Na Tabela 20, são apresentados os resultados obtidos com os procedimentos utilizados na degradação do resíduo. Resultados mais promissores (menor tempo de irradiação e menor toxicidade do resíduo) foram alcançados com a utilização de  $K_2S_2O_8$ , bem como custo 22% inferior em comparação ao procedimento de degradação com  $TiO_2$ .

Tabela 20 - Resumo dos resultados obtidos com os procedimentos de degradação do resíduo gerado na determinação de carbaril

Parâmetro	$TiO_2$	$K_2S_2O_8$
Descoloramento total	m = 0,15 g e t = 20 min	m = 0,30 g e t = 5 min
Redução TOC > 94%	m = 0,15 g e t = 10 min	m = 0,30 g e t = 5 min
Toxicidade*	tóxico, necessário diluição de 1:5	não-tóxico
Custo R\$/Litro de resíduo	5,60	4,35

\* em relação às bactérias *Vibrio fischeri*.

### 3.5. Determinação turbidimétrica de sulfato em sistema de análises em fluxo com microbombas solenoides

Sulfato é encontrado em baixas concentrações (na ordem de  $\mu\text{g L}^{-1}$ ) em amostras de águas de chuvas. Considerando que os procedimentos encontrados na literatura não apresentam limites de quantificação adequados, foi proposto o desenvolvimento de um procedimento com alta sensibilidade, por meio do aumento do caminho óptico de medida. O

fluxo pulsado inerente à propulsão com microbombas solenóides, foi avaliado para evitar deriva de linha base, usual em procedimentos turbidimétricos em fluxo.

#### *3.5.1. Medidas turbidimétricas com emprego de cela de fluxo com caminho óptico de 1 cm*

A determinação turbidimétrica de sulfato foi baseada na clássica reação de precipitação com íons bário(II) e as medidas foram baseadas no espalhamento da radiação devido à suspensão formada. Alíquotas de amostras e reagentes foram alternadamente inseridas no módulo de análises, empregando o processo de amostragem binária, que facilita a otimização das condições experimentais. O efeito da proporção amostra/reagente foi avaliado com a variação do número de pulsos das microbombas solenóides correspondentes, mantendo constante o volume total. Na Figura 48, são apresentados os sinais analíticos em função da proporção amostra/reagente empregando 5 ciclos de amostragem (A) e a variação dos ciclos de amostragem, mantendo a proporção amostra/reagente em 6/2 (B).

A proporção amostra/reagente 6/2 apresentou sensibilidade maior em relação à proporção 1/7, e não houve diferença significativa no sinal analítico acima de 5 ciclos de amostragem.

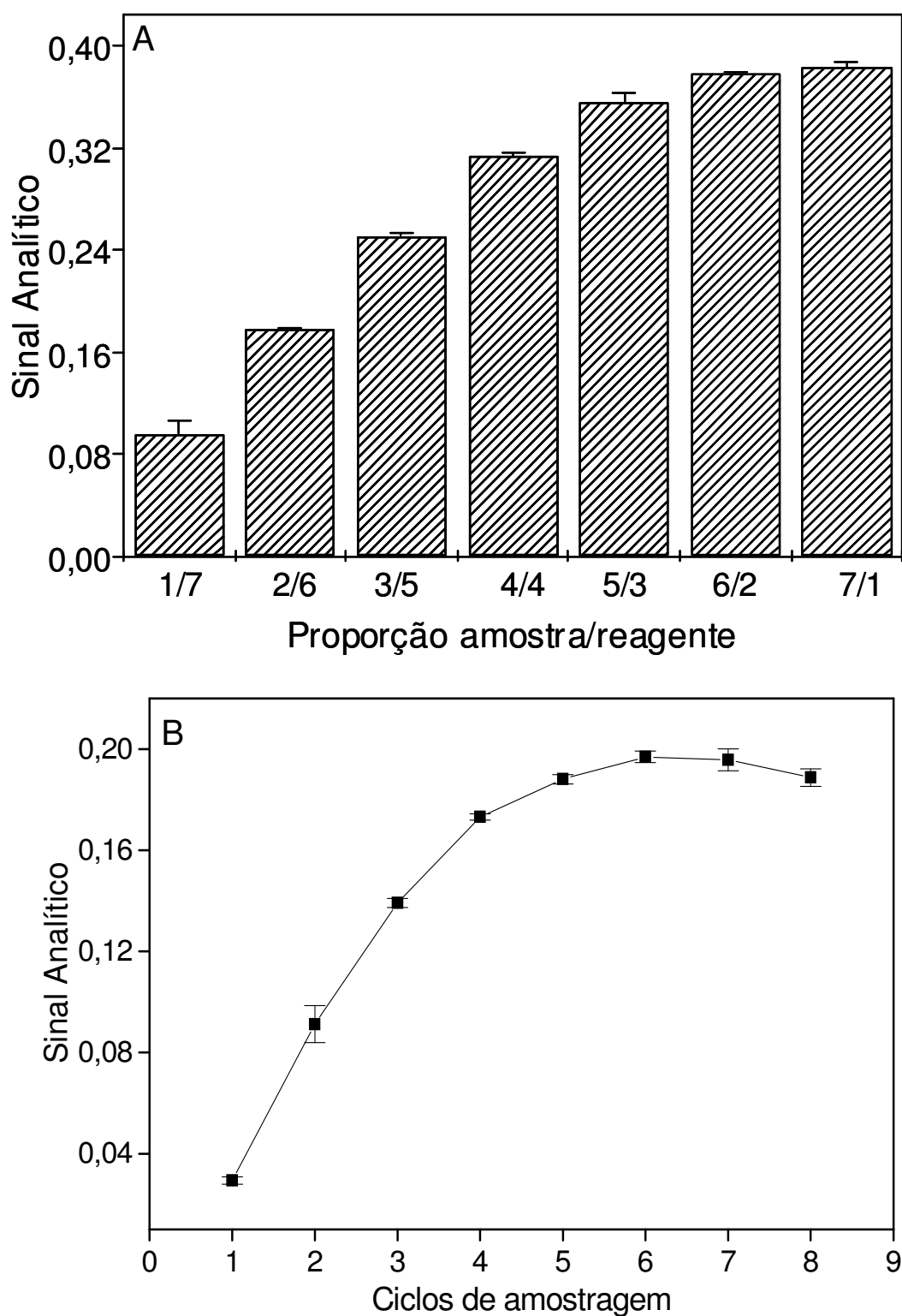


Figura 48. Efeito da proporção amostra/reagente com 5 ciclos de amostragem (A) e do número de ciclos de amostragem com proporção amostra/reagente 6/2 (B) sobre o sinal analítico, utilizando solução de  $\text{SO}_4^{2-}$  50 mg  $\text{L}^{-1}$  e reagente  $\text{BaCl}_2$  5% (m/v), Tween 80 0,05% (v/v) e  $\text{HNO}_3$  0,035 mol  $\text{L}^{-1}$

O efeito do comprimento do reator foi avaliado entre 50 e 150 cm, pois possibilita aumento no tempo de residência da zona de amostra e melhoria da mistura entre amostra e reagentes. Observou-se que o sinal analítico aumenta em 9,2% para o reator de 150 cm em relação ao de 50 cm, devido ao aumento na formação de precipitado, o que compensa o efeito da dispersão da amostra. Entretanto, aumentando o reator, a frequência de amostragem diminui. Optou-se por utilizar um reator de 50 cm e, como alternativa para o aumento do tempo de residência, foi avaliado o efeito da parada de fluxo no reator B.

A nucleação do precipitado é favorecida com o aumento do tempo de contato entre as soluções da amostra e do reagente, efeito que deve ser mais significativo para soluções de sulfato mais diluídas. O estudo foi realizado com uma solução de  $\text{SO}_4^{2-}$  24 mg L<sup>-1</sup> (Figura 49). O sinal analítico não apresentou diferenças significativas a partir do tempo de residência de 20 s. Em comparação com o sinal analítico obtido com parada de fluxo por 10 s, a sensibilidade aumentou em 11%, sem afetar a precisão das medidas, indicando que não ocorreu deposição de precipitado. Isto se deve à baixa quantidade de partículas sólidas em suspensão e à presença de surfactante (Tween 80) no meio reacional.

A adição de surfactantes é frequentemente requerida em metodologias turbidimétricas em fluxo. A presença destes agentes visa garantir nucleação uniforme, melhorando a repetibilidade das medidas. Em procedimentos em fluxo, também podem ser diminuídos os efeitos de memória, reduzindo o tempo de limpeza e deriva de linha base<sup>124</sup>. Desta forma, a magnitude do sinal analítico e a precisão foram avaliadas na presença de surfactantes com diferentes características (Tabela 21).



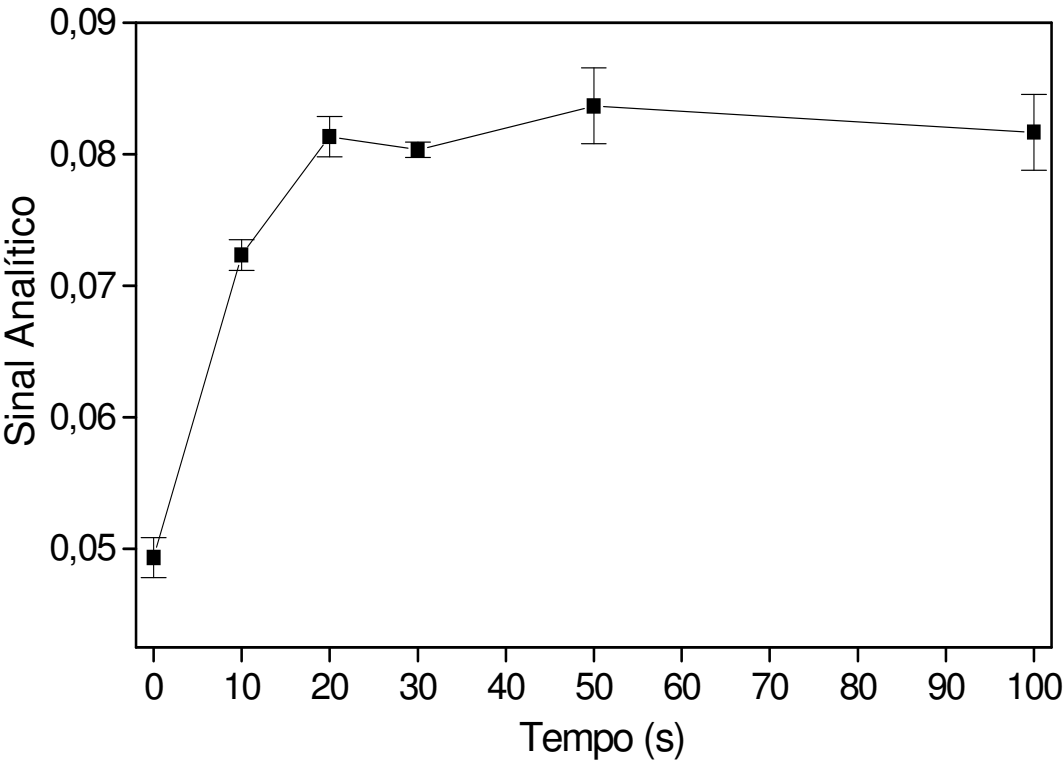


Figura 49. Efeito da parada de fluxo sobre o sinal analítico para solução de  $\text{SO}_4^{2-}$  24  $\text{mg L}^{-1}$  e reagente  $\text{BaCl}_2$  5% (m/v), Tween 80 0,05% (v/v) e  $\text{HNO}_3$  0,035  $\text{mol L}^{-1}$

Tabela 21 - Sinais analíticos obtidos para sulfato 50  $\text{mg L}^{-1}$  na presença de diferentes surfactantes

Surfactante	Fórmula Estrutural	CMC <sup>125</sup> (mol L <sup>-1</sup> )	Sinal analítico (n = 3)
Sem surfactante	—	—	0,285±0,001
Tween 20	[CH <sub>2</sub> O(CHO) <sub>4</sub> ](CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>20</sub> OCOC <sub>11</sub> H <sub>26</sub>	5,9x10 <sup>-4</sup>	0,335±0,008
Tween 80	[CH <sub>2</sub> O(CHO) <sub>4</sub> ](CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>20</sub> OCOC <sub>17</sub> H <sub>36</sub>	1,2x10 <sup>-4</sup>	0,370±0,005
Brij 35	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> (OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>23</sub> OH	1,0x10 <sup>-4</sup>	0,325±0,010
CTAB	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>15</sub> N <sup>+</sup> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Cl <sup>-</sup>	1,3x10 <sup>-3</sup>	0,332±0,017
DTAB	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>11</sub> N <sup>+</sup> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Br <sup>-</sup>	1,5x10 <sup>-2</sup>	0,306±0,011

Não houve diferença significativa entre os sinais obtidos com os surfactantes Tween 20; Brij 35; CTAB e DTAB; porém, com a utilização do surfactante não-iônico Tween 80, foi observado menor desvio das medidas, bem como aumento de *ca.* 30% no sinal analítico em comparação ao obtido sem adição de surfactante. A concentração do surfactante Tween 80 foi avaliada entre 0,05 e 0,2% (v/v). Porém, não foram observadas diferenças significativas aumentando a concentração do surfactante, que foi fixada em 0,05% (v/v) ( $2,4 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ), que corresponde a 2 vezes a CMC.

A taxa de nucleação depende também das concentrações de cloreto de bário e da acidez do meio. O efeito da acidez foi avaliado utilizando os ácidos nítrico, clorídrico e perclórico. Os maiores sinais analíticos foram observados com o emprego de  $\text{HNO}_3$  e  $\text{HCl}$ . Como a nucleação do precipitado afeta diretamente a repetibilidade do procedimento, foi avaliado o efeito da acidez sobre este parâmetro, considerando 20 medidas de  $\text{SO}_4^{2-}$   $50 \text{ mg L}^{-1}$  na presença destes ácidos com a mesma concentração molar ( $0,035 \text{ mol L}^{-1}$ ). Foram obtidos sinais analíticos médios de  $0,442 \pm 0,010$  e  $0,478 \pm 0,007$  utilizando a solução reagente preparada em meio de  $\text{HCl}$  e  $\text{HNO}_3$ , respectivamente. Devido ao maior sinal analítico (7,4%) e menor desvio nas medidas (32,9%), a solução reagente foi preparada em meio de  $\text{HNO}_3$ . O efeito da concentração foi avaliado entre  $0,035$  e  $0,14 \text{ mol L}^{-1}$ , utilizando solução de  $\text{SO}_4^{2-}$   $50 \text{ mg L}^{-1}$ , porém não foram observadas diferenças significativas no sinal analítico.

O efeito da concentração do reagente cloreto de bário foi avaliado entre 2,5 e 10,0% (m/v), conforme apresentado na Figura 50. A máxima resposta foi observada para a concentração de 5,0% (m/v) (12% superior à observada para 2,5% m/v do precipitante). Para soluções mais concentradas (10,0% m/v  $\text{BaCl}_2$ ), a precisão foi afetada por efeito Schlieren<sup>117</sup>, devido às diferenças de índice de refração entre o transportador e a solução reagente.

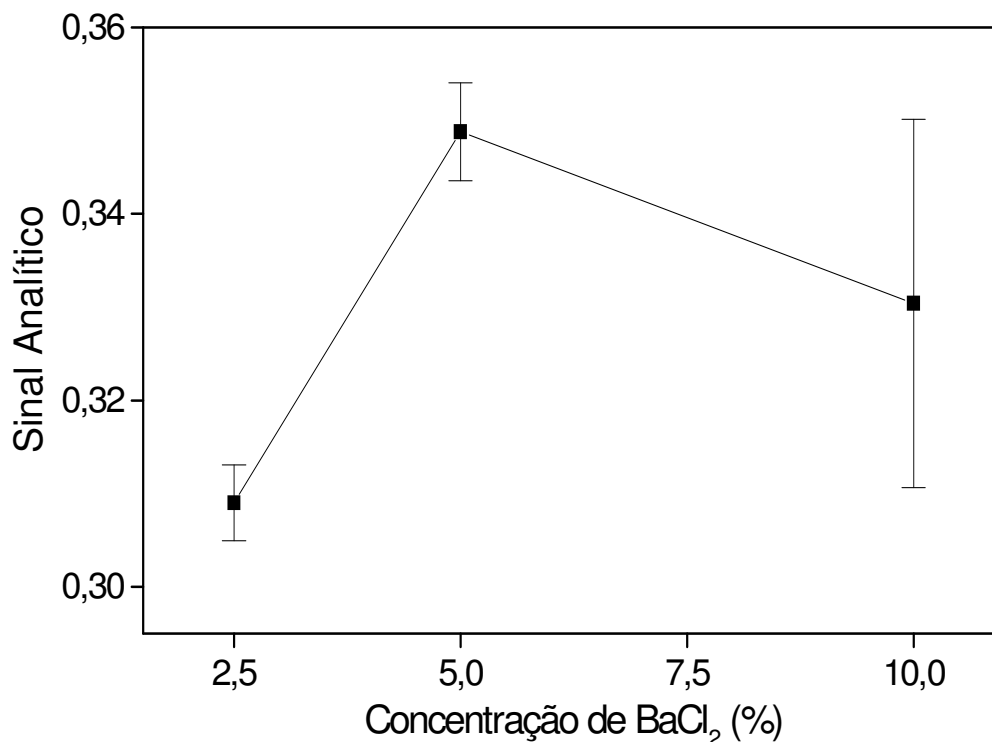


Figura 50. Efeito da concentração de BaCl<sub>2</sub> sobre o sinal analítico, utilizando solução com Tween 80 0,05% (v/v) em HNO<sub>3</sub> 0,035 mol L<sup>-1</sup>. Solução de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 100 mg L<sup>-1</sup>

A adição de sulfato, usualmente empregada para aumentar a sensibilidade mediante a formação de núcleos de cristalização em linha, foi avaliada variando o número de pulsos de solução de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 100 mg L<sup>-1</sup> adicionada por meio de uma microbomba adicional, conectada ao ponto x no módulo de análises apresentado na Figura 15. O efeito da adição foi avaliado com uma solução de referência 50 mg L<sup>-1</sup> e solução do branco analítico com parada de fluxo por 20 s (Figura 51A) e sem parada de fluxo (Figura 51B). A adição de sulfato não causou efeito significativo sobre o sinal analítico; apenas um ligeiro aumento (20%) foi observado no estudo sem parada de fluxo. A parada de fluxo exerce o mesmo efeito da adição de sulfato, favorecendo a nucleação do precipitado. Contudo, como o aumento na sensibilidade foi pouco significativo, a adição de sulfato foi descartada, especialmente considerando o efeito sobre o sinal do branco para medidas com a cela de 100 cm de caminho óptico.

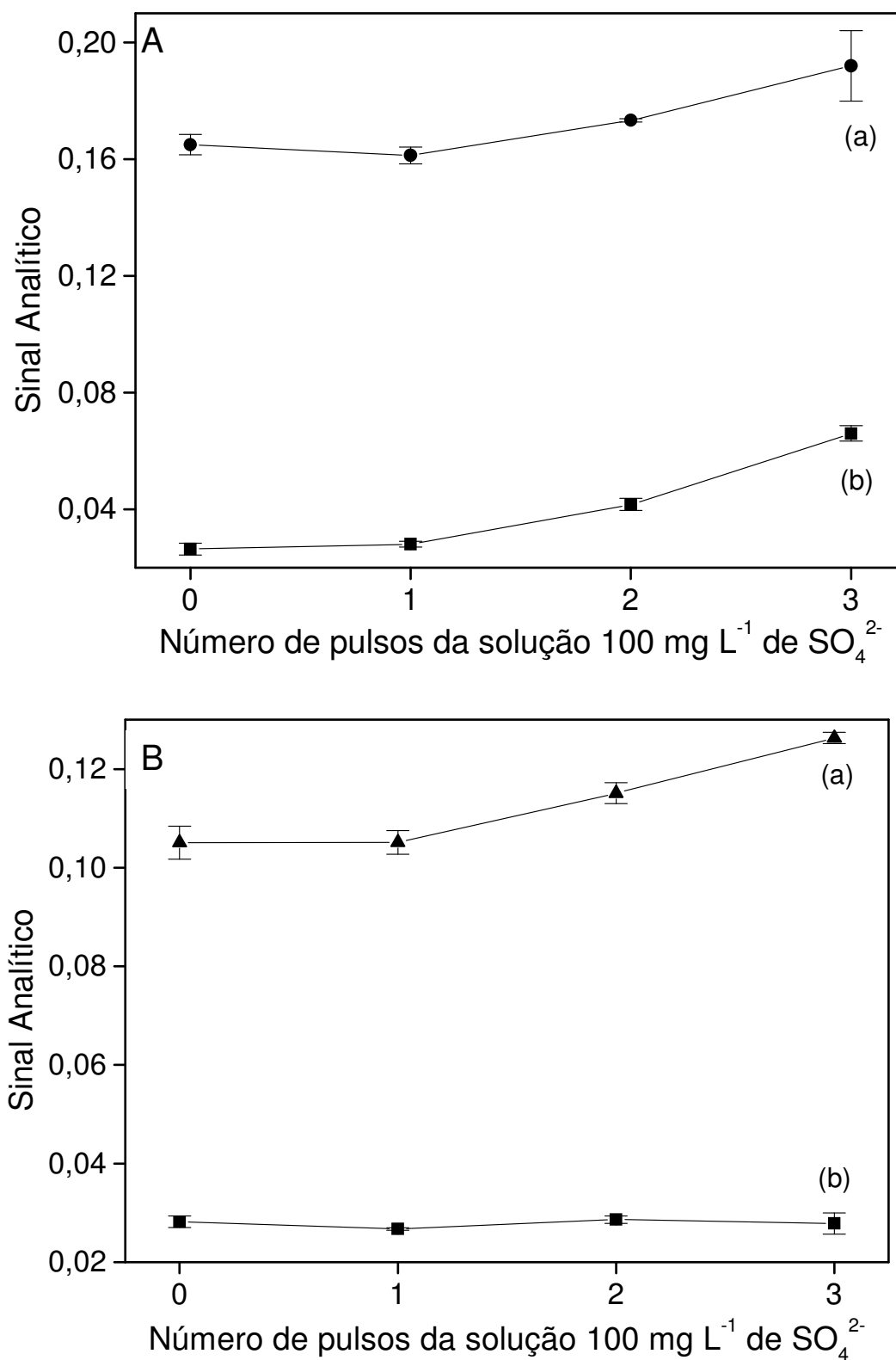


Figura 51. Efeito da adição de sulfato 100 mg L<sup>-1</sup> em relação ao sinal analítico de sulfato 50 mg L<sup>-1</sup> (a) e solução do branco analítico (b). Reagente: BaCl<sub>2</sub> 5% (m/v), Tween 80 0,05% (v/v) e HNO<sub>3</sub> 0,035 mol L<sup>-1</sup>. Resultados com (A) e sem (B) parada de fluxo por 20 s

A adição de solvente orgânico miscível ao meio aquoso diminui a constante dielétrica, aumentando a atração eletrostática entre os íons em solução, favorecendo a precipitação quantitativa<sup>126</sup>. Neste sentido, foi avaliada a influência da adição de diversos solventes orgânicos à solução do reagente precipitante. A concentração dos solventes utilizados foi 50% (v/v) e os resultados obtidos são apresentados na Tabela 22.

Tabela 22 - Constantes dielétricas ( $\epsilon$ ) de diferentes solventes (25°C)<sup>127</sup> e influência sobre a resposta analítica na determinação turbidimétrica de sulfato

Solvente	Constante dielétrica ( $\epsilon$ )	Sinal do branco analítico	Coeficiente	
			angular (L mg <sup>-1</sup> )	r
Água	78,54	0,017	0,00495	0,999
Etanol	24,30	0,125	0,00433	0,999
Metanol	32,63	0,051	0,00534	0,999
Acetona	20,70	0,175	0,00387	0,997
iso-propanol	18,30	0,066	0,00449	0,998
n-propanol	20,10	0,221	0,00390	0,993

Prada *et al.*<sup>126</sup> verificaram a diminuição da solubilidade do sulfato de chumbo no procedimento em batelada com a adição de solventes orgânicos. Entretanto, ao realizar este estudo no sistema de análises em fluxo proposto, na mesma concentração (50% v/v) estudada anteriormente, os resultados foram discrepantes, não sendo observada correlação entre o sinal analítico e a constante dielétrica do solvente adicionado. A maior resposta foi alcançada com o uso de metanol na solução reagente (BaCl<sub>2</sub> 5% m/v, Tween 80 0,05% v/v e HNO<sub>3</sub> 0,035 mol L<sup>-1</sup>), solvente orgânico que apresenta maior constante dielétrica entre os avaliados. Foi observado que, para os solventes etanol, acetona e n-propanol, o sinal do

branco foi mais elevado, o que pode afetar o limite de detecção do procedimento. Isto se deve à diferença de índice de refração entre a solução do reagente precipitante que continha o solvente orgânico e o transportador (água)<sup>117</sup>.

Estudos adicionais foram realizados com metanol: (i) somente no transportador, com concentração 20% (v/v); (ii) somente no reagente, com concentração 50% (v/v) e (iii) no transportador e no reagente, com concentrações 20 e 50% (v/v), respectivamente. Os resultados foram comparados com os obtidos sem adição de metanol (Tabela 23).

Tabela 23 - Influência da adição de metanol sobre a resposta analítica do procedimento turbidimétrico para a determinação de sulfato

Reagente	Transportador	Sinal do branco	Coeficiente	
			angular (L mg <sup>-1</sup> )	r
Água	Água	0,0219	0,00370	0,999
Água	20% (v/v) metanol	0,0457	0,00403	0,999
50% (v/v) metanol	Água	0,0710	0,00401	0,998
50% (v/v) metanol	20% (v/v) metanol	0,0190	0,00420	0,999

É notável a diminuição do sinal do branco ao utilizar metanol tanto no reagente como no transportador, em razão da diminuição do efeito Schlieren. Entretanto, nestas condições a sensibilidade aumentou em apenas 12% em comparação com os resultados obtidos sem adição do solvente orgânico. Devido a este resultado e à toxicidade do metanol, optou-se por trabalhar com soluções aquosas sem adição de solventes orgânicos.

A faixa avaliada e os valores otimizados dos parâmetros experimentais estão listados na Tabela 24.

Tabela 24 - Parâmetros otimizados para o sistema com microbombas solenoides para a determinação de sulfato

Parâmetros	Faixa Estudada	Escolhido
Proporção amostra/reagente (pulsos)	1/7 – 7/1	6/2
Surfactante	Tween 20; Tween 80; Brij 35; SDS; CTAB; DTAB	Tween 80
Ácido	HNO <sub>3</sub> ; HCl; HClO <sub>4</sub>	HNO <sub>3</sub>
Parada de fluxo (s)	0 – 100	20
Ciclos de amostragem	1 – 8	5
Aditivo	Metanol; Etanol; Acetona; n-propanol; iso-propanol	Sem aditivo
Adição de sulfato	0 ou 100 mg L <sup>-1</sup>	Sem adição

Nas condições otimizadas, empregando o diagrama de fluxos apresentado na Figura 15, foi observada resposta linear entre 20 e 200 mg L<sup>-1</sup>, descrita pela equação  $S = -0,0767 + 0,0044 C \text{ (mg L}^{-1}\text{)}$ ,  $r = 0,999$ . O limite de detecção (99,7% de confiança) e o coeficiente de variação ( $n = 20$ ) foram estimados em 3,0 mg L<sup>-1</sup> e 2,4%, respectivamente. A frequência de amostragem foi estimada em 33 determinações por hora. Sinais transientes e curva de calibração obtidos com o sistema proposto são apresentados na Figura 52.

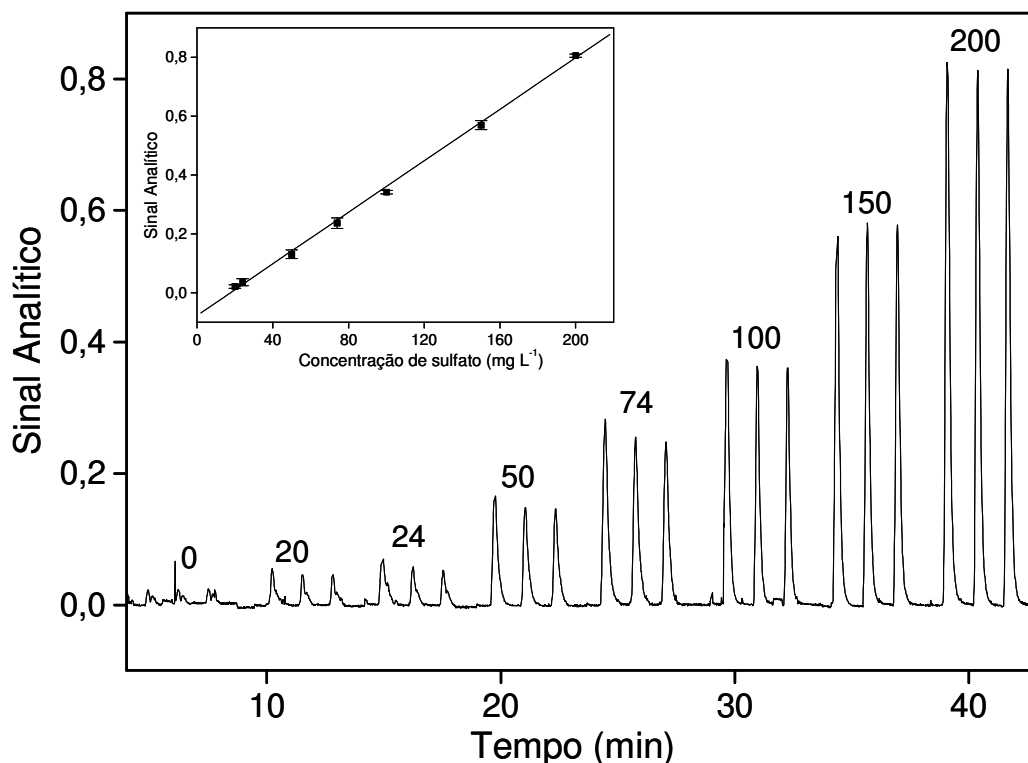


Figura 52. Sinais transientes e curva de calibração obtidos com o sistema proposto para a determinação turbidimétrica de sulfato. Os números indicam concentrações de sulfato em  $\text{mg L}^{-1}$ . Reagente contendo  $\text{BaCl}_2$  5% (m/v), Tween 80 0,05% (v/v) e  $\text{HNO}_3$  0,035  $\text{mol L}^{-1}$

Deriva de linha base é frequentemente observada em procedimentos turbidimétricos em fluxo, devido ao acúmulo de sólidos na cela de medida. Este aspecto foi avaliado processando continuamente uma solução 100  $\text{mg L}^{-1}$  de sulfato, monitorando a intensidade do feixe de radiação transmitido através da cela a cada 20 medidas. Os resultados obtidos para cela de 1 cm são mostrados na Figura 53. A intensidade do feixe de radiação diminuiu *ca.* 8% após 200 medidas (4 horas de trabalho), correspondendo a aumento da linha base menor que 0,005 por hora.

Quando a mesma solução ( $\text{SO}_4^{2-}$  100  $\text{mg L}^{-1}$ ) foi processada em sistema FIA com adição contínua de reagentes<sup>89</sup>, a intensidade da radiação transmitida diminuiu *ca.* 80%, depois de 160 medidas, ou 1,5 horas de trabalho, correspondendo a aumento da linha base de *ca.* 0,360 por hora, (Figura 54). A deriva de linha base foi então considerada desprezível para o sistema proposto com cela de 1 cm e a diferença em relação ao observado com sistema em



fluxo com adição contínua de reagentes pode ser atribuída ao fluxo pulsado característico da propulsão com microbombas solenoides. O movimento caótico dos fluidos a cada pulso efetivamente remove as partículas sólidas aderidas na cela de medida.

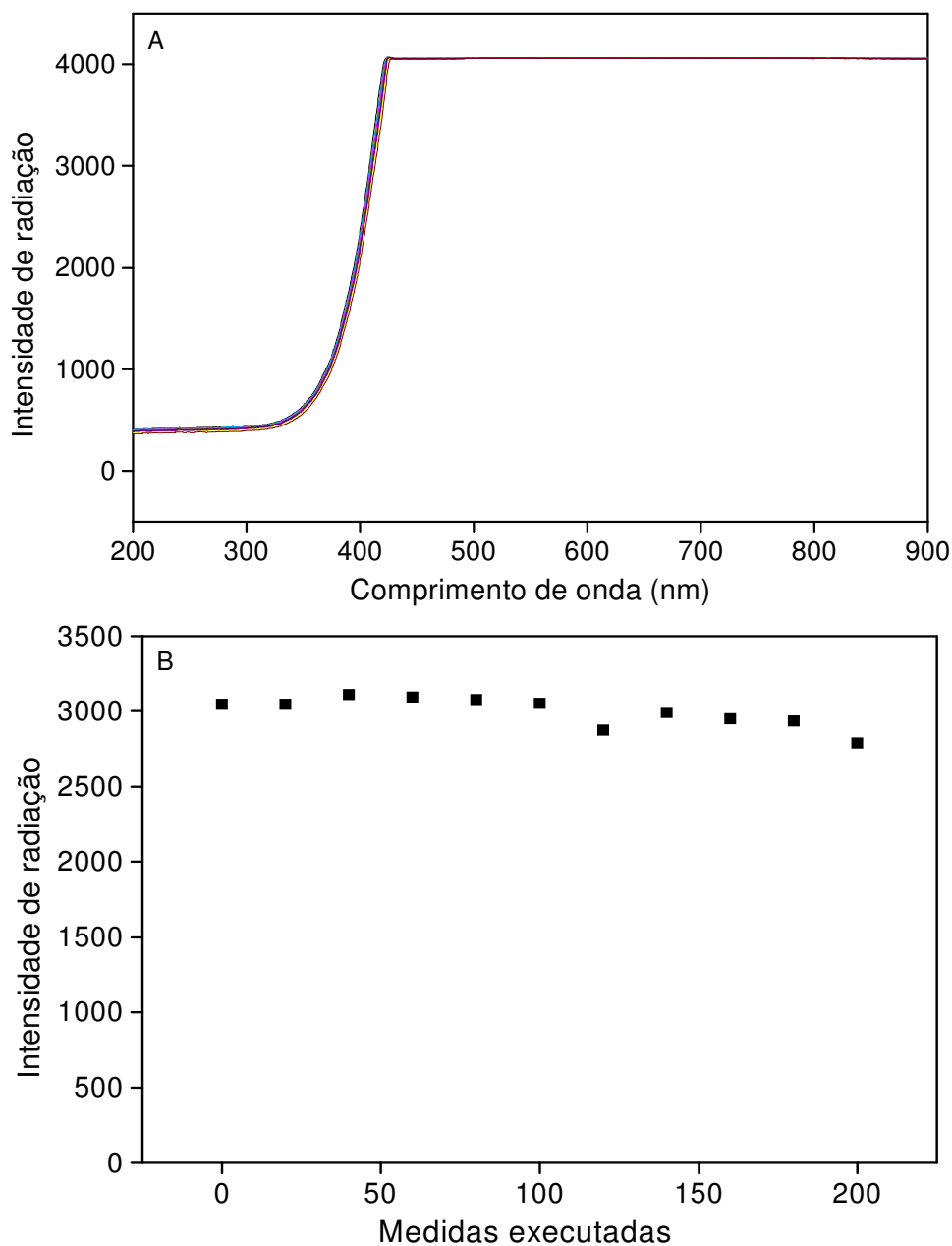


Figura 53. Espectros de emissão da lâmpada de tungstênio/halogênio (A) e intensidade do feixe de radiação em 410 nm (B) transmitida através da cela. Os espectros foram obtidos a cada 20 medidas efetuadas com microbombas solenoides e cela de fluxo de 1 cm, com  $\text{SO}_4^{2-}$  100 mg L<sup>-1</sup>

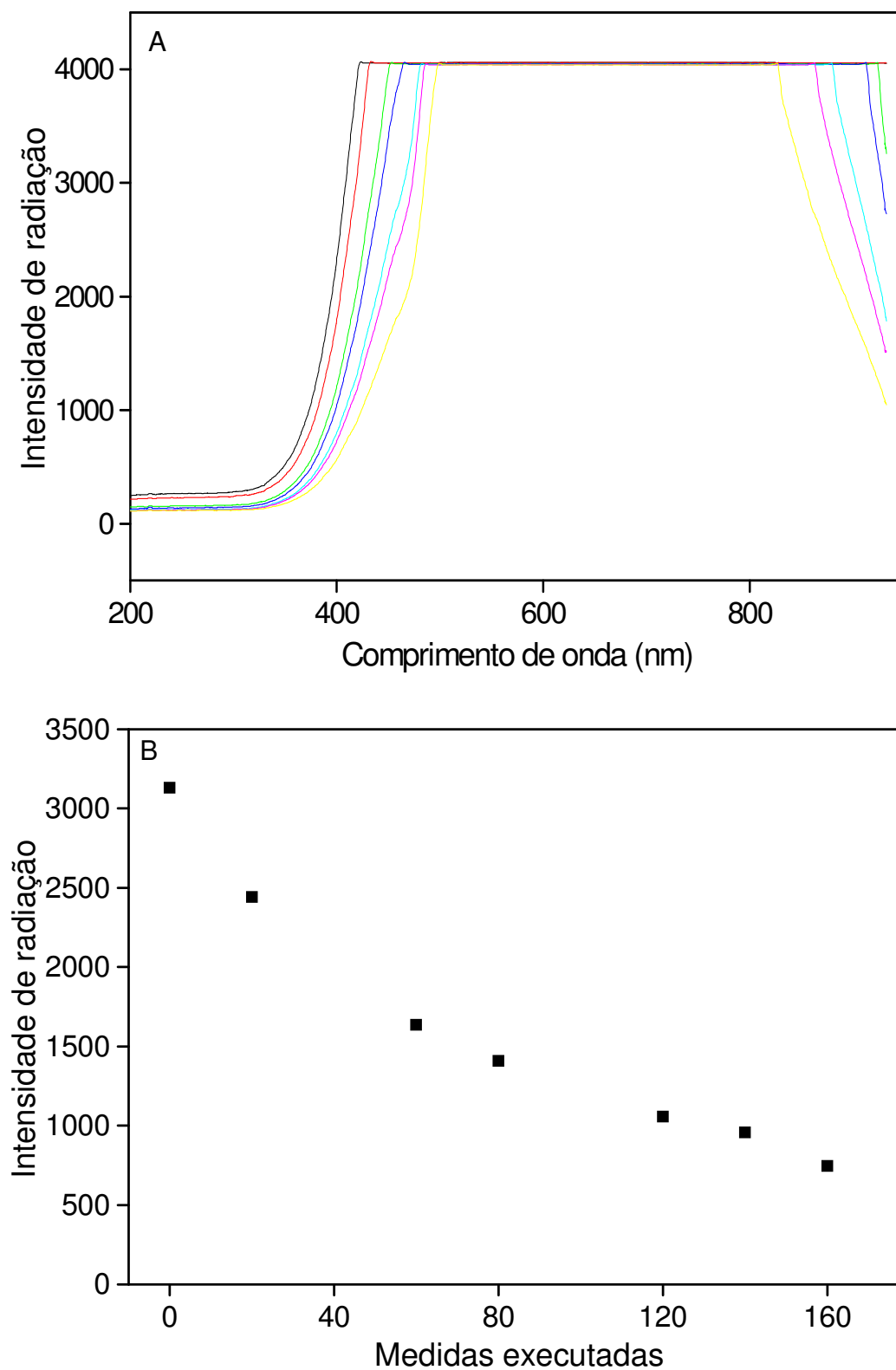


Figura 54. Espectros de emissão da lâmpada de tungstênio/halogênio (A) e intensidade do feixe de radiação em 410 nm (B) transmitida através da cela. Os espectros foram obtidos a cada 20 medidas efetuadas com sistema FIA com adição contínua de  $\text{BaCl}_2$  empregando cela de fluxo de 1 cm, com  $\text{SO}_4^{2-}$  100  $\text{mg L}^{-1}$

Estudos de adição e recuperação de sulfato em águas naturais (20 ou 40 mg L<sup>-1</sup>) foram realizados pelos procedimentos proposto e de referência<sup>16</sup> (Tabela 25). As porcentagens de recuperação foram estimadas entre 87 e 98% para o procedimento proposto e entre 93 – 132% para o procedimento em batelada. Estes resultados indicam a ausência de efeito de matriz para determinação de sulfato em águas naturais pelo procedimento proposto.

Tabela 25 - Estudo de adição e recuperação de sulfato em amostras de águas naturais

Amostra	Concentração adicionada (mg L <sup>-1</sup> )	Recuperação (%)	
		Procedimento proposto	Procedimento em Batelada <sup>16</sup>
1	20	97	115
2	20	98	108
3	20	87	132
4	40	93	94
5	40	97	93
6	40	92	93

Amostras de águas naturais foram analisadas pelos procedimentos proposto e de referência<sup>16</sup>, sendo os resultados apresentados na Tabela 26. As concentrações de sulfato são concordantes ao nível de 95% de confiança. Entretanto, é necessário salientar que as determinações realizadas pelo procedimento de referência apresentam desvios elevados, devido à instabilidade da suspensão formada, o que dificulta a aplicação do procedimento.

Tabela 26 - Determinação de sulfato em amostras de águas naturais

Concentração de $\text{SO}_4^{2-}$ ( $\text{mg L}^{-1}$ )		
Amostra	Procedimento Proposto*	Procedimento em Batelada <sup>16*</sup>
1	19,4±0,4	22,9±6,9
2	19,6±0,1	21,5±5,4
3	37,0±0,5	37,6±6,0
4	38,9±0,3	37,1±4,4
5	36,9±0,3	37,3±7,8

\* medidas em triplicata.

### 3.5.2. Medidas turbidimétricas com emprego de cela de fluxo com caminho óptico de 100 cm

Após desenvolvimento do procedimento com cela de fluxo com caminho óptico de 1 cm, visando o aumento de sensibilidade e a aplicação direta à determinação de sulfato em baixas concentrações em amostras de águas, foi avaliado o acoplamento à cela de 100 cm de caminho óptico. Como o processo de nucleação é mais lento para concentrações baixas de sulfato, o efeito da parada de fluxo foi reavaliado. O aumento no sinal analítico foi significativo para tempos de parada de fluxo até 50 s (Figura 55). Para tempos de residência mais altos, o aumento de 23% no sinal analítico para 100 s de interrupção de fluxo em comparação com 50 s, não compensa o decréscimo na frequência de amostragem. Além disto, foi observada diminuição do sinal analítico para tempos de parada de fluxo superiores a 100 s, devido, provavelmente, à deposição de sólidos nas paredes do reator. Desta maneira, interrupção de fluxo por 50 s foi selecionada, como compromisso entre sensibilidade e frequência de amostragem.

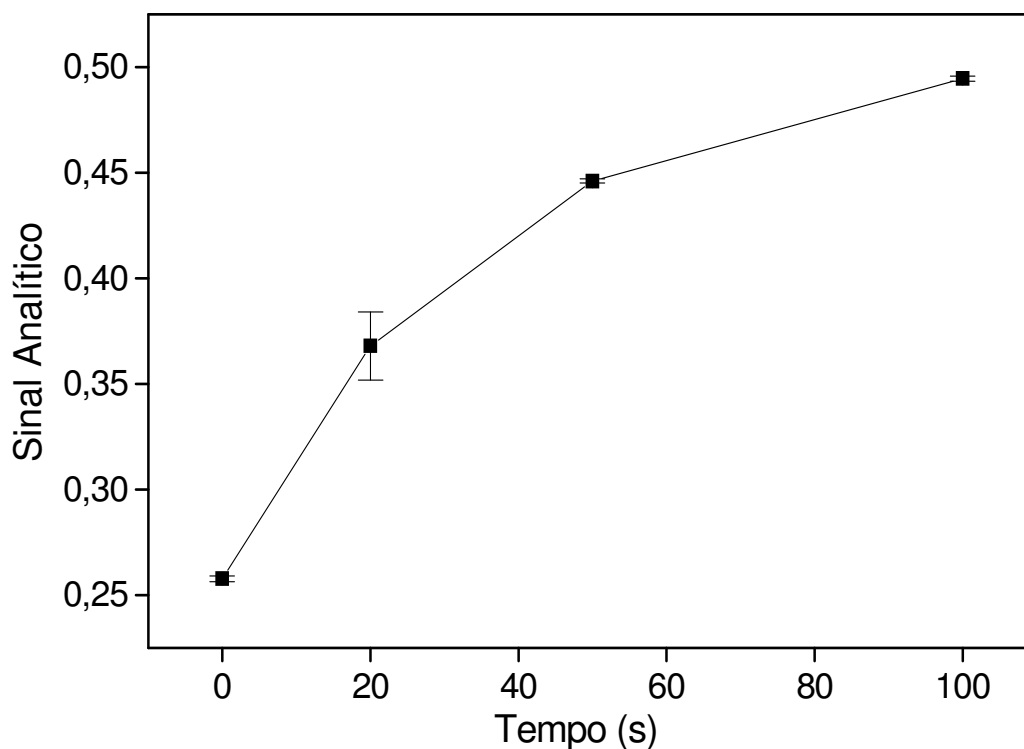


Figura 55. Efeito da parada de fluxo sobre o sinal analítico. Estudo realizado com solução de  $\text{SO}_4^{2-}$  12 mg L<sup>-1</sup>

Deriva de linha base (< 0,100 por hora) foi observada quando soluções de sulfato em concentrações menores que 10 mg L<sup>-1</sup> foram processadas empregando a cela LCW. Este efeito tornou-se mais significativo, quando soluções com concentrações maiores foram continuamente processadas. Por exemplo, a intensidade de radiação transmitida pela cela de medida diminuiu em 88% após 100 medidas executadas com solução de sulfato 12 mg L<sup>-1</sup> (Figura 56). Desta forma, uma etapa de limpeza com solução de EDTA em meio alcalino foi implementada, utilizando outra microbomba solenoide conectada ao ponto de confluência x (Figura 15). A composição desta solução e o número de pulsos foram ambos avaliados, considerando a estabilidade da linha base, e os melhores resultados foram observados com 20 pulsos de uma solução EDTA 0,3% (m/v) em NaOH 0,2 mol L<sup>-1</sup>, inserida após cada triplicata. Nesta condição, a deriva da linha base foi desprezível (< 0,002) após período de 4 horas de trabalho, correspondendo a 100 medidas com solução de sulfato 12 mg L<sup>-1</sup>.

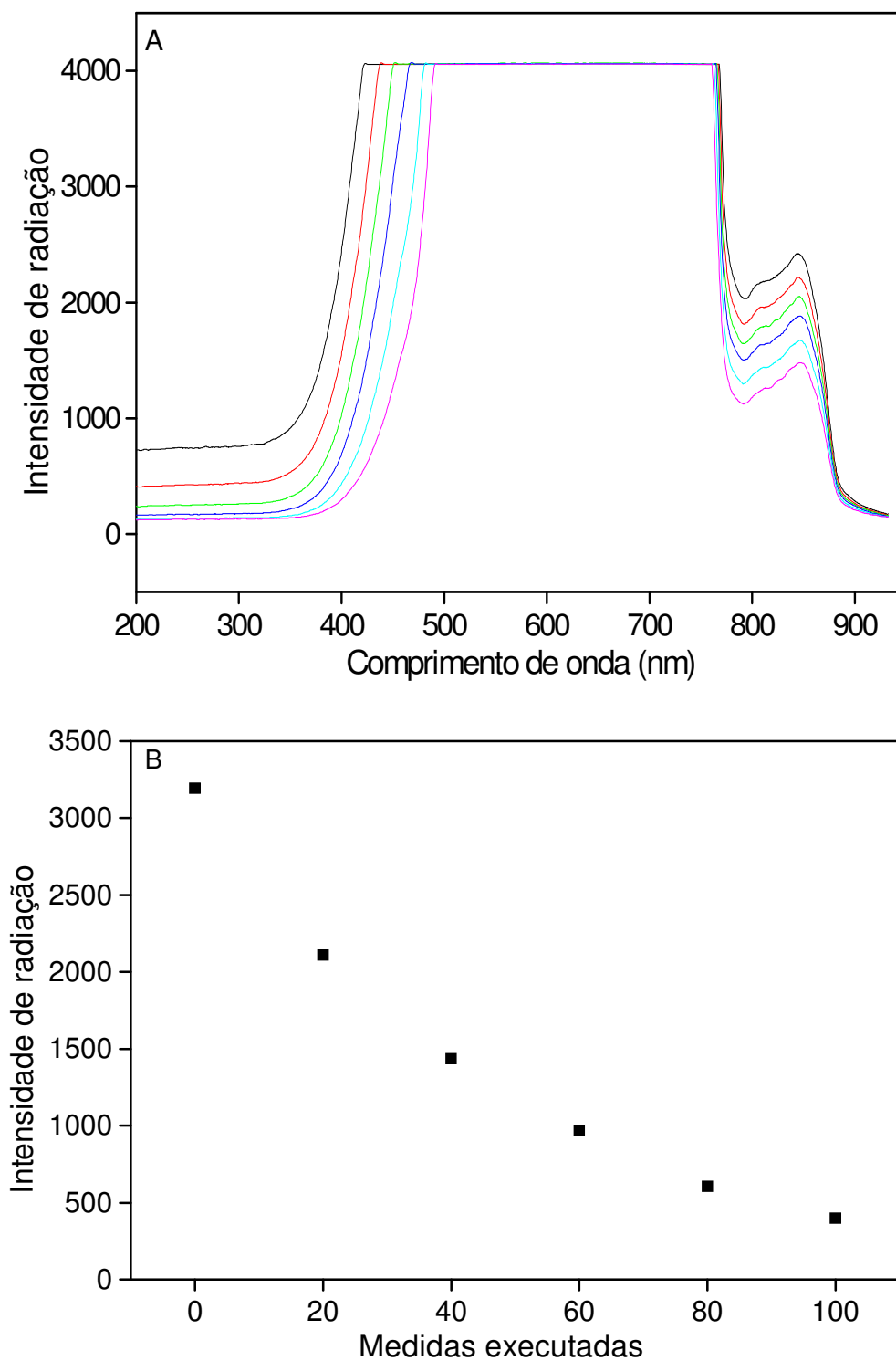


Figura 56. Espectros de emissão da lâmpada de tungstênio/halogênio (A) e intensidade do feixe de radiação em 410 nm (B) transmitida através da cela. Os espectros foram obtidos a cada 20 medidas efetuadas com microbombas solenoides e cela de fluxo de 100 cm de caminho óptico, com  $12 \text{ mg L}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$

Sinais transientes e curva de calibração obtidos com a etapa de limpeza são apresentados na Figura 57. Sinais espúrios foram observados após cada triplicata, devido ao efeito Schlieren causado pela introdução da solução de limpeza. A etapa de limpeza diminuiu somente em 20% a frequência de amostragem (estimada em 25 determinações por hora) e não afetou a magnitude do sinal analítico, visto que a solução complexante é removida completamente pelo transportador, evitando a sobreposição com a zona de amostra subsequente.

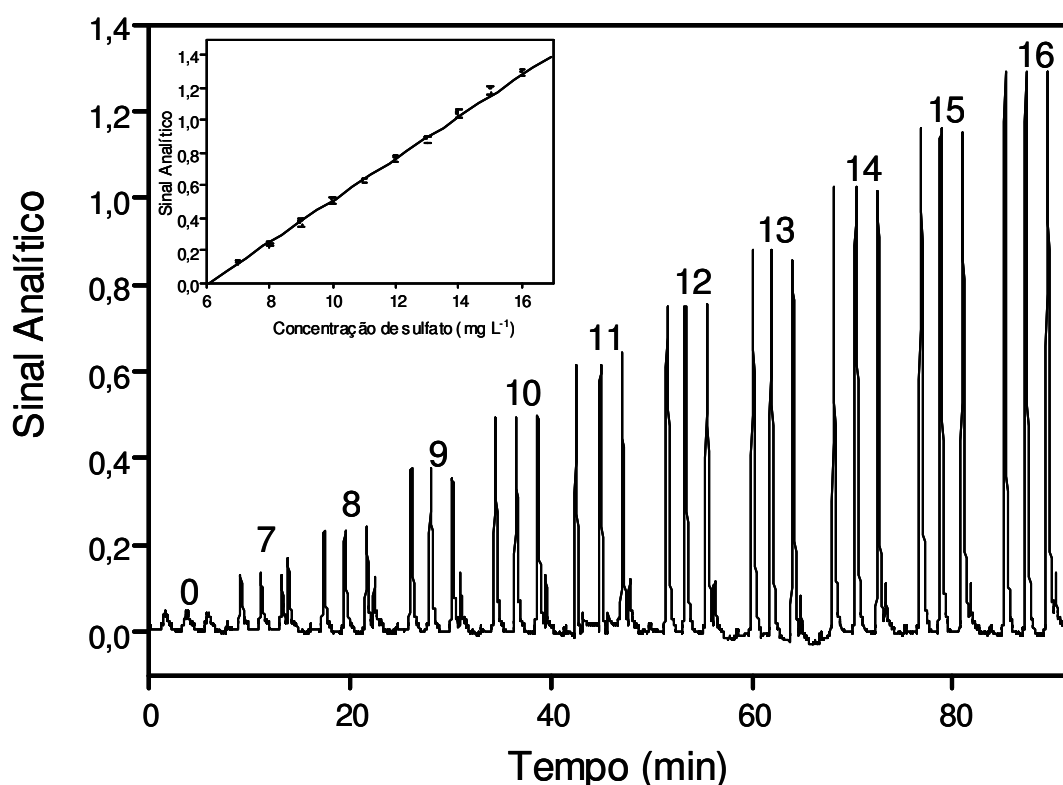


Figura 57. Sinais transientes e curva de calibração obtidos com o sistema proposto para a determinação turbidimétrica de sulfato com cela de 100 cm de caminho óptico. Solução reagente contendo  $\text{BaCl}_2$  5% (m/v), Tween 80 0,05% (v/v) e  $\text{HNO}_3$  0,035 mol  $\text{L}^{-1}$ . Solução de limpeza contendo EDTA 0,3 % (m/v) em NaOH 0,2 mol  $\text{L}^{-1}$ . Os números indicam a concentração de sulfato em  $\text{mg L}^{-1}$

A sensibilidade alcançada com cela de 100 cm de caminho óptico foi *ca.* 30 vezes maior que a obtida com cela de fluxo de 1 cm. A discrepância em relação ao valor teórico estimado pelo aumento do caminho óptico (100 vezes) é devida a dois fatores: (i) dependência não linear entre o sinal analítico e o caminho óptico para medidas baseadas em espalhamento

de radiação e (ii) efeito da concentração de sulfato na taxa de nucleação da suspensão. O primeiro aspecto foi avaliado em experimentos adicionais realizados empregando suspensões estáveis de formazina, usualmente utilizadas para estimar a turbidez de águas<sup>128,129</sup>, visando eliminar o efeito do tempo de nucleação. As equações das reações químicas envolvidas na produção da suspensão são mostradas na Figura 58. Sinais transientes obtidos empregando suspensões preparadas por diluição da suspensão estoque com as celas de 1 e 100 cm de caminho óptico são apresentados na Figura 59.

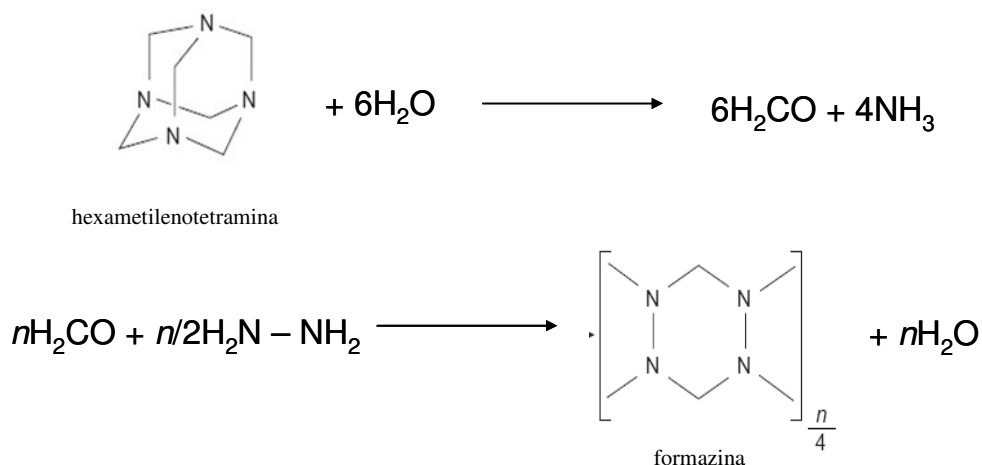


Figura 58. Equações das reações químicas envolvidas na formação da suspensão de formazina<sup>130</sup>



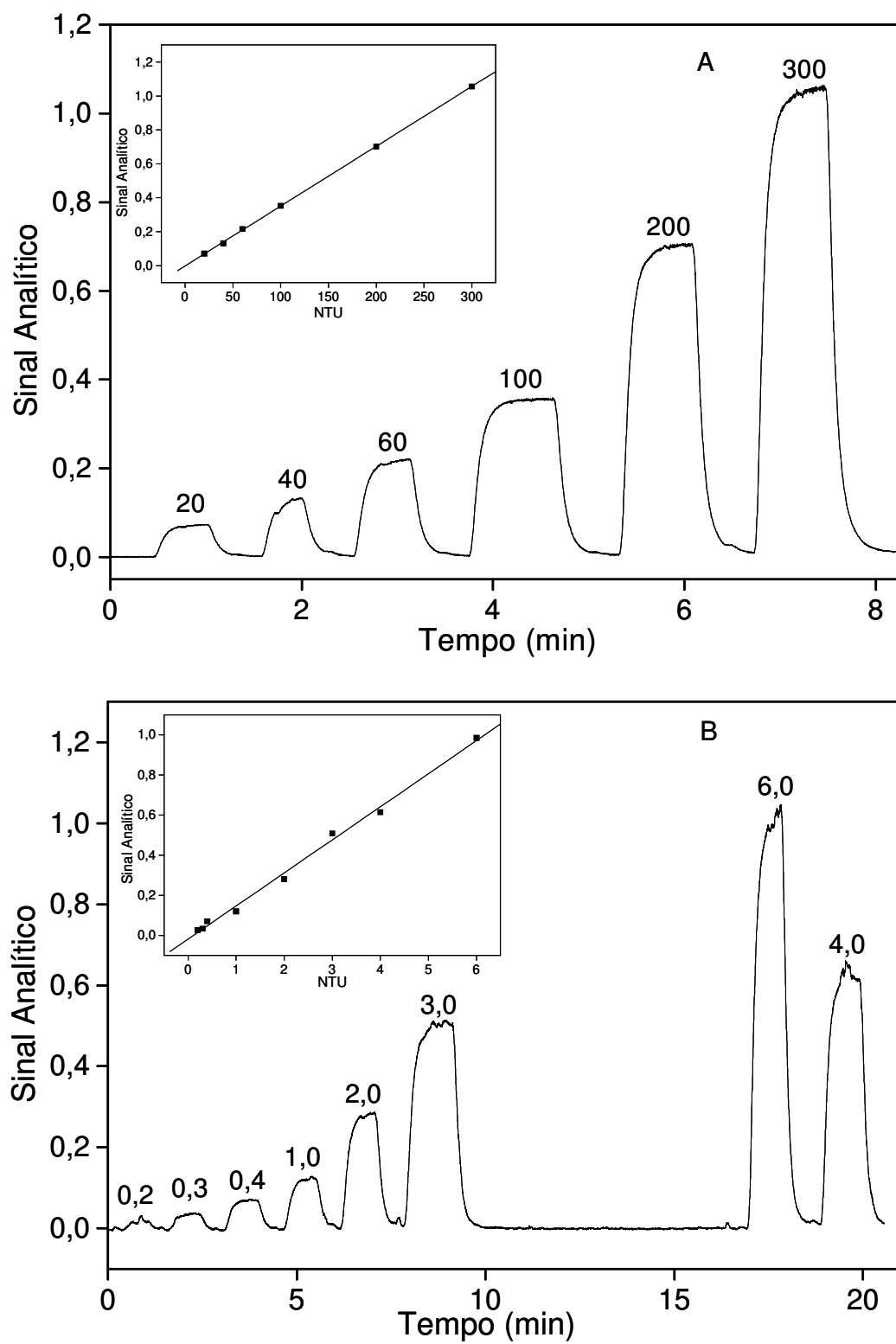


Figura 59. Sinais analíticos e curva de calibração obtidos com celas de 1 cm (A) e 100 cm (B) de caminho óptico utilizando suspensões de formazina. Os números indicam as unidades nefelométricas das suspensões

A partir das equações das retas ( $S = -0,0007 + 0,0035 \text{ NTU}$  para cela de 1 cm e  $S = -0,0181 + 0,1649 \text{ NTU}$  para cela de 100 cm), foi estimado aumento de sensibilidade em 47 vezes para a cela de 100 cm de caminho óptico em comparação com a cela convencional de 1 cm. Este valor é concordante com o observado na literatura, comparando a sensibilidade obtida com celas de fluxo de 1 e 10 cm de caminho óptico (aumento de sensibilidade de 4,4 vezes)<sup>129</sup>. Estes resultados confirmam que a sensibilidade não aumenta proporcionalmente ao caminho óptico de medida.

O segundo fator que justifica a diferença entre o aumento de sensibilidade obtido experimentalmente e o valor teórico é a lenta formação da suspensão de  $\text{BaSO}_4$  em concentrações menores de sulfato, como as empregadas nas medidas com cela de longo caminho óptico ( $< 16 \text{ mg L}^{-1}$ ). Enquanto um período de 20 s de parada de fluxo foi suficiente para trabalhar com a cela de 1 cm (concentrações de sulfato maiores que  $20 \text{ mg L}^{-1}$ ), praticamente atingindo a situação de estado estacionário, *ca.* 80% do sinal em estado estacionário foi alcançado com parada de fluxo por 50 s nas medidas com menores concentrações de sulfato. Apesar da discrepância em relação ao valor teórico, o aumento de 30 vezes na sensibilidade permite determinar sulfato em águas não poluídas, bem como em amostras de águas de chuva<sup>79,131</sup>. Este aspecto foi confirmado pela determinação de sulfato em águas de chuva, após adição de  $\text{SO}_4^{2-} 10 \text{ mg L}^{-1}$ , sendo os resultados apresentados na Tabela 27. As amostras foram também analisadas pelo procedimento de referência<sup>16</sup> e não apresentaram diferença significativa a nível de 95% de confiança.

Tabela 27 - Determinação de sulfato em amostras de águas de chuva após adição de  $\text{SO}_4^{2-}$  10 mg L<sup>-1</sup>

Concentração de sulfato (mg L <sup>-1</sup> )		
Amostra	Procedimento proposto	Procedimento de referência <sup>16</sup>
A	10,0 ±0,3	10,9±1,4
B	10,0±0,1	9,9±0,6
C	7,8±0,1	8,8±0,4
D	12,8±0,1	12,2±0,1
E	12,1±0,1	14,2±0,3
F	10,4±0,1	12,7±0,8

As características analíticas do procedimento proposto são superiores às obtidas em outros procedimentos em fluxo baseados na formação de suspensão de sulfato de bário (Tabela 28). A sensibilidade do procedimento proposto com cela de 1 cm é mais elevada em comparação às obtidas em procedimentos turbidimétricos utilizando tanto SIA quanto FIA, e também com medidas na região do visível, utilizando suspensão de cloranilato de bário. A sensibilidade foi inferior em comparação aos procedimentos com fluxos intermitentes e com reagente precipitante  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  que utilizam adição extra de sulfato. Em relação ao sistema com fluxo monossegmentado, a pequena diferença (14%) na sensibilidade é devida à maior dispersão da amostra que ocorre no procedimento proposto.

A sensibilidade obtida para o procedimento proposto com cela de 100 cm é inferior somente à obtida no procedimento que envolve pré-concentração (*ca.* 1,2 vezes). As faixas de resposta linear, os coeficientes de variação e as frequências de amostragem são comparáveis aos observados nos demais procedimentos, porém, alguns valores são incoerentes, como é o caso do coeficiente de variação para o procedimento turbidimétrico com FIA (0,85%), visto que os próprios autores citam o problema com impregnação do precipitado nas paredes da

---

cela. Outro exemplo é a frequência de amostragem estimada em 180 medidas por hora no procedimento que emprega pré-concentração, pois o condicionamento da resina leva no mínimo 2 horas. A Tabela 28 também permite a comparação do consumo de reagentes em alguns procedimentos para determinação de sulfato. No procedimento proposto, o consumo dos reagentes diminuiu em *ca.* 98% em relação ao procedimento turbidimétrico com pré-concentração, 95% em relação ao procedimento turbidimétrico com FIA, 78% em relação ao observado no sistema monossegmentado e em 52% em relação ao sistema com fluxos intermitentes. Além disto, no procedimento proposto com cela de fluxo de 1 cm, não foi necessária a adição de sulfato, solventes orgânicos ou uso da solução de limpeza (EDTA) entre as medidas, visto que não foi observada deriva significativa de linha base. Entretanto, outros procedimentos geram resíduos contendo, por exemplo, 2-propanol e chumbo.

Tabela 28 - Características analíticas de diferentes procedimentos para a determinação de sulfato

Procedimento	Sensibilidade (L mg <sup>-1</sup> )	Faixa de resposta (mg L <sup>-1</sup> )	Coefficiente de variação (%)	Frequência de amostragem (h <sup>-1</sup> )	Consumo de BaCl <sub>2</sub> (mg med <sup>-1</sup> )	Ref.
SIA (turbidimétrico)	0,0048	10 - 200	3,9	26	2,5	93
SIA+fluxo monossegmentado (turbidimétrico)	0,0057	10 - 100	2,5	22	22	94
FIA (turbidimétrico)	0,0036	10 – 200	0,85	180	98	89
FIA+fluxo intermitente (turbidimétrico)	0,0197	1 - 30	1,0	120	10	90
FIA+pré-concentração (turbidimétrico)	0,1983	0,5 – 2,0	2,0	48	250	132
FIA (turbidimétrico) com Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,0094	2 – 20	3,0	35	5,5*	133
FIA detecção no UV, com BaC <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	n.c.	0,3 - 95	1,3	180	n.c.	85
FIA com coluna de BaC <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	n.c.	4 - 100	n.c.	n.c.	1,0**	84
FIA com suspensão de BaC <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0,0040	5 - 30	1,45	30	n.c.	76
Procedimento proposto com cela de 1 cm	0,0049	10 - 100	2,4	33	4,8	_____
Procedimento proposto com cela de 100 cm	0,1681	7 – 16	3,0	25	4,8	_____

n.c.: não consta; med: medida; \*\*\* consumo de Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> e de BaC<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, respectivamente

### 3.6. Determinação de cloro livre em sistema de análises em fluxo com microbombas solenoides e cela de longo caminho óptico

Medidas de cloro residual em águas são realizadas para avaliar a eficiência de desinfecção no sistema de distribuição e a possibilidade de formação de compostos organoclorados. Assim, existe uma faixa tolerada ( $0,2 - 2,0 \text{ mg L}^{-1}$ ) que garante a eficiência do processo e minimiza os efeitos de toxicidade do excesso de cloro. O limite estabelecido pela resolução do CONAMA para águas de classe 1 é  $10 \mu\text{g L}^{-1}$ , que é inferior ao limite de quantificação dos procedimentos espectrofotométricos descritos na literatura. Desta forma, foi proposto o desenvolvimento de um sistema de análises em fluxo com alta sensibilidade para a determinação de cloro livre em águas naturais e de abastecimento público.

A determinação de cloro livre foi baseada na reação com DPD<sup>16</sup>, cujo produto formado apresenta máximo de absorção em 552 nm. Um esquema das reações químicas envolvidas é apresentado na Figura 60.

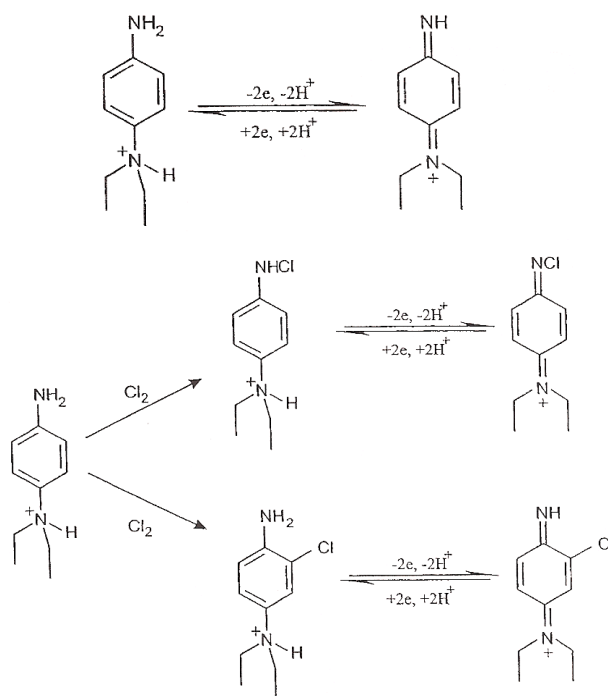


Figura 60. Esquema das reações envolvidas na determinação de cloro livre. Adaptada da referência 134

O mecanismo de reação entre o cloro e o produto formado da oxidação do DPD pode ocorrer por duas vias possíveis. O cloro pode atacar a amina primária do anel benzênico ou pode ser um substituinte do anel, formando, respectivamente, p-fenilenodiamina ou 2-cloro-p-fenilenodiamina (Figura 60).

O sistema de análises em fluxo com microbombas solenoides (Figura 16) foi acoplado à cela de 100 cm de caminho óptico. Os volumes aferidos das microbombas foram apresentados na Tabela 14. Os reagentes e a amostra foram inseridos no percurso analítico através de amostragem binária. Os números de pulsos da amostra, reagentes e transportador, foram otimizados, assim como as concentrações dos reagentes e foram avaliados os efeitos exercidos pelo aumento do reator e do tempo de residência da zona de amostra.

Os efeitos do número de pulsos das microbombas solenoides para inserção dos reagentes e da amostra foram avaliados utilizando solução de hipoclorito contendo  $50 \mu\text{g L}^{-1}$ ,  $R_1$ : DPD  $8,4 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  em  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  e  $R_2$ : tampão fosfato  $0,04 \text{ mol L}^{-1}$  (pH = 6,3). A solução  $R_1$  foi preparada em meio de ácido sulfúrico para evitar a degradação do reagente cromogênico, que ocorre rapidamente em pH 6,3. Os resultados estão apresentados nas Figuras 61 a 63. Nesta etapa de otimização, as medidas foram efetuadas com 3 ciclos de amostragem e reator helicoidal de 70 cm.

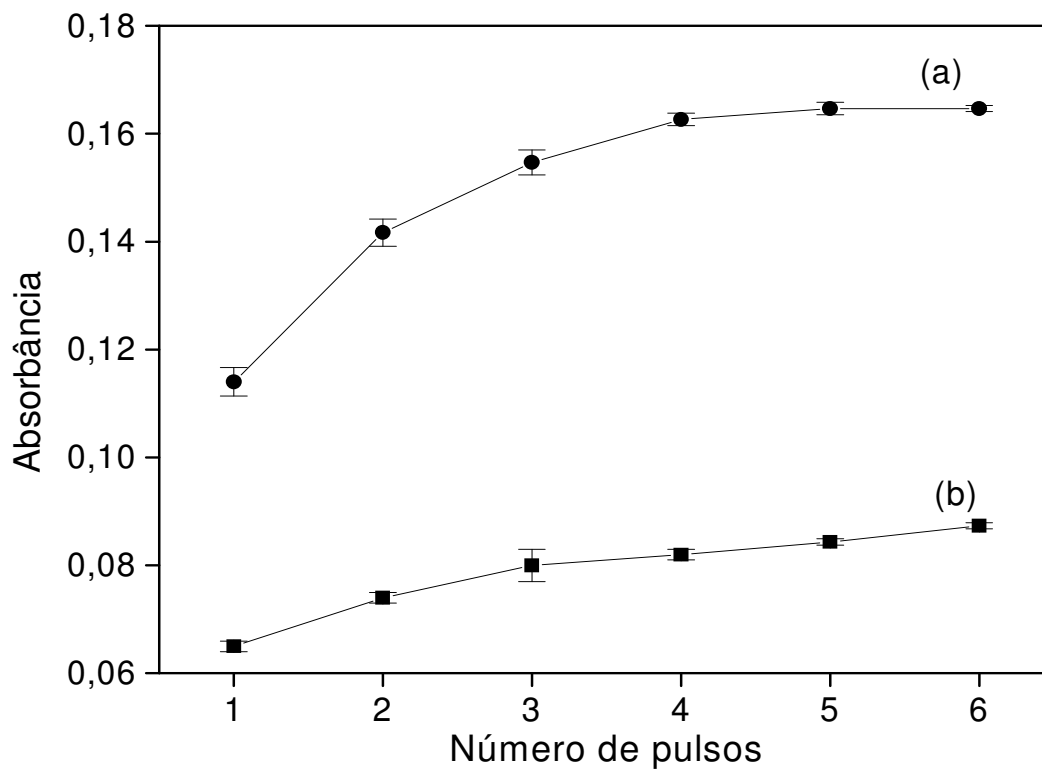


Figura 61. Efeito do número de pulsos da solução de DPD  $8,4 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  sobre o sinal analítico de hipoclorito  $50 \mu\text{g L}^{-1}$  (a) e branco analítico (b)

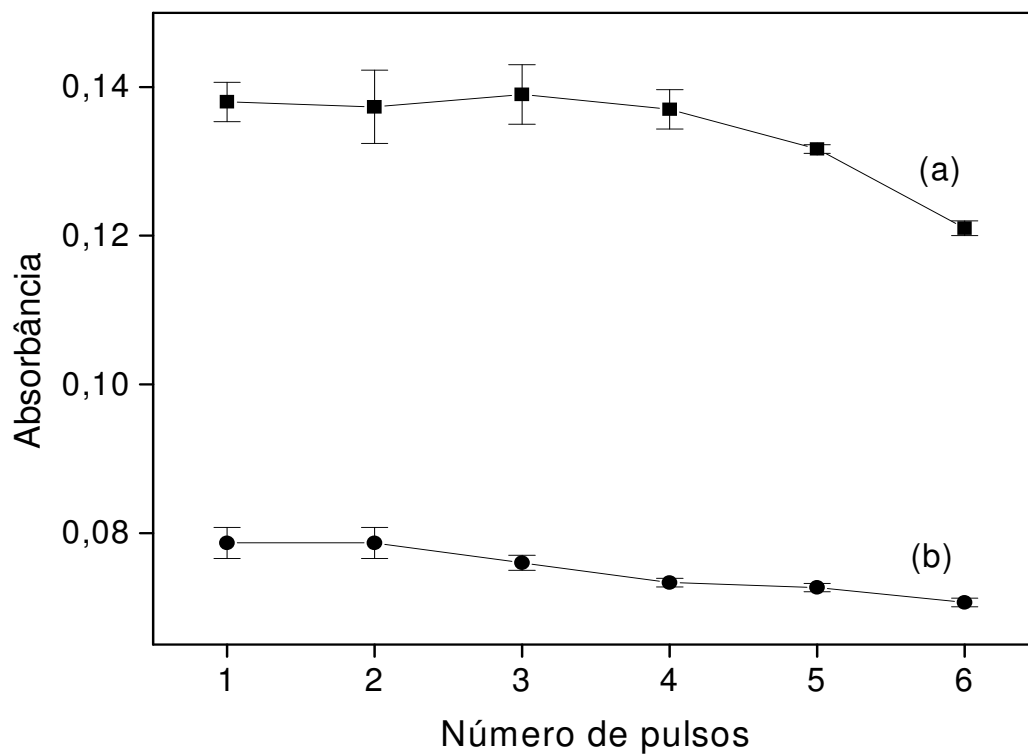


Figura 62. Efeito do número de pulsos de tampão fosfato  $0,04 \text{ mol L}^{-1}$ , pH = 6,3 sobre o sinal analítico de hipoclorito  $50 \mu\text{g L}^{-1}$  (a) e branco analítico (b)



Na otimização do número de pulsos de  $R_1$  foi verificado aumento gradativo do sinal analítico e do branco até 4 pulsos do reagente, sinal este 40% superior em comparação à inserção de apenas 1 pulso. Acima de 4 pulsos, não houve diferença significativa na diferença entre os sinais analítico e do branco. Diferentemente do observado para a solução  $R_1$ , o sinal analítico não sofreu mudanças com o número de pulsos de  $R_2$ , porém o sinal do branco diminuiu em 7%, alterando de 1 para 4 pulsos, devido ao efeito da diluição. Como o sinal do branco é um parâmetro importante no trabalho com cela de longo caminho óptico e visando manter o pH constante nas medidas analíticas, optou-se por utilizar 4 pulsos deste reagente. Nesta etapa de otimização, os reagentes estavam em grande excesso em relação ao analito. Desta forma, ao variar o número de pulsos da amostra, houve aumento gradativo do sinal analítico, sem mudança no sinal do branco até 10 pulsos da solução. Após este valor, o sinal começou a diminuir em função da diluição dos reagentes. Assim, os estudos subsequentes foram realizados com 10 pulsos de amostra.

A melhor resposta analítica, levando em consideração a diferença entre o sinal analítico e do branco, e a magnitude do sinal do branco, foi obtida com 4 pulsos de solução  $R_1$ , 4 pulsos de solução tampão fosfato  $R_2$  e 10 pulsos de amostra. Mantendo a mesma fração volumétrica (2:2:5 para  $R_1$ ,  $R_2$  e amostra, respectivamente), foi avaliado o efeito do número de ciclos de amostragem (Figura 64). Não foi observada variação significativa de sinal analítico acima de 5 ciclos de amostragem, pois o volume total da zona de amostra (600  $\mu$ L) era o mesmo do reator e da cela, limitando o processo de dispersão. Nos estudos posteriores, foram utilizados 5 ciclos de amostragem.

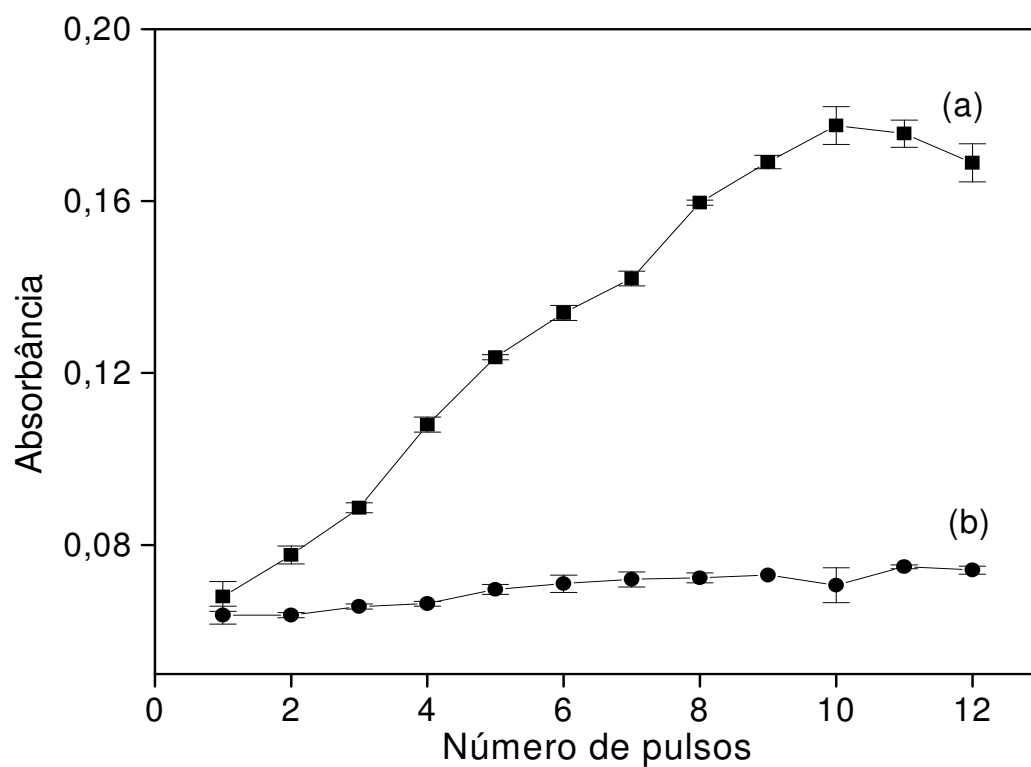


Figura 63. Efeito do número de pulsos da amostra sobre o sinal analítico de hipoclorito 50 µg L<sup>-1</sup> (a) e branco analítico (b)

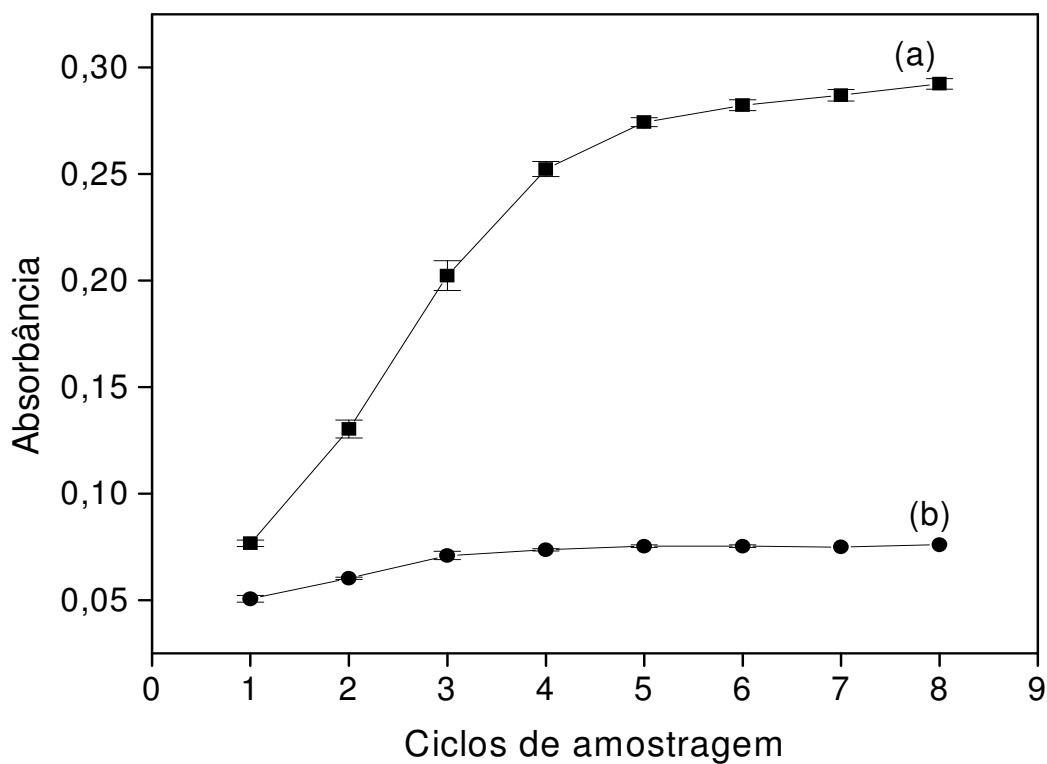


Figura 64. Efeito do número de ciclos de amostragem sobre o sinal analítico de hipoclorito 50 µg L<sup>-1</sup> (a) e branco analítico (b)

O efeito da concentração de DPD foi avaliado entre  $4,2 \times 10^{-4}$  e  $3,4 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  (Figura 65), sendo observado que o sinal analítico aumenta com a concentração do reagente cromogênico, assim como o sinal referente ao branco analítico. Por exemplo, para concentração DPD  $3,4 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , o sinal foi 30% maior em comparação ao obtido com solução de  $4,2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ , porém, o sinal do branco foi 16% maior. Então, considerando a magnitude dos sinais analíticos e do branco, foi selecionada a concentração de  $8,4 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  de DPD, que já havia sido utilizada nos estudos anteriores.

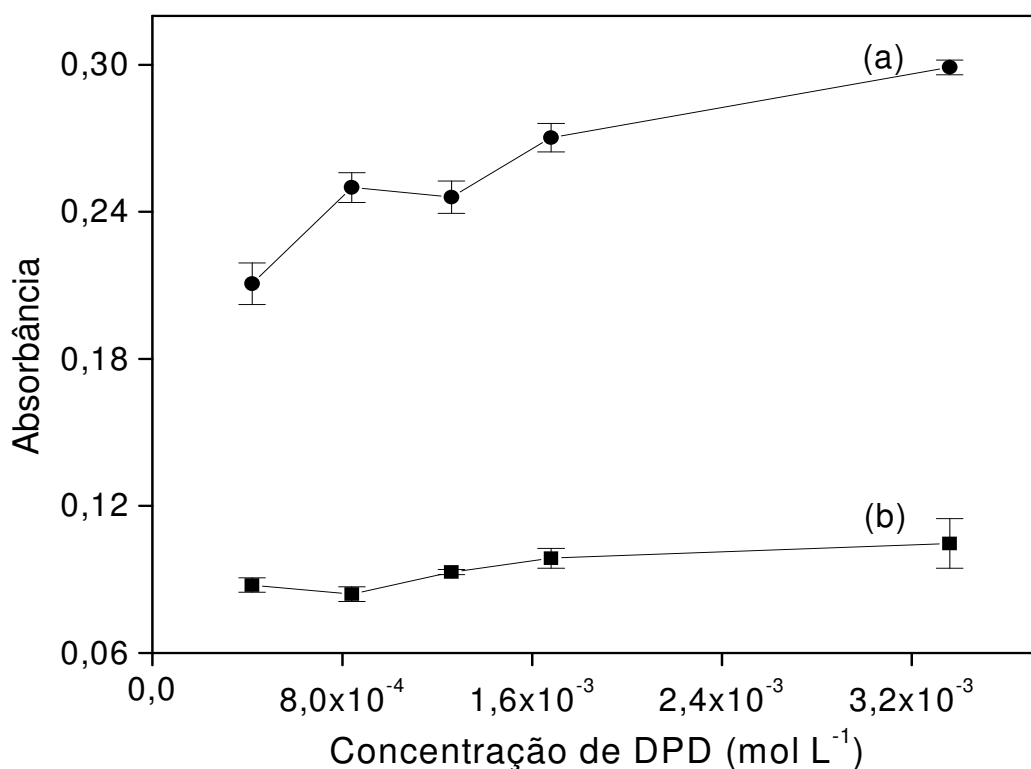


Figura 65. Efeito da concentração de DPD sobre o sinal analítico de hipoclorito  $50 \mu\text{g L}^{-1}$  (a) e branco analítico (b)

Os efeitos da concentração e pH do tampão fosfato foram avaliados utilizando solução de hipoclorito  $50 \mu\text{g L}^{-1}$  e DPD  $8,4 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  em  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  (Figuras 66 e 67). Na otimização da concentração do tampão fosfato, o sinal analítico foi diminuindo gradativamente, com aumento do sinal do branco. A diferença do sinal

analítico e do branco foi 50% maior ao comparar as concentrações do tampão fosfato de 0,1 e 0,5 mol L<sup>-1</sup> (Figura 66). Este efeito deve-se à alteração do pH de medida quando soluções com baixa capacidade tamponante foram empregadas, em função do ácido presente na solução R<sub>1</sub>. Este fato foi confirmado, pois com a diminuição da acidez do tampão, fixando a concentração em 0,2 mol L<sup>-1</sup>, o sinal analítico aumentou gradativamente. Entretanto, foi também observado aumento no sinal do branco na mesma ordem de grandeza (Figura 67), devido à oxidação do reagente com a diminuição de acidez. Isto também foi observado quando a solução do reagente (DPD) não foi preparada em meio ácido, pois rapidamente ocorreu mudança de coloração de transparente para marrom.

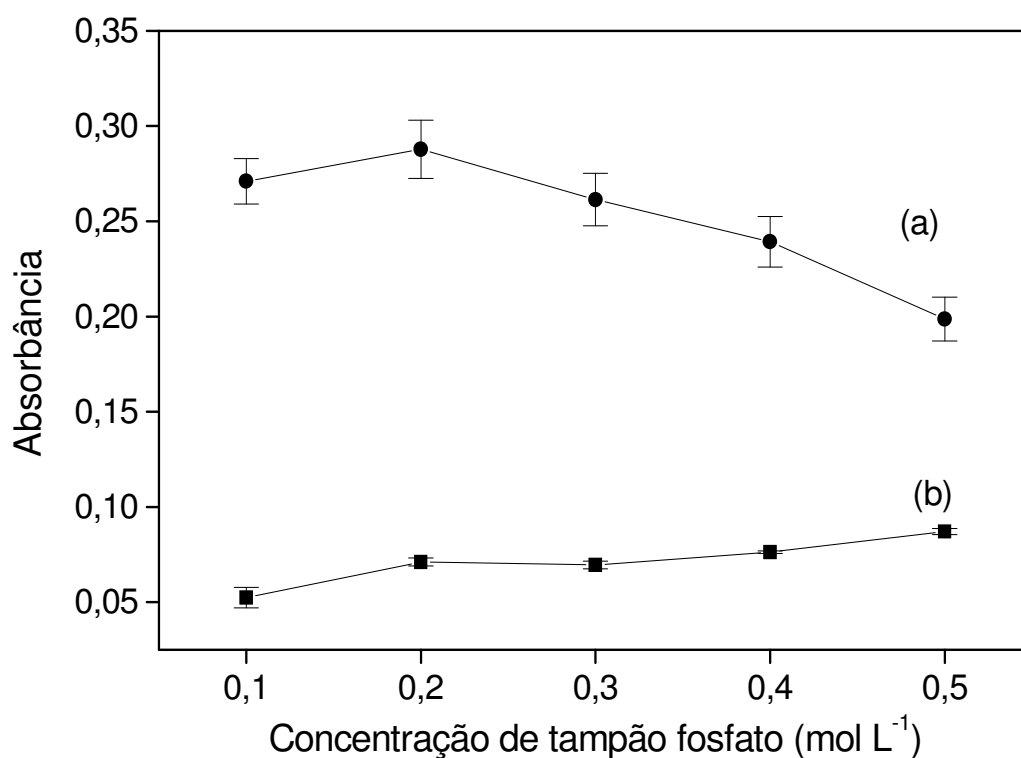


Figura 66. Efeito da concentração do tampão fosfato sobre o sinal analítico de hipoclorito 50 µg L<sup>-1</sup> (a) e branco analítico (b)

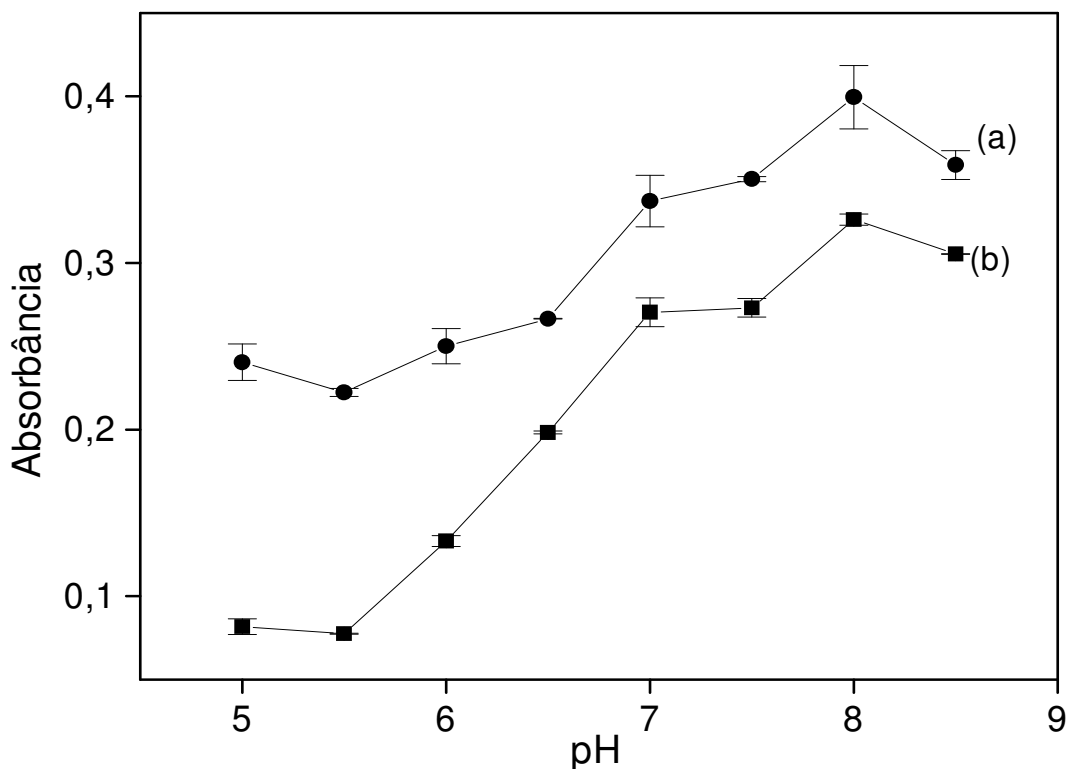


Figura 67. Efeito da acidez do tampão fosfato sobre o sinal analítico de hipoclorito 50 µg L<sup>-1</sup> (a) e branco analítico (b)

Na literatura, procedimentos que utilizam a mesma reação para determinação de cloro livre em amostras de águas e/ou em branqueadores, utilizam tampão fosfato (pH = 6,3) e não relatam nenhuma otimização ou problema com uso deste reagente em condições de acidez menor<sup>104,107,109</sup>. No procedimento apresentado por Salami *et al.*<sup>108</sup>, tampão fosfato foi substituído por tampão acetato, embora nenhuma discussão neste sentido tenha sido apresentada.

A maior diferença entre os sinais analítico e do branco foi obtida com pH = 5,0. Porém, a capacidade tamponante do tampão fosfato é limitada neste pH, pK<sub>a2</sub> (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) = 7,21. Desta forma, outras soluções tampão foram avaliadas. Os tampões citrato, acetato e biftalato foram empregados em concentração 0,2 mol L<sup>-1</sup> e pH 5,0, utilizando solução de DPD 8,4x10<sup>-4</sup> mol L<sup>-1</sup> em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,01 mol L<sup>-1</sup>. Não foram observadas diferenças significativas no sinal analítico do branco, sendo então avaliado o

efeito da acidez e concentração do tampão acetato (Figuras 68 e 69). Foi observado que com o aumento do pH até 5,5, a diferença entre o sinal analítico e do branco foi menor em 96% em relação ao pH 4,0 e que abaixo deste pH não houve diferença significativa.

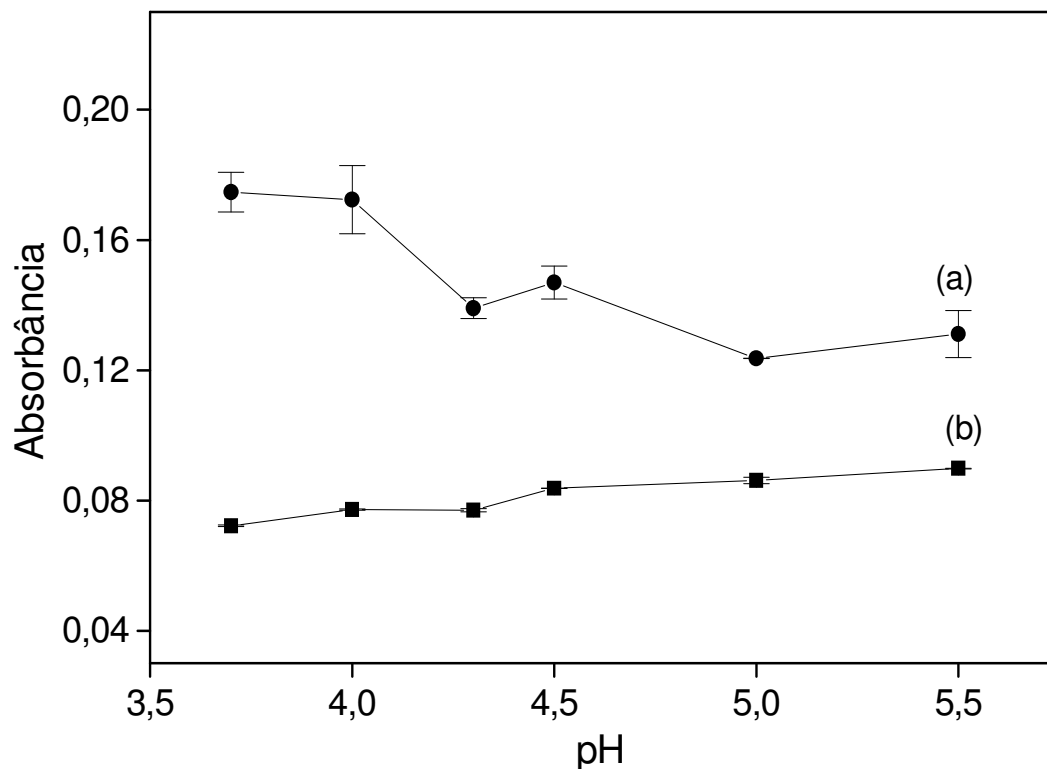


Figura 68. Efeito da acidez do tampão acetato ( $0,04 \text{ mol L}^{-1}$ ) sobre o sinal analítico de hipoclorito  $50 \mu\text{g L}^{-1}$  (a) e branco analítico (b)

A concentração do tampão acetato foi variada entre  $0,02$  e  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ , sendo a maior diferença entre o sinal analítico e do branco obtida utilizando tampão acetato  $0,08 \text{ mol L}^{-1}$  (Figura 69).

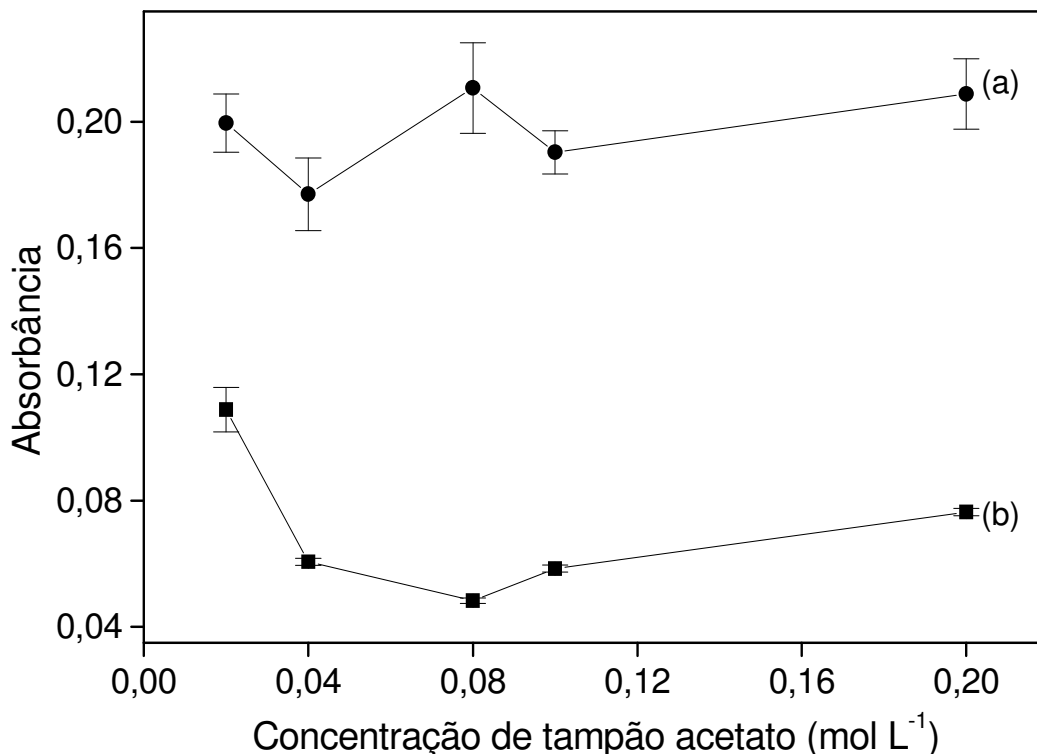


Figura 69. Efeito da concentração do tampão acetato (pH = 4,0) sobre o sinal analítico de hipoclorito 50  $\mu\text{g L}^{-1}$  (a) e branco analítico (b)

Os efeitos da interrupção do fluxo e do tamanho do reator (Figuras 70 e 71) também foram avaliados, sendo os valores selecionados, considerando a diferença entre o sinal analítico e do branco, bem como a magnitude do sinal do branco. Na variação do tempo de interrupção do fluxo, foi observado aumento de 32% ao comparar os resultados sem e com interrupção por 20 s. Para a determinação de cloro livre em águas naturais este aumento é muito significativo, considerando a baixa concentração desta espécie. Na otimização do tamanho do reator, o sinal referente ao analito se manteve praticamente constante, apenas ocorrendo diminuição do sinal do branco com o aumento do reator. Como o reagente (DPD) está em excesso, ocorre significativa absorção de radiação, minimizada pela dispersão com o uso de reatores maiores. Considerando este espectro e o efeito sobre a frequência de amostragem, foi selecionado

o reator de 75 cm. A faixa estudada e o valor selecionado destes parâmetros estão listados na Tabela 29.

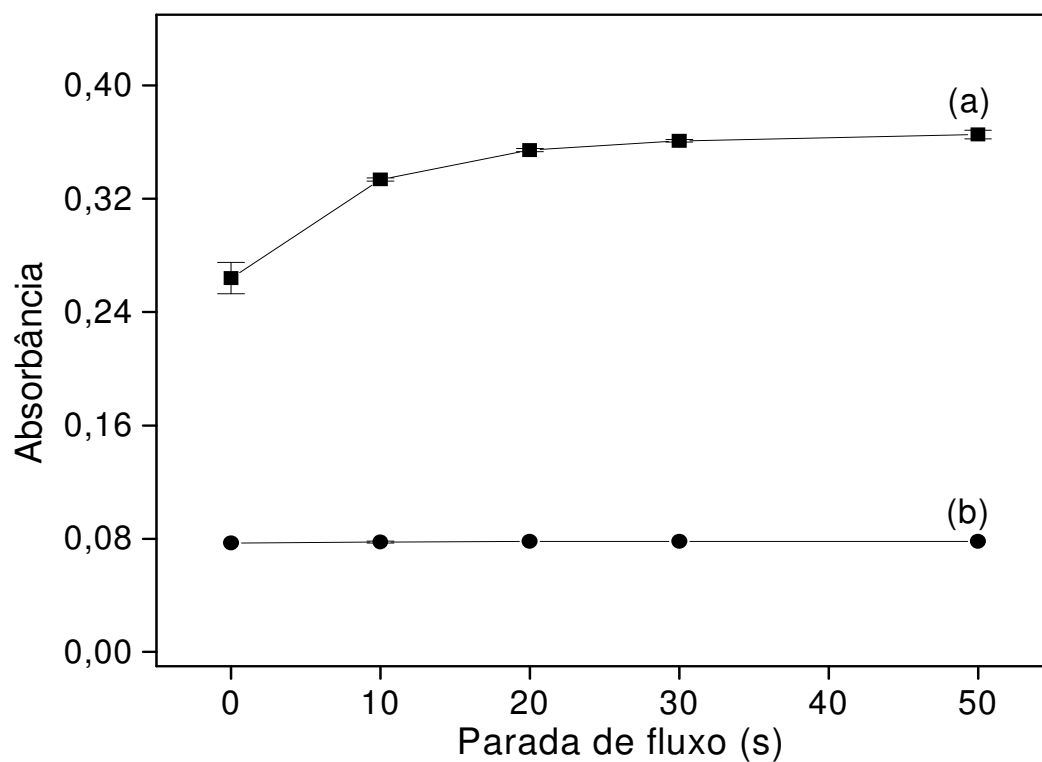


Figura 70. Efeito da interrupção do fluxo sobre o sinal analítico de hipoclorito 50 µg L<sup>-1</sup> (a) e do branco analítico (b)



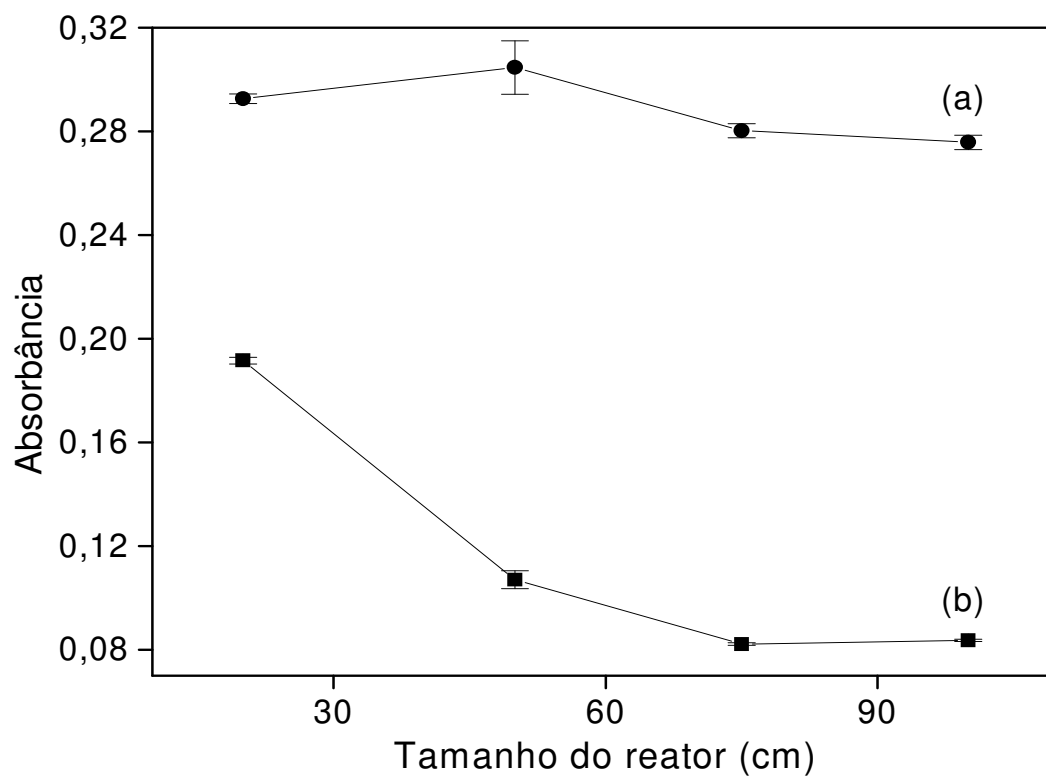


Figura 71. Efeito do tamanho do reator sobre o sinal analítico de hipoclorito  $50 \mu\text{g L}^{-1}$  (a) e do branco analítico (b)

Tabela 29 - Parâmetros otimizados para o sistema com microbombas solenoides para a determinação de cloro livre

Parâmetro	Faixa avaliada	Valor selecionado
Pulsos de amostra	1 - 12	10
Pulsos de $R_1$	1 - 6	4
Pulsos de $R_2$	1 - 6	4
Ciclos de amostragem	1 - 8	5
[DPD] ( $\text{mmol L}^{-1}$ )	0,42 – 3,36	0,84
[Tampão acetato] ( $\text{mol L}^{-1}$ )	0,02 – 0,2	0,08
pH do tampão	3,75 – 5,75	4,0
Comprimento do reator (cm)	20 - 100	75
Parada de fluxo (s)	0 - 50	20

Após otimização, foram avaliadas as características analíticas do sistema proposto com microbombas solenoides acoplado à cela de 100 cm de caminho óptico. Resposta linear foi observada entre 5 e 100  $\mu\text{g L}^{-1}$  de hipoclorito, descrita pela equação  $A = -0,0329 + 0,0089 C (\mu\text{g L}^{-1})$ ,  $r = 0,999$  (Figura 72). O limite de detecção (99,7% de confiança) e o coeficiente de variação ( $n = 20$ ) foram estimados em 0,23  $\mu\text{g L}^{-1}$  e 3,4%, respectivamente. A frequência de amostragem foi estimada em 58 determinações por hora.

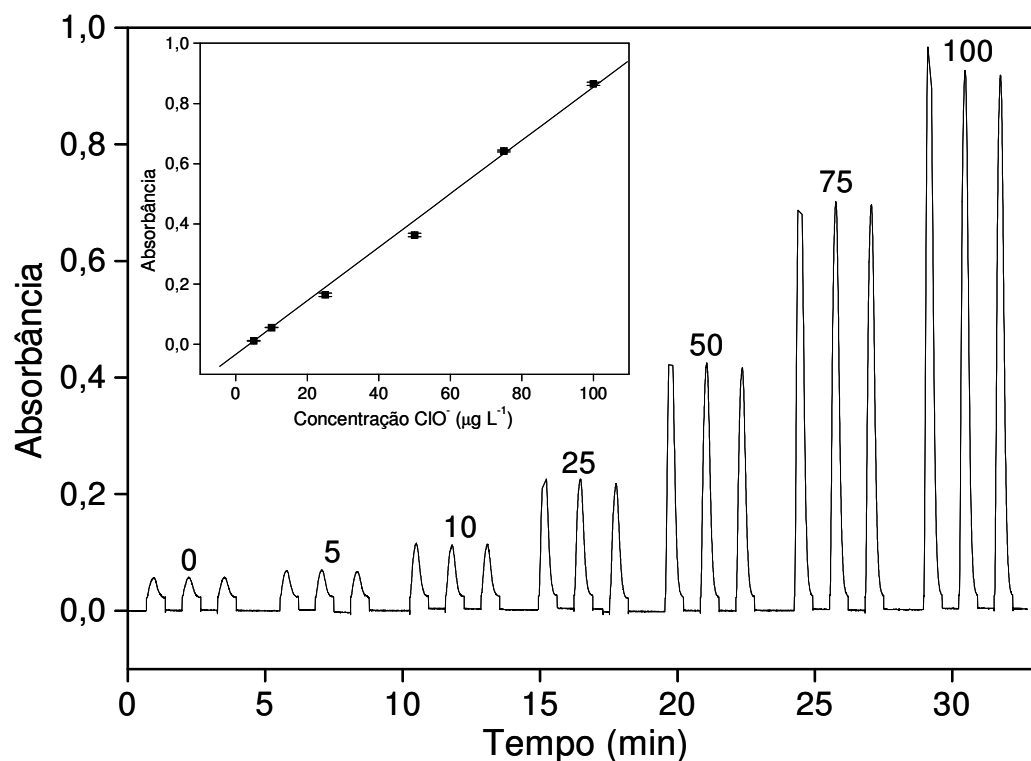


Figura 72. Sinais transientes e curva de calibração obtidos com o sistema proposto para a determinação de cloro livre com cela de 100 cm de caminho óptico. Os números indicam as concentrações de hipoclorito em  $\mu\text{g L}^{-1}$

Foi avaliado o efeito de algumas espécies presentes em águas naturais que poderiam interferir no procedimento proposto ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  e  $\text{Ca}^{2+}$ ). As soluções foram preparadas em concentração conhecida de hipoclorito ( $50 \mu\text{g L}^{-1}$ ) e os resultados foram comparados com os obtidos com uma solução na ausência dos concomitantes. Em estudo preliminar, foi observada interferência de  $\text{Fe}^{3+}$  e

$\text{Ca}^{2+}$ , tornando necessária a adição de EDTA na solução  $R_1$ . Considerando o efeito deste reagente sobre a sensibilidade e a concentração usual dos íons metálicos em amostras de águas naturais, a concentração de EDTA foi fixada em  $2,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ . Na presença de EDTA, a concentração máxima tolerada (interferência  $< 5\%$  dos diferentes concomitantes) é apresentada na Tabela 30. Quantidades usuais dos concomitantes em águas naturais não interferem na determinação de hipoclorito pelo procedimento proposto.

Tabela 30 - Concentrações máximas toleradas (interferência inferior a 5%) de espécies concomitantes na determinação de cloro livre

<b>Espécie</b>	<b>Concentração (<math>\text{mg L}^{-1}</math>)</b>
$\text{SO}_4^{2-}$	4,0
$\text{NO}_3^-$	5,0
$\text{Fe}^{3+}$	0,5
$\text{Ba}^{2+}$	2,5
$\text{Ca}^{2+}$	2,5
$\text{Mn}^{2+}$	4,0

Amostras de águas naturais foram analisadas pelos procedimentos proposto e de referência<sup>16</sup>, sendo os resultados apresentados na Tabela 31. As concentrações de hipoclorito foram concordantes ao nível de 95% de confiança. Entretanto, é necessário salientar que as determinações pelo procedimento de referência foram realizadas utilizando cela de 5 cm de caminho óptico, devido à baixa concentração de hipoclorito determinada. Os desvios elevados nas medidas pelo procedimento de referência são devidos à faixa de trabalho, próxima ao limite de quantificação do procedimento.

Tabela 31 - Determinação de cloro livre em amostras de águas naturais

Concentração de $\text{ClO}^-$ ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )		
Amostra	Procedimento Proposto	Procedimento em Batelada <sup>16</sup>
1	79,2 $\pm$ 0,2	79,1 $\pm$ 11,1
2	37,4 $\pm$ 0,3	28,0 $\pm$ 4,9
3	30,4 $\pm$ 0,2	29,8 $\pm$ 5,4
4	44,7 $\pm$ 3,1	43,9 $\pm$ 11,6
5	56,7 $\pm$ 0,2	58,8 $\pm$ 6,0

As características analíticas do procedimento proposto são superiores às obtidas em outros procedimentos em fluxo com detecção espectrofotométrica (Tabela 32). Procedimentos baseados na reação com DPD<sup>104, 107 - 109</sup> apresentaram limites de detecção superiores ao encontrado com o procedimento proposto e frequência de amostragem inferior. Esta diferença é devida ao emprego de baixas vazões do transportador<sup>108</sup> e ao longo tempo de limpeza (90 s)<sup>109</sup> nos sistemas de análises em fluxo propostos anteriormente. Nos procedimentos baseados em difusão gasosa<sup>136,137</sup>, utilizando o-dianisidina<sup>136</sup>, o limite de detecção é *ca.* 250 vezes superior ao obtido no procedimento proposto, comprometendo a faixa de trabalho (50 – 1300  $\mu\text{g L}^{-1}$ ). Entretanto, utilizando 4-aminoantipirina + fenol<sup>137</sup>, tanto o limite de detecção como a faixa de trabalho são comparáveis ao sistema proposto, porém, a frequência de amostragem é 93% inferior, devido à recirculação da zona de amostra no sistema. O coeficiente de variação do procedimento proposto (0,9%) é inferior ao obtido nos procedimentos listados na Tabela 32, exceto no procedimento em linha única utilizando

4-nitrofenilhidrazina. Entretanto, é importante salientar que neste procedimento as concentrações de  $\text{ClO}^-$  são 500 vezes mais elevadas que no procedimento proposto.

Em relação ao procedimento proposto com multicomutação com válvulas solenoides acoplado à cela de longo caminho óptico<sup>103</sup>, que difere na reação envolvida, a frequência de amostragem e o coeficiente de variação são comparáveis, porém o limite de detecção estimado ao nível de confiança de 99,7% no sistema proposto nesta tese é 96% inferior. A sensibilidade do procedimento proposto e, por consequência, a faixa de resposta, são adequadas para atender a legislação ambiental, inclusive a Resolução nº 357 do CONAMA<sup>17</sup>, na qual o máximo permitido de cloro total (cloro livre + cloro combinado) para águas doces é de  $0,01 \text{ mg L}^{-1}$ .

Tabela 32 - Características analíticas de diferentes procedimentos espectrofotométricos em fluxo para a determinação de cloro livre

Sistema	Reagente	LD ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	Faixa de Resposta ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	Frequência de Amostragem ( $\text{h}^{-1}$ )	Coefficiente de Variação (%)	Ref.
FIA	DPD	70	100 - 8000	—	3,0	104
FIA	3,3'-dimetilnaftidina	30	100 - 1000	150	1,2	135
FIA	4-nitrofenilhidrazina	400	1000 – 40000	110	0,6	106
FIA + difusão gasosa	o-dianisidina	50	50 – 1300	38	1,5	136
FIA + difusão gasosa	4-aminoantipirina + fenol	0,5	5 – 250	4	3,1	137
FIA miniaturizado	DPD	165	125 – 1700	—	—	107
SIA	o-toluidina	200	< 5000	11	—	138
SIA	tetrametilbenzidina	80	90 – 1300	60	—	102
Multicomutação - válvulas solenoides	DPD	510	1400 – 9700	45	1,4	108
Multicomutação – válvulas solenoides	DPD	4500	15000 – 100000	20	2,5	109
Multicomutação - válvulas solenoides + LCW	o-toluidina	4,8	70 - 1000	45	1,0	103
Procedimento Proposto	DPD	0,2	5 – 100	58	0,9	—

FIA = análises por injeção em fluxo; SIA = análises por injeção sequencial; LCW = cela com caminho óptico de 100 cm

## **4. Conclusões**

Procedimentos analíticos com alta sensibilidade e mínima geração de resíduos foram desenvolvidos para a determinação de espécies de interesse ambiental, atendendo os limites estabelecidos pela legislação vigente.

O procedimento envolvendo extração e pré-concentração em ponto nuvem oferece uma alternativa simples, limpa, sensível e de baixo custo para a determinação de carbaril em amostras de águas naturais. A extração utilizando Triton X-114 foi eficiente para separação do analito de substâncias orgânicas interferentes com recuperações quantitativas, evitando o uso de solventes orgânicos. O mesmo foi observado na etapa de pré-concentração, obtendo alto fator de enriquecimento e baixo limite de detecção. Em ambas as etapas, a separação das fases foi conseguida rapidamente e com temperaturas relativamente baixas, favorecendo o uso em procedimentos de análises de rotina.

A cela de longo caminho óptico construída é de baixo custo em comparação com uma cela comercial de 100 cm de caminho óptico (custo aproximado de US\$ 1700)<sup>139</sup> e cela de 1 cm (custo aproximado de US\$ 900)<sup>140</sup>. A cela apresenta características desejáveis como caminho óptico ampliado, com baixa atenuação do feixe de radiação e volume reduzido, devido às dimensões capilares. Adicionalmente, o coeficiente de dispersão é comparável ao estimado para uma cela de fluxo convencional com 1 cm de caminho óptico e 80  $\mu\text{L}$  de volume. Volume de amostra de *ca.* 100  $\mu\text{L}$  é suficiente para medidas em procedimentos em batelada, empregando, por exemplo, uma seringa hipodérmica para introdução de amostras. A cela construída pode ser utilizada com sistemas de detecção mais simples, com o alinhamento do tubo de Teflon<sup>®</sup> AF 2400 a um diodo emissor de luz (LED) e a um fotodetector por meio dos blocos de acrílico. É também possível a adaptação da cela proposta a espectrofotômetros comerciais. Medidas por fluorescência podem ser efetuadas empregando LEDs posicionados



perpendicularmente ao tubo como fontes de excitação, como proposto por Dallas e Dasgupta<sup>141</sup>.

Os procedimentos analíticos em fluxo desenvolvidos, além de permitirem o aumento de sensibilidade, devido ao emprego de espectrofotometria de longo caminho óptico, minimizam drasticamente o consumo de reagentes e, por consequência, a quantidade de efluentes gerados. Características típicas de sistemas de análises em fluxo com microbombas solenoides como portabilidade, baixo consumo de energia, melhoria das condições de mistura e reprodutibilidade no gerenciamento de microvolumes de soluções, também foram alcançadas.

Na determinação de carbaril, as características analíticas do sistema proposto com cela de 100 cm foram superiores às obtidas em outros procedimentos em fluxo baseados na reação com p-aminofenol e metaperiodato de potássio em meio alcalino<sup>38</sup>. Além disto, o procedimento foi seletivo para carbaril com respostas relativas de outros pesticidas carbamatos menores que 2%. Foi possível a determinação deste pesticida em amostras de águas naturais sem interferência da matriz, separada por um procedimento prévio de extração com Triton X-114, evitando a utilização de solventes orgânicos. Na degradação de resíduos gerados, foram observadas reduções de carbono orgânico total acima de 94% com 0,15 g de dióxido de titânio ou 0,30 g de persulfato de potássio com 20 ou 5 minutos de exposição à radiação UV, respectivamente. Testes de toxicidade com bactéria marinha *Vibrio fischeri* classificaram o resíduo como não-tóxico ao ser degradado com persulfato de potássio, porém, para o resíduo sem degradação e com degradação utilizando dióxido de titânio, é necessário realizar uma diluição na ordem de 3 e 5 vezes, respectivamente, para que o resíduo seja classificado como não-tóxico. O custo do procedimento de degradação utilizando persulfato de potássio é 22% mais baixo que utilizando dióxido de titânio.

Na determinação turbidimétrica de sulfato, não foi necessária a adição do analito para favorecer a nucleação do  $\text{BaSO}_4$ , sendo esse efeito alcançado com a parada de fluxo, minimizando o sinal referente ao branco analítico. Deriva de linha base, frequentemente observada em sistemas de análises em fluxo com turbidimetria, não foi significativa quando foi empregada cela de 1 cm de caminho óptico, devido ao movimento caótico causado pelo fluxo pulsado característico da propulsão de fluidos por microbombas solenoides. Entretanto, utilizando cela de 100 cm de caminho óptico, uma etapa de limpeza com solução de EDTA em meio alcalino foi necessária após cada triplicata, para evitar acúmulo de  $\text{BaSO}_4$  dentro da cela. Esta etapa de limpeza não afetou a medida dos sinais analíticos e diminui a frequência de amostragem em somente 24%.

Na determinação de cloro livre com microbombas solenoides acopladas à cela de 100 cm de caminho óptico, foi possível determinar cloro livre em amostras de águas naturais e de abastecimento, dentro da faixa tolerável em corpos de águas, estabelecida pela legislação vigente, atendendo à resolução n° 357 do CONAMA, com consumo de reagentes da ordem de microgramas por determinação. A metodologia analítica é a mesma empregada pelos órgãos de controle (*e.g.* CETESB), o que facilita a adoção do procedimento desenvolvido para o monitoramento desta espécie em águas naturais.

## **5. Referências Bibliográficas**

1. U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY [on-line]. [2008-07-16]. Available from: < <http://www.epa.gov> >.
2. ANASTAS, P.T. Green chemistry and the role of analytical methodology development. *Crit. Rev. Anal. Chem.*, 1999, vol. 29, p. 167-175.
3. ANASTAS, P.T., *Green Chemistry: Theory and Practice*. Oxford: University Press, 1998. 152 p. ISBN 01-9850-698-8.
4. ROCHA, F.R.P.; NÓBREGA, J.A.; FATIBELLO FILHO, O. Flow analysis strategies to greener analytical chemistry. An overview. *Green Chem.*, 2001, vol. 3, p. 216-220.
5. FUKUOKA, S.; KAWAMURA, M.; KOMIYA, K.; TOJO, M.; HACHIYA, H.; HASEGAWA, K.; AMINAKA, M.; OKAMOTO, H.; FUKAWA, I.; KONNOG, S. A novel non-phosgene polycarbonate production process using by-product CO<sub>2</sub> as starting material. *Green Chem.*, 2003, vol. 5, p. 497-507.
6. KIRCHHOFF, M.M. Promoting sustainability through green chemistry. *Resources, Conservation and Recycling*, 2005, vol. 44, p. 237-243.
7. ANASTAS, P.T.; KIRCHHOFF, M.M. Origins, current status, and future challenges of green chemistry. *Acc. Chem. Res.*, 2002, vol. 35, p. 686-694.
8. LENARDÃO, 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. *Quim. Nova*, 2003, vol. 26, p. 123-129.
9. Seção especial com artigos sobre Química Limpa, *Science*, 2002, vol. 297, p. 798-810.
10. Edição especial dedicada a trabalhos sobre Química Limpa, *Pure Appl. Chem.*, 2000, vol. 72, p. 1207-1403.
11. PERIÓDICO GREEN CHEMISTRY, ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY. [on-line]. [2008-07-16]. Available from: < <http://www.rsc.org> >.
12. HE, Y.; TANG, L.; WU, X.; HOU, X.; LEE, Y. Spectroscopy: The best way toward green analytical chemistry? *Appl. Spectrosc. Rev.*, 2007, vol. 42, p. 119-138.

- 
13. CETESB – COMPANHIA DE SANEAMENTO DO ESTADO DE SÃO PAULO [on-line]. [2009-02-27]. Available from: <<http://www.cetesb.sp.gov.br>>.
  14. ANA – AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS [on-line]. Boletim sobre a cobrança pelo uso de recursos hídricos. [2009-03-12]. Available from: <[http://www.ana.gov.br/CobrancaUso/\\_docs/Boletim.pdf](http://www.ana.gov.br/CobrancaUso/_docs/Boletim.pdf)>.
  15. THAME, A.C.M. A cobrança pelo uso da água, Melhoramentos, São Paulo, 2000.
  16. EATON; A.D. CLESCERI; L.S. GREENBERG, A.E. *Standard methods for the examination of water and wastewater*. Washington: American Public Health Association, 1995. 1268 p. ISBN 08-7553-223-3.
  17. CONAMA – CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE [on-line]. Resolução nº 375/05, D.O.U. Executivo – 18/03/05, p. 58. [2009-02-27]. Available from: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=459>>.
  18. CHABAY, I. Optical waveguides – photon plumbing for the chemistry lab: fiber optics, waveguides, and evanescent waves as tools for chemical analysis. *Anal. Chem.*, 1982, vol. 54, p. 1071A-1080A.
  19. LEI, W.; FUJIWARA, K.; FUWA, K. Determination of phosphorus in natural waters by long-capillary-cell absorption spectrometry, *Anal. Chem.*, 1983, vol. 55, p. 951-955.
  20. TSUNODA, K.; NOMURA, A.; YAMADA, J.; NISHI, S. The possibility of signal enhancement in liquid absorption spectrometry with a long capillary cell utilizing successive total reflection at the outer cell surface. *Appl. Spectrosc.*, 1989, vol. 43, p. 49-55.
  21. FUWA, K.; LEI, W.; FUJIWARA, K. Colorimetry with a total-reflection long capillary cell. *Anal. Chem.*, 1984, vol. 56, p. 1640-1644.
  22. DUPONT [on-line]. [2009-03-12]. Available from: <<http://www.dupont.com>>.
  23. BIOGENERAL [on-line]. [2009-03-12]. Available from: <<http://www.biogeneral.com>>.

- 
24. ZHANG, J. Enhanced sensitivity in flow injection analysis using a long pathlength liquid waveguide capillary flow cell for spectrophotometric detection. *Anal. Sci.*, 2006, vol. 22, p. 57-60.
  25. GRASSHOFF, K.; EHRHARDT, M.; KREMLING, K. *Methods of Seawater Analysis*. Florida: Weinheim, 1983. 419 p. ISBN 35-2725-99-8.
  26. INFANTE, C.M.C.; ROCHA, F.R.P. A critical evaluation of a long pathlength cell for flow-based spectrophotometric measurements. *Microchem. J.*, 2008, vol. 90, p. 19-25.
  27. BONIFÁCIO, V.G.; FIGUEIREDO FILHO, L.C.; MARCOLINO JUNIOR, L.H.; FATIBELLO FILHO, O. An improved flow system for chloride determination in natural Waters exploiting solid-phase reactor and long pathlength spectrophotometry. *Talanta*, 2007, vol. 72, p. 663-667.
  28. WATERBURY, R.D.; YAO, W.; BYRNE, R.H. Long pathlength absorbance spectroscopy: trace analysis of Fe(II) using a 4.5 m liquid core waveguide. *Anal. Chim. Acta*, 1997, vol. 357, p. 99-102.
  29. YAO, W.; BYRNE, R.H. Determination of trace chromium (VI) and molybdenum (VI) in natural and bottled mineral waters using long pathlength absorbance spectroscopy (LPAS). *Talanta*, 1999, vol. 48, p. 277-282.
  30. LUPETTI, K.O.; ROCHA, F.R.P.; FATIBELLO FILHO, O. An improved flow system for phenols determination exploiting multicommutation and long pathlength spectrophotometry. *Talanta*, 2004, vol. 62, p. 463-467.
  31. PAPPAS, A.C.; STALIKAS, C.D.; FIAMEGOS, Y.C.; KARAYANNIS, M.I. Determination of hydrogen peroxide by using a flow injection system with immobilized peroxidase and long pathlength capillary spectrophotometry. *Anal. Chim. Acta*, 2002, vol. 455, p. 305-313.
  32. CALLAHAN, M.R.; ROSE, J.B.; BYRNE, R.H. Long pathlength absorbance spectroscopy: trace copper analysis using a 4.4 m liquid core waveguide. *Talanta*, 2002, vol. 58, p. 891-898.
  33. YAO, W.; BYRNE, R.H.; WATERBURY, R.D. Determination of nanomolar concentrations of nitrite and nitrate in natural waters using long path length absorbance spectroscopy. *Environ. Sci. Technol.*, 1998, vol. 32, p. 2646-2649.
  34. REIS, B.F.; GINÉ, M.F.; KRONKA, E.A.M. A análise por injeção em fluxo contínuo. *Quim. Nova*, 1989, vol. 12, p. 82-91.

- 
35. REIS, B.F.; BERGAMIN FILHO, H. Evolução dos injetores empregados em sistemas de análise química por injeção em fluxo. *Quim. Nova*, 1983, vol. 16, p. 570-573.
  36. REIS, B.F. Análise química por injeção em fluxo: vinte anos de desenvolvimento. *Quim. Nova*, 1996, vol. 19, p. 51-58.
  37. ROCHA, F.R.P.; REIS, B.F.; ZAGATTO, E.A.G.; LIMA, J.L.F.C.; LAPA, R.A.S.; SANTOS, J.L.M. Multicommutation in flow analysis: concepts, applications and trends. *Anal. Chim. Acta*, 2002, vol. 468, p. 119-131.
  38. REIS, B.F.; MORALES-RUBIO, A.; DE LA GUARDIA, M. Environmentally friendly analytical chemistry through automation: comparative study of strategies for carbaryl determination with p-aminophenol. *Anal. Chim. Acta*, 1999, vol. 392, p. 265-272.
  39. BIO-CHEM FLUIDICS [on-line]. [2009-05-14]. Available from: <[http://www.biochemfluidics.com/Self-Priming\\_Micro\\_Pumps.pdf](http://www.biochemfluidics.com/Self-Priming_Micro_Pumps.pdf)>.
  40. PRIOR, J.A.V.; SANTOS, J.L.M.; LIMA, J.L.F.C. Sampling strategies exploiting multi-pumping flow systems. *Anal. Bioanal. Chem.*, 2003, vol. 375, p. 1234-1239.
  41. LAPA, R.A.S.; LIMA, J.L.F.C.; REIS, B.F.; SANTOS, J.L.M.; ZAGATTO, E.A.G. Multi-pumping in flow analysis: concepts, instrumentation, potentialities. *Anal. Chim. Acta*, 2002, vol. 466, p. 125-132.
  42. LIMA, J.L.F.C.; SANTOS, J.L.M.; DIAS, A.C.B.; RIBEIRO, M.F.T.; ZAGATTO, E.A.G. Multi-pumping flow systems: an automation tool. *Talanta*, 2004, vol. 64, p. 1091-1098.
  43. DIAS, A.C.B.; SANTOS, J.L.M.; LIMA, J.L.F.C.; ZAGATTO, E.A.G. Multi-pumping flow system for spectrophotometric determination of bromhexine. *Anal. Chim. Acta*, 2003, vol. 499, p. 107-113.
  44. ROCHA, F.R.P.; RÓDENAS-TORRALBA, E.; MORALES-RUBIO, A.; DE LA GUARDIA, M. A clean method for flow injection spectrophotometric determination of cyclamate in table sweeteners. *Anal. Chim. Acta*, 2005, vol. 547, p. 204-208.
  45. MELCHERT, W.R.; INFANTE, C.M.C.; ROCHA, F.R.P. Development and critical comparison of greener flow procedures for nitrite determination in natural waters. *Microchem. J.*, 2007, vol. 85, p. 209-213.

- 
46. ZHU, X.; ZHU, X.; WANG, B. Determination of trace cadmium in water samples by graphite furnace atomic absorption spectrometry after cloud point extraction. *Microchim. Acta*, 2006, vol. 154, p. 95-100.
  47. FACCHIN, I.; PASQUINI, C. Extração líquido-líquido em sistemas de fluxo. *Quim. Nova*, 1998, vol. 21, p. 60-68.
  48. MANZOORI, J.L.; KARIM-NEZHAD, G. Development of a cloud point extraction and preconcentration method for Cd and Ni prior to flame atomic absorption spectrometric determination. *Anal. Chim. Acta*, 2004, vol. 521, p. 173-177.
  49. SZYMANOWSKI, J. Surfactant enhanced non-classical extraction. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 2000, vol. 246, p. 635-642.
  50. MATSUDA, M.M.N. *Estudos da influência de surfactantes e determinação de cloro em água potável empregando-se TCPO e 2-NPO*. São Paulo: Instituto de Química; Universidade de São Paulo, 2003. 153 p. Tese de Doutorado em Química Analítica.
  51. PALEOLOGOS, E.K.; GIOKAS, D.L.; KARAYANNIS, M.I. Micelle-mediated separation and cloud-point extraction. *Trends Anal. Chem.*, 2005, vol. 24, p. 426-436.
  52. MANIASSO, N. Ambientes micelares em química analítica. *Quim. Nova*, 2001, vol. 24, p. 87-93.
  53. FANG, Q.; DU, M.; HUIE, C.W. On-line incorporation of cloud point extraction to flow injection analysis. *Anal. Chem.*, 2001, vol. 73, p. 3502-3505.
  54. HINZE, W.L.; PRAMAURO, E. A critical review of surfactant-mediated phase separations (cloud-point extractions): theory and applications. *Crit. Rev. Anal. Chem.*, 1993, vol. 24, p. 133-177.
  55. VEIGA, M.A.S.M.; ROCHA, F.R.P. Unconventional liquid-liquid extraction in undergraduate laboratories: cloud-point separation and preconcentration. *Chem. Educator*, 2006, vol. 11, p. 187-189.
  56. SINDAG – SINDICATO NACIONAL DA INDÚSTRIA DE PRODUTOS PARA DEFESA AGRÍCOLA [on-line]. [2009-03-12]. Available from: <<http://www.sindag.com.br>>.



- 
57. CALDAS, E.D.; SOUZA, L.C.K.R. Avaliação de risco crônico da ingestão de resíduos de pesticidas na dieta brasileira. *Rev. Saúde Pública*, 2000, vol. 34, p. 529-537.
  58. ALVAREZ-RODRÍGUEZ, L.; MONFERRER-PONS, L.; ESTEVE-ROMERO, J.S.; GARCÍA-ALVAREZ-COQUE, M.C.; RAMIS-RAMOS, G. Spectrophotometric determination of carbamate pesticides with diazotized trimethylaniline in a micellar medium of sodium dodecyl sulfate. *Analyst*, 1997, vol. 122, p. 459-463.
  59. SASTRY, C.S.P.; VIJAYA D.; MANGALA, D.S. Spectrophotometric determination of carbaryl and propoxur using aminophenols and phenylenediamine. *Analyst*, 1987, vol. 112, p. 75-78.
  60. PORTELA, D.C.; PEREIRA, I.M.F.; PAÍGA, P.; DELERUE-MATOS, C.; VAZ, M.C.V.F. Amperometric and spectrophotometric determination of carbaryl in natural waters and commercial formulations. *Anal. Bioanal. Chem.*, 2003, vol. 377, p. 356-361.
  61. KHALAF, K.D.; MORALES-RUBIO, A.; DE LA GUARDIA, M.; GARCIA, J.M.; JIMENEZ, F.; ARIAS, J.J. Simultaneous kinetic determination of carbamate pesticides after derivatization with p-aminophenol by using partial least squares. *Microchem. J.*, 1996, vol. 53, p. 461-471.
  62. FERRÉ, J.; BOQUÉ, R.; FERNÁNDEZ-BAND, B.; LARRECHI, M.S.; RIUS, F.X. Figures of merit in multivariate calibration. Determination of four pesticides in water by flow injection analysis and spectrophotometric detection. *Anal. Chim. Acta*, 1997, vol. 348, p. 167-175.
  63. PACIONI, N.L.; VEGLIA, A.V. Determination of carbaryl and carbofuran in fruits and tap water by  $\beta$ -cyclodextrin enhanced fluorimetric method. *Anal. Chim. Acta*, 2003, vol. 488, p. 193-202.
  64. CABALLO-LÓPEZ, A.; LUQUE DE CASTRO, M.D. Continuous ultrasound-assisted extraction coupled to on line filtration-solid-phase extraction-column liquid chromatography-post column derivatisation-fluorescence detection for the determination of N-methylcarbamates in soil and food. *J. Chromatogr., A*, 2003, vol. 998, p. 51-59.
  65. SÁNCHEZ-BRUNETE, C.; RODRIGUEZ, A.; TADEO, J.L. Multiresidue analysis of carbamate pesticides in soil by sonication-assisted extraction in small columns and liquid chromatography. *J. Chromatogr., A*, 2003, vol. 1007, p. 85-91.

- 
66. SUN, L.; LEE, H.K. Optimization of microwave-assisted extraction and supercritical fluid extraction of carbamate pesticides in soil by experimental design methodology. *J. Chromatogr., A*, 2003, vol. 1014, p. 165-177.
67. PRADOS-ROSALES, R.C.; HERRERA, M.C.; LUQUE-GARCÍA, J.L.; LUQUE DE CASTRO, M.D. Study of the feasibility of focused microwave-assisted Soxhlet extraction of N-methylcarbamates from soil. *J. Chromatogr., A*, 2002, vol. 953, p. 133-140.
68. SANTALAD, A.; SRIJARANAI, S.; BURAKHAM, R.; SAKAI, T.; DEMING, R.L. Acid-induced cloud-point extraction coupled to spectrophotometry for the determination of carbaryl residues in waters and vegetables. *Microchem. J.*, 2008, vol. 90, p. 50-55.
69. YÁÑEZ-SEDENO, P.; NOVA, C.N.; DÍEZ, L.M.P. Spectrophotometric determination of carbaryl by flow injection analysis. *Microchem. J.*, 1988, vol. 138, p. 370-375.
70. KHALAF, K.D.; MORALES-RUBIO, A.; DE LA GUARDIA, M. Simple and rapid flow-injection spectrophotometric determination of carbaryl after liquid-liquid extraction. *Anal. Chim. Acta*, 1993, vol. 280, p. 231-238.
71. RÓDENAS-TORRALBA, E.; ROCHA, F.R.P.; REIS, B.F.; MORALES-RUBIO, A.; DE LA GUARDIA, M. Evaluation of a multicommuted flow system for photometric environmental measurements. *J. Autom. Methods Manage. Chem.*, 2006, vol. 2006, p. 1-9.
72. PULGARÍN, J.A.M.; MOLINA, A.A.; LÓPEZ, P.F. Automatic chemiluminescence-based determination of carbaryl in various types of matrices. *Talanta*, 2006, vol. 68, p. 586-593.
73. SMIRNOVA, A.; MAWATARI, K.; HIBARA, A.; PROSKURNIN, M.A.; KITAMORI, T. Micro-multiphase laminar flows for the extraction and detection of carbaryl derivative. *Anal. Chim. Acta*, 2006, vol. 558, p. 69-74.
74. HARMON, R.S.; ATKINSON, T.C.; ATKINSON, J.L. The mineralogy of Castleguard Cave, Columbia Icefields, Alberta, Canada. *Arctic, Antarctic and Alpine Research*, 1983, vol. 15, p. 503-516.
75. GOVERNO DA PROVÍNCIA SASKATCHEWAN/CA [on-line]. [2007-04-09]. Available from: <<http://www.health.gov.sk.ca>>.

- 
76. CRNKOVIC, P.M.; JACINTHO, A.O. Emprego de reagente em suspensão em sistema de injeção em fluxo. Determinação espectrofotométrica de sulfato em águas naturais. *Quim. Nova*, 2002, vol. 25, p. 254-258.
  77. HOROWITZ, W.E. *Official methods of analysis of AOAC International*: method 973.57 - sulfate in water. Gaithersburg: AOAC, 2000. ISBN 09-3558-467-6.
  78. KOJLO, A.; MICHALOWSKI, J. Flow-injection ultraviolet spectrophotometric determination of sulphate in natural waters. *Anal. Chim. Acta*, 1990, vol. 228, p. 287-292.
  79. LAPA, R.A.S.; LIMA, J.L.F.C.; PINTO, I.V.O.S. Sequential injection analysis determination of sulphate in wastewaters by ultraviolet-spectrophotometry. *J. Braz. Chem. Soc.*, 2000, vol. 11, p. 170-174.
  80. WILLIAMS, W.J. *Handbook of anions determination*. London: Butterworths, 1979. 630 p. ISBN 04-0871-306-2.
  81. JOHNSON, M.; NISHITA, H. Microestimation of sulfur in plant materials, soils, and irrigation waters. *Anal. Chem.*, 1952, vol. 24, p. 736-742.
  82. BERTOLACINI, R.J.; BARNEY, J.E. Colorimetric determination of sulfate with barium chloranilate. *Anal. Chem.*, 1957, vol. 29, p. 281-283.
  83. TOEI, J. Use of a stirred chamber to increase the efficiency of solid-liquid reactions in flow injection analysis. Part 1. Determination of sulphate using barium chloranilate. *Analyst*, 1987, vol. 112, p. 1067-1069.
  84. YAKATA, K.; SAGARA, F.; YOSHIDA, I.; UENO, K. Determination of the sulfate ion concentration in rain water by flow injection analysis incorporated with a barium chloranilate reaction column. *Anal. Sci.*, 1990, vol. 6, p. 711-714.
  85. KAMAYA, M.; NAGASHIMA, K.; ISHII, E. Determination of sulphate and phosphate by flow-injection analysis using a barium chloranilate packed column. *Fresenius J. Anal. Chem.*, 1993, vol. 347, p. 409-412.
  86. FERNANDEZ-BAND, B.; LINARES, P.; LUQUE DE CASTRO, M.D.; VALCÁRCEL, M. Spectrofluorimetric determination of sulphate in waters in normal and open/closed flow injection configurations. *Analyst*, 1991, vol. 116, p. 305-307.

- 
87. CHIMPALEE, N.; CHIMPALEE, D.; SUPARUKNARI, S.; BOONYANITCHAYAKUL, B.; BURNS, D.T. Flow-injection spectrofluorimetric determination of sulphate using calcein and zirconium. *Anal. Chim. Acta*, 1994, vol. 298, p. 401-404.
  88. MORAIS, I.P.A.; TÓTH, I.V.; RANGEL, A.O.S.S. Turbidimetric and nephelometric flow analysis: concepts and applications. *Spectrosc. Lett.*, 2006, vol. 39, p. 547-579.
  89. KRUG, F.J.; BERGAMIN FILHO, H.; ZAGATTO, E.A.G.; JORGENSEN, S.S. Rapid determination of sulphate in natural waters and plant digests by continuous flow injection turbidimetry, *Analyst*, 1977, vol. 102, p. 503-508.
  90. KRUG, F.J.; ZAGATTO, E.A.G.; REIS, B.F.; BAHIA FILHO, O.; JACINTHO, A.O.; JORGENSEN, S.S. Turbidimetric determination of sulphate in plant digests and natural waters by flow injection analysis with alternating streams. *Anal. Chim. Acta*, 1983, vol. 145, p. 179-187.
  91. BABAN, S.; BEETLESTONE, D.; BETTERIDGE, D.; SWEET, P. The determination of sulphate by flow-injection analysis with exploitation of pH gradients and EDTA. *Anal. Chim. Acta*, 1980, vol. 114, p. 319-323.
  92. VIEIRA, J.A.; REIS, B.F.; KRONKA, E.A.M.; PAIM, A.P.S.; GINÉ, M.F. Multicommutation in flow analysis. Part 6. Binary sampling for wide concentration range turbidimetric determination of sulphate in plant digests. *Anal. Chim. Acta*, 1998, vol. 366, p. 251-255.
  93. VAN STADEN, J.F.; TALJAARD, R.E. Determination of sulphate in natural waters and industrial effluents by sequential injection analysis. *Anal. Chim. Acta*, 1996, vol. 331, p. 271-280.
  94. MORAIS, I.P.A.; SOUTO, M.R.S.; LOPES, T.I.M.S.; RANGEL, A.O.S.S. Use of a single air segment to minimise dispersion and improve mixing in sequential injection: turbidimetric determination of sulphate in waters. *Water Res.*, 2003, vol. 37, p. 4243-4249.
  95. VIEIRA, J.A.; RAIMUNDO JUNIOR, I.M.; REIS, B.F. Turbidimetric determination of sulphate employing gravity flow-based systems. *Anal. Chim. Acta*, 2001, vol. 438, p. 75-81.

- 
96. SONNE, K.; DASGUPTA, P.K. Simultaneous photometric flow-injection determination of sulfide, polysulfide, sulfite, thiosulfate, and sulfate. *Anal. Chem.*, 1991, vol. 63, p. 427-432.
  97. LIU, H.; DASGUPTA, P.K. A liquid drop: A windowless optical cell and a reactor without walls for flow injection analysis. *Anal. Chim. Acta*, 1996, vol. 326, p. 13-22.
  98. KOTZ, J.C.; TREICHEL JÚNIOR, P.M.; HARMAN, P.A. *Chemistry & Chemical Reactivity*. Belmont: Thomson Brooks/Cole, 2003. 997 p. ISBN 00-3033-604-X.
  99. SAAD, B.; WAI, W.T.; JAB, M.S.; NGAH, W.S.W.; SALEH, M.I.; SLATER, J.M. Development of flow injection spectrophotometric methods for the determination of free available chlorine and total available chlorine: comparative study. *Anal. Chim. Acta*, 2005, vol. 537, p. 197-206.
  100. QIANG, Z.; ADAMS, C.D. Determination of monochloramine formation rate constants with stopped-flow spectrophotometry. *Environ. Sci. Technol.*, 2004, vol. 38, p. 1435-1444.
  101. MEYER, S.T. O uso de cloro na desinfecção de águas, a formação de trihalometanos e os riscos potenciais à saúde pública. *Cad. Saúde Publ.*, 2004, vol. 10, p. 99-110.
  102. MESQUITA, R.B.R.; NORONHA, M.L.F.O.B.; PEREIRA, A.I.L.; SANTOS, A.C.F.; TORRES, A.F.; CERDÀ, V.; RANGEL, A.O.S.S. Use of tetramethylbenzidine for the spectrophotometric sequential injection determination of free chlorine in waters. *Talanta*, 2007, vol. 72, p. 1186-1191.
  103. SALAMI, F.H.; BONIFÁCIO, V.G.; FATIBELLO FILHO, O.; MARCOLINO JUNIOR, L.H. Determinação espectrofotométrica em fluxo de cloro em água usando célula de longo caminho óptico e multicomutação. *Quim. Nova*, 2009, vol. 32, p. 112-115.
  104. GORDON, G.; SWEETIN, D.L.; SMITH, K.; PACEY, G.E. Improvements in the N,N-diethyl-p-phenylenediamine method for the determination of free and combined residual chlorine through the use of FIA. *Talanta*, 1991, vol. 38, p. 145-149.
  105. CHISWELL, B.; O'HALLORAN, K.R. Acid yellow 17 as a spectrophotometric reagent for the determination of low concentrations of residual free chlorine. *Anal. Chim. Acta*, 1991, vol. 249, p. 519-524.

- 
106. VERMA, K.K.; JAM, A.; TOWNSHEND, A. Determination of free and combined residual chlorine by flow-injection spectrophotometry. *Anal. Chim. Acta*, 1992, vol. 261, p. 233-240.
107. CARLSSON, K.; MOBERG, L.; KARLBERG, B. The miniaturisation of the standard method based on the N,N'-diethyl-p-phenylenediamine (DPD) reagent for the determination of free or combined chlorine. *Water Res.*, 1999, vol. 33, p. 375-380.
108. SALAMI, F.H.; BONIFÁCIO, V.G.; OLIVEIRA, G.G.; FATIBELLO FILHO, O. Spectrophotometric multicommutated flow system for the determination of hypochlorite in bleaching products. *Anal. Lett.*, 2008, vol. 41, p. 3187-3197.
109. BORGES, S.S.; REIS, B.F. An automatic falling drop system based on multicommutation process for photometric chlorine determination in bleach. *Anal. Chim. Acta*, 2007, vol. 600, p. 66-71.
110. OLIVEIRA, A.R.M.; ZARBIN, A.J.G. Um procedimento simples e barato para a construção de um equipamento "Dip-Coating" para deposição de filmes em laboratório. *Quim. Nova*, 2005, vol. 28, p. 141-144.
111. CAVICCHIOLI, A.; GUTZ, I.G.R. In-line TiO<sub>2</sub>-assisted photodigestion of organic matter in aqueous solution for voltammetric flow analysis of heavy metals in water sample. *Anal. Chim. Acta*, 2001, vol. 445, p. 127-138.
112. SOEIRA, L.S. *Estudo da degradação do p-nitrofenol por ferro de valência zero: avaliação de processos redutivos e oxidativos*. São Paulo: Instituto de Química; Universidade de São Paulo, 2007. 90 p. Dissertação de Mestrado em Química.
113. ACEITUNO, M.; STALIKAS, C.D.; LUNAR, L.; RUBIO, S.; PÉREZ-BENDITO, D. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> photocatalytic oxidation of metol. Identification of intermediates and reaction pathways. *Water Res.*, 2006, vol. 36, p. 3582-3592.
114. SEPULVEDA, L.; MACRITCHIE, F. Thermodynamics of nonionic detergent-water systems. *J. Colloid Interface Sci.*, 1968, vol. 28, p. 19-23.
115. GU, T.; GALERA-GÓMEZ, P.A. Clouding of Triton X-114: The effect of added electrolytes on the cloud point of Triton X-114 in the presence of ionic surfactants. *Colloids Surf., A*, 1995, vol. 104, p. 307-312.

- 
116. ZAGATTO, E.A.G.; ARRUDA, M.A.Z.; JACINTHO, A.O.; MATTOS, I.L. Compensation of the Schlieren effect in flow-injection analysis by using dual-wavelength spectrophotometry. *Anal. Chim. Acta*, 1990, vol. 234, p. 153-160.
117. CADERNO TEMÁTICO Fundamentos da oxidação química no tratamento de efluentes e remediação de solos, vol. 01, 2004 [on-line]. [2009-05-04]. <<http://lqa.iqm.unicamp.br/cadernos/caderno1.pdf>>.
118. PEREIRA, W.S.; FREIRE, R.S. Ferro zero: uma nova abordagem para o tratamento de águas contaminadas com compostos orgânicos poluentes. *Quim. Nova*, 2005, vol. 28, p. 130-136.
119. GERNJAK, W.; KRUTZLER, T.; GLASER, A.; MALATO, S.; CACERES, J.; BAUER, R.; FERNÁNDEZ-ALBA, A.R. Photo-Fenton treatment of water containing natural phenolic pollutants. *Chemosphere*, 2003, vol. 50, p. 71-78.
120. ZIOLLI, R.L.; JARDIM, W.F. Mecanismo de fotodegradação de compostos orgânicos catalisada por TiO<sub>2</sub>. *Quim. Nova*, 1998, vol. 21, p. 319-325.
121. NOGUEIRA, R.F.P.; TROVÓ, A.G.; SILVA, M.R.A.; VILLA, R.D. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos Fenton e foto-Fenton. *Quim. Nova*, 2007, vol. 30, p. 400-408.
122. GOLIMOWSKI, J.; GOLIMOWSKA, K. UV-photooxidation as pretreatment step in inorganic analysis of environmental samples. *Anal. Chim. Acta*, 1996, vol. 325, p. 111-133.
123. KNIE, J.L.W.; LOPES, E.W.B. *Testes ecotoxicológicos: procedimentos, técnicas e aplicações*. Florianópolis: FATMA/GTZ, 2004. 288 p.
124. BRIENZA, S.M.B.; KRUG, F.J.; GOMES NETO, J.A.; NOGUEIRA, A.R.A.; ZAGATTO, E.A.G. Turbidimetric flow analysis. *J. Flow Injection Anal.*, 1993, vol. 10, p. 187-194.
125. WILSON, C.L.; WILSON, D.W. *Comprehensive analytical chemistry, volume XXXI: Surfactants in analytical chemistry*. Applications of organized amphiphilic media, Amsterdam: Elsevier, 1996. 313 p. ISBN 04-4489-033-5.

- 
126. PRADA, S.M.; GUEKEZIAN, M.; SUÁREZ-IHA, M.E.V. Alternative indirect method for sulfate determination in natural samples. *Anal. Chim. Acta*, 1996, vol. 329, p. 197-202.
127. WEAST, D.R. *Handbook of Chemistry and Physics*. Boca Raton: CRC Press, 1989. 2524 p. ISBN 08-4930-470-9.
128. EPA GUIDANCE MANUAL TURBIDITY PROVISIONS [on-line]. [2008-03-07]. Available from: <[http://www.epa.gov/ogwdw/mdbp/pdf/turbidity/app\\_c.pdf](http://www.epa.gov/ogwdw/mdbp/pdf/turbidity/app_c.pdf)>.
129. RÓDENAS-TORRALBA, E.; MORALES-RUBIO, A.; LAVORANTE, A.F.; REIS, B.F.; DE LA GUARDIA, M. Micropumping multicommutation turbidimetric analysis of waters. *Talanta*, 2007, vol. 73, p. 742-747.
130. HARVEY, D. *Modern Analytical Chemistry*. Oxford: McGraw-Hill Science, 2000. 816 p. ISBN 00-7237-547-7.
131. NEAL, M.; NEAL, C.; WICKHAM, H.; HARMAN, S. Determination of bromide, chloride, fluoride, nitrate and sulphate by ion chromatography: comparisons of methodologies for rainfall, cloud water and river waters at the Plynlimon catchments of mid-Wales. *Hydrol. Earth Syst. Sci.*, 2007, vol. 11, p. 294-300.
132. SANTOS FILHA, M.M.; REIS, B.F.; KRUG, F.J.; COLLINS, C.H.; BACCAN, N. Sulphate preconcentration by anion exchange resin in flow injection and its turbidimetric determination in water. *Talanta*, 1993, vol. 40, p. 1529-1534.
133. SANTELLI, R.E.; LOPES, P.R.S.; SANTELLI, R.C.L.; WAGENER, A.L.R. Turbidimetric determination of sulphate in waters employing flow injection and lead sulphate formation. *Anal. Chim. Acta*, 1995, vol. 300, p. 149-153.
134. SEYMOUR, E.H.; LAWRENCE, N.S.; COMPTON, R.G. Reaction with N,N-diethyl-p-phenylenediamine: a procedure for the sensitive square-wave voltammetric detection of chlorine. *Electroanalysis*, 2003, vol. 15, p. 689-694.
135. POBOZY, E.; PYRZYNSKA, K.; SZOSTEK, B.; TROJANOWICZ, M. Flow-injection spectrophotometric determination of free residual chlorine in waters with 3,3'-dimethylnaphtidin. *Microchem. J.*, 1995, vol. 51, p. 379-386.



- 
136. ICARBO, M.C.; MATEO, J.V.G.; CALATAYUD, J.M. Selective chlorine determination by gas diffusion in a tandem flow assembly and spectrophotometric detection with o-dianisidine. *Anal. Chim. Acta*, 2001, vol. 443, p. 153-163.
137. JIN, G.; YANG, J.; LI, J.F. Determination of chlorine dioxide using capillary on-line concentration coupled with flow injection analysis. *Microchim. Acta*, 2004, vol. 148, p. 171-175.
138. MARCH, J.G.; GUAL, M.; SIMONET, B.M. Determination of residual chlorine in greywater using o-tolidine. *Talanta*, 2002, vol. 58, p. 995-1001.
139. OCEAN OPTICS [on-line]. [2009-05-04]. Available from: <<http://www.oceanoptics.com>>.
140. HELLMA [on-line]. [2009-05-04]. Available from: <<http://www.hellma.com>>.
141. DALLAS, T.; DASGUPTA, P.K. Light at the end of the tunnel: recent analytical applications of liquid-core waveguides. *Trends Anal. Chem.*, 2004, vol. 23, p. 385-392.

## ***CURRICULUM VITAE***

**NOME:** Wanessa Roberto Melchert

**NASCIMENTO:** 16/02/1981 – Boituva/SP

### **EDUCAÇÃO**

Colégio Objetivo, Boituva/SP  
Ensino Médio  
Concluído em Dezembro/1998.

Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, Araraquara/SP  
Graduação em Química Bacharelado  
Concluído em Dezembro/2002.

Universidade de São Paulo, USP, São Paulo/SP  
Mestrado em Química (Química Analítica)  
Concluído em Abril/2004.

Universidade de São Paulo, USP, São Paulo/SP  
Doutorado em Química (Química Analítica)  
Concluído em Maio/2009.

### **OCUPAÇÃO**

Bolsista da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo.

### **PUBLICAÇÕES**

- MELCHERT, W.R.; ROCHA, F.R.P.; *A green analytical procedure for flow-injection determination of nitrate in natural waters*, Talanta 65, 461, 2005.

- MELCHERT, W.R.; CARDOSO, A.A.; *Construção de amostrador passivo de baixo custo para determinação de dióxido de nitrogênio*, Quim. Nova, 29, 365, 2006.

- ROCHA, F.R.P., INFANTE, C.M.C., MELCHERT, W.R. *A Multi-purpose flow system based*, Spectrosc. Lett., 39, 651, 2006.

- ARBEX, M., MARTINS, L.C., PEREIRA, L.A.A., CARDOSO, A.A., MELCHERT, W.R., ARBEX, R.F., SALDIVA, P.H.N., ZANOBETTI, A., BRAGA, A.L.F. *Indoor NO<sub>2</sub> air pollution and lung function of professional cooks*. Braz. J. Med. Biol. Res., 40, 527, 2007.
  
- MELCHERT, W.R., INFANTE, C.M.C., ROCHA, F.R.P. *Development and critical comparison of greener flow procedures for nitrite determination in natural waters*. Microchem. J., 85, 209, 2007.
  
- MELCHERT, W.R., ROCHA, F.R.P., RAIMUNDO JR., I.M., REIS, B.F. *Construção de uma cela de fluxo de longo caminho óptico para medidas espectrofotométricas*. Quim. Nova, 31, 427, 2008.
  
- MELCHERT, W.R., ROCHA, F.R.P. *An improved procedure for flow-based turbidimetric sulphate determination based on a liquid core waveguide and pulsed flows*. Anal.Chim. Acta, 616, 56, 2008.
  
- SCHMIDT JR., E., MELCHERT, W.R., ROCHA, F.R.P. *Flow-injection iodimetric determination of captopril in pharmaceutical preparations*. J. Braz. Chem. Soc., 20, 236, 2009.
  
- MELCHERT, W.R., ROCHA, F.R.P. *Cloud point extraction and concentration of carbaryl from natural waters*. Int. J. Environ. Anal. Chem., no prelo.