

Universidade Estadual de Campinas



Instituto de Química

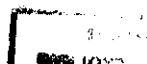
**DETERMINAÇÃO DE CONSTITUINTES  
GASOSOS ATRAVÉS DE SISTEMAS EM FLUXO  
MONO E BI-SEGMENTADOS**

Maria do Carmo Hespanhol da Silva  
**TESE DE DOUTORADO**

Orientador: Dr. Celio Pasquini

Campinas

Agosto de 1998



*À Mamãe in memoriam, ao Papai,  
à Tia Hilda e ao Tio João  
lutadores em potencial,  
que sempre me amaram  
e torceram para a realização  
dos meus sonhos.*

*Ao Nick, companheiro e amigo  
de todos os momentos,  
que nunca mediu esforços  
para me ajudar nesta jornada, e cujos  
incentivos e amor foram minhas  
vivas para continuar nos momentos difíceis.*

*Dedico esta tese*

## **AGRADECIMENTOS**

Ao Dr. Celio Pasquini pela orientação, apoio e incentivo durante todo o desenvolvimento deste trabalho, que graças ao seu entusiasmo, pudemos discutir sempre animadamente os resultados fazendo com que este trabalho fosse uma jornada sempre agradável e de muito aprendizado tanto pessoais quanto profissionais.

Ao Dr. Jarbas J. R. Rohwedder por toda a ajuda durante este trabalho, tanto de apoio e incentivos pessoais, quanto da execução dos programas, como das soluções dos “probleminhas” eletrônicos surgidos ao longo do desenvolvimento deste trabalho.

Ao Dr. Ivo M. Raimundo Jr. por suas sugestões sempre bem vindas.

Aos colegas de grupo: Cristina, Cleidiane, Cláudia, Eduardo, Fernanda, Henrique, Ileana, Jefferson, Maggie, Martha, Paulo Augusto, Paulo Saliba, Pedro, Raquel Nogueira, Raquel Sofia, Renato Sacha, Renato, Roberta, Rosana, Soraya e Viviane pela convivência alegre e descontraída, além de serem pessoas dispostas a cooperarem, contribuindo para que este trabalho se realizasse.

Aos funcionários do Instituto de Química que contribuíram para a realização deste trabalho, especialmente ao Mário e ao Marcos pela boa vontade com que sempre tentaram confeccionar peças fundamentais para o desenvolvimento deste trabalho.

Às minhas amigas Cida, Claudinha, Dena, Maria Inês e Nicole pela amizade e apoio durante o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Newton Pimenta pela amizade, disponibilidade, discussões, análises cromatográficas das amostras de dióxido de carbono e especialmente pela sua boa vontade em ajudar.

Ao Centro Tecnológico de Embalagens de Alimentos do ITAL, especialmente a Claire pelas discussões e análises cromatográficas de O<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> em embalagens de alimentos.

Às empresas Frescarini e Vigor pela doação das amostras de alimentos, especialmente ao Nilson (Vigor) que sempre teve muito boa vontade e se dispôs a discutir os problemas inerentes às embalagens, bem como os resultados encontrados.

Ao Instituto de Química da UNICAMP pela oportunidade concedida.

À FAPESP pelo apoio financeiro, sem o qual este trabalho não poderia ser realizado.

A todas as pessoas que aqui não foram citadas, mas que sem dúvida contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho.

*Muito obrigada.*

## Maria do Carmo Hespanhol da Silva

*Nascimento:* 15 de Junho de 1966

*Nacionalidade:* brasileira

*Sexo:* feminino

*Naturalidade:* Juiz de Fora - MG

*Estado civil:* casada

*Filiação:* José Celeste Hespanhol e Cecília Gonçalves Hespanhol

### 1.1- Principais etapas da carreira

#### 1) *Doutorado:*

Instituto de Química

Universidade Estadual de Campinas - Campinas - SP

Área: Química Analítica

Título da tese: Determinação de constituintes gasosos através de sistemas em fluxo mono e bi-segmentados

Bolsa de Doutorado da FAPESP (Março/1996 a Agosto/1998)

#### 2) *Professora de Química no 2º Grau*

Escola Estadual "Effie Rolfs" - Viçosa - MG

Período: Fevereiro/1995 a Dezembro/1995

#### 3) *Mestrado:*

Instituto de Química

Universidade Estadual de Campinas - Campinas - SP

Área: Química Analítica

Título da tese: Estudo da imobilização, via radiação gama, de fase estacionária líquida, sobre suporte de sílica para uso em cromatografia líquida de alta eficiência

Bolsa de Mestrado do CNPq (Março/1991 a Maio/1993)

#### 4) *Iniciação Científica:*

Instituto de Química

Universidade Estadual de Campinas - Campinas - SP

Área: Química Orgânica

Bolsa de Trabalho do SAE (Maio/1990 a Fevereiro/1991)

#### 5) *Iniciação Científica:*

Instituto de Química

Universidade Estadual de Campinas - Campinas - SP

Área: Química Orgânica

Bolsa de Iniciação Científica do CNPq (Agosto/1988 a Julho/1989)

## 2.1. Trabalhos Publicados

- 1) M. C. H. da Silva, C. Pasquini, "Determination of gaseous species by monosegmented flow systems. Volumetric determination of oxygen and carbon dioxide", *Anal. Chim. Acta*, 349 (1997) 377 - 384
- 2) M. C. H. da Silva, J. J. R. Rohwedder, C. Pasquini, "Determination of carbon dioxide in gaseous samples using a monosegmented flow system and conductimetric detection", *Anal. Chim. Acta*, 366 (1998) 223-229
- 3) M. C. H. da Silva, I. C. F. S. Jardim, "Preparation of a C-18 stationary phase immobilized by gamma radiation for use in high performance liquid chromatography (HPLC)", *J. Liq. Chromatog. & Related Technologies*, (no prelo)

**2.2. Patentes Pendentes:** Analisador de Amostras Gasosas submetida em 1996.

## 2.3. Participação em reuniões científicas

- 1) Silva, M. C. H. da & Pasquini, C., "Desenvolvimento de um sistema em fluxo bissegmentado espectrofotométrico para a determinação de O<sub>2</sub>".  
21ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química - Poços de Caldas, Minas Gerais, Brasil, Maio de 1998
- 2) Silva, M. C. H. da; Rohwedder, J. J. R. & Pasquini, C., "Determination of low concentration of carbon dioxide in gaseous samples by monosegmented flow system and conductimetric detection"  
VII International Conference on Flow Analysis - Piracicaba, São Paulo, Brasil, Agosto de 1997
- 3) Silva, M. C. H. da; & Pasquini, C., "Determinação de CO<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> em amostras gasosas empregando análise em fluxo monossegmentado".  
20ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química - Poços de Caldas, Minas Gerais, Brasil, Maio de 1997
- 4) Silva, M. C. H. da & Jardim, I. C. S. F., "Comparação de fase estacionária C-18 obtida via radiação-γ com fase estacionária comercial C-18"  
VIII Encontro Nacional de Química Analítica - Belo Horizonte, Minas Gerais, Brasil, Setembro de 1995
- 5) Oliveira, W. A. de & Hespanhol, M. C., "Sensor óptico para a determinação de mercúrio (II), baseado em ditizona imobilizada"  
18ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química - Caxambu, Minas Gerais, Brasil, Maio de 1995

- 6) Hespanhol, M. C. & Jardim, I. C. S. F., "Estudo da influência do ambiente na imobilização, por irradiação, de fases estacionárias C-18"  
17ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química - Caxambu, Minas Gerais, Brasil, Maio de 1994
- 7) Hespanhol, M. C. & Jardim, I. C. S. F., "Influência da extração e lavagem com solvente no aspecto e eficiência de uma fase C-18 imobilizada por radiação gama"  
SIMCRO'93: Simpósio Brasileiro de Cromatografia e Técnicas Afins - Águas de São Pedro, São Paulo, Brasil, Setembro de 1993
- 8) Hespanhol, M. C. & Jardim, I. C. S. F., "Estabilidade de colunas recheadas com fase estacionária C-18 imobilizada via radiação gama"  
SIMCRO'93: Simpósio Brasileiro de Cromatografia e Técnicas Afins - Águas de São Pedro, São Paulo, Brasil, Setembro de 1993
- 9) Hespanhol, M. C. & Jardim, I. C. S. F., "Estudo de dois métodos de secagem na preparação de fase estacionária para Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE)  
VII Encontro Nacional de Química Analítica - Rio de Janeiro, Brasil, Setembro de 1993
- 10) Hespanhol, M. C.; Anazawa, T. A. & Jardim, I. C. S. F., "Influência do conteúdo de água em fases móveis binárias para Cromatografia Líquida de Alta Eficiência"  
VII Encontro Nacional de Química Analítica - Rio de Janeiro, Brasil, Setembro de 1993
- 11) Hespanhol, M. C. & Jardim, I. C. S. F., "Efeito da radiação gama na preparação de fase reversa do tipo C-18 para Cromatografia Líquida de Alta Eficiência"  
16ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química - Caxambu, Minas Gerais, Brasil, Maio de 1993
- 12) Jardim, I. C. S. F.; Anazawa, T. A.; Nascimento, S. C.; Hespanhol, M. C. & Collins, K. E., "Influência da concentração da suspensão no enchimento de colunas para Cromatografia Líquida de Alta Eficiência"  
16ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química - Caxambu, Minas Gerais, Brasil, Maio de 1993

## ÍNDICE

Lista de Abreviaturas	iii
Índice de Figuras	iv
Índice de Tabelas	vii
Abstract	ix
Resumo	x
<b>I. Introdução</b>	<b>1</b>
I.1. Aspectos Gerais da Determinação de O <sub>2</sub> e CO <sub>2</sub> em Amostras Gasosas	1
I.2. Análise em Fluxo	4
I.3. Análise em Fluxo Monossegmentado	6
<b>II. Objetivos</b>	<b>9</b>
<b>III. Parte Experimental</b>	<b>10</b>
III.1. Reagentes e Misturas Gasosas Padrões	10
III.2. Montagem do Sistema em Fluxo Monossegmentado Volumétrico (MSFA)	11
III.2.1. Funcionamento do Analisador em Fluxo Monossegmentado Volumétrico	16
III.3. Sistema em Fluxo Monossegmentado Condutimétrico	20
III.3.1. Operação do Sistema em Fluxo Monossegmentado Condutimétrico	23
III.4. Montagem do Sistema em Fluxo Bissegmentado Espectrofotométrico	25
III.4.1. Princípio de Funcionamento do Sistema em Fluxo Bissegmentado Espectrofotométrico	27
III.5. Determinação de CO <sub>2</sub> e O <sub>2</sub> por Cromatografia a gás	31
III.5.1. Determinação de CO <sub>2</sub> por Cromatografia a Gás	31
III.5.2. Determinação de CO <sub>2</sub> e O <sub>2</sub> por Cromatografia a Gás em Embalagens de Alimentos	31
<b>IV. Resultados e Discussão</b>	<b>32</b>
IV.1. Determinação de Oxigênio e Dióxido de Carbono através do Sistema em Fluxo Monossegmentado Volumétrico	32
IV.1.1. Estudo dos Reagentes	32
IV.1.2. Estudo da Configuração do Sistema Volumétrico	36
IV.1.3. Estudos envolvendo o Nitrogênio como Amostra Gasosa	39
IV.1.4. Otimização do SFMV para determinação de O <sub>2</sub>	42
IV.1.5. Determinação de Padrões Primários de Misturas Gasosas	45
IV.1.5.a. Determinação de O <sub>2</sub>	46
IV.1.5.b. Determinação de CO <sub>2</sub>	49
IV.1.5.c. Determinação Sequencial de CO <sub>2</sub> e O <sub>2</sub>	51
IV.2. Determinação de CO <sub>2</sub> através do Sistema em Fluxo Monossegmentado Condutimétrico	54

IV.2.1. Estudos Prévios do Sistema Condutimétrico	54
IV.2.2. Otimização do Sistema Condutimétrico	56
IV.2.3. Curva Analítica Típica do Sistema Condutimétrico	61
IV.2.4. Influência da Presença da Segunda Bolha na Determinação Condutimétrica de CO <sub>2</sub>	63
IV.2.5. Solubilidade e Ionização do CO <sub>2</sub>	64
IV.2.6. Sinais Típicos do Sistema Condutimétrico	66
IV.2.7. Determinação de CO <sub>2</sub>	66
IV.3. Determinação de O <sub>2</sub> através do Sistema em Fluxo Bissegmentado Espectrofotométrico	68
IV.3.1. Otimização do Sistema Espectrofotométrico	68
IV.3.1.a. Otimização e Estudos do Sistema Bissegmentado com Nova Configuração	75
IV.3.2. Curva Analítica Típica	78
IV.4. Determinação de CO <sub>2</sub> e O <sub>2</sub> em Amostras Reais	80
IV.4.1. Estudo da Concentração de KOH	80
IV.4.2. Determinação de CO <sub>2</sub> e O <sub>2</sub>	82
V. Aplicações do SFBE à determinação de outros analitos gasosos	88
V.1. Determinação de Dióxido de Nitrogênio	88
VI. Conclusões	92
VII. Referências Bibliográficas	94



**LISTA DE ABREVIATURAS**

<b>AP</b>	ácido pirogálico
<b>CETEA</b>	Centro de Tecnologia de Embalagens
<b>CG</b>	Cromatografia à gás
<b>Ci</b>	concentração inicial
<b>d.e.</b>	diâmetro externo
<b>d.i.</b>	diâmetro interno
<b>FIA</b>	Análise por Injeção em Fluxo
<b>ITAL</b>	Instituto de Tecnologia de Alimentos
<b>L</b>	comprimento do tubo reator
<b>LED</b>	diodo emissor de luz
<b>OP</b>	chave óptica ou opto
<b>r</b>	coeficiente de correlação
<b>s</b>	estimativa do desvio padrão absoluto
<b>Sc</b>	segmento líquido coletor
<b>SFBE</b>	Sistema em Fluxo Bissegmentado Espectrofotométrico
<b>SFBV</b>	Sistema em Fluxo Bissegmentado Volumétrico
<b>SFMC</b>	Sistema em Fluxo Monossegmentado Condutimétrico
<b>SFMV</b>	Sistema em Fluxo Monossegmentado Volumétrico
<b>S<sub>R</sub></b>	Segmento líquido dos reagentes
<b>s<sub>R</sub></b>	estimativa do desvio padrão relativo
<b>u.a.</b>	unidades arbitrárias
<b>V<sub>a</sub></b>	volume de amostra
<b>v<sub>AP</sub></b>	vazão de adição do ácido pirogálico
<b>v<sub>C</sub></b>	vazão do fluido carregador
<b>V<sub>C</sub></b>	volume do segmento líquido coletor
<b>v<sub>KOH</sub></b>	vazão de adição do KOH
<b>V<sub>m</sub></b>	volume do monossegmento
<b>v<sub>R</sub></b>	vazão dos reagentes
<b>V<sub>R</sub></b>	volume do segmento dos reagentes
<b>V<sub>r</sub></b>	volume do tubo reator

**ÍNDICES DE FIGURAS**

I.1. Aparelho de Orsat.	2
I.2. Tubo reator contendo o perfil da amostra do sistema monossegmentado.	7
III.1. Circuito eletrônico básico das chaves ópticas.	13
III.2. Circuito da interface eletrônica empregada na aquisição do estado lógico das chaves ópticas.	15
III.3. I. Injetor usado na introdução de amostras gasosas no sistema MSFA. II. Esquema da amostra após a injeção no tubo de vidro.	17
III.4. Sistema em fluxo monossegmentado empregado na determinação volumétrica de gases.	18
III.5. Esquema mostrando a contagem do intervalo de tempo da amostra antes e após absorção.	19
III.6. Sistema em Fluxo Monossegmentado usado na determinação Condutimétrica de CO <sub>2</sub> .	24
III.7. Disposição da amostra gasosa no Sistema em Fluxo Bissegmentado.	25
III.8. Circuito integrado LM348.	26
III.9. Circuito eletrônico usado para ajustar o offset, ganho e inversor.	26
III.10. Sistema em Fluxo Bissegmentado Espectrofotométrico.	28
III.11. Sistema em fluxo bissegmentado espectrofotométrico com o tubo reator de vidro, porém com um novo formato.	29
III.12. Esquema do sistema em fluxo bissegmentado, cujo caminho de reação foi diminuído para 50 cm e ao qual foi acoplado uma cela de fluxo de 1,5 cm de caminho óptico.	30
IV.1. Efeito da concentração de KOH e Ácido Pirogálico sobre a absorção de oxigênio de padrões primários (pp) com teores 5,01; 15,1 e 25,3 %(v/v) de O <sub>2</sub>	42
IV.2. Efeito da variação de volume de amostra sobre a absorção de O <sub>2</sub> , usando padrões primários (pp) com 5,01; 15,1 e 25,3 %(v/v) de O <sub>2</sub> .	43
IV.3. Efeito da vazão do fluido carregador sobre a absorção de O <sub>2</sub> dos padrões primários (pp) contendo 5,01; 15,1 e 25,3 %(v/v) de O <sub>2</sub> .	44
IV.5. Curva analítica obtida com os padrões primários (pp) de O <sub>2</sub> com 5,01; 10,1; 15,1; 20,1; 25,3 e 50,9 % (v/v).	48

IV.6. Efeito da concentração de KOH sobre a absorção de CO <sub>2</sub> .	49
IV.7. Curva analítica obtida na determinação de O <sub>2</sub> .	53
IV.8. Curva analítica obtida na determinação de CO <sub>2</sub> .	53
IV.9. Resultados obtidos no estudos das melhores condições do sistema desenvolvido	58
IV.10. Sinal analítico obtido para uma amostra de [CO <sub>2</sub> ] = 720 µL <sup>-1</sup> com dois tipos de reator.	60
IV.11. Curva analítica típica obtida com os padrões preparados a partir de gelo seco (branco, 90, 180, 360 e 720 µL <sup>-1</sup> de CO <sub>2</sub> ).	60
IV.12. Sinais obtidos na determinação condutimétrica de uma amostra contendo 450 µL <sup>-1</sup> de CO <sub>2</sub> .	64
IV.13. Resultados obtidos no estudo da transferência de CO <sub>2</sub> para o monossegmento líquido	65
IV.14. Sinais típicos obtidos na determinação de CO <sub>2</sub> em amostras gasosas.	66
IV.15. Resultados obtidos no estudo da influência do volume de amostra no sinal analítico.	69
IV.16. Sinais analíticos obtidos para volume de segmento coletor de 50 e 100 µL, respectivamente.	71
IV.17. Influência do volume do segmento líquido coletor.	71
IV.18. Influência da concentração do ácido pirogálico na determinação espectrofotométrica de O <sub>2</sub> .	73
IV.19. Sinais analíticos obtidos para [O <sub>2</sub> ] = 2,0 %(v/v) nos estudos da influência da [AP] e volume do segmento líquido coletor.	73
IV.20. Estudo do tipo de tubo reator usado para determinação de O <sub>2</sub> em padrões primários.	75
IV.21. Estudo da concentração de KOH para a nova configuração do sistema bissegmentado.	76
IV.22. Estudo da concentração do ácido pirogálico ([AP]) para a nova configuração do sistema bissegmentado.	77
IV.23. Curva analítica típica obtida para o Sistema em Fluxo Bissegmentado Espectrofotométrico para padrões primários na faixa de 0,5 a 2,0 %(v/v).	78

- IV.24. Curva analítica típica obtida para o Sistema em Fluxo Bissegmentado Espectrofotométrico (cela de fluxo = 1,5 cm) para determinação de padrões primários na faixa de 0,5 a 2,0 % (v/v). 79
- IV.25. Curvas analíticas obtidas na determinação de CO<sub>2</sub> (30 a 70 %v/v), variando-se a concentração de KOH. 81
- V.1. Sistema em Fluxo Bissegmentado Espectrofotométrico para a determinação de NO<sub>2</sub> em ar sintético. 89
- V.2. Curva analítica obtida na determinação de NO<sub>2</sub> em ar sintético, cuja faixa de concentração varia entre 24 a 160 nL L<sup>-1</sup>. 90

**ÍNDICES DE TABELAS**

IV.1. Resultados obtidos no estudo da absorção de O <sub>2</sub> existente no ar, através de diferentes reagentes	33
IV.2. Valores de $r_{AN}$ obtidos em função das modificações efetuadas no analisador volumétrico de amostras gasosas.	38
IV.3. Resultados obtidos para medidas de tempo da bolha 2 contendo N <sub>2</sub> na ausência e presença dos reagentes no SFMV.	39
IV.4. Resultados obtidos saturando-se o N <sub>2</sub> usado como amostra com água.	40
IV.5. Resultados obtidos empregando-se bombeamento/aspiração do fluido carregador.	41
IV.6. Resultados obtidos no estudo do volume de amostra (V <sub>a</sub> ) introduzido no SFMV.	43
IV.7. Resultados encontrados para a concentração de oxigênio usando o Procedimento I e II para o sistema volumétrico SFMV.	47
IV.8. Resultados encontrados na determinação de dióxido de carbono em misturas gasosas usando os Procedimentos I e II no sistema volumétrico SFMV.	50
IV.9. Resultados obtidos na determinação de CO <sub>2</sub> em misturas contendo O <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> e CO <sub>2</sub> .	51
IV.10. Determinação seqüencial de O <sub>2</sub> e CO <sub>2</sub> em amostras gasosas.	52
IV.11. Resultados obtidos na determinação condutimétrica de CO <sub>2</sub> usando amostras de ar ambiente variando-se o comprimento (L) do tubo reator de teflon e o uso ou não de coluna de resina de troca-iônica antes do injetor.	55
IV.12. Resultados obtidos na avaliação da precisão no preparo dos padrões preparados a partir de gelo seco, valores obtidos para n=6.	62
IV.13. Resultados obtidos na verificação da repetibilidade do sistema condutimétrico, injetando-se V <sub>a</sub> iguais a 100 e 500μL, onde N=3 para os padrões primários e N=15 para o ar sintético	63
IV.14. Determinação de CO <sub>2</sub> por análise em fluxo monossegmentado condutimétrico	67
IV.15. Resultados obtidos no estudo da repetibilidade do sistema em fluxo bissegmentado espectrofotométrico, com o reator reto e sistema de detecção acoplado direto sobre o mesmo (n = 3).	79

- IV.16. Resultados obtidos no estudo da repetibilidade do sistema em fluxo bissegmentado espectrofotométrico, com o reator em vários “s” e cela de fluxo com caminho óptico de 1,5 cm (n=7). 80
- IV.17. Determinação de O<sub>2</sub> por Análise em Fluxo Bissegmentado Volumétrica e Espectrofotométrica para amostras de queijo parmesão, massa fresca e leite em pó. 84
- IV.18. Determinação de CO<sub>2</sub> por Análise em Fluxo Bissegmentado Volumétrica para amostras de queijo parmesão, massa fresca e leite em pó. 85
- IV.19. Determinação de O<sub>2</sub> por Análise em Fluxo Bissegmentado Espectrofotométrico para amostras de queijo parmesão, massa fresca e leite em pó. 86
- IV.20. Determinação de CO<sub>2</sub> por Análise em Fluxo Bissegmentado Volumétrico para amostras de queijo parmesão, massa fresca e leite em pó. 87

## ABSTRACT

**Title:** Determination of Gaseous Constituents by Mono and Bi-segmented Flow Systems.

**Author:** Maria do Carmo Hespanhol da Silva

**Adviser:** Dr. Celio Pasquini

This work describes some analytical methodologies developed for the determination of gaseous analytes by using the monosegmented flow approach. A volumetric monosegmented flow system (VMFS) was developed to determine O<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> in concentrations higher than 5 % (v/v) yielding results with relative precision (rsd) better than 3% and accuracy of 0.1 % (v/v). About 30 samples can be processed per hour. The VMFS was applied to the determination of CO<sub>2</sub> present in the head space of food packages. Another monosegmented system was developed by employing conductimetric detection (CMFS) and applied to the determination of CO<sub>2</sub> in gaseous samples in concentration range 100 to 1,000  $\mu\text{L L}^{-1}$ . In this situation a second order equation for the analytical curve was obtained. Measurements showed good relative precision (rsd < 5%) and the accuracy was assessed by comparison with gas chromatography (GC). A mean relative error of 5.6 % was observed. A new approach to the flow analysis principle was proposed in which two liquid segments (a bisegmented system, SBFS) were employed to allow gaseous analytes to be determined in range from  $\mu\text{L L}^{-1}$  (ppm(v/v)) to  $\text{nL L}^{-1}$  (ppb(v/v)). The SBFS employed spectrophotometric detection in order to determine O<sub>2</sub> present in head space of food packages. Results were compared with GC and good accuracy was confirmed. This system can be used for determination of different gaseous analytes such as NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S etc, depending only on the selective reagent employed for absorption and/or reaction. The SBFS has been preliminarily evaluated for determination of NO<sub>2</sub> in synthetic air. A linear analytical curve was obtained in the range from 24 to 250  $\text{nL L}^{-1}$ . With the spectrophotometric or conductometric systems about 60 samples per hour can be processed.

## RESUMO

**Título:** Determinação de Constituintes Gasosos através de Sistemas em Fluxo Mono e Bi-Segmentados.

**Autora:** Maria do Carmo Hespanhol da Silva

**Orientador:** Dr. Celio Pasquini

Metodologias usando sistemas monossegmentados foram desenvolvidas para a determinação de analitos gasosos presentes em altos e baixos teores nas amostras gasosas. Para a determinação de O<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>, em concentrações maiores do que 5 %(v/v) desenvolveu-se um sistema em fluxo monossegmentado volumétrico (SFMV), cuja precisão melhor que 3% foi obtida, enquanto um erro de 0,1 %(v/v) foi encontrado. Cerca de 30 amostras por hora podem ser processadas por este sistema. O SFMV foi aplicado a determinação de CO<sub>2</sub> contido no espaço livre de embalagens de alimentos obtendo-se boa exatidão. Um sistema em fluxo monossegmentado condutimétrico (SFMC) foi desenvolvido para a determinação de CO<sub>2</sub> em amostras gasosas na faixa de concentração de 100 a 1000  $\mu\text{L L}^{-1}$ . A curva analítica obtida correspondeu a uma equação de 2<sup>o</sup> grau com coeficiente de correlação (r) igual a 0,99923. As medidas apresentaram boa precisão (< 5 %) e o erro foi calculado através da comparação com cromatografia a gás (CG), obtendo-se um erro relativo médio igual a 5,6 %. Um novo sistema em fluxo com dois segmentos líquidos, daí o nome bissegmentado, foi desenvolvido para a análise de analitos gasosos desde  $\mu\text{L L}^{-1}$  (ppm(v/v)) a  $\text{nL L}^{-1}$  (ppb(v/v)). O sistema em fluxo bissegmentado espectrofotométrico (SFBE) foi aplicado na determinação de O<sub>2</sub> presente no espaço livre de embalagens de alimentos, cujos resultados quando comparados a CG apresentaram boa exatidão. Este sistema pode ser aplicado a determinação de diversos analitos gasosos tais como NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S etc., dependendo apenas do reagente seletivo para a reação com cada um destes analitos. O SFBE foi também usado na determinação de NO<sub>2</sub> em ar sintético obtendo-se uma curva analítica linear na faixa de 24 a 250  $\text{nLL}^{-1}$ . Com os sistemas espectrofotométrico e condutimétrico podem ser processadas cerca de 60 amostras por hora.



## I. INTRODUÇÃO

### I.1. ASPECTOS GERAIS DA DETERMINAÇÃO DE O<sub>2</sub> E CO<sub>2</sub> EM AMOSTRAS GASOSAS

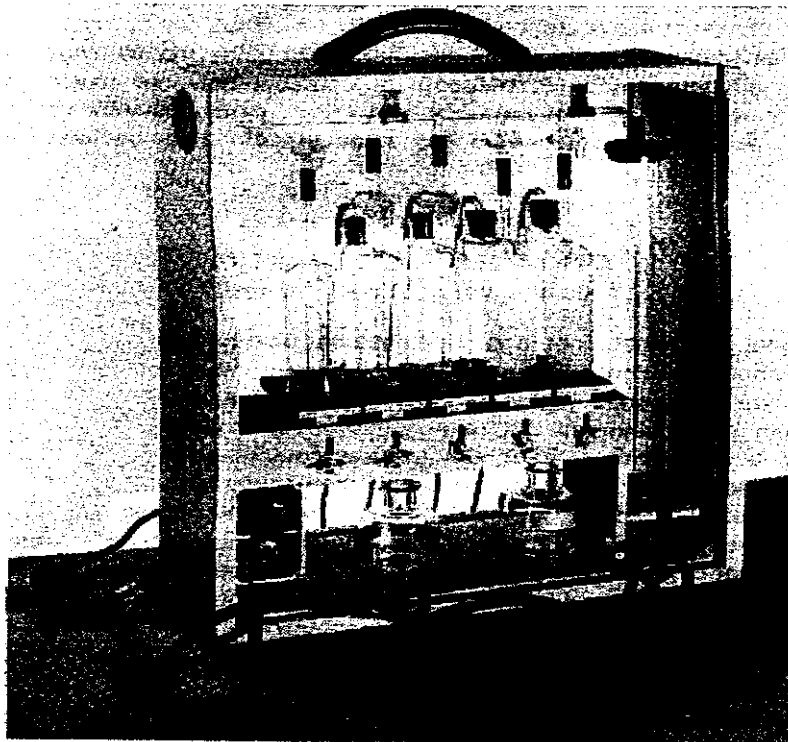
Dentre as técnicas existentes para determinação de espécies como o oxigênio e o dióxido de carbono em amostras gasosas, a gasometria volumétrica é uma das mais antigas [1-6]. Esta técnica normalmente é usada para determinação de constituintes em altos teores (> 1 % (v/v)), enquanto a condutividade térmica[7] e a colorimetria [8,9] são geralmente empregadas quando se deseja determinar os constituintes presentes em baixos teores ( 100 a 800 µgL<sup>-1</sup>).

A gasometria volumétrica é uma técnica relativamente simples e de baixo custo, baseia-se na absorção da espécie gasosa a ser determinada em um reagente apropriado, sendo a concentração da espécie obtida através da diferença no volume da amostra gasosa medido antes e após a absorção [10].

Os aparelhos tipo Orsat (Figura I.1) foram largamente usados em gasometria volumétrica, assim como outros aparelhos semelhantes a estes, porém mais sofisticados [11], principalmente em análise de gases combustíveis [5].

O aparelho de Orsat portátil, observado na Figura I.1, é constituído de uma espécie de bureta, a qual é usada para medir o volume do gás antes e após a absorção. O aparelho de Orsat portátil, ou curto-Orsat, normalmente é usado para

determinação de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$  e  $\text{CO}$ . A absorção se dá pela adição da mistura gasosa às diversas pipetas dispostas seqüencialmente preenchidas com diferentes reagentes e conectadas à bureta para medida do volume logo após a absorção da espécie de interesse. Os reagentes mais comuns são: solução de pirogalato de potássio ou cloreto de crômio II para absorção do  $\text{O}_2$ , solução de hidróxido de potássio para absorção do  $\text{CO}_2$  e solução ácida de cloreto de cobre I para absorção de  $\text{CO}$  [4-6].



**Figura I.1.** Aparelho de Orsat

O aparelho de Orsat usado em laboratórios (longo-Orsat) é um pouco mais complexo e normalmente, como mencionado acima, bastante utilizado em análises

de gases combustíveis, onde se determinam principalmente: dióxido de carbono, hidrocarbonetos insaturados, oxigênio e monóxido de carbono.

Apesar da utilização do aparelho de Orsat proporcionar boa precisão e exatidão, ele necessita de grandes volumes de reagentes e de amostra, além de manipulações, muitas vezes trabalhosas, o que leva a um consumo de tempo relativamente alto para cada análise.

Algumas técnicas mais recentes têm sido usadas para análise de misturas gasosas contendo  $O_2$  e  $CO_2$ , como a cromatografia a gás [12-16], espectroscopia no infravermelho [17] e espectrometria de massas [18-20].

Na área de produtos alimentícios tem-se difundido bastante o uso de atmosferas modificadas para conservação de alimentos embalados, onde o  $CO_2$  é largamente usado devido a suas características atóxicas e bacteriostáticas [21-27]. Os teores de  $CO_2$  variam de 0 a 70 % (v/v) enquanto o  $O_2$  é mantido no menor teor possível (0 a 3 % (v/v)) [28-30], com exceção de embalagens de carnes cujo teor de  $O_2$  no espaço livre da embalagem pode chegar a 80 % (v/v).

No entanto a presença de  $O_2$  nas embalagens alimentícias poderá ou não favorecer a conservação do produto. No caso de frutas e verduras alguns autores consideram que a presença de  $O_2$  em baixo teor reduziria processos oxidativos, bem como a respiração e o amadurecimento [31]. Já para outros tipos de produto como queijo, leite e massas o teor de  $O_2$  mesmo que muito baixo provocaria problemas de deterioração dos produtos, devido ao crescimento de microorganismos levando a

diminuição do tempo de vida do produto. Por este motivo alguns instrumentos comerciais especialmente desenvolvidos para determinação de  $O_2$  e  $CO_2$  no espaço livre de embalagens de alimentos que baseiam-se na propriedade paramagnética do  $O_2$ , bem como na absorção do  $CO_2$  na região do infravermelho, foram desenvolvidos para quantificar estas espécies [32-38].

## **I.2. ANÁLISE EM FLUXO**

A análise por injeção em fluxo (FIA) [39] e a análise em fluxo monossegmentado (MSFA) [40] têm sido largamente utilizadas na mecanização de processos como destilação [41], extração líquido-líquido [42-44], extração em fase única [45] e gravimetria [46] com o intuito de economizar reagentes, amostras e tempo, bem como evitar erros inerentes às manipulações humanas.

Apesar da grande variedade de metodologias automatizadas em sistemas de fluxo, a determinação volumétrica de gases ainda não foi explorada com vista à sua automação ou mecanização.

Existem na literatura poucos relatos do uso das técnicas de análise em fluxo aplicadas a amostras gasosas. Com respeito ao oxigênio e ao dióxido de carbono, quando presentes em altos teores nas amostras, nenhum trabalho foi encontrado. Entretanto, para a análise de  $SO_2$ ,  $Cl_2$ ,  $Br_2$  e  $CO_2$  encontraram-se alguns estudos

considerando-se os mesmos em baixas concentrações, onde a Análise por Injeção em Fluxo (FIA) foi empregada [47-51].

A técnica de análise em fluxo é bastante utilizada para a determinação de espécies gasosas dissolvidas, principalmente com relação à determinação de  $\text{CO}_2$ , no entanto, alguns trabalhos descrevem a determinação de oxigênio dissolvido. Ducan et al. [52] construíram um sistema em fluxo para detecção de pequenas quantidades de  $\text{O}_2$  através da reação com pirogalato de potássio. Chai e Danielsson [53] utilizando FIA com injeção de reagentes, também conhecida como FIA reversa, determinaram o teor de  $\text{O}_2$  dissolvido em soluções aquosas através da detecção do produto formado entre pirogalato de potássio e  $\text{O}_2$ . O sistema FIA também foi utilizado na detecção por fosforescência do  $\text{O}_2$  dissolvido [54].

Skeggs [55] em 1960 desenvolveu uma metodologia para a determinação de  $\text{CO}_2$  em soro e plasma através da técnica de análise em fluxo segmentado. Skeggs usou uma câmara para separar a fase gasosa da fase líquida. No entanto, com o passar dos anos e com o desenvolvimento da técnica de análise por injeção em fluxo, começou-se a usar as membranas de permeação, de tal forma que a espécie gasosa atravessasse a mesma sendo posteriormente detectada. Hansen [56] usou este tipo de sistema com membrana para determinação de amônia, dióxido de carbono e dióxido de enxofre em sistema de fluxo não segmentado. van der Linden [57] estudou o uso de membranas de permeação no sistema FIA. O sistema FIA acoplado a uma membrana de permeação também foi usado para determinação

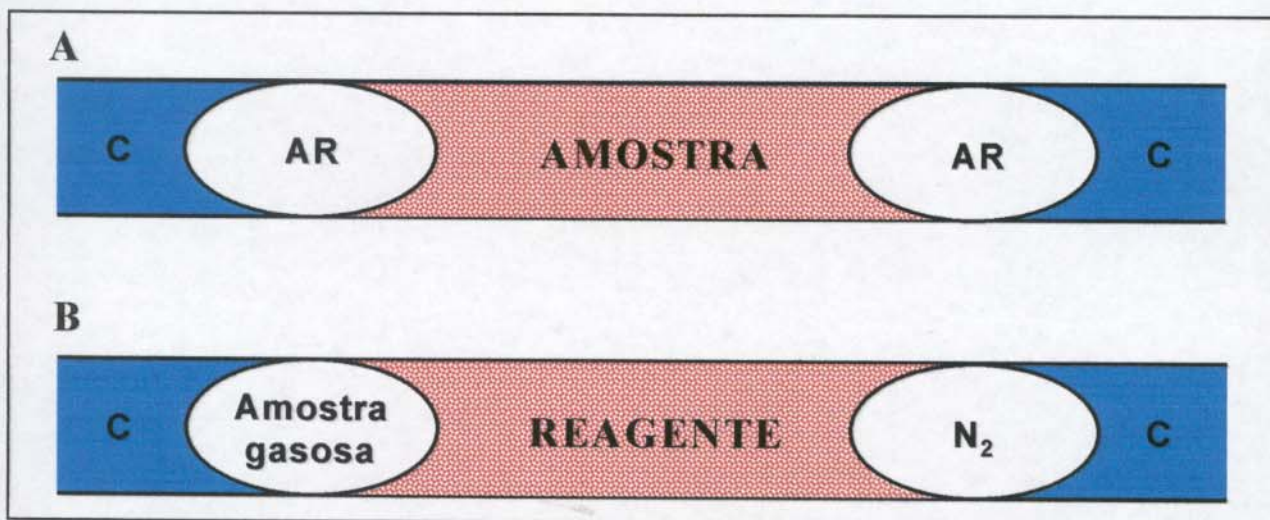
espectrofotométrica de CO<sub>2</sub> [58]. Recentemente, Kubáň e Dasgupta [59] e Kubáň [60] estudaram a determinação de CO<sub>2</sub> através do sistema FIA por detecção condutimétrica.

### **I.3. ANÁLISE EM FLUXO MONOSSEGMENTADO**

Nos sistemas de análise em fluxo monossegmentado, uma amostra líquida é introduzida em um fluido carregador entre duas bolhas de ar [40,61]. A Figura I.2A mostra um tubo reator onde se encontram a amostra, as bolhas de ar e o fluido carregador, durante o transporte para o detector, num sistema em fluxo monossegmentado típico. Esta amostra pode ter recebido os reagentes em uma etapa prévia ou estes podem ter sido adicionados seqüencialmente, enquanto o monossegmento líquido contendo amostra é impulsionado para o detector [40].

Os sistemas em fluxo monossegmentado ainda não exploraram a possibilidade da amostra constituir a fase gasosa representada pelas duas bolhas ou uma das bolhas que definem o monossegmento. Desta forma, estes sistemas se tornariam passíveis de serem aplicados às determinações de constituintes de amostras gasosas, aproveitando-se da própria natureza do sistema monossegmentado, que permite a coexistência de fases líquidas e gasosas. Além disso, o processamento das duas fases se daria em ambiente fechado, livre de

interferências provenientes da atmosfera, facilitando a determinação de constituintes gasosos. A Figura I.2B mostra esta nova configuração, onde no tubo reator, tem-se como monossegmento um reagente e como amostra a segunda bolha.



**Figura I.2.** Tubo reator contendo o perfil da amostra do sistema monossegmentado. **A:** Reator contendo a configuração da amostra no sistema em fluxo monossegmentado típico. **B:** reator com a amostra gasosa no sistema em fluxo monossegmentado. **C:** fluido carregador.

Os sistemas de análise em fluxo existentes como o FIA, não poderiam ser usados na mecanização e miniaturização de aparelhos como o de Orsat, pois é necessário a presença simultânea da amostra e do reagente num caminho comum para que se dê a absorção. Por outro lado o emprego de sistemas segmentados como o proposto por Skeggs [62], poderia dificultar a observação da contração de volume de uma amostra gasosa, haja visto o número de bolhas introduzidas continuamente no sistema. Neste aspecto é vantajoso usar-se um analisador de fluxo monossegmentado, onde ao monossegmento, introduz-se o reagente para promover a absorção do analito de interesse da amostra gasosa. No caso da determinação

---

volumétrica proposta, a bolha à frente do monossegmento serve apenas como referência para indicar o início da análise e o momento de se adicionar o reagente. E a bolha após o monossegmento contém a amostra a ser analisada.

Os sistemas em fluxo até hoje propostos para a determinação de CO<sub>2</sub>, como já mencionado anteriormente, seja por detecção condutimétrica [51,63,64] ou espectrofotométrica [57,58] fazem uso de membrana de permeação, a qual permite que o analito gasoso seja separado do líquido e então seja detectado. Na determinação do CO<sub>2</sub> por detecção condutimétrica [51,63,64] os autores fazem a determinação tanto do CO<sub>2</sub> dissolvido como em amostras gasosas diretamente.



## II. OBJETIVOS

1. Mecanizar<sup>1</sup> aparelhos como o de Orsat, através da técnica de análise em fluxo monossegmentado, visando a determinação de altos teores ( $> 1\%$  (v/v)) de  $O_2$  e  $CO_2$  em amostras gasosas.

2. Desenvolver metodologias para análise de amostras gasosas contendo baixos teores ( $< 1\%$  (v/v)) de  $CO_2$  e  $O_2$ : 2a. desenvolvimento da técnica de análise em fluxo monossegmentado condutimétrica para a determinação de  $CO_2$ , e 2b. desenvolvimento da técnica de análise em fluxo bissegmentado espectrofotométrica para a determinação de oxigênio.

---

<sup>1</sup> A IUPAC define métodos automáticos (do inglês automated) diferentemente de métodos automatizados (do inglês automation). Métodos automáticos são aqueles que dão origem a ações previamente programadas, para serem realizadas em momentos de um processo sem a intervenção humana. O sistema não toma decisões e a seqüência das operações ou ações é sempre a mesma não incorporando etapas de realimentação, em português o termo mais correto seria "mecanizado". Métodos automatizados são aqueles que realizam a ação de automação. Um sistema de realimentação os permite tomar decisões sem a intervenção humana. O sistema se autocontrola e autoajusta. A seqüência de operações é distinta para cada situação. São sistemas com maior independência que os anteriores e denominados de "completamente automáticos", em português "automatizado" seria a palavra mais correta. Apesar de existirem diferenças claras entre os dois tipos de dispositivos, muitos autores não seguem as definições da IUPAC. Com freqüência a palavra automático engloba ambos os tipos de metodologias. Se considera como método automático aquele que implica na eliminação total ou parcial da intervenção humana em um método analítico [47,65-66].

### **III. PARTE EXPERIMENTAL**

#### **III.1. REAGENTES E MISTURAS GASOSAS PADRÕES**

Água desionizada (desionizador Milli-Q plus, Millipore) foi usada como fluido carregador e os vários reagentes empregados foram de grau analítico:

- ácido pirogálico (Vetec)
- hidróxido de potássio (Synth)
- cloreto de cromo (III) hexaidratado (CPQ) reduzido à cloreto de cromo (II) com amalgama de zinco
- ditionito de sódio (Anidrol)
- sulfato ferroso amoniacal hexaidratado (CPQ)
- hidróxido de sódio (Merck)

Os padrões primários de misturas gasosas contendo O<sub>2</sub> e N<sub>2</sub> foram adquiridos através da White Martins e aqueles contendo N<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> da Air Liquide, enquanto as misturas de O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> e N<sub>2</sub> foram adquiridas da White Martins e Air Liquide. As concentrações destas misturas são expressas em porcentagem em volume (% (v/v)), certificadas por cromatografia a gás com estimativa do desvio padrão relativo aproximadamente igual a 1 %.

As misturas gasosas certificadas contendo CO<sub>2</sub> em ar sintético foram fornecidos pela Air Liquide (analisadas por cromatografia a gás com uma precisão relativa de 3%), e as misturas gasosas primárias usadas para calibração do sistema

espectrofotométrico foram fornecidas pela White Martins (estimativa do desvio padrão relativo 1%).

Os padrões de CO<sub>2</sub> para calibração foram preparados a partir da diluição da atmosfera sobre gelo seco obtido da White Martins.

Prepararam-se padrões para calibração a partir da atmosfera sobre gelo seco, segundo procedimento descrito por Guimarães [51]. Para isso tomou-se um Erlenmeyer de 100 mL e preenchendo-o com gelo seco, esperou-se a saturação do mesmo com CO<sub>2</sub>. Recolheu-se uma alíquota de volume conhecido através de uma seringa especial para gases introduzindo-o em seguida em um Erlenmeyer de 1L, previamente tarado, para as diluições com N<sub>2</sub>, argônio ou ar sintético livre de CO<sub>2</sub>. O valor do branco foi obtido através da injeção de uma alíquota gasosa retirada do Erlenmeyer com o gás de diluição sem adição prévia de CO<sub>2</sub>.

Fez-se um estudo de quanto tempo seria necessário para purga do Erlenmeyer entre o preparo das amostras. Deixando fluir o gás de diluição, por 3 minutos a uma pressão de 1 kgf cm<sup>-2</sup>, para dentro do Erlenmeyer foi suficiente para obterem-se valores de brancos reprodutíveis e de baixa condutância, fazendo-se com que a presença de outros gases fosse minimizada.

### **III.2. MONTAGEM DO SISTEMA EM FLUXO MONOSSEGMENTADO VOLUMÉTRICO (SFMV)**

O sistema em fluxo monossegmentado volumétrico foi desenvolvido para a determinação de CO<sub>2</sub>, na faixa de concentração entre 2 e 90 %(v/v), bem como na determinação de O<sub>2</sub> a concentrações maiores do que 1 %(v/v).

O sistema em fluxo monossegmentado volumétrico baseia-se na determinação do volume de amostra consumido durante a absorção do analito gasoso por um reagente apropriado. O volume de amostra consumido pode ser diretamente relacionado à concentração do analito na amostra gasosa.

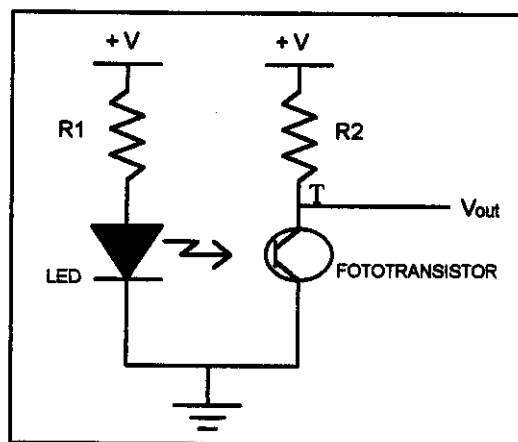
A medida da variação do volume é feita pelo monitoramento do intervalo de tempo necessário para que a bolha contendo a amostra atravesse pontos estratégicos do sistema, onde se encontram chaves ópticas. Essas chaves ópticas são capazes de identificarem a passagem das interfaces líquido-gás e gás-líquido propiciando com isso a medida do intervalo de tempo da passagem da amostra gasosa [67,68].

Um microcomputador, através de uma interface eletrônica adequada, monitora o nível lógico das chaves, sendo o mesmo responsável pela contagem de tempo, associada ao volume da amostra gasosa antes e após a ocorrência da absorção do analito.

Assim sendo, construiu-se primeiramente o reator, onde se daria o transporte das bolhas, a reação e, conseqüentemente, a medida do volume. Para isso utilizou-se um tubo de vidro de 2 mm de diâmetro interno com aproximadamente 1 m de comprimento, onde se adaptou quatro chaves ópticas dispostas seqüencialmente.

As chaves ópticas são dispositivos constituídos por um diodo de emissão de luz (LED) no infravermelho próximo ( $\lambda = 990$  nm) acoplado a um fototransistor. Elas ainda incorporam um filtro infravermelho para minimizar efeitos da luz ambiente. O circuito básico, o qual permite obterem-se sinais das chaves ópticas é

mostrado na Figura III.1. Quando uma diferença de potencial de +5V é aplicada, os sinais lógicos ( $V_{out}$ ) são diretamente obtidos se valores apropriados de  $R_1$  e  $R_2$  são empregados. Neste caso, a diferença de potencial de entrada corresponde a um nível alto TTL (+5V) se a luz emitida pelo LED é interrompida. Caso contrário, um nível lógico baixo é obtido [68].



**Figura III.1.** Circuito eletrônico básico das chaves ópticas

Para obterem informações do estado das chaves ópticas, o nível de tensão gerado pelo fototransistor no ponto “T” é transferido para um microcomputador 386 através do uso de um circuito integrado (IC 8255) que comunica com uma interface paralela de 8-bit. O fototransistor da chave óptica pode ser conectado a linha de entrada de um “latch” ( neste caso um IC 74LS373).

A Figura III.2 mostra o circuito eletrônico da interface que permite verificar o estado das chaves ópticas. O “latch” superior chamado de decodificador de endereço, é usado para seleccionar um dispositivo eletrônico presente na interface e,

portanto, ele transfere os dados de saída. Por outro lado, o “latch” inferior transfere os dados de entrada para o microcomputador, e é empregado para leitura do estado das chaves ópticas.

O programa usado para controlar as chaves ópticas está escrito em QuickBasic 4.5. Este programa controla a interface e a leitura dos optos. Assim sendo a interface deve estar em passo, isto é, ela deve estar pronta para receber um byte de endereçamento seguido por um byte de dado. Daí, o estado da chave óptica pode ser acessado pelos dados de entrada do “latch” 74LS373. O byte lido do “latch” tem informação sobre todas as chaves ópticas. Entretanto o estado de um opto específico pode ser obtido se uma operação lógica AND é feita com o bit, ao qual o opto desejado está associado. A interface possui, também, um conversor analógico/digital de oito bits que pode ser empregado no monitoramento de sinais analógicos gerados, por exemplo, nas técnicas espectrofotométricas e condutimétricas descritas mais adiante [68].

A contagem de tempo das bolhas é feita através de um programa, cuja rotina se encontra na listagem III.1. A unidade de tempo arbitrária relatada neste trabalho é equivalente a aproximadamente 0,01s.

A rotina retorna o valor de  $t_n$  = intervalo de tempo, expresso em unidades arbitrárias, decorrido entre as interfaces líquido/gás e gás/líquido de uma bolha.

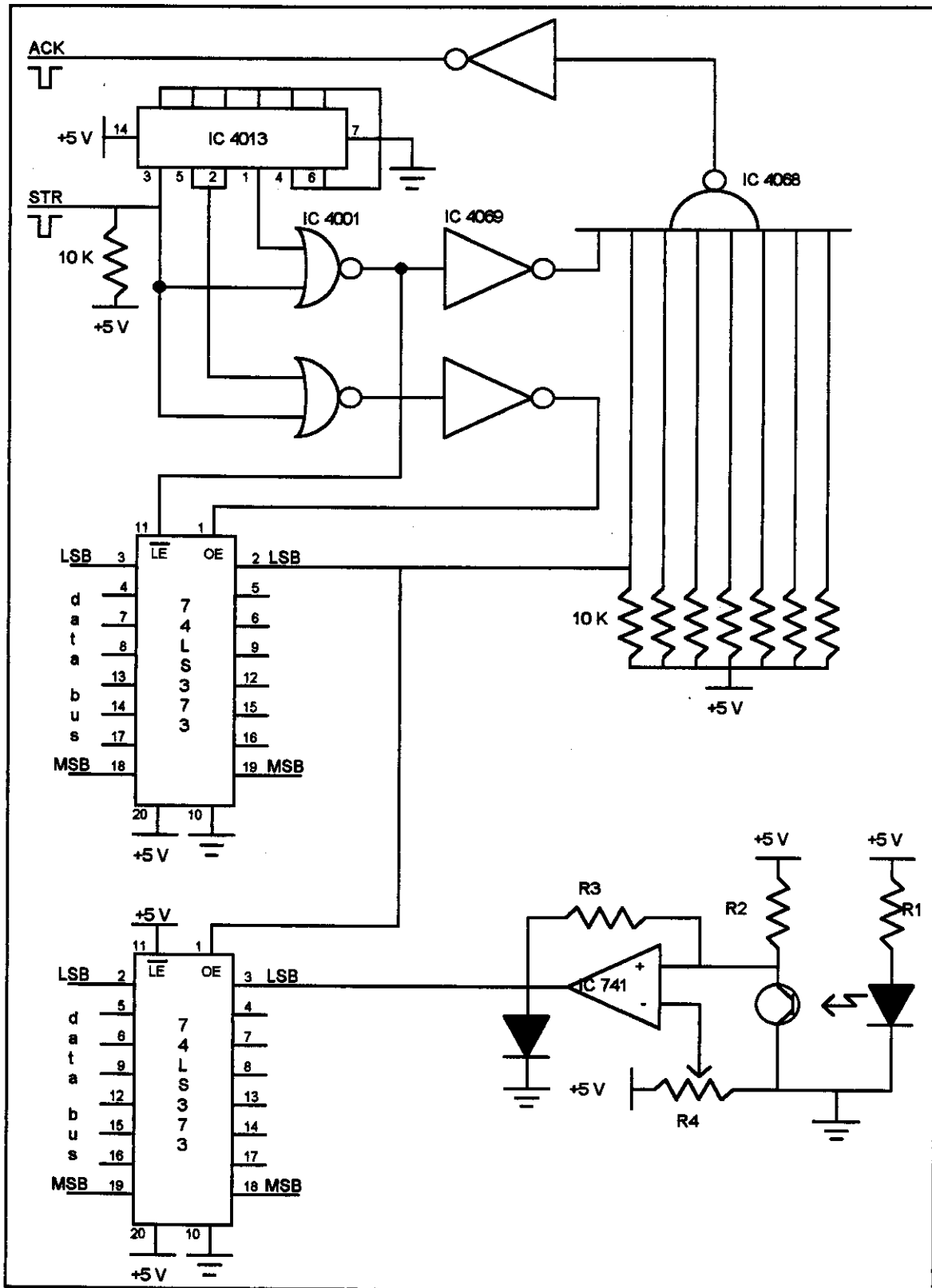


Figura III.2. Circuito da interface eletrônica empregada na aquisição do estado lógico das chaves ópticas.

```
opto4% = 8
tn = 0
WHILE (opto4% AND 8) > 0   'teste opto 4 , observa a chegada da bolha 2
  CALL readinter(223, opto4%)
WEND

                               'bolha 2 detectada

WHILE (opto4% AND 8) = 0   'teste opto 4
  FOR t = 1 TO 10
  NEXT
  tn = tn + 1
  CALL readinter(223, opto4%)
WEND

bolha24 = tn                               'tempo da segunda bolha no opto 4
```

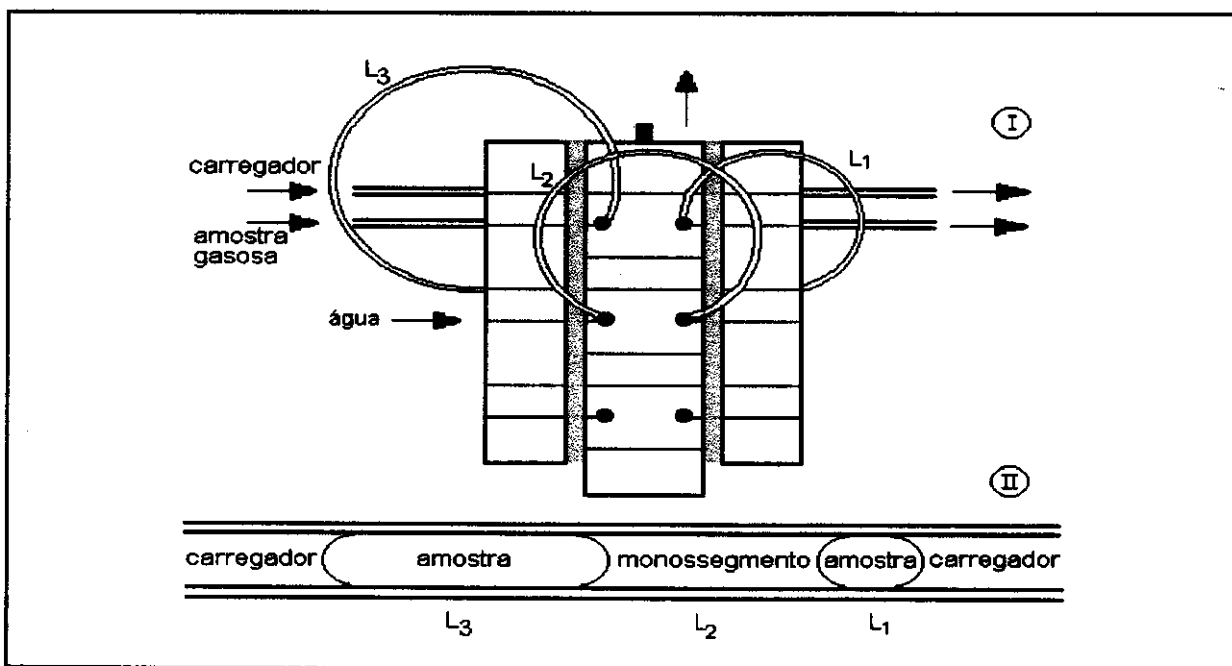
Listagem III.1. Rotina de leitura do tempo das bolhas no opto número 4, o mesmo se dá para o

### III.2.1. <sup>opto.1</sup>Funcionamento do Analisador em Fluxo Monossegmentado Volumétrico

A Figura III.3. mostra um injetor proporcional [69] usado para introdução das bolhas e do monossegmento no sistema em fluxo. As alças  $L_1$  e  $L_3$  são preenchidas, neste caso, com a amostra gasosa e a alça  $L_2$  com água, no caso água desionizada. O preenchimento da bolha 1 ( $L_1$ ) pode ser feito com a amostra gasosa ou com qualquer outro gás, como o  $N_2$  ou o argônio, basta para isso um pequeno rearranjo das alças de amostragem no injetor. Normalmente o volume de  $L_3$  é

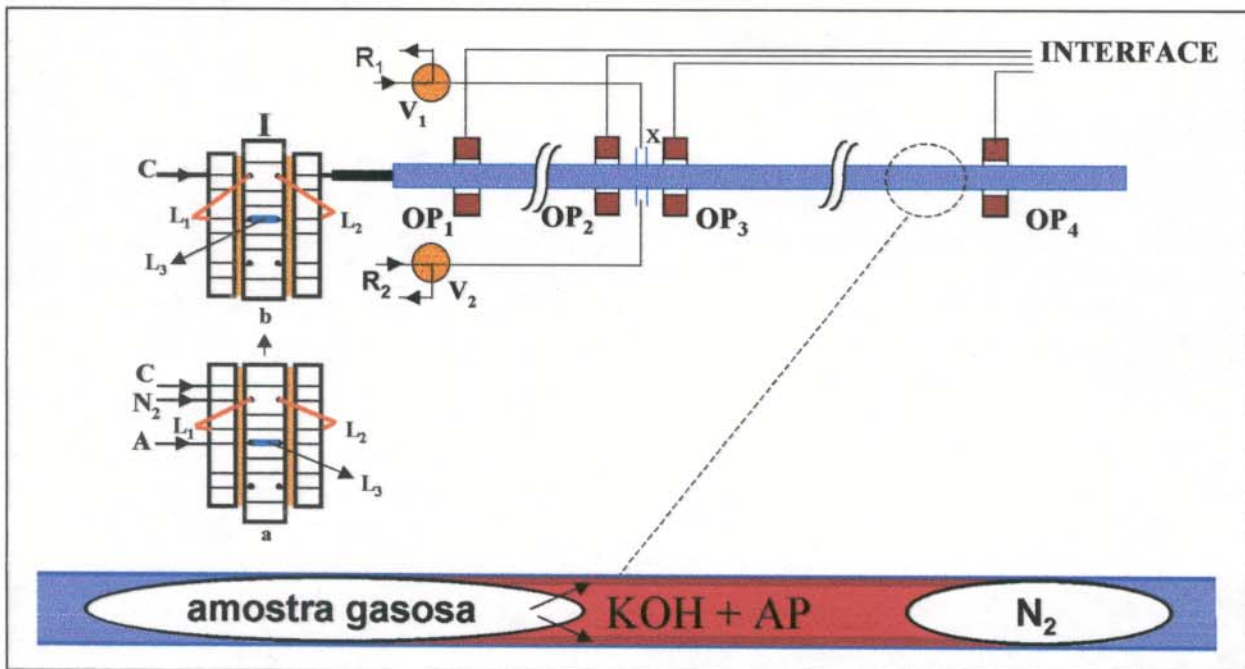


maior que  $L_1$ , pois a bolha 1 é necessária apenas para indicar o início da operação de determinação e o momento em que deve ser adicionado o reagente.



**Figura III.3.** I. Injetor usado na introdução de amostras gasosas no sistema SFMV,  $L_1$ : alça da primeira bolha,  $L_3$ : alça da segunda bolha (amostra gasosa) e  $L_2$  alça do monossegmento líquido. O injetor está desenhado na posição de amostragem. II. Esquema da amostra após a injeção no tubo de vidro.

A Figura III.4 mostra um esquema do sistema utilizado para determinação volumétrica de analitos gasosos. Uma bomba peristáltica (Ismatech, MP13R) e tubos de Tygon foram empregados para impulsionar as soluções e o fluido carregador. As conexões das várias partes do sistema foram feitas com tubos de teflon com d.i. de 0,8 mm. O tubo de reação foi feito de vidro com d.i. de 2mm e d.e. de 4 mm, de tal forma que as chaves ópticas (PCST-2103) pudessem ser acopladas ao mesmo. Um amortecedor de pulsos [70] foi colocado em linha antes do injetor e empregado para minimizar a pulsação do fluido carregador.



**Figura III.4.** Sistema de fluxo monossegmentado empregado na determinação volumétrica de gases.  $V_{1-2}$ : válvulas eletromecânicas,  $OP_{1-4}$ : chaves ópticas, **I**: injetor (**a**: posição de amostragem e **b**: posição de injeção), **A**: entrada da amostra,  $R_{1-2}$ : soluções reagentes,  $L_{1-3}$ : alças de amostragem, **C**: fluido carregador ( $H_2O$ ), **X**: ponto de introdução dos reagentes, **AP**: ácido pirogálico.

Após a introdução do conjunto bolha<sub>1</sub>/monossegmento/bolha<sub>2</sub>, este é transportado até a chave óptica  $OP_1$ , onde os intervalos de tempo ( $t_{i1}$  e  $t_{i2}$ ) entre as passagens das interfaces líquido/gás e gás/líquido de ambas as bolhas são contados e armazenados pelo microcomputador em um arquivo pré-definido. A seguir o estado lógico de  $OP_3$  é monitorado até que a interface gás/líquido da primeira bolha seja detectada pelo opto, iniciando, então, a adição dos reagentes, através do acionamento das válvulas eletromecânicas de três vias  $V_1$  e/ou  $V_2$  (NResearch-161T031). Enquanto as válvulas estiverem ligadas, o nível lógico de  $OP_2$  é observado até que a interface líquido/gás da segunda bolha atinge  $OP_2$  as válvulas são desligadas. Desta forma garante-se que os reagentes sejam introduzidos apenas

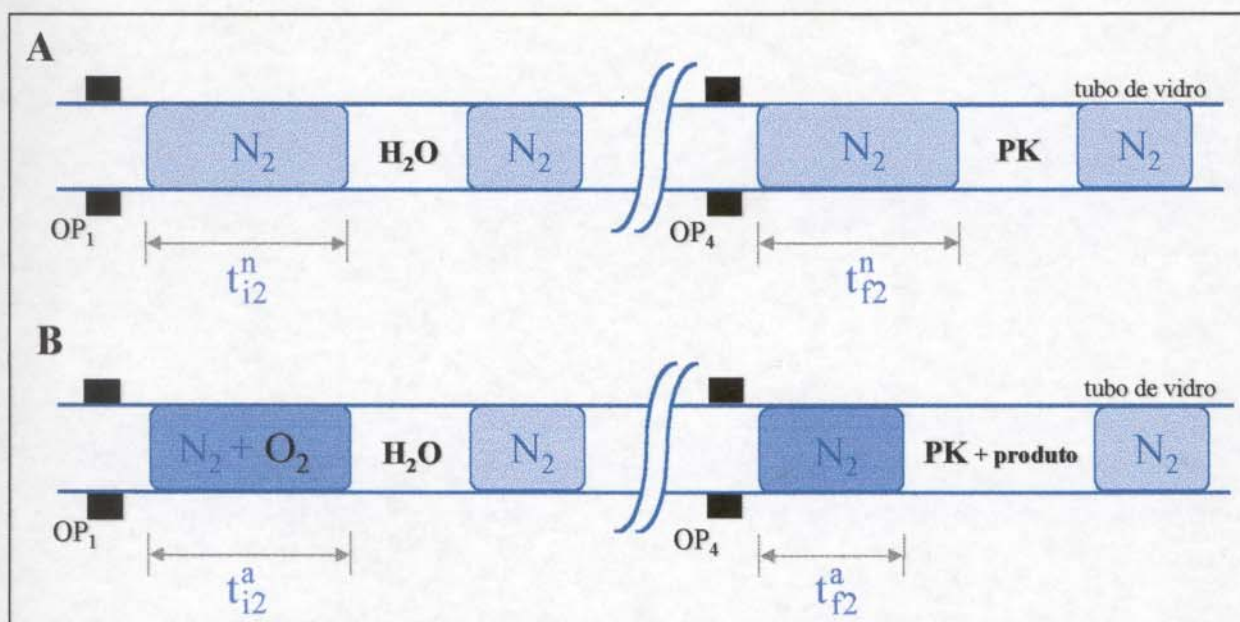
no monossegmento líquido. Depois do ponto X, o monossegmento contendo o reagente e as bolhas são carregados através do reator de comprimento L.

Uma vez que o vidro é um material hidrofílico, um filme de reagente aquoso é formado na parede do tubo de reação (mostrado em destaque na Figura III.4). A primeira bolha ( $L_1$ ) não tem muito contato com o reagente, exceto pela superfície definida pela seção radial do tubo. Por outro lado, a bolha 2 ( $L_2$ ) é forçada a fluir sobre o filme de reagente deixado pelo monossegmento líquido.

Desta forma se o analito gasoso é absorvido pela camada de reagente uma contração do volume da bolha pode ser observada. Enquanto este processo está em andamento a chave óptica  $OP_4$  é monitorada até que ambas as bolhas tenham passado através da mesma. Assim dois novos intervalos de tempo são registrados ( $t_{f1}$  e  $t_{f2}$ ). Após esta etapa, o sistema está pronto para uma nova amostragem.

A Figura III.5 ilustra a medida dos intervalos de tempo antes e após absorção. Em A tem-se a injeção de nitrogênio como amostra gasosa e em B tem-se a injeção de uma amostra contendo  $O_2$ . Pode-se, neste caso, associar o tempo diretamente ao volume, pois a vazão é sempre constante.

O parâmetro associado a quantidade de analito presente na amostra será a razão  $r_{AN} = r_A / r_N$ , onde  $r_A = t_{f2}^a / t_{i2}^a$  é a razão do tempo final e inicial da bolha 2 contendo a amostra gasosa e  $r_N = t_{f2}^n / t_{i2}^n$  é a razão do tempo final e inicial da bolha 2, quando esta contém nitrogênio no lugar da amostra gasosa.



**Figura III.5.** Esquema mostrando a contagem do intervalo de tempo da amostra antes e após absorção. **A.** Introdução de nitrogênio como amostra gasosa e **B.** Introdução da amostra gasosa contendo  $O_2$ .

### III.3. SISTEMA EM FLUXO MONOSSEGMENTADO CONDU- TIMÉTRICO

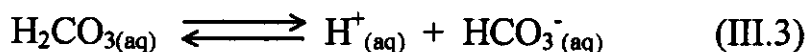
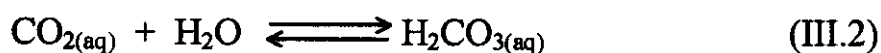
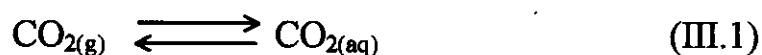
As concentrações de dióxido de carbono encontradas atualmente na atmosfera são cerca de 25% maiores que há 200 anos atrás, quando ainda não havia surgido a “era” da industrialização e do desmatamento de florestas. As concentrações encontradas em 1985 foram cerca de  $315 \mu\text{L}^{-1}$  [71,72]. Este fato foi um dos principais desencadeadores do surgimento de vários estudos envolvendo a determinação do dióxido de carbono. Assim surgiram alguns trabalhos que poderiam favorecer um maior controle da poluição através da determinação de  $\text{CO}_2$  presente na atmosfera [73].

Além do controle ambiental, um outro campo de interesse envolvendo o dióxido de carbono é o seu monitoramento em hospitais, tanto na avaliação da qualidade do ar em salas de cirurgia, como na respiração de pacientes [74,75].

No sistema em fluxo monossegmentado condutimétrico proposto, o uso da membrana de permeação é dispensado, pois tem-se uma interface gás/líquido, onde o gás é o analito e o líquido é uma solução contendo um reagente apropriado, propiciando assim a absorção do gás pelo líquido sem necessidade de prévia separação. Além disso, para a determinação condutimétrica de  $\text{CO}_2$  em amostras gasosas, emprega-se somente água desionizada, sendo esta uma das grandes vantagens do método, pois não há necessidade de nenhum instrumento sofisticado e de nenhum reagente específico. Apenas com o uso de um condutivímetro e uma cela condutimétrica apropriada é possível fazer a determinação de  $\text{CO}_2$ . O custo se torna baixo pois apesar da água desionizada ser um produto relativamente caro este não se compara ao de reagentes como aqueles necessários para detecção de  $\text{CO}_2$  por quimioluminescência [50].

O sistema em fluxo monossegmentado condutimétrico foi desenvolvido para determinação de  $\text{CO}_2$  em amostras gasosas, cuja concentração varia de 100 a 1000  $\mu\text{LL}^{-1}$ .

A dissolução do  $\text{CO}_2$  produz íons em solução tornando-se possível a determinação da mudança de condutância, relacionando-a à concentração do analito. Os equilíbrios envolvidos são os seguintes [63,76-78]:



A condutância se mantém constante devido à passagem contínua da água através da cela condutimétrica. O  $\text{CO}_2$  contido na amostra gasosa é absorvida pela película de água deixada no tubo reator e em seguida transferida para o monossegmento líquido. A passagem deste monossegmento pela cela de fluxo faz com que a condutância varie devido a presença dos íons  $\text{H}^+$  e  $\text{HCO}_3^-$ . Assim, quanto maior for a concentração do analito gasoso, maior será a condutância registrada com a passagem do monossegmento pela cela condutimétrica.

Para montagem do Sistema em Fluxo Monossegmentado Condutimétrico, foram necessários apenas dois sensores ópticos e a modificação superficial da subrotina de aquisição de dados para que somente estes sensores fossem monitorados.

Neste sistema deseja-se monitorar todo o conjunto bolha<sub>1</sub>/monossegmento/bolha<sub>2</sub>. Esta nova subrotina, permite que se altere o tempo que o microcomputador emprega na aquisição de dados referente ao conjunto bolha<sub>1</sub>/monossegmento/bolha<sub>2</sub>, citado acima. Desta forma, mesmo alterando-se o volume de amostra ( $V_a$ ) e/ou o volume do monossegmento ( $V_m$ ), garante-se que todo o conjunto seja monitorado. Um fator importante para se obter uma boa precisão é fazer com que o microcomputador leia um número de pontos adequado,

num tempo que seja suficiente para acessar os valores de condutância do monossegmento, durante sua passagem pela cela condutimétrica.

A mesma interface descrita anteriormente foi usada para acessar a transição do nível lógico produzido pela chave óptica.

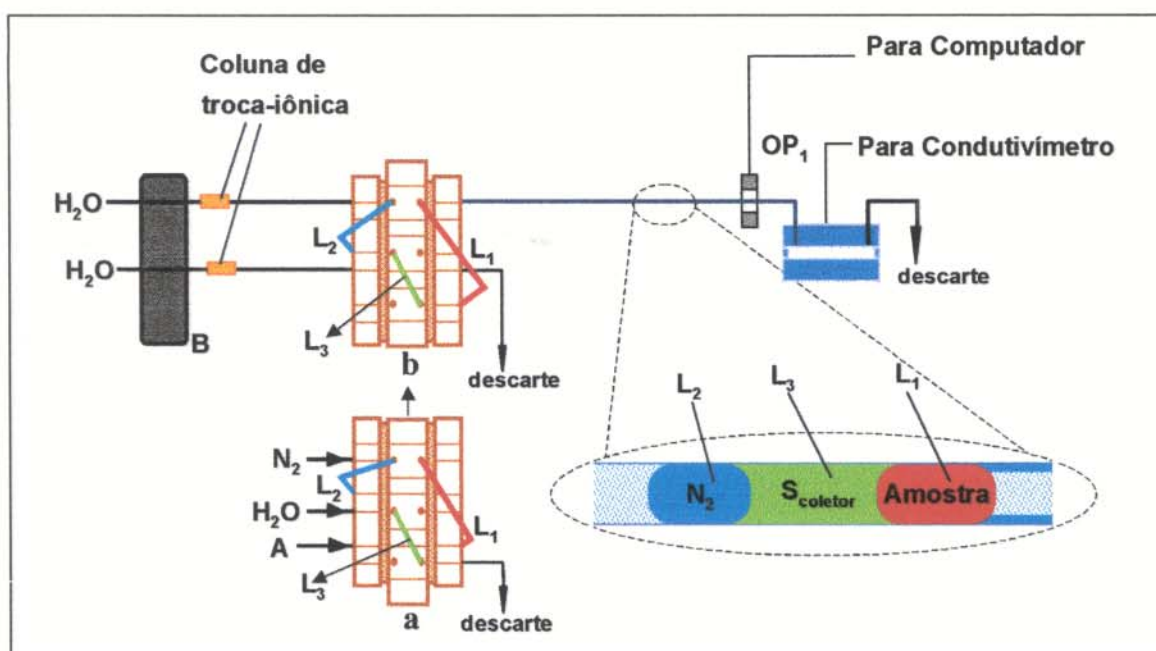
### **III.3.1. Operação do Sistema em Fluxo Monossegmentado Condutimétrico**

A Figura III.6 mostra o esquema completo do sistema utilizado para determinação condutimétrica de CO<sub>2</sub>. Uma bomba peristáltica (Ismatec, MP13R) e tubos de Tygon foram empregados para impulsionar o fluido carregador (água). Todas as conexões foram feitas com tubos de teflon com diâmetro interno (d.i.) de 0,8 mm. O material do tubo de reação foi o vidro, com d.i. de 2 mm e diâmetro externo (d.e.) de 4 mm. A chave óptica (PCST-2103) pode ser acoplada diretamente ao mesmo. Além do reator de vidro foi também verificada a possibilidade do uso de um reator de teflon com d.i. de 1,5 mm.

Após a introdução do conjunto bolha 1(amostra)/monossegmento(água desionizada)/bolha 2 (N<sub>2</sub>, Argônio ou Ar Sintético) este é transportado até OP<sub>2</sub>, quando então, a bolha 1 passa por este opto inicia-se o registro e armazenamento do sinal obtido pelo microcomputador.

Quando a água corre através do vidro, há formação de um filme devido às suas propriedades hidrofílicas (verificar no destaque da Figura III.6), de tal forma

que o gás presente na amostra flui sobre o filme solubilizando-se e ionizando-se, segundo os equilíbrios indicados nas equações III.1 a III.3. Quando o monossegmento passa por esse filme há a transferência das espécies presentes no filme para este e, assim, após percorrido um determinado caminho, monitora-se a condutância do monossegmento.



**Figura III.6.** Sistema em Fluxo Monossegmentado usado na determinação Condutimétrica de CO<sub>2</sub>. a: injetor na posição de amostragem e b: injetor na posição injeção, B: bomba peristáltica, A: amostra, L<sub>1,3</sub>: alças de amostragem, OP<sub>1</sub>: chave óptica.

A bolha 2 tem como função principal minimizar a dispersão, pois como se discutirá futuramente que sem a presença da mesma, não se obtém sinal analítico mensurável.



### III.4. MONTAGEM DO SISTEMA EM FLUXO BISSEGMENTADO COM DETECÇÃO ESPECTROFOTOMÉTRICA

O sistema em fluxo bissegmentado espectrofotométrico foi construído para a determinação de baixos teores de  $O_2$  em amostras gasosas variando na faixa de 0,1 a 2 % (v/v).

A Figura III.7 mostra o tubo reator contendo a amostra gasosa, observa-se agora a presença de dois segmentos líquidos, daí o nome bissegmentado, onde o primeiro deles é o segmento dos reagentes ( $S_R$ ) e o segundo é o segmento coletor ( $S_C$ ). O primeiro segmento, com reagentes, deixa uma película na parede do tubo reator, assim o analito gasoso ao passar por esta película é absorvido, o produto da reação formado é então recolhido pelo segmento coletor. Após a homogeneização do segmento coletor este passa por uma cela de fluxo espectrofotométrica onde é feita a detecção, ao mesmo tempo em que o microcomputador registra o sinal obtido.



Figura III.7. Disposição da amostra gasosa no Sistema em Fluxo Bissegmentado

Para construção do sistema em fluxo bissegmentado espectrofotométrico foi necessário montar um sistema de alimentação para um diodo emissor de luz (LED,  $\lambda = 480$  ou  $560$  nm) e um fotodiodo. O fotodiodo usado é o 308-067 da RS

Components Ltd. com alto desempenho e alto ganho, combinado com um amplificador de baixo ruído. Para condicionar e ajustar o ganho do sinal usou-se um circuito integrado LM348 que possui quatro operacionais.

A Figura III.8 mostra o circuito integrado LM348 com o qual se construiu um circuito de ajuste de “offset”, do ganho e de um inversor de polaridade para ajustar o sinal, de tal forma que o fotodiodo e o LED pudessem ser usados como o detector e emissor de luz, respectivamente.

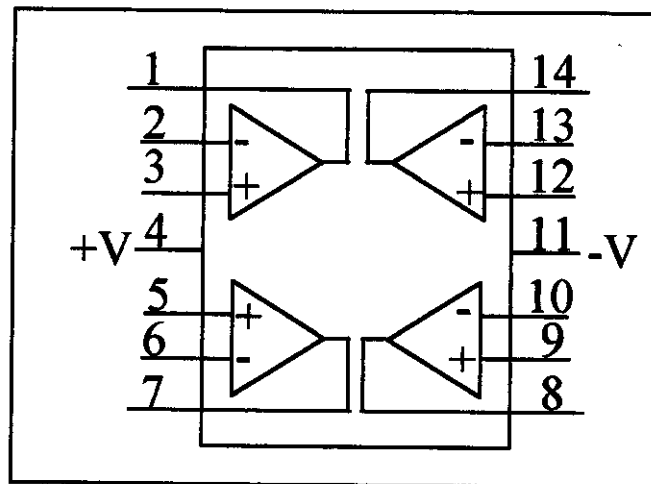


Figura III.8. Circuito integrado LM348

A Figura III.9 mostra o esquema das ligações feitas nos operacionais internos do LM348, de tal forma que se pudesse obter o ajuste de “offset”, o ajuste de ganho e o inversor. O ajuste de offset possibilita que seja feita uma alteração na tensão de entrada do operacional para fazer com que a tensão de saída seja nula, na ausência de sinal. Assim, com o LED desligado, ajustou-se a leitura em zero.

Com o ganho pode-se ajustar, por exemplo, o máximo do sinal passando-se água pela cela de fluxo, sendo esta a referência de sinal máximo.

E, finalmente, o inversor reproduz na saída a mesma amplitude do sinal de entrada, porém com a polaridade invertida [79]. Este circuito é muito simples de ser montado e mostrou-se bastante eficiente para a detecção espectrofotométrica de forma miniaturizada e contínua.

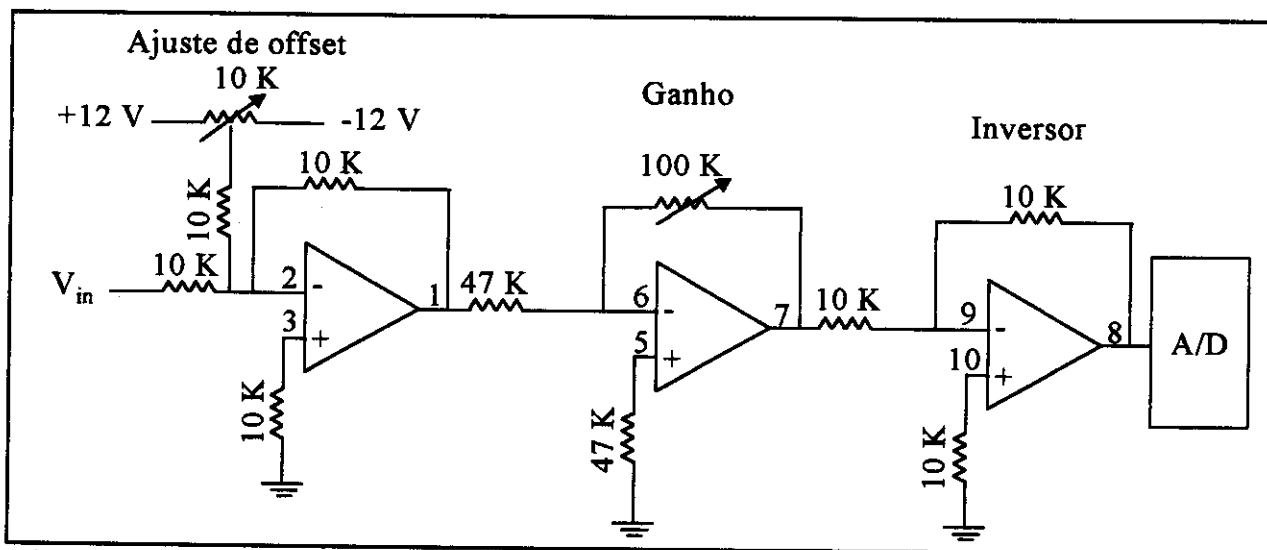


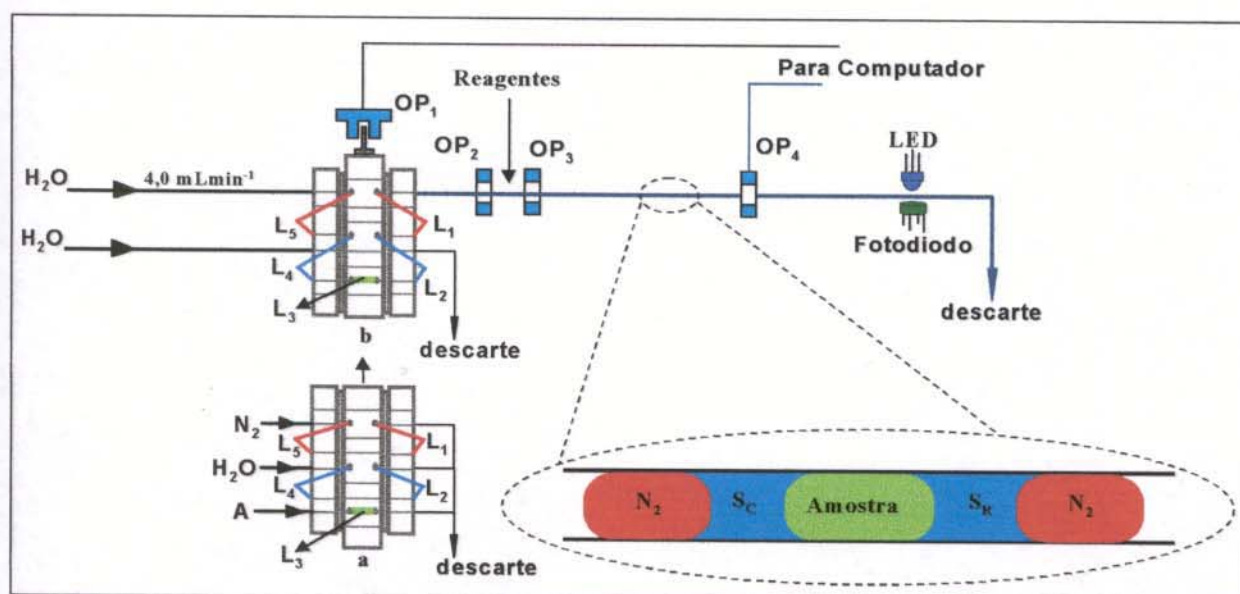
Figura III.9. Circuito eletrônico usado para ajustar o offset, ganho e comparador

#### III.4.1. Princípio de Funcionamento do Sistema em Fluxo Bissegmentado com Detecção Espectrofotométrica

O sistema em fluxo bissegmentado espectrofotométrico baseia-se na detecção do produto oriundo da reação entre  $O_2$  e o pirogalato de potássio, ou no caso de outra espécie gasosa, o produto da mesma com um reagente apropriado. O produto da reação é recolhido por um segmento líquido coletor ( $S_C$ ), que se encontra entre duas bolhas, o que minimiza a dispersão do mesmo, tornando-se possível a determinação em fluxo do  $O_2$  presente em amostras gasosas, assim como outras espécies gasosas. Este sistema é semelhante ao sistema volumétrico, porém com uma cela espectrofotométrica acoplada ao tubo reator.

É importante ressaltar aqui a grande vantagem em se utilizar o injetor proporcional [69] que possibilitou, com pequenos arranjos das alças de amostragem, montar tanto o sistema monossegmentado como o bissegmentado, mostrando sua versatilidade, além de baixo custo em relação aos demais injetores existentes no mercado. Graças ao injetor não se têm problemas com relação à precisão do volume amostrado, pois este dispositivo garante uma boa precisão.

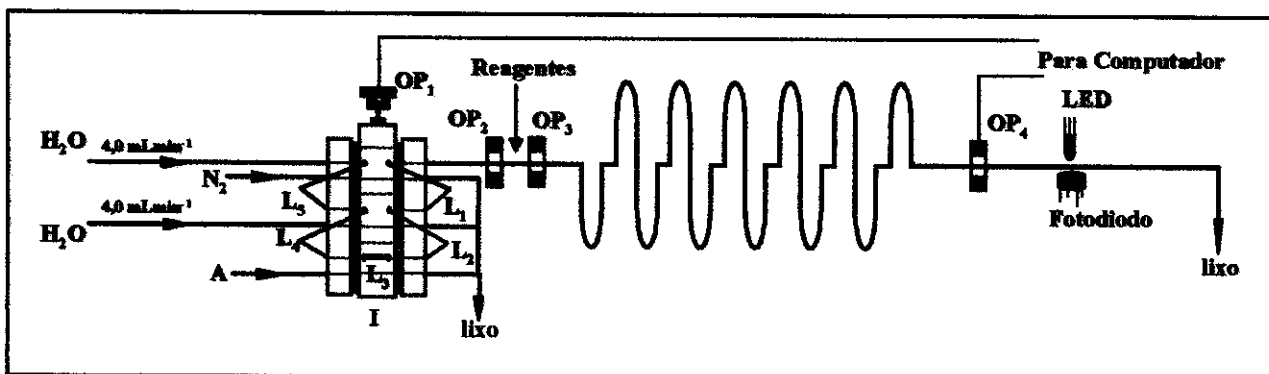
A Figura III.10. mostra o esquema do sistema proposto e a disposição das bolhas e dos segmentos líquidos após a injeção. Têm-se 5 alças de amostragem, duas delas,  $L_1$  e  $L_5$  são preenchidas com nitrogênio. As alças  $L_2$  e  $L_4$  são preenchidas inicialmente com água, “loops” correspondentes ao  $S_R$  e  $S_C$ , respectivamente. E finalmente a alça  $L_3$  é preenchida com a amostra gasosa. Desta forma ao se colocar o injetor na posição de injeção, obtém-se a seqüência padrão mostrada em destaque na Figura III.10.



**Figura III.10.** Sistema em Fluxo Bissegmentado Espectrofotométrico.  $v_{AP} = 3,2 \text{ mL min}^{-1}$ ;  $v_{KOH} = 4,0 \text{ mL min}^{-1}$ , respectivamente. **a:** injetor na posição de amostragem; **b:** injetor na posição de injeção, **A:** amostra; **OP<sub>1-4</sub>:** chaves ópticas, alças de amostragem:  $L_{1-5} = N_2$ ,  $L_{2-4} =$  água desionizada,  $L_3 =$  amostra gasosa.

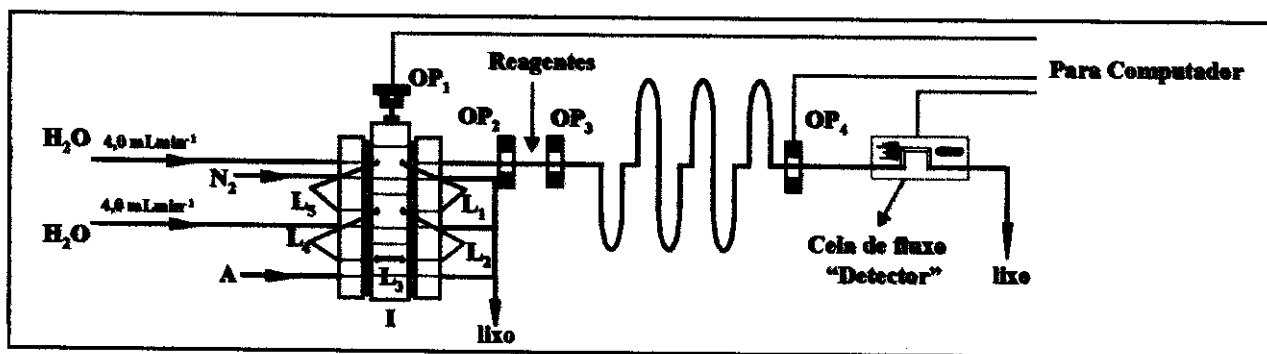
Quando a primeira bolha termina de passar pela chave óptica 3, inicia-se a adição de reagentes em  $S_R$ , que foi denominado de segmento líquido de reagentes. Logo em seguida, o início da segunda bolha (amostra gasosa) atinge o opto 2, interrompendo-se a adição de reagentes. A reação se dá da mesma forma que no caso do sistema volumétrico, ou seja, através de uma película de reagentes deixada na parede do tubo de vidro. Daí, como no sistema condutimétrico, existe um segmento líquido coletor,  $S_C$ , que passa sobre a película coletando e retendo o produto da reação, que caminha em direção a chave óptica 4, onde se iniciará o processo de detecção através do LED e do fotodiodo e o armazenamento de dados pelo microcomputador.

A Figura III.11 mostra o esquema usado na tentativa de melhorar a homogeneização do produto da reação entre  $O_2$  e pirogalato de potássio no segmento coletor. Observou-se que a mudança no tubo reator realmente proporcionou uma melhor homogeneização, no entanto o aumento do percurso, acabou provocando uma diluição do segmento coletor diminuindo o sinal analítico.



**Figura III.11.** Sistema em fluxo bissegmentado espectrofotométrico com o tubo reator de vidro porém com um novo formato. I: injetor na posição de injeção, A: entrada da amostra,  $OP_{1-4}$ : chaves ópticas, alças de amostragem:  $L_{1-5} = N_2$ ,  $L_{2-4} =$  água desionizada,  $L_3 =$  amostra gasosa.

A Figura III.12 mostra uma outra configuração do sistema bissegmentado espectrofotométrico, onde diminuiu-se o comprimento do tubo reator para 50 cm e acoplou-se ao mesmo uma cela de fluxo em cujas extremidades, foram colocados um LED e um fotodiodo. O conjunto cela de fluxo (construída com um tubo de vidro de d.i. de 2 mm e 1,5 cm de caminho óptico), LED e fotodiodo foram colocados numa pequena caixa construída de teflon grafitado, para que nenhuma luz externa provocasse interferência na leitura do sinal. Com estes dois novos arranjos, comprimento do tubo reator e acoplamento de uma cela de fluxo obteve-se uma melhor homogeneização do produto da reação mencionado acima e um aumento significativo no sinal analítico, devido ao aumento do caminho óptico.



**Figura III.12.** Esquema do sistema em fluxo bissegmentado, cujo caminho de reação foi diminuído para 50 cm e ao qual foi acoplado uma cela de fluxo de 1,5 cm de caminho óptico. I: injetor na posição de injeção, A: amostra, OP<sub>1-4</sub>: chaves ópticas, alças de amostragem: L<sub>1-5</sub> = N<sub>2</sub>, L<sub>2-4</sub> = água desionizada, L<sub>3</sub> = amostra gasosa.

### **III.5. DETERMINAÇÃO DE CO<sub>2</sub> E O<sub>2</sub> POR CROMATOGRAFIA A GÁS**

#### **III.5.1. Determinação de CO<sub>2</sub> por Cromatografia a Gás**

A determinação de CO<sub>2</sub> por cromatografia a gás foi realizada com um equipamento Hewlett Packard 5890A contendo “loop” de amostragem de 1 mL, pré-coluna de peneira molecular 13X, 45/60 mesh e dimensão 3m x 2mm d.i., coluna de trabalho Poropak N 80/100 mesh e detector de condutividade térmica (TCD) a 100 °C. A temperatura do injetor foi fixada em 40 °C e uma fase móvel de H<sub>2</sub> foi usada com uma vazão igual a 25 mL min<sup>-1</sup> [80].

#### **III.5.2. Determinação de CO<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> por Cromatografia a Gás em Embalagens de Alimentos**

Foram tomadas alíquotas de 300 µL de gás do espaço livre da embalagem de alimento, através de um septo, com seringa hermética, e introduzidos num cromatógrafo a gás da Shimadzu CGA 14A, com detector de condutividade térmica operando a 140 °C, com colunas Poropak e Peneira molecular 13 X em série ( 50 °C) e com injetor a 70 °C sendo os resultados adquiridos através de um integrador Shimadzu CR-4.

## IV. RESULTADOS E DISCUSSÃO

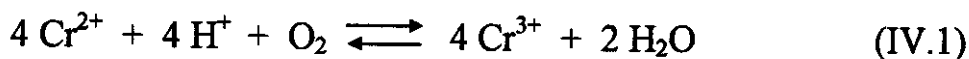
### IV.1. DETERMINAÇÃO DE OXIGÊNIO E DIÓXIDO DE CARBONO ATRAVÉS DO SISTEMA EM FLUXO MONOSSEGMENTADO VOLUMÉTRICO

#### IV.1.1. Estudo dos Reagentes

Como no início deste trabalho não se dispunham de padrões primários de misturas gasosas, fez-se um estudo do melhor reagente a ser empregado na absorção usando-se amostras de ar ambiente. Admitiram-se que pequenas variações na quantidade de O<sub>2</sub> no ar não afetariam significativamente os resultados, haja visto a faixa de concentração de O<sub>2</sub> que se pretendia determinar.

Os reagentes testados foram os mesmos que normalmente se usam em gasometria volumétrica, onde se emprega aparelhos como o de Orsat [2-6,81,82].

Observando-se a Tabela IV.1 e sabendo-se que  $r_A$  ( $r_A = t_{12}^a / t_{11}^a$ ) é inversamente proporcional à absorção do gás, nota-se que o reagente 9, solução de cromo (II), possibilitou uma maior absorção de O<sub>2</sub> do ar. A absorção do O<sub>2</sub> pela solução de cromo II, ocorre porque o oxigênio é consumido na oxidação do cromo II a cromo III [5], segundo a equação IV.1:





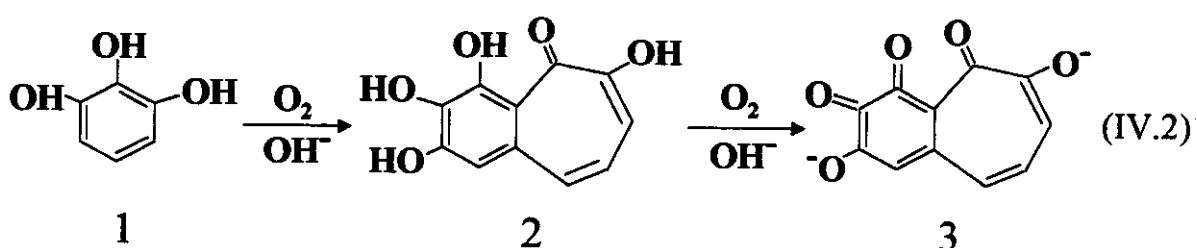
**Tabela IV.1.** Resultados obtidos no estudo da absorção de O<sub>2</sub> existente no ar, por diferentes reagentes

Reagente	Concentrações, molL <sup>-1</sup>	r <sub>A</sub> (± s <sub>R</sub> )
1 (pirogalato de potássio)	C <sub>iAP</sub> = 1,5 C <sub>iKOH</sub> = 3,8	0,798 (± 1,3) (n=16)
2 (pirogalato de potássio)	C <sub>iAP</sub> = 1,3 C <sub>iKOH</sub> = 15,4	0,771 (± 1,3) (n=16)
3 (ditionito de sódio)	C <sub>idit</sub> = 1,15 C <sub>iNaOH</sub> = 6,25	0,944 (± 1,1) (n=15)
4 (sulfato ferroso amoniacal)	C <sub>iFe</sub> = 0,02 C <sub>iNaOH</sub> = 1	0,968 (± 1,0) (n=16)
5 (sulfato ferroso amoniacal)	C <sub>iFe</sub> = 0,2 C <sub>iNaOH</sub> = 1	0,959 (± 0,2) (n=9)
6 (sulfato ferroso amoniacal)	C <sub>iFe</sub> = 0,2 C <sub>iNaOH</sub> = 6,25	0,930 (± 1,1) (n=11)
7 (sulfato ferroso amoniacal)	C <sub>iFe</sub> = 0,2 C <sub>iNaOH</sub> = 6,25 revertendo o fluxo	0,933 (± 1,1) (n=6)
8 (cloreto de cromo II)	C <sub>iCr</sub> = 1,25	0,921 (± 0,2) (n=14)
9 (cloreto de cromo II)	C <sub>iCr</sub> = 2,5	0,709 (± 0,8) (n=12)

**Condições experimentais:** vazão do carregador ( $v_C$ ) = 3,2 mL.min<sup>-1</sup>, vazão dos reagentes ( $v_R$ ) = 1,3 mL.min<sup>-1</sup>, exceto reagente 9 = 3,2 mL.min<sup>-1</sup>, concentração inicial ( $C_i$ ) de ácido pirogálico ( $C_{iAP}$ ); hidróxido de potássio ( $C_{iKOH}$ ); de ditionito de sódio ( $C_{idit}$ ); de hidróxido de sódio ( $C_{iNaOH}$ ); de sulfato ferroso amoniacal ( $C_{iFe}$ ); de cloreto de cromo II ( $C_{iCr}$ ), volume de amostra ( $V_a$  = 500 μL); volume do monossegmento ( $V_m$  = 280 μL), onde,  $r_A = t_{2}^a / t_{12}^a$ ,  $s_R$  = estimativa do desvio padrão relativo e  $n = n^o$  de determinações.

Entretanto, optou-se por usar as soluções de KOH e ácido pirogálico (reagentes 1 e 2), que também se mostrou excelente absorvente, com a vantagem de possibilitar a determinação de O<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> simultaneamente, como será visto adiante. Além disso, o preparo da solução de cromo requer muito mais tempo e trabalho que o preparo da solução de pirogalato de potássio, além de gerar resíduos, cujo descarte é mais problemático.

Em relação aos demais reagentes, o pirogalato de potássio se mostrou muito mais eficiente, ou seja, absorve mais  $O_2$ , nas condições em que foram realizadas os experimentos. A absorção do  $O_2$  pelo pirogalato de potássio se dá segundo as reações mostradas na equação IV.2:



O composto 1 é o ácido pirogálico (1,2,3-benzenotriol), o composto 2 purpurogalino (2,3,4,6-tetraidroxi-5H-benzociclohepteno-5-ona) e, finalmente, o composto 3 é o purpurogaloquinona [83,84]. O composto 3 sofre decomposição chegando a uma espécie que absorve em cerca de 420 nm. Alguns autores consideram a absorção a 400 nm e outros a 450 nm. Por isso, foram encontrados trabalhos onde se investigou a absorção desta espécie na faixa de 400 a 450 nm [84-87].

A solução de sulfato ferroso amoniacal [82] inicialmente usada (reagente 4) absorveu muito pouco oxigênio. Assim, aumentou-se a concentração da mesma, em cerca de 10 vezes (reagente 5) e, ainda assim, não se obteve alteração

significativa na absorção de O<sub>2</sub>. Porém, quando se aumentou a concentração de NaOH (reagente 6) houve um pequeno aumento na absorção de O<sub>2</sub>. Na tentativa de se aumentar a absorção de oxigênio na solução de sulfato ferroso, resolveu-se reverter o sentido do fluxo do fluido carregador, de tal forma que a bolha de ar entrasse novamente em contato com a película de reagente (reagente 7). Porém, como pode ser notado pelos resultados obtidos (Tabela IV.1), a absorção de oxigênio não foi alterada.

As soluções de sulfato ferroso amoniacal absorveram menores quantidades de O<sub>2</sub> que as soluções de pirogalato de potássio e de cromo (II) e além disso, deixaram resíduos de hidróxido de ferro (III) que se aderiram às paredes do tubo reator. A remoção destes resíduos somente pôde ser feita através de limpeza com solução ácida diluída. Desta forma, concluiu-se que o sulfato ferroso amoniacal não era o melhor reagente a ser usado nas determinações de oxigênio.

Finalmente, a solução do último reagente estudado, o ditionito de sódio além de absorver muito pouco o oxigênio, libera odores bastante fortes. Devido a este fato, foi necessário transportar o sistema para uma capela, o que dificultaria o uso deste sistema em ambientes diversos. A reação do O<sub>2</sub> com o ditionito de sódio se dá conforme a equação IV.3 [5,6]:



Existem alguns estudos da cinética de absorção de O<sub>2</sub> por soluções de ditionito de sódio [88,89]. Porém, os sistemas usados diferem do sistema

desenvolvido neste trabalho, sendo a absorção do  $O_2$  pela solução deste reagente muito lenta para ser empregada no sistema em fluxo monossegmentado proposto.

As estimativas do desvio padrão relativo obtidas para as medidas de  $r_A$  foram sempre em torno de 1%, mostrando que a precisão na determinação independe do reagente no sistema de medida utilizado.

Assim sendo, o pirogalato de potássio foi escolhido como reagente a ser usado nas determinações, tanto porque proporciona uma absorção eficiente do  $O_2$  contido no ar, como pela facilidade encontrada no seu preparo, além da possibilidade de determinação simultânea de  $CO_2$  e  $O_2$ , pois o hidróxido de potássio é um ótimo absorvente para o dióxido de carbono.

#### **IV.1.2. Estudo da Configuração do Sistema Volumétrico**

Com o intuito de obterem-se resultados mais reprodutíveis, com relação à absorção de  $O_2$ , estudaram-se algumas configurações do sistema, alterando-se a disposição física dos tubos, chaves ópticas e conexões, até se atingir o sistema otimizado da Figura III.4. As alterações foram realizadas conectando-se ou não, um tubo de Tygon na extremidade de descarte do tubo reator e variando-se a posição do primeiro sensor óptico.

O sistema a é o mesmo da Figura III.4, porém com o opto 1 colocado no início do tubo de vidro e com um tubo de Tygon de diâmetro interno de 0,8 mm

conectado à extremidade de descarte do tubo reator, em queda livre de aproximadamente 1 m até o chão. O sistema b é idêntico ao sistema a, porém com um tubo de Tygon para descarte de mesmo diâmetro interno (2 mm) do tubo reator.

No sistema c a saída do tubo reator encontrava-se livre, ou seja, sujeita apenas à pressão ambiente. E, finalmente, o sistema d que é idêntico ao sistema b, porém com o opto 1 deslocado em cerca de 15 cm do início do tubo de vidro, de tal forma que a leitura do intervalo de tempo da bolha 2 seja efetuada quando o monossegmento tivesse saído completamente do injetor. O efeito destas pequenas modificações sobre a reprodutibilidade das medidas pode ser verificado na Tabela IV.2.

Os dados mais reprodutíveis são os obtidos pelo sistema c. Nos sistemas b e d há maior absorção, pois os valores de  $\tau_{AN}$  são menores quando comparados aos demais valores obtidos com os outros sistemas. Mas a pressão exercida sobre o sistema não é constante. Isto acontece porque o tubo de descarte, conectado à saída do tubo reator, é preenchido com o efluente vindo do reator, provocando um sifonamento, e com isso aspirando o líquido que deveria fluir no tubo reator a uma vazão constante .

A diferença de pressão devido ao sifonamento é tal, que até um aumento do volume das bolhas pode ser verificado. Este aumento do volume da bolha poderia, a princípio, justificar porque a absorção é maior, pois para todos os sistemas a quantidade de amostra injetada é a mesma. Entretanto, se o volume por algum motivo aumenta, como no caso mencionado, a superfície de contato entre reagente

e amostra também aumenta e conseqüentemente a absorção será maior. Porém, por não se conseguir manter a pressão constante em todas as medidas, haja visto que nem sempre se terá a mesma quantidade de líquido dentro do tubo de descarte, seria inviável fazer a medida de volume com os sistemas b e d. O sistema a como pode ser observado, fornece resultados com pior precisão em relação ao sistema d, talvez também porque a pressão não seja constante, pois a quantidade de líquido dentro do tubo de descarte também varia tornando-se inviável fazer medidas de volume.

**Tabela IV.2.** Valores de  $r_{AN}$  obtidos em função das modificações efetuadas no analisador volumétrico de amostras gasosas.

SISTEMA	$r_{AN} (\pm s_R)^a$	$r_{AN} (\pm s_R)^b$	$r_{AN} (\pm s_R)^c$
<u>a</u> $v_R = 1,3 \text{ mL min}^{-1}$	0,953 ( $\pm 1,9$ )	-	0,831 ( $\pm 2,2$ )
<u>b</u>	0,941 ( $\pm 0,6$ )	0,843 ( $\pm 0,7$ )	0,799 ( $\pm 0,1$ )
<u>c</u>	0,952 ( $\pm 0,2$ )	0,861 ( $\pm 0,8$ )	0,812 ( $\pm 0,1$ )
<u>d</u>	0,934 ( $\pm 2,1$ )	0,838 ( $\pm 2,4$ )	0,789 ( $\pm 2,5$ )

<sup>a, b, c</sup>  $[O_2] = 5, 15, 20 \text{ \% (v/v)}$ , respectivamente.

**Condições experimentais:**  $V_a = 500 \mu\text{L}$ ;  $V_m = 280 \mu\text{L}$ ;  $v_{KOH}$  (vazão hidróxido de potássio) =  $3,2 \text{ mL min}^{-1}$ ;  $v_{AP}$  (vazão do ácido pirogálico) =  $1,3 \text{ mL min}^{-1}$ ;  $C_{KOH} = 23 \text{ mol L}^{-1}$ ;  $C_{iAP} = 2,6 \text{ mol L}^{-1}$ . onde,  $v_R$  = vazão do AP e do KOH;  $r_{AN} = r_A / r_N$  ( $r_N = t_{12}^n / t_{12}^a$  é a razão do nitrogênio e  $r_A = t_{12}^a / t_{12}^n$  é a razão da amostra gasosa),  $s_R$ : estimativa do desvio padrão relativo.

Assim sendo, escolheu-se como mais adequado um sistema como o c, ou seja, com a extremidade de saída livre, pois a pressão exercida sobre o mesmo é sempre a pressão atmosférica. E colocou-se o opto 1 a cerca de 15 cm do início do tubo de vidro para evitar prejuízo da repetibilidade de contagem de tempo das bolhas no opto 1, pois todo o conjunto bolha1/monossegmento/bolha2 já estariam fora do injetor. O esquema completo da configuração encontra-se na Figura III.4.

### IV.1.3. Estudos envolvendo o Nitrogênio como Amostra Gasosa

Como os resultados obtidos para absorção do O<sub>2</sub> do ar não foram suficientes para determinar se a absorção foi total ou não, usou-se o N<sub>2</sub> na expectativa de obterem-se informações dos intervalos de tempo no opto 4 ( $t_{f}^n$ ), sem que ocorresse absorção alguma, pois N<sub>2</sub> é um gás inerte.

A Tabela IV.3 mostra os resultados obtidos quando foram empregados volumes de amostras entre 100 e 500  $\mu$ L. Observou-se que na ausência de qualquer reagente e introduzindo-se no sistema as bolhas 1 e 2, contendo somente nitrogênio 99,99 %(v/v), a razão  $r_N$  ( $t_{12}^n / t_{12}^n$ ) nem sempre é igual a 1, mostrando, desta forma, que os intervalos de tempo da passagem da bolha 2 nos optos 1 e 4 são diferentes. O mesmo fato ocorre quando se injeta a amostra na presença dos reagentes.

**Tabela IV.3.** Resultados obtidos para medidas de tempo da bolha 2 contendo N<sub>2</sub> na ausência e presença dos reagentes no SFMV.

Volume da Amostra ( $\mu$ L)	$r_N (\pm s_R)$		$t_{12}^n$ , unidades arbitrárias, ( $\pm s_R$ )	
	água	reagente*	água	reagente*
100	1,052 ( $\pm 0,5$ )	1,074 ( $\pm 0,6$ )	201 ( $\pm 0,8$ )	199 ( $\pm 1,0$ )
250	1,029 ( $\pm 0,1$ )	1,040 ( $\pm 0,6$ )	434 ( $\pm 1,6$ )	426 ( $\pm 0,9$ )
500	1,018 ( $\pm 0,2$ )	1,037 ( $\pm 0,9$ )	781 ( $\pm 1,2$ )	772 ( $\pm 0,9$ )

\*[AP] = 2,5 mol L<sup>-1</sup>; \*[KOH] = 10,0 mol L<sup>-1</sup>;  $v_C = v_{KOH} = 4,0$  mL min<sup>-1</sup>;  $v_{AP} = 2,9$  mL min<sup>-1</sup>;  $V_m = 280$   $\mu$ L;  $V_a = 500$   $\mu$ L; número de determinações (n) = 5;  $s_R$ : estimativa do desvio padrão relativo.

Analisando-se ainda os resultados obtidos na Tabela IV.3, nota-se que a estimativa do desvio padrão relativo para as medidas dos intervalos de tempo da

bolha 2 no opto 4 ( $t_{12}^n$ ) são maiores do que quando se divide o intervalo de tempo medido no opto 4 pelo obtido no opto 1. Isto mostra que a razão  $r_N$  ( $r_N = t_{12}^n / t_{12}^n$ ) corrige alguns efeitos sofridos pelo sistema. Um dos efeitos é devido a irreprodutibilidade dos volumes amostrados nas alças  $L_1$  e  $L_3$ , pois podem ficar gotículas de líquido nas mesmas, fazendo com que o volume de amostragem do gás seja diferente a cada determinação. Um outro possível efeito, passível de ser corrigido, seria uma mudança na temperatura ambiente durante longos períodos de tempo. Desta forma a temperatura necessitaria permanecer constante somente durante as medidas tomadas pelos sensores 1 e 4, o que demanda usualmente cerca de 2 min.

Para verificar se a amostra gasosa estava ou não saturada com vapor d'água, o  $N_2$  foi saturado com água. Os resultados obtidos encontram-se na Tabela IV.4. Os resultados mostraram que o contato entre o  $N_2$  e a água faz com que o mesmo seja saturado, pois os valores de  $r_N$  não mudaram significativamente para as duas situações. Desta forma, usou-se sempre nos experimentos o  $N_2$  diretamente do cilindro, ou seja, sem a saturação prévia com água.

**Tabela IV.4.** Resultados obtidos saturando-se o  $N_2$  usado como amostra com água

	$r_N (\pm s_R)$		$t_{12}^n$ , unidades arbitrárias, ( $\pm s_R$ )	
	saturada	não saturada	saturada	não saturada
<b>água</b>	1,019 ( $\pm 0,1$ )	1,018 ( $\pm 0,2$ )	751 ( $\pm 0,6$ )	781 ( $\pm 1,2$ )
<b>reagente*</b>	1,016 ( $\pm 0,1$ )	1,015 ( $\pm 0,1$ )	743 ( $\pm 0,9$ )	809 ( $\pm 1,2$ )

\*[AP] = 2,5 mol L<sup>-1</sup>; \*[KOH] = 10,0 mol L<sup>-1</sup>;  $v_C = v_{KOH} = 4,0$  mL min<sup>-1</sup>;  $v_{AP} = 2,9$  mL min<sup>-1</sup>;  $V_m = 280$   $\mu$ L;  $V_a = 500$   $\mu$ L;  $n = 10$



Na tentativa de manter-se a pressão do sistema constante, o fluido carregador foi aspirado à saída do sistema, através da bomba peristáltica, com a mesma vazão com a qual era bombeado. Os resultados obtidos com a injeção de  $N_2$  são encontrados na Tabela IV.5. Observa-se que houve uma piora significativa na precisão das medidas, além de ocorrer uma diminuição no volume das bolhas. A diminuição do volume das bolhas poderia, por sua vez, diminuir a superfície de contato entre a amostra gasosa e a película de absorvente, reduzindo conseqüentemente a absorção, caso se fizesse a determinação de oxigênio.

**Tabela IV.5.** Resultados obtidos empregando-se bombeamento/aspiração do fluido carregador

	$r_N (\pm s_R)$	$t_{O_2}^n$ , unidades arbitrárias, $(\pm s_R)$
<b>água</b>	0,980 ( $\pm 0,9$ )	631 ( $\pm 1,3$ )
<b>reagente</b>	0,948 ( $\pm 2,4$ )	606 ( $\pm 3,4$ )

[AP] = 2,5 mol L<sup>-1</sup>; [KOH] = 10,0 mol L<sup>-1</sup>;  $v_C = v_{KOH} = 4,0$  mL min<sup>-1</sup>;  $v_{AP} = 2,9$  mL min<sup>-1</sup>;  $V_m = 280$   $\mu$ L;  $V_a = 500$   $\mu$ L; n = 15

Outro fato observado durante o estudo com  $N_2$  foi que os valores de  $r_N$  são praticamente constantes por um período de 8h. Aparentemente o valor de  $r_N$  depende do posicionamento do tubo de vidro, refletindo numa diferença de pressão entre o primeiro ponto de leitura do intervalo de tempo da passagem da bolha e o segundo ponto de leitura localizado no final do tubo de vidro, onde a amostra está sujeita a pressão ambiente. Observou-se também que, de maneira geral, a estimativa do desvio padrão relativo médio para  $t_{O_2}^n$  (1,2) é sempre maior que o encontrado para  $r_N$  (0,7), assim, a razão  $r_N = t_{O_2}^n / t_{O_2}^n$  será sempre usada como parâmetro de correção.

#### IV.1.4. Otimização do SFMV para Determinação de O<sub>2</sub>

A determinação volumétrica de O<sub>2</sub> presente em misturas gasosas foi feita promovendo sua absorção em solução fortemente alcalina de ácido pirogálico (pirogalato de potássio). O efeito dos parâmetros analisados como volume de amostra, vazão do fluido carregador e comprimento do tubo reator foi investigado, empregando-se reagentes com concentrações previamente otimizadas.

O efeito da concentração dos reagentes sobre os valores de  $r_{AN}$  é apresentado na Figura IV.1. Mantendo-se a concentração de ácido pirogálico em um valor fixo (2,6 mol L<sup>-1</sup>), o efeito da concentração de KOH é desprezível. Entretanto uma concentração mais alta de KOH tem sido recomendada para evitar absorver o monóxido de carbono produzido durante a reação de absorção [90]. Variando-se a concentração de ácido pirogálico e mantendo-se a concentração de KOH fixa (15 mol L<sup>-1</sup>) observa-se um efeito pronunciado sobre a absorção do oxigênio, principalmente para amostras com altos teores desta espécie gasosa.

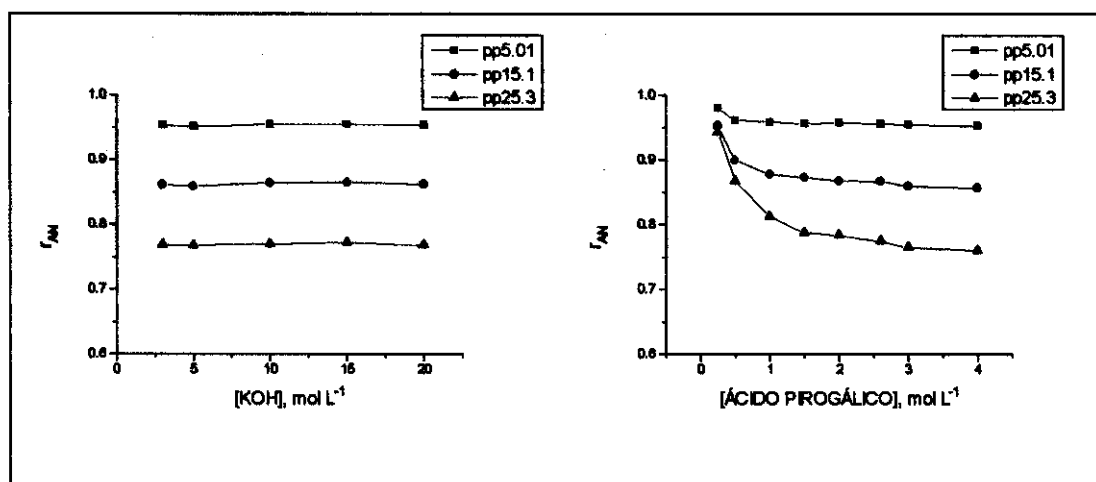


Figura IV.1. Efeito da concentração de KOH e Ácido Pirogálico sobre a absorção de oxigênio de padrões primários (pp) com teores 5,01; 15,1 e 25,3 % (v/v) de O<sub>2</sub>.  $v_c = v_{KOH} = 4,0 \text{ mL min}^{-1}$ ;  $v_{AP} = 2,9 \text{ mL min}^{-1}$ ;  $V_m = 280 \text{ } \mu\text{L}$ ;  $V_a = 500 \text{ } \mu\text{L}$ .

Escolhendo-se, então a concentração de  $2,5 \text{ mol L}^{-1}$  para o ácido pirogálico e  $10 \text{ mol L}^{-1}$  para KOH, fez-se o estudo do efeito dos parâmetros analíticos mencionados acima.

A Figura IV.2. mostra o efeito do volume de amostra introduzido no sistema sobre os valores de  $r_{AN}$ . Para o reator com 60 cm de comprimento, o efeito do volume da amostra sobre  $r_{AN}$  foi pequeno. No entanto, optou-se por empregar um volume maior ( $500 \mu\text{L}$ ), pois assim as medidas são mais precisas, como pode ser conferido pelos resultados encontrados na Tabela IV.6.

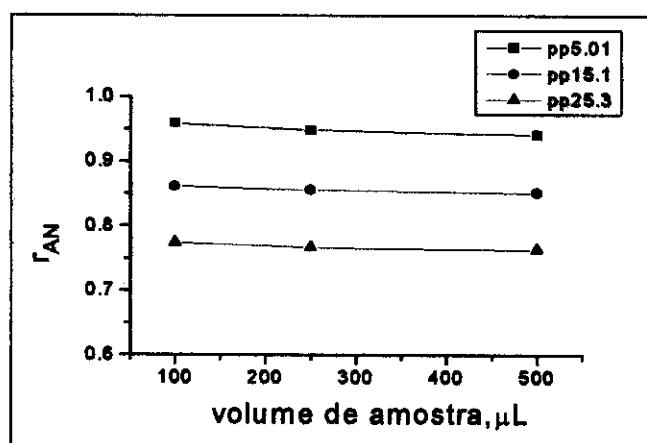


Figura IV.2. Efeito da variação de volume de amostra sobre a absorção de  $\text{O}_2$ , usando padrões primários (pp) com 5,01; 15,1 e 25,3 % (v/v) de  $\text{O}_2$ .

Tabela IV.6. Resultados obtidos no estudo do volume de amostra ( $V_a$ ) introduzido no SFMV

P. Primários, %(v/v)	$r_A (\pm s_R)$ (100 $\mu\text{L}$ )*	$r_{AN}$ (100 $\mu\text{L}$ )	$r_A (\pm s_R)$ (250 $\mu\text{L}$ )	$r_{AN}$ (250 $\mu\text{L}$ )	$r_A (\pm s_R)$ (500 $\mu\text{L}$ )	$r_{AN}$ (500 $\mu\text{L}$ )
$[\text{N}_2] = 99,99$	1,073 ( $\pm 0,6$ )	-	1,040 ( $\pm 0,5$ )	-	1,042 ( $\pm 0,6$ )	-
$[\text{O}_2] = 5,01$	1,029 ( $\pm 0,7$ )	0,959	0,986 ( $\pm 0,5$ )	0,948	0,981 ( $\pm 0,3$ )	0,941
$[\text{O}_2] = 15,1$	0,924 ( $\pm 0,6$ )	0,861	0,890 ( $\pm 0,5$ )	0,856	0,888 ( $\pm 0,4$ )	0,852
$[\text{O}_2] = 25,3$	0,830 ( $\pm 0,5$ )	0,774	0,798 ( $\pm 0,5$ )	0,767	0,796 ( $\pm 0,1$ )	0,764

Condições experimentais:  $[\text{AP}] = 2,5 \text{ mol L}^{-1}$ ;  $[\text{KOH}] = 10 \text{ mol L}^{-1}$ ;  $v_{AP} = 2,9 \text{ mL min}^{-1}$ ;  $v_C = v_{\text{KOH}} = 4,0 \text{ mL min}^{-1}$ ;  $V_a = 500 \mu\text{L}$ ;  $V_m = 280 \mu\text{L}$ ;  $s_R$  = estimativa do desvio padrão relativo;  $n = 5$ , \* volumes de amostra usados.

O efeito da vazão do fluido carregador pode ser observado na Figura IV.3. Novamente, o efeito é mínimo sobre os valores de  $r_{AN}$  e a escolha por uma vazão mais alta ( $4,0 \text{ mL min}^{-1}$ ) foi feita, de tal forma que a precisão das medidas dos intervalos de tempo não fosse afetada, possibilitando determinações mais rápidas. A precisão das medidas foi praticamente a mesma para todas as vazões usadas, com estimativa do desvio padrão relativo de cerca de 0,4% para 5 determinações.

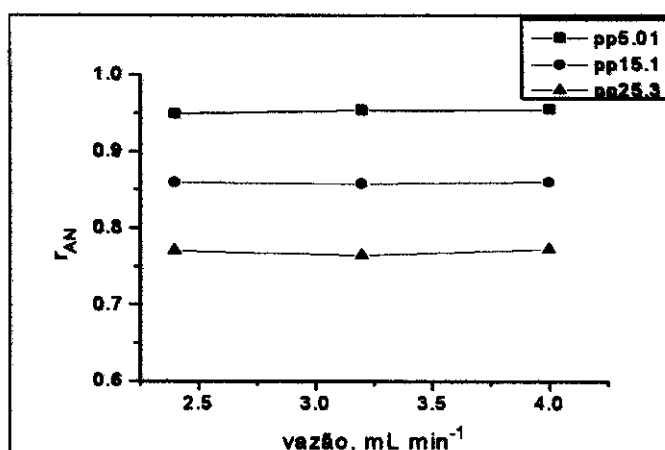
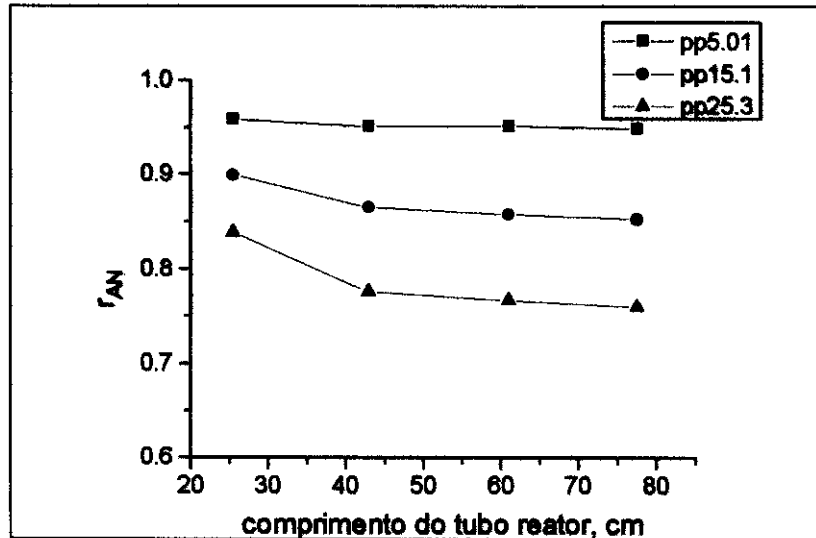


Figura IV.3. Efeito da vazão do fluido carregador sobre a absorção de  $O_2$  dos padrões primários (pp) contendo 5,01; 15,1 e 25,3 %(v/v) de  $O_2$ .

Variando-se o comprimento do tubo reator (L) de 25 a 80 cm, o efeito sobre a absorção do oxigênio é significativo, principalmente para amostras com mais altos teores, como demonstra a Figura IV.4. Entretanto, curvas analíticas lineares com coeficientes de correlação iguais a 0,9999 foram obtidas com os 4 reatores estudados (25, 40, 60 e 80 cm). O tubo reator de 60 cm foi selecionado, levando-se em consideração a porcentagem de gás absorvido e o tempo de análise.



**Figura IV.4.** Efeito do comprimento do tubo reator sobre a absorção de O<sub>2</sub> dos padrões primários (pp) contendo 5,01; 15,1 e 25,3 %(v/v) de oxigênio.

Baseado nos resultados mostrados acima, as melhores condições para a determinação de oxigênio no sistema em fluxo proposto foram as seguintes: volume de amostra ( $V_a$ ) = 500  $\mu\text{L}$ ; comprimento do tubo reator ( $L$ ) = 60 cm; vazão do fluido carregador ( $v_c$ ) e vazão de KOH ( $v_{\text{KOH}}$ ) = 4,0  $\text{mL min}^{-1}$ , vazão do ácido pirogálico ( $v_{\text{AP}}$ ) = 2,9  $\text{mL min}^{-1}$ , concentração do ácido pirogálico ( $C_{\text{iAP}}$ ) = 2,5  $\text{molL}^{-1}$  e concentração de KOH ( $C_{\text{iKOH}}$ ) = 10  $\text{molL}^{-1}$ .

#### **IV.1.5. Determinação de Padrões Primários de Misturas Gasosas**

Dois procedimentos foram investigados para serem usados no sistema de fluxo desenvolvido. O primeiro (Procedimento I) considera a absorção total do analito gasoso pelo reagente e a razão  $r_{\text{AN}} = r_A / r_N$ , como sendo a fração volumétrica do analito na mistura gasosa. Neste caso uma correção pela

contribuição do vapor de água se faz necessária. A correção é feita considerando-se a temperatura ambiente e a pressão atmosférica no instante em que a medida de volume é realizada. O valor de  $r_{AN}$  corrigido ( $rc_{AN}$ ) é calculado como:

$$rc_{AN} = r_{AN} + [ ( r_{AN} - 1 ) ( p / P_{atm} ) ] \quad (IV.4)$$

onde  $p$  é a pressão de vapor da água na temperatura em que a medida de volume está sendo realizada e  $P_{atm}$  é a pressão atmosférica. O segundo procedimento (Procedimento II) é baseado na construção de curvas analíticas obtidas pela introdução de misturas gasosas padrão e tomando-se  $r_{AN}$  como a variável dependente.

#### **IV.1.5.a. Determinação de O<sub>2</sub>**

A Tabela IV.7 mostra os resultados obtidos para 5 determinações de O<sub>2</sub>, em padrões primários de mistura gasosa contendo O<sub>2</sub> e N<sub>2</sub> realizadas com os Procedimentos I e II.

Para o procedimento I, um erro relativo médio de 3,6 % é observado para amostras contendo O<sub>2</sub> na faixa de 5 - 25 %(v/v). O procedimento I foi considerado como sendo um método absoluto de determinação, na qual a contração de volume encontrada depois da absorção no sistema em fluxo é diretamente tomada como a fração volumétrica do gás na amostra.

A correção feita pelo uso da equação IV.4, considera que depois que a amostra seca é introduzida no sistema, um rápido equilíbrio líquido/vapor é estabelecido com a água. Valores aproximados  $(1 - rc_{AN})$  são tomados como sendo

os valores reais da fração volumétrica de O<sub>2</sub> presentes nas amostras. Entretanto, esta correção ainda não é exata, pois não inclui o aumento da temperatura causada pela ocorrência da reação de absorção.

**Tabela IV.7.** Resultados encontrados para a concentração de oxigênio usando o Procedimento I e II para o sistema volumétrico SFMV

	C <sub>O<sub>2</sub></sub> , %(v/v)		erro absoluto, %(v/v)
	Real	Obtida ± s	
<b>Procedimento I</b>	5,0	5,1 ± 0,1	0,1
	15,1	14,5 ± 0,3	- 0,6
	25,3	24,1 ± 0,5	- 1,2
<b>Procedimento II</b>	10,1	9,8 ± 0,3	- 0,3
	15,1	15,0 ± 0,2	- 0,1
	20,1	19,8 ± 0,3	- 0,3

Condições experimentais: [AP] = 2,5 mol L<sup>-1</sup>; [KOH] = 10 mol L<sup>-1</sup>; v<sub>AP</sub> = 2,9 mL min<sup>-1</sup>; v<sub>C</sub> = v<sub>KOH</sub> = 4,0 mL min<sup>-1</sup>; V<sub>a</sub> = 500 μL; V<sub>m</sub> = 280 μL; P<sub>atm</sub> = 715 mmHg; p = 21,324 mmHg; Temperatura (T) = 23,2 °C

O aumento de temperatura poderia aumentar não somente o volume do segmento gasoso após a medida t<sub>i</sub> (feita na ausência da reação), mas também a pressão de vapor da água e, conseqüentemente, a fração volumétrica desta espécie no segmento contendo a amostra no instante da medida de t<sub>f</sub>. Desta forma, a razão t<sub>f</sub> / t<sub>i</sub> seria maior que a esperada. O erro sistemático negativo na determinação de O<sub>2</sub> baseada no procedimento I, para amostras com maiores concentrações de O<sub>2</sub>, pode ser explicado com base na discussão acima. Esta correção poderia em princípio, ser introduzida nos valores de r<sub>AN</sub>, tomando-se a temperatura real do segmento com a amostra gasosa no instante em que se mede t<sub>f</sub>. Entretanto, com

relação a este aspecto, deve-se considerar a simplicidade do sistema proposto e a exatidão necessária nestas medidas.

O método absoluto (procedimento I) não considera, também, aspectos relacionados às diferentes solubilidades dos gases no fluido carregador, as quais podem afetar a razão  $r_{AN}$  distanciando seu valor daquele esperado.

O procedimento II foi implementado com base na calibração realizada com padrões primários de misturas gasosas de  $O_2$  e  $N_2$  contendo 5,01; 10,1; 15,1; 20,1; 25,3 e 50,9 %(v/v) de  $O_2$ , como mostra a Figura IV.5. A fração volumétrica  $O_2$  nos padrões ( $C_{O_2}$ ) é dada pela equação:  $C_{O_2} = 0,9952 (\pm 0,00179) - 0,00873 (\pm 0,00007) r_{AN}$ , com  $r = 0,99987$  e a estimativa do desvio padrão igual a 0,00253. No experimento onde a determinação via calibração foi realizada usaram-se misturas gasosas de padrão primário de 5,01 a 25,3 %(v/v) e para previsão usaram-se outras três misturas gasosas de padrão primário, de tal forma que a fração volumétrica pode ser encontrada com erro médio absoluto de 0,2 %, na faixa de 5 - 25 %(v/v).

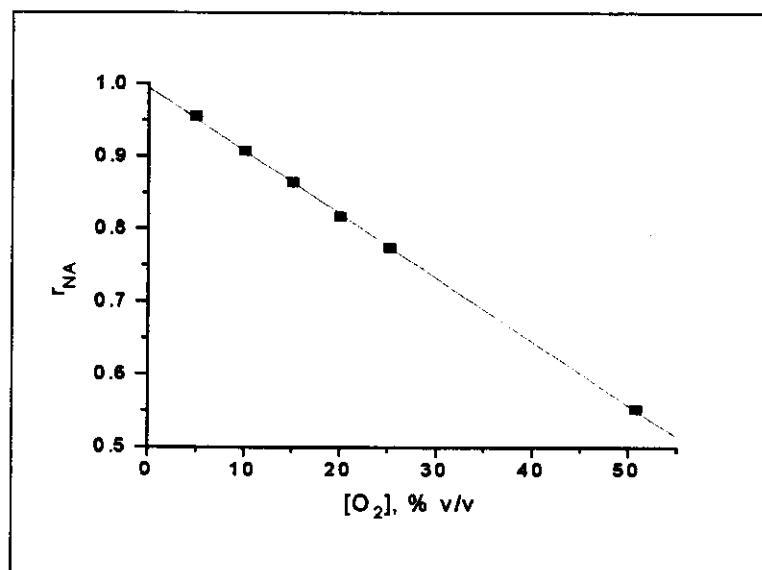


Figura IV.5. Curva analítica obtida com os padrões primários de  $O_2$  com 5,01; 10,1; 15,1; 20,1; 25,3 e 50,9 %(v/v):



#### IV.1.5.b. Determinação de CO<sub>2</sub>

A determinação de dióxido de carbono presente em amostras gasosas foi realizada no sistema proposto, empregando-se uma solução reagente contendo hidróxido de potássio para absorção do gás, segundo o procedimento da seção experimental (seção III).

O comportamento de  $r_{AN}$  em função da concentração da solução de KOH é mostrado na Figura IV.6. Observa-se que o efeito da concentração de KOH pouco influencia a absorção de CO<sub>2</sub>. As melhores condições para determinação de CO<sub>2</sub> foram: volume de amostra = 500  $\mu$ L, L = 60 cm, vazão do fluido carregador e do KOH = 4,0 mL min<sup>-1</sup> e concentração de KOH = 10 mol L<sup>-1</sup>. A escolha destes valores foi baseada no estudo dos parâmetros para O<sub>2</sub>, anteriormente descritos, já que se pretendia fazer a análise seqüencial de O<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>.

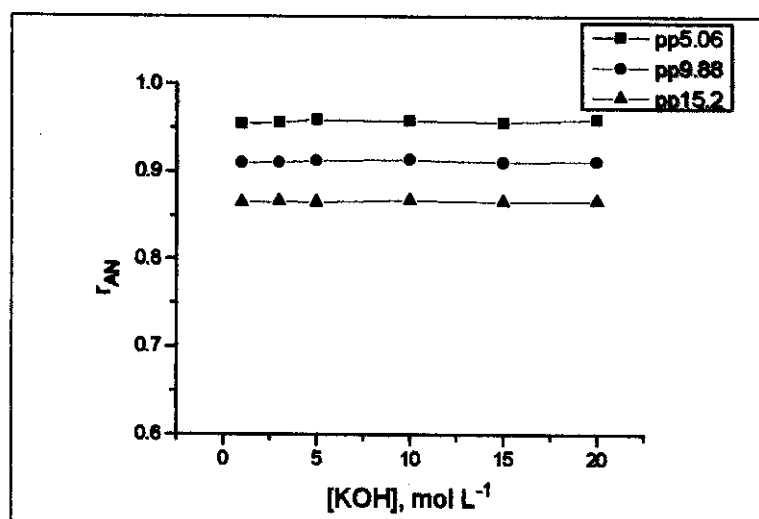


Figura IV.6. Efeito da concentração de KOH sobre a absorção de CO<sub>2</sub>. Com padrões primários (pp) contendo 5,06; 9,88 e 15,2 % (v/v) de CO<sub>2</sub>.

Os valores das frações volumétricas de CO<sub>2</sub> encontrados utilizando-se o procedimento I e II, são mostrados na Tabela IV.8. Observa-se que os erros absolutos para o procedimento I são maiores que os obtidos para o procedimento II, o que também ocorre na determinação de O<sub>2</sub>. A equação da curva analítica obtida pela introdução das misturas padrões mencionadas acima, ou seja, contendo CO<sub>2</sub> (5, 10 e 15 %(v/v)) e N<sub>2</sub> como balanço foi:  $C_{CO_2} = 0,99739 (\pm 0,00111) - 0,00829 (\pm 0,0001) r_{AN}$ , com  $r = 0,99992$  e estimativa do desvio padrão igual a 0,00073, onde  $C_{CO_2}$  é a fração volumétrica de dióxido de carbono presente na amostra.

**Tabela IV.8.** Resultados encontrados na determinação de dióxido de carbono em misturas gasosas usando os Procedimentos I e II no sistema volumétrico SFMV

	$C_{CO_2}$ , %(v/v)		erro absoluto, %(v/v)
	Real	Obtida $\pm s$	
<b>Procedimento I</b>	5,06	4,7 $\pm$ 0,2	- 0,4
	9,88	8,9 $\pm$ 0,2	- 1,0
	10,1	8,9 $\pm$ 0,0	- 1,2
<b>Procedimento II</b>	5,06	5,2 $\pm$ 0,2	0,1
	9,88	10,0 $\pm$ 0,0	0,1
	10,1	10,1 $\pm$ 0,5	0,0

Condições experimentais: [AP] = 2,5 mol L<sup>-1</sup>; [KOH] = 10 mol L<sup>-1</sup>;  $v_{AP} = 2,9$  mL min<sup>-1</sup>;  $v_C = v_{KOH} = 4,0$  mL min<sup>-1</sup>;  $V_a = 500$   $\mu$ L;  $V_m = 280$   $\mu$ L;  $P_{atm} = 715$  mmHg;  $p = 21,324$ ; Temperatura (T) = 23,2 °C

O efeito da presença de oxigênio em misturas ternárias com N<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> foi estudado, introduzindo no sistema em fluxo, cinco misturas de padrões primários contendo 10%(v/v) de CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> (0, 10, 15, 20 e 25%(v/v)) e balanceadas com N<sub>2</sub>. A influência da concentração de O<sub>2</sub> sobre a absorção de CO<sub>2</sub> é pouco significativa,

como pode ser observado nos resultados obtidos a partir do procedimento II e mostrados na Tabela IV.9. Os erros absolutos encontrados concordam com os erros encontrados durante as determinações de CO<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> isoladamente usando-se o sistema em fluxo monossegmentado desenvolvido neste trabalho.

**Tabela IV.9.** Resultados obtidos na determinação de CO<sub>2</sub> em misturas contendo O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>.

C <sub>CO<sub>2</sub></sub> , %(v/v)	C <sub>CO<sub>2</sub></sub> , %(v/v)		erro absoluto, %(v/v)
	Real	Obtida ± s	
0	10,0	10,0 ± 0,2	0
10,1	10,1	10,0 ± 0,2	0,1
15,2	10,0	10,3 ± 0,1	0,3
20,4	9,88	9,8 ± 0,4	- 0,1
24,8	9,97	10,3 ± 0,2	0,3

Condições experimentais: [AP] = 2,5 mol L<sup>-1</sup>; [KOH] = 10 mol L<sup>-1</sup> v<sub>AP</sub> = 2,9 ml min<sup>-1</sup>; v<sub>C</sub> = v<sub>KOH</sub> = 4,0 mL min<sup>-1</sup>; V<sub>a</sub> = 500 μL; V<sub>m</sub> = 280 μL

#### IV.1.5.c. Determinação Sequencial de CO<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>

A determinação sequencial de CO<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> presentes em misturas gasosas pode ser realizada, pois foi demonstrado experimentalmente que o O<sub>2</sub> é absorvido apenas pela solução reagente contendo pirogalato de potássio enquanto que o CO<sub>2</sub> pode ser absorvido de forma igual tanto por esta solução como por outra que contenha somente KOH. Portanto pode-se determinar CO<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> + O<sub>2</sub> em duas etapas sequenciais, nas quais se empregaram soluções reagentes de KOH e pirogalato de potássio, respectivamente, sendo a concentração de O<sub>2</sub> determinada pela diferença entre os dois valores.

Os resultados obtidos, usando-se o procedimento II, na determinação seqüencial encontram-se na Tabela IV.10, os quais demonstram a viabilidade da metodologia desenvolvida.

**Tabela IV.10.** Determinação seqüencial de O<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> em amostras gasosas

amostra	C <sub>O2</sub> , %(v/v)			C <sub>CO2</sub> , %(v/v)		
	Real	Obtida ± s	erro absoluto, %(v/v)	Real	Obtida ± s	erro absoluto, %(v/v)
1	8,0	7,7 ± 0,2	- 0,3	10,1	10,5 ± 0,2	0,4
2	10,1	9,7 ± 0,3	- 0,4	10,1	10,5 ± 0,1	0,4
3	12,0	12,0 ± 0,3	0,0	12,0	12,3 ± 0,3	0,3
4	18,0	17,9 ± 0,5	- 0,1	7,0	7,2 ± 0,3	0,2
5	20,2	20,0 ± 0,2	- 0,2	5,1	5,4 ± 0,2	0,3

Condições experimentais: [AP] = 2,5 mol L<sup>-1</sup>; [KOH] = 10 mol L<sup>-1</sup>; v<sub>AP</sub> = 2,9 mL min<sup>-1</sup>; v<sub>C</sub> = v<sub>KOH</sub> = 4,0 mL min<sup>-1</sup>; V<sub>a</sub> = 500 µL; V<sub>m</sub> = 280 µL, n = 5

#### IV.1.6. Curvas Analíticas obtidas na Determinação de O<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> em Faixas de Concentração mais Amplas

Para verificar a resposta do sistema volumétrico numa faixa mais ampla de concentração de CO<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> usaram-se padrões primários de 1 a 80 %(v/v) de CO<sub>2</sub> e 1 a 80 %(v/v) de O<sub>2</sub> com balanço de nitrogênio.

A Figura IV.7 mostra a curva analítica obtida na determinação de O<sub>2</sub>, cuja equação é: [O<sub>2</sub>] = 109,28 - 109,17 r<sub>AN</sub>, com coeficiente de correlação igual a 0,9999.

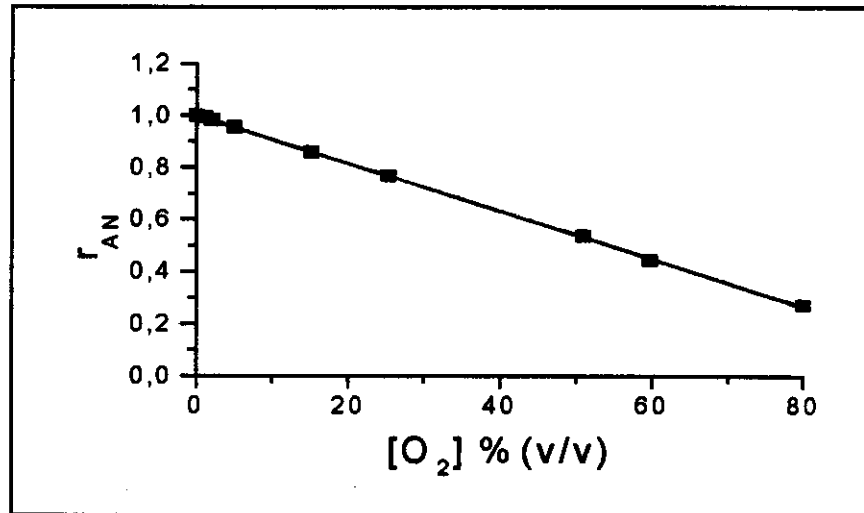


Figura IV.7. Curva analítica obtida na determinação de O<sub>2</sub>

A Figura IV.8 mostra a curva analítica obtida na determinação de CO<sub>2</sub>. A equação da curva é:  $[CO_2] = 109,25 - 108,11r_{AN}$ , com coeficiente de correlação igual a 0,99915.

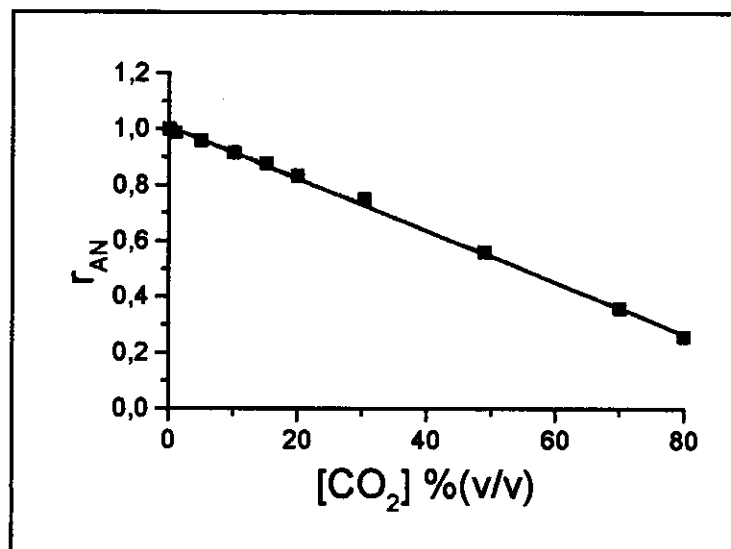


Figura IV.8. Curva analítica obtida na determinação de CO<sub>2</sub>

Estes estudos mostraram que o sistema monossegmentado em fluxo volumétrico apresenta uma ampla faixa dinâmica linear. Desta forma o sistema poderia ser usado para determinação de teores de O<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> na faixa de 1 a 80 %(v/v).

## **IV.2. DETERMINAÇÃO DE CO<sub>2</sub> ATRAVÉS DO SISTEMA EM FLUXO MONOSSEGMENTADO CONDUTIMÉTRICO**

### **IV.2.1. Estudos Prévios do Sistema Condutimétrico**

Experimentos preliminares foram efetuados para observar o comportamento do sistema condutimétrico. Um dos primeiros testes foi variar o comprimento do tubo reator de Teflon (PTFE) e verificar se havia necessidade do uso de uma coluna com resina de troca-iônica para eliminar possíveis íons que pudessem estar presentes na água desionizada. Como a água desionizada era de boa qualidade acreditava-se que seria desnecessário o uso deste tipo de coluna. No entanto, como mostram os resultados da Tabela IV.11 o uso da coluna melhora bastante a sensibilidade das medidas. Assim passou-se a usar a coluna com resina de troca-iônica em todos os experimentos.

Quanto ao comprimento do tubo de Teflon (PTFE), observa-se que com o aumento do caminho aumenta-se a sensibilidade. Isto era esperado, pois sendo o caminho maior, maior seria a área exposta ao CO<sub>2</sub>, portanto mais gás seria

adsorvido nas paredes do tubo reator para então daí sofrer a solubilização e ionização pela passagem do monossegmento contendo água desionizada.

**Tabela IV.11.** Resultados obtidos na determinação condutimétrica de CO<sub>2</sub> usando amostras de ar ambiente variando-se o comprimento (L) do tubo reator de Teflon (PTFE) e o uso ou não de coluna de resina de troca-iônica antes do injetor.

V <sub>r</sub> de Teflon (PTFE) (cm <sup>3</sup> )	Altura máxima pico (cm)	
	Sem Resina	Com Resina
0,7	1,7	--
1,3	1,7	--
2,7	2,5	4,6
4,3	3,3	--
2,1 <sup>a</sup>	--	4,8

<sup>a</sup> tubo de vidro, vazão do carregador (v<sub>c</sub>) = 3,8 mL min<sup>-1</sup>, V<sub>a</sub> = 500μL, V<sub>m</sub> = 280μL, onde V<sub>r</sub>: volume do tubo reator

Outro fator a ser considerado, nos testes iniciais, foi o tipo de material do tubo reator a ser usado na determinação condutimétrica de CO<sub>2</sub>. O Teflon (PTFE) praticamente não é molhado pela água, no entanto sua afinidade com CO<sub>2</sub> propicia a adsorção do mesmo, enquanto o vidro é molhado pela água, fazendo com que haja formação de um filme ao longo do percurso do tubo reator, no qual ocorreria a solubilização e ionização do gás. A Tabela IV.11 mostra os resultados obtidos com a utilização de um tubo reator de vidro apenas para efeito de comparação, observando-se que para tubos de mesmo volume a sensibilidade é semelhante. O tipo de material realmente mais indicado será discutido na próxima seção.

### IV.2.2. Otimização do Sistema Condutimétrico

Os parâmetros estudados foram o comprimento ( $L$ ) e o material do tubo reator, a vazão do fluido carregador ( $v_c$ ), o volume do monossegmento ( $V_m$ ) e o volume da amostra ( $V_a$ ). A Figura IV.9 mostra os resultados obtidos no estudo da otimização do sistema. No estudo do comprimento do tubo reator de vidro (Figura IV.9a) verificou-se que quanto maior o caminho maior é a sensibilidade das medidas. Isto já era esperado, pois maior seria a extensão do filme depositado sobre o tubo e conseqüentemente maior a absorção do gás. Usou-se então para estudos futuros o tubo de vidro de 80 cm, pois não se desejava aumentar muito o tempo de análise, já que a sensibilidade alcançada foi a desejada para os estudos de  $CO_2$  em concentrações encontradas no ar atmosférico.

Mantendo-se constante  $V_m$  em 200  $\mu L$ , variou-se  $V_a$  entre 100 e 500  $\mu L$  (Figura IV.9b) e observou-se que existe uma tendência a aumentar a sensibilidade. Isso indica que o monossegmento líquido ainda não se encontra saturado, pois observa-se que aumentando a quantidade de amostra gasosa, aumenta-se o sinal analítico. Assim variou-se também o volume do monossegmento ( $V_m$ ) mantendo-se constante  $V_a$  em 500  $\mu L$ .

Como pode ser observado na Figura IV.9c, inicialmente usou-se um  $V_m$  igual a 50  $\mu L$  o que resultou num sinal analítico menor que o obtido quando usou-se  $V_m = 100\mu L$ ; isto indicou que um  $V_m = 50\mu L$  não era um volume suficiente para a absorção das espécies presentes no filme. Assim aumentou-se o volume do



monossegmento para 200 $\mu$ L havendo uma diminuição do sinal ainda maior que a obtida para  $V_m = 50\mu$ L. Este fato indicou que apesar de um volume de monossegmento igual 200 $\mu$ L ser capaz de remover o CO<sub>2</sub> dissolvido no filme, por esse volume ser grande, há uma diluição significativa fazendo com que o sinal de condutância do monossegmento diminua. Desta forma fixou-se o valor de 100 $\mu$ L para o volume do monossegmento.

Observa-se que a vazão do fluido carregador (Figura IV.9d) praticamente não influencia a sensibilidade das medidas. Normalmente se esperaria uma certa influência, pois dependendo da velocidade de fluxo poder-se-ia prejudicar a transferência do gás dissolvido no filme para o monossegmento ou mesmo não permitir a sua dissolução no filme de água. No entanto, isto não foi observado. Acredita-se que os processos de solubilização, ionização e transferência das espécies iônicas para o segmento coletor sejam rápidos em relação as vazões estudadas, por isso um aumento de sinal que seria esperado não foi observado. Desta forma optou-se por usar uma vazão intermediária 3,2 mLmin<sup>-1</sup> favorecendo a velocidade de processamento das amostras, sem no entanto prejudicar a precisão.

Na Figura IV.9e-f são encontrados os resultados obtidos para os dois tipos de reatores usados: o reator de vidro e o reator de Teflon (PTFE). Pode-se notar que os sinais analíticos com o uso do tubo o Teflon, são ligeiramente menores que os obtidos com o tubo reator de vidro. Além disso, como pode ser verificado na

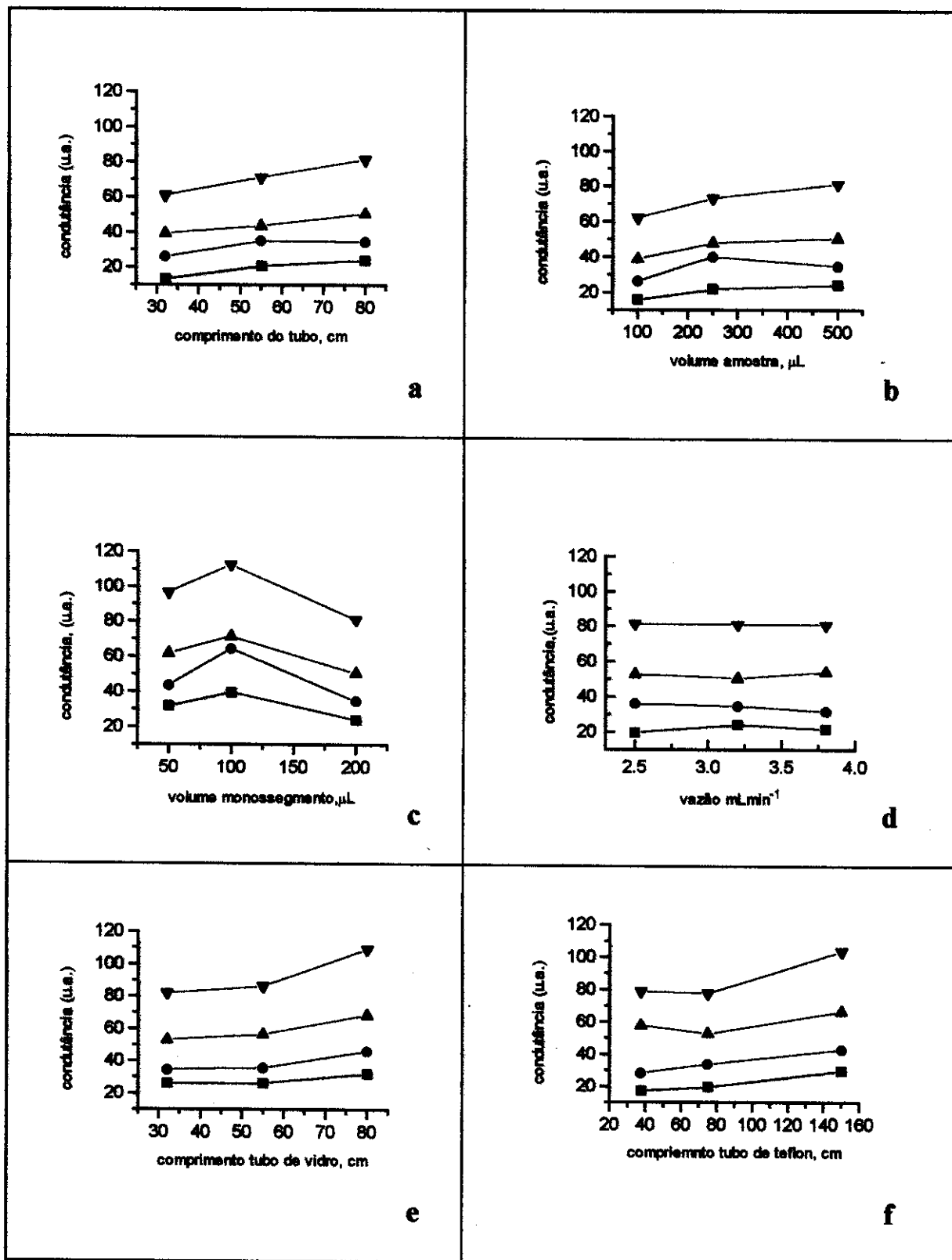


Figura IV.9. Resultados obtidos no estudos das melhores condições do sistema desenvolvido, os padrões utilizados foram preparados com gelo seco nas seguintes concentrações: ■, 90; ●, 180; ▲, 360; ▼, 720  $\mu\text{L L}^{-1}$ .

Figura IV.10a, o uso do reator de Teflon pode se tornar indesejável, pois o mesmo retém mais o CO<sub>2</sub>, devido à sua grande afinidade, pois trata-se de um material apolar, fazendo com que a linha base demore mais tempo para voltar ao seu valor inicial.

Comparando-se a Figura IV.10a e IV.10b, nota-se que o sinal obtido para o reator de Teflon (PTFE) é ligeiramente superior ao obtido para o reator de vidro. No entanto como no reator de vidro o tempo de retorno à linha base é menor, poder-se-ia processar um maior número de amostras por hora sem, no entanto perder de forma significativa a sensibilidade.

Assim as melhores condições do sistema seria o uso de um  $V_a = 500\mu\text{L}$ ,  $V_m = 100\mu\text{L}$ , vazão ( $v$ ) =  $3,2\text{ mL min}^{-1}$ ,  $L = 80\text{ cm}$  e o material do tubo reator foi o de vidro.

Em uma discussão posterior ainda se avaliará o volume de amostra usado, quanto à precisão das medidas, para verificar se o mesmo interfere ou não na precisão sem, no entanto, implicar em perda de sensibilidade.

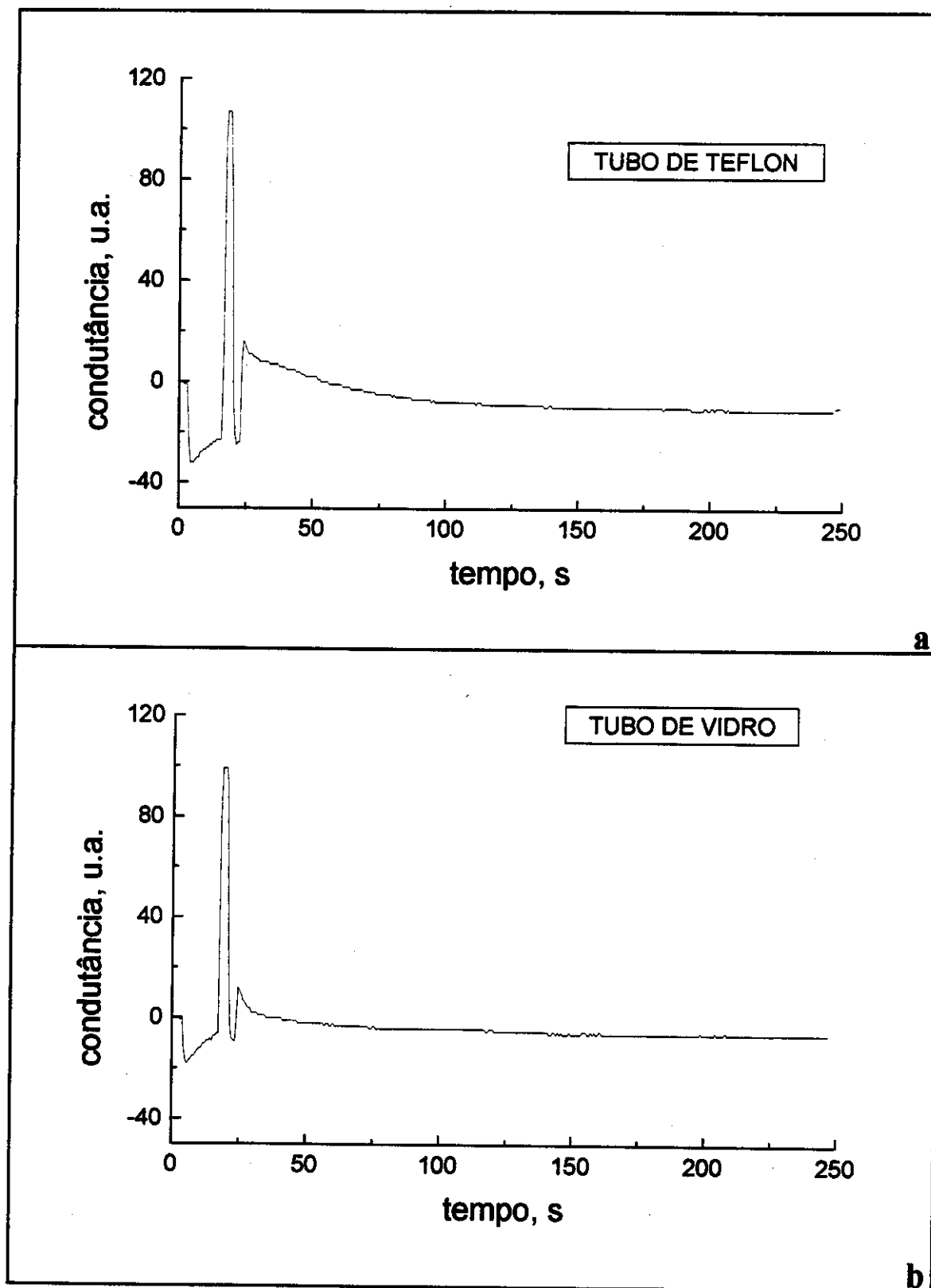
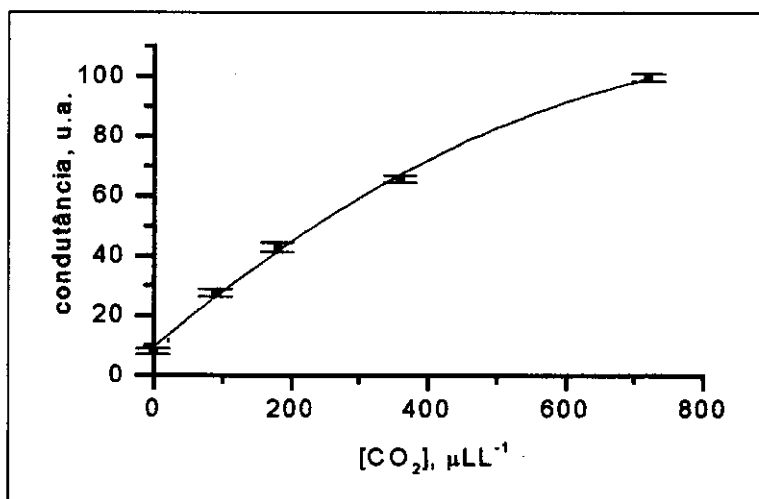


Figura IV.10. Sinal analítico obtido para uma amostra de  $[\text{CO}_2] = 720 \mu\text{LL}^{-1}$  com dois tipos de reator: a, reator de Teflon (PTFE) ( $V_R = 2,5 \text{ cm}^3$ ) e b, reator de vidro ( $V_R = 2,65 \text{ cm}^3$ ), u.a.: unidades arbitrárias.

### IV.2.3. Curva Analítica Típica do Sistema Condutimétrico

A curva analítica obtida (Figura IV.11) não foi linear, este fato pode ter ocorrido devido a diferentes fatores. Um dos fatores é o comportamento do  $\text{CO}_2$  como um eletrólito fraco, pois o  $\text{CO}_2$  não se ioniza completamente. Outro fator envolve o transporte do  $\text{CO}_2$  para o filme e a cinética de ionização que é relativamente lenta. Ajustando-se a curva como um polinômio de 2º grau obtém-se a equação  $y = (9,29622 \pm 1,67557) + (0,19707 \pm 0,01319) [\text{CO}_2] + (-1,00180\text{E-}4 \pm 0,00002) [\text{CO}_2]^2$  com coeficiente de correlação,  $r = 0,99923$ .



**Figura IV.11.** Curva analítica típica obtida com os padrões preparados a partir de gelo seco (branco, 90, 180, 360 e 720  $\mu\text{L L}^{-1}$  de  $\text{CO}_2$ ). Coeficiente de correlação,  $r = 0,99923$ .

Para verificar a repetibilidade do procedimento de elaboração dos padrões (através do uso de gelo seco) para calibração, prepararam-se seis replicatas e em seguida fez-se a determinação condutimétrica em fluxo. Os resultados mostrados na Tabela IV.12 indicaram uma boa repetibilidade mostrando ser viável o uso desses tipos de padrões para calibração na determinação condutimétrica de amostras de CO<sub>2</sub>.

**Tabela IV.12.** Resultados obtidos na avaliação da precisão no preparo dos padrões preparados a partir de gelo seco, valores obtidos para n=6.

	[CO <sub>2</sub> ], μLL <sup>-1</sup>				
	0	90	180	360	720
<b>condutância média (u.a.)</b>	7,95	27,70	42,86	65,69	99,60
<b>s</b>	0,92	1,26	1,52	1,09	1,27
<b>s<sub>R</sub>(%)</b>	11,6	4,6	3,5	1,7	1,3

$v_c = 3,2 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $V_a = 500\mu\text{L}$ ,  $V_m = 100\mu\text{L}$ , onde u.a.: unidades arbitrárias, s: estimativa do desvio padrão, s<sub>R</sub>: estimativa do desvio padrão relativo, n = n<sup>o</sup> de determinações.

Para verificar a repetibilidade dos sinais obtidos com ar sintético e os padrões primários fornecidos pela Air Liquide do Brasil, fizeram-se medidas de 3 replicatas para os padrões primários e 15 replicatas para o ar sintético, injetando-se volumes de amostra de 100 e 500μL. Os resultados encontram-se na Tabela IV.13. Como pode ser observado a precisão das medidas, usando-se um volume de amostra igual a 100 μL, de modo geral, é ligeiramente melhor do que quando se usa um  $V_a = 500\mu\text{L}$ .

**Tabela IV.13.** Resultados obtidos na verificação da repetibilidade do sistema condutimétrico, injetando-se  $V_a$  iguais a 100 e 500  $\mu\text{L}$ , onde  $n=3$  para os padrões primários e  $n=15$  para o ar sintético

Amostra Gasosa, $\mu\text{LL}^{-1}$	condutância, u.a. ( $\pm s_R$ ) ( $V_a = 100 \mu\text{L}$ )	condutância, u.a. ( $\pm s_R$ ) ( $V_a = 500 \mu\text{L}$ )
ar sintético (branco)	7,9 ( $\pm 6,0$ )	8,1 ( $\pm 11,5$ )
[CO <sub>2</sub> ] = 143	25,4 ( $\pm 3,2$ )	39,2 ( $\pm 1,6$ )
[CO <sub>2</sub> ] = 248	42,4 ( $\pm 1,7$ )	62,1 ( $\pm 7,0$ )
[CO <sub>2</sub> ] = 450	49,5 ( $\pm 0,5$ )	70,2 ( $\pm 2,0$ )
[CO <sub>2</sub> ] = 888	75,8 ( $\pm 1,0$ )	99,4 ( $\pm 1,3$ )

vazão = 3,2 mL min<sup>-1</sup>, L = 80 cm,  $V_m = 100 \mu\text{L}$  onde u.a.: unidades arbitrárias;  $s_R$ : estimativa do desvio padrão relativo

#### IV.2.4. Influência da Presença da Segunda Bolha na Determinação Condutimétrica de CO<sub>2</sub>

Como mencionado na parte experimental (seção III) introduz-se a amostra (bolha 1) seguida de um monossegmento líquido (água desionizada) e uma outra bolha constituída por ar sintético livre de CO<sub>2</sub>, argônio ou nitrogênio (bolha 2). Como não verificaram-se diferenças significativas nos sinais analíticos obtidos ao usar-se qualquer um desses gases, optou-se pelo uso de ar sintético para que o branco fosse o mais próximo possível da amostra e também para que os padrões possuíssem composição o mais próxima possível do ar atmosférico.

Como pode ser observado na Figura IV.12B, o sinal praticamente desaparece sem a presença da bolha 2, mostrando que a dispersão dos íons se dá de tal maneira que não foi possível determiná-los condutimetricamente. Os resultados obtidos com a presença da bolha 2, mostrados na Figura IV.12A, demonstram

claramente a função da bolha 2 que é evitar que ocorra a dispersão das espécies coletadas do filme líquido presente na parede do tubo de vidro.

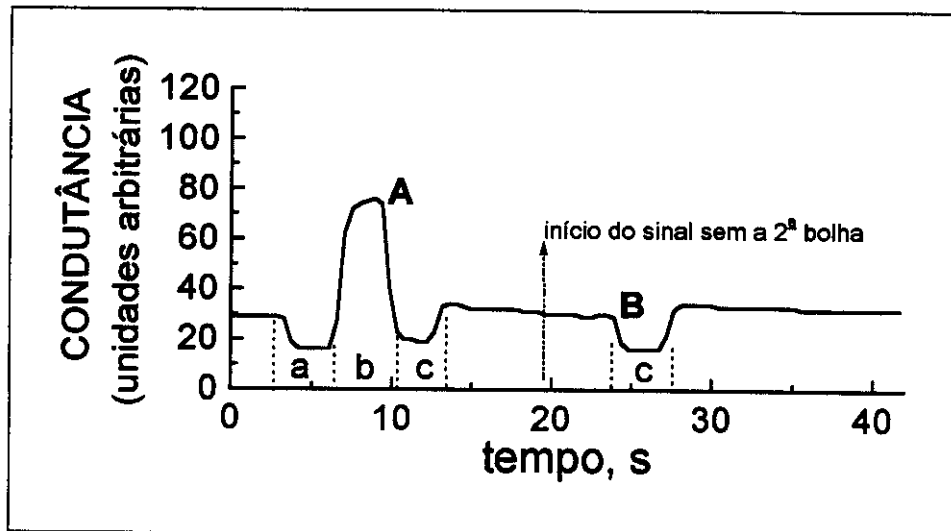


Figura IV.12. Sinais obtidos na determinação condutimétrica de uma amostra contendo  $450 \mu\text{LL}^{-1}$  de  $\text{CO}_2$ . A: com a presença da bolha 2 e B: sem a presença da bolha 2. a: 1ª bolha (amostra), b: segmento coletor, c: 2ª bolha (nitrogênio).

#### IV.2.5. Solubilidade e Ionização do $\text{CO}_2$

Para verificar qual a quantidade de  $\text{CO}_2$  que estava sendo transferida para o monossegmento líquido injetou-se um volume de  $250 \mu\text{L}$  dos padrões primários de  $\text{CO}_2$  nas concentrações de 143, 248 e  $450 \mu\text{LL}^{-1}$ . Após a detecção, reinjetaram-se  $100 \mu\text{L}$  dos  $250 \mu\text{L}$  desses padrões, fazendo-se uma nova detecção. Para comparação do quanto foi transferido para o monossegmento líquido, injetou-se um volume de  $100 \mu\text{L}$  dos padrões primários mencionados.



A Figura IV.13 mostra os resultados obtidos neste experimento indicando que nem todo  $\text{CO}_2$  é transferido para o monossegmento líquido.

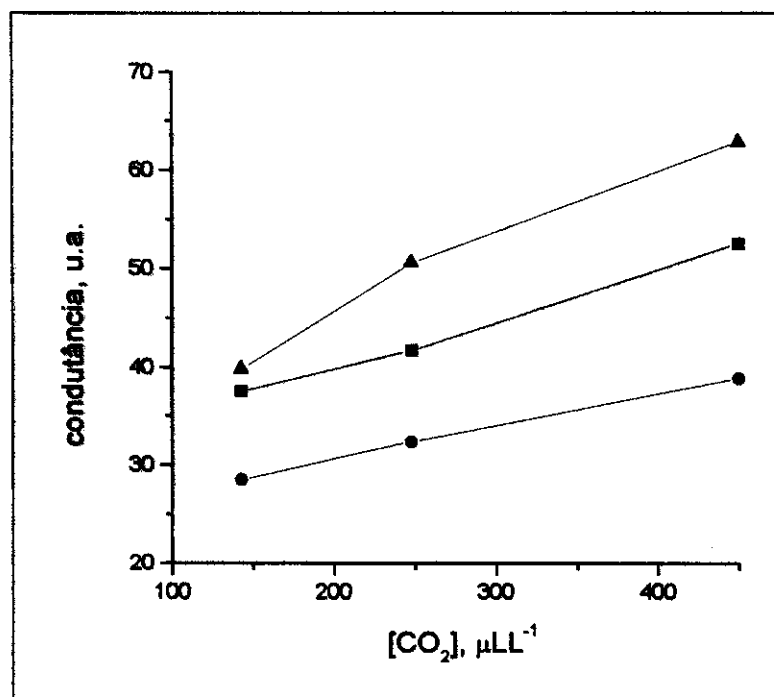


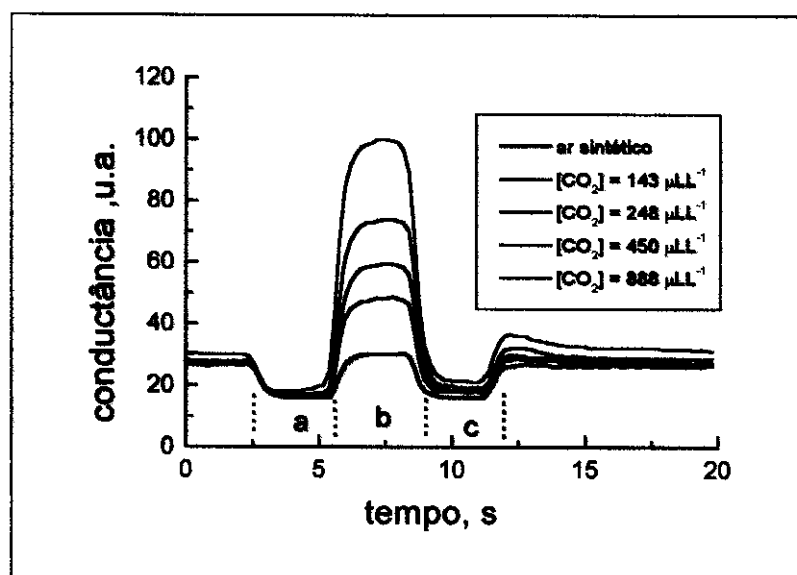
Figura IV.13. Resultados obtidos no estudo da transferência de  $\text{CO}_2$  para o monossegmento líquido.  $\blacksquare$ , va100: injeção de 100  $\mu\text{L}$  dos padrões primários;  $\bullet$ , var100: reinjeção de 100  $\mu\text{L}$  dos 250  $\mu\text{L}$  previamente injetado;  $\blacktriangle$ , va250: injeção de 250  $\mu\text{L}$ .

Os resultados apresentados na Figura IV.13, indicam que o monossegmento não é saturado com a presença da espécie gasosa. No entanto, o filme formado sobre a superfície do tubo reator parece não ser suficiente para que seja transferida uma maior quantidade de  $\text{CO}_2$  para o monossegmento. Ao reinjetar a amostra após seu percurso por todo o sistema e conseqüente detecção, esta então flui sobre um novo filme solubilizando-se e ionizando-se.

Observou-se que os sinais analíticos obtidos na injeção de 100  $\mu\text{L}$  dos padrões primários foram maiores que os obtidos quando se reinjeta-se 100  $\mu\text{L}$  dos padrões previamente já injetados no sistema. Assim concluiu-se que uma quantidade significativa do gás não é absorvido, cerca de 80%, durante o processo de determinação do  $\text{CO}_2$ .

#### IV.2.6. Sinais Típicos do Sistema Condutimétrico

Os sinais tipicamente obtidos na determinação de  $\text{CO}_2$  pelo sistema em fluxo monossegmentado condutimétrico são mostrados na Figura IV.14, sendo o diagrama do sistema em fluxo apresentado no capítulo anterior (Figura III.6).



**Figura IV.14.** Sinais típicos obtidos na determinação de  $\text{CO}_2$  em amostras gasosas. a, primeira bolha de gás (amostra); b, monossegmento líquido; c, segunda bolha (ar sintético)

### IV.2.7. Determinação de CO<sub>2</sub>

Para verificar a exatidão do método em fluxo monossegmentado condutimétrico, usado na determinação de dióxido de carbono, compararam-se os resultados obtidos com aqueles obtidos por cromatografia a gás. Além disso, verificou-se a exatidão do método pela determinação de CO<sub>2</sub> contido em padrões primários certificados, fornecidos pela Air Liquide. Para isso construiu-se uma curva analítica com padrões preparados através do procedimento descrito que emprega gelo seco.

Os resultados obtidos encontram-se na Tabela IV.14 e indicam uma boa concordância com aqueles esperados para os padrões certificados e com os obtidos por cromatografia a gás.

Tabela IV.14. Determinação de CO<sub>2</sub> por análise em fluxo monossegmentado condutimétrico

[CO <sub>2</sub> ] (± s <sub>R</sub> ), μLL <sup>-1</sup>	[CO <sub>2</sub> ] <sup>c</sup> (± s <sub>R</sub> ), μLL <sup>-1</sup>	erro relativo, (%)
20 <sup>a</sup> (± 0,6)	16 (± 31,3)	-20,0
207 <sup>a</sup> (± 2,0)	219 (± 3,9)	5,8
251 <sup>a</sup> (± 1,0)	240 (± 2,6)	-4,4
413 <sup>a</sup> (± 0,6)	383 (± 1,8)	-7,3
511 <sup>a</sup> (± 0,6)	472 (± 4,2)	-7,6
668 <sup>a</sup> (± 1,0)	640 (± 2,9)	-4,2
143 <sup>b</sup> (± 3)	166 (± 5,5)	16,1
248 <sup>b</sup> (± 3)	265 (± 0,5)	6,9
450 <sup>b</sup> (± 3)	453 (± 1,3)	0,7
888 <sup>b</sup> (± 3)	882 (± 3,9)	-0,7

<sup>a</sup> determinação por cromatografia a gás

<sup>b</sup> padrões de primários de CO<sub>2</sub> (Air Liquide)

<sup>c</sup> sistema em fluxo monossegmentado condutimétrico (Padrões para calibração 90 a 1000 μLL<sup>-1</sup>)

s<sub>R</sub>: estimativa do desvio padrão relativo para 6 determinações

Observando-se mais detalhadamente os resultados mostrados na Tabela IV.14 nota-se que para determinação de amostras gasosas com teores de CO<sub>2</sub> por volta de 20 µL L<sup>-1</sup> obtêm-se uma estimativa de desvio padrão relativo e o erro relativo altos (31,1 e -20%, respectivamente). Isto acontece devido à sensibilidade atual do sistema condutimétrico que limita as determinações a teores ao redor de 100 µL L<sup>-1</sup>. No entanto, se padrões ao redor deste teor ou com teores menores forem empregados na construção da curva analítica, poderão se obter erros menores. Porém o objetivo aqui foi somente o de salientar que o sistema proposto possibilita a determinação de amostras gasosas com teores de CO<sub>2</sub> de cerca de 20 µL L<sup>-1</sup>. Caso haja necessidade de uma maior exatidão basta usar padrões para construção da curva analítica mais próximos da concentração da amostra a ser analisada. Deve-se lembrar também que o sistema desenvolvido se propõe à determinação de amostras gasosas com teores próximos aos dos encontrados no meio ambiente entre 300 e 800 µL L<sup>-1</sup>, considerando também ambientes fechados onde existem um grande acúmulo de pessoas, como no caso de centros cirúrgicos [91]. Portanto os valores obtidos nesta faixa de concentração estão bons, principalmente levando-se em consideração a grande diferença entre as técnicas utilizadas.

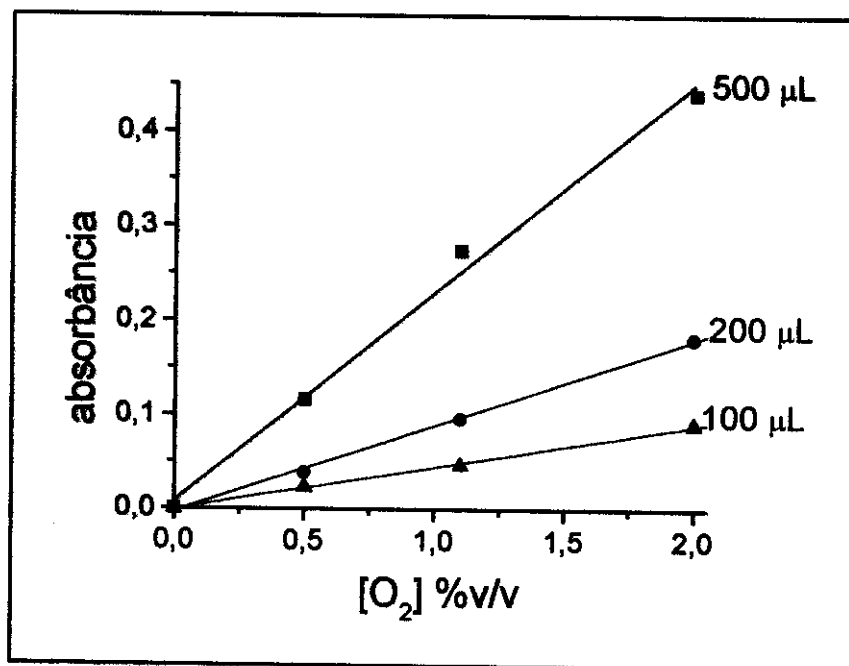
Um estudo feito para determinação dos padrões primários contendo 143 e 248 µL L<sup>-1</sup> de CO<sub>2</sub> consistiu em construir uma curva analítica usando-se padrões de 18 a 270 µL L<sup>-1</sup> de CO<sub>2</sub> em ar sintético. A curva obtida apresentou um coeficiente de correlação igual a 0,9968 e um erro relativo de -1,9 e 5,8% para os padrões certificados contendo 143 e 248 µL L<sup>-1</sup>, respectivamente. Este estudo mostra, como já era de se esperar, que a utilização de padrões mais próximos do branco descrevem melhor a curva analítica provocando menores erros.

### **IV.3. DETERMINAÇÃO DE O<sub>2</sub> ATRAVÉS DO SISTEMA EM FLUXO BISSEGMENTADO ESPECTROFOTOMÉTRICO**

#### **IV.3.1. Otimização do Sistema Espectrofotométrico**

O primeiro parâmetro estudado foi o volume da amostra, cujas condições experimentais foram: volume do segmento coletor,  $V_c = 50 \mu\text{L}$ ; volume do segmento de reagentes,  $V_R = 200 \mu\text{L}$ ; volume das bolhas 1 e 3,  $V_{1-3} = 100 \mu\text{L}$ ; vazão de adição do ácido pirogálico,  $v_{AP} = 2,3 \text{ mL min}^{-1}$ ; vazão de adição do hidróxido de potássio,  $v_{KOH} = 3,2 \text{ mL min}^{-1}$ ; concentração inicial do ácido pirogálico,  $C_{iAP} = 2,5 \text{ molL}^{-1}$ ; concentração inicial do hidróxido de potássio,  $C_{iKOH} = 3 \text{ molL}^{-1}$ .

No estudo da influência do volume de amostra verificou-se que quanto maior o seu volume maior era absorvância, no entanto escolheu-se um  $V_a = 200 \mu\text{L}$  com o intuito de usar o menor volume de amostra possível sem prejudicar a precisão e a sensibilidade das medidas. Observa-se também pelos resultados apresentados na Figura IV.15 que houve melhor linearidade das respostas quando usou-se um volume de amostra igual a  $200 \mu\text{L}$ .

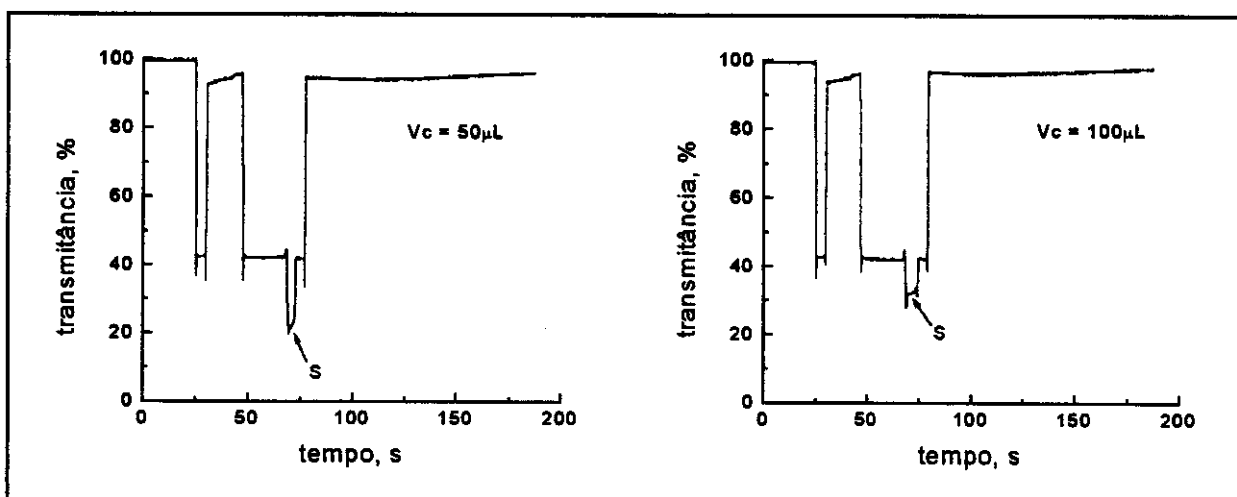


**Figura IV.15.** Resultados obtidos no estudo da influência do volume de amostra no sinal analítico, cujas condições experimentais foram:  $V_c = 50 \mu\text{L}$ ;  $V_R = 200 \mu\text{L}$ ;  $V_{1-3} = 100 \mu\text{L}$ ;  $v_{AP} = 2,3 \text{ mL min}^{-1}$ ;  $v_{KOH} = 3,2 \text{ mL min}^{-1}$ ;  $C_{iAP} = 2,5 \text{ mol L}^{-1}$ ;  $C_{iKOH} = 3 \text{ mol L}^{-1}$ ;  $r = 0,99915$ ;  $0,99927$  e  $0,99697$  para  $V_a = 100$ ;  $200$  e  $500$ , respectivamente.

No estudo da influência da variação do volume do segmento coletor, os demais parâmetros analíticos foram: volume de amostra,  $V_a = 500 \mu\text{L}$ ; volume do segmento de reagentes,  $V_R = 200 \mu\text{L}$ ; volume das bolhas 1 e 3,  $V_{1-3} = 100 \mu\text{L}$ ; vazão de adição do ácido pirogálico,  $v_{AP} = 2,3 \text{ mL min}^{-1}$ ; vazão de adição do hidróxido de potássio,  $v_{KOH} = 3,2 \text{ mL min}^{-1}$ ; concentração inicial do ácido pirogálico,  $C_{iAP} = 2,5 \text{ mol L}^{-1}$ ; concentração inicial do hidróxido de potássio,  $C_{iKOH} = 3 \text{ mol L}^{-1}$ . Os resultados mostraram que um volume de segmento coletor ( $V_c$ ) igual a  $50 \mu\text{L}$  seria ótimo para recolher e concentrar o produto da reação do oxigênio com pirogalato de potássio. No entanto foi preciso verificar se o mesmo seria capaz de recolher o produto da reação, sem deixar durante seu percurso pelo

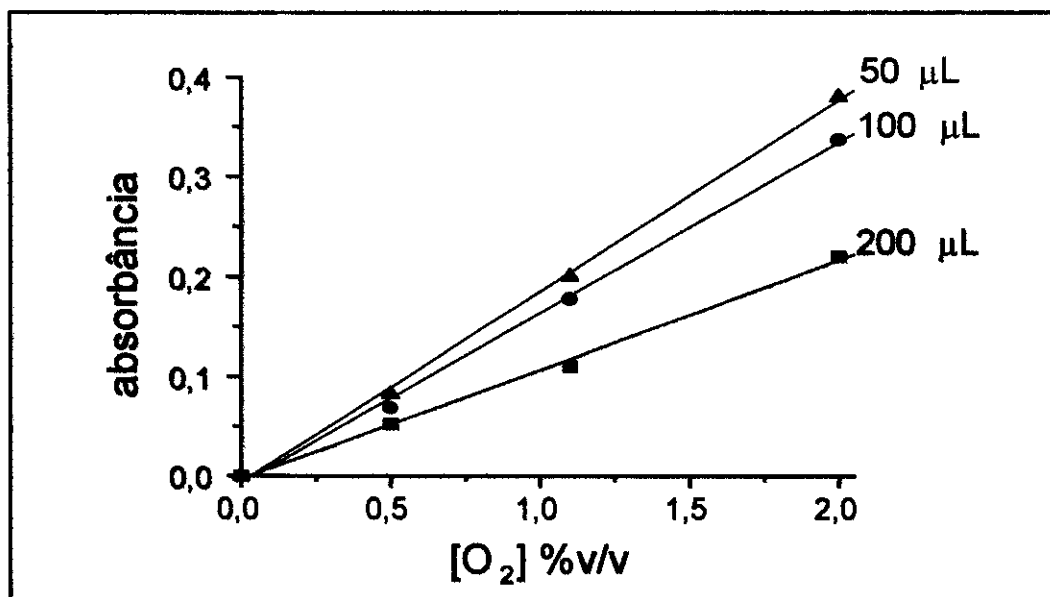
tubo reator, resíduos que pudessem provocar um aumento de tempo do retorno da linha base.

A Figura IV.16 mostra os sinais analíticos obtidos para volumes de segmentos coletor iguais a 100 e 50  $\mu\text{L}$ . A obtenção destes sinais indicou que mesmo usando um pequeno volume de segmento coletor, 50  $\mu\text{L}$ , o retorno à linha base é praticamente imediato à detecção do sinal. Desta forma, demonstrou-se que uso de um volume de segmento coletor igual a 50  $\mu\text{L}$  não causaria problemas como intercontaminação de amostras ou aumento do tempo de limpeza do sistema.



**Figura IV.16.** Sinais analíticos obtidos para volume de segmento coletor de 50 e 100  $\mu\text{L}$ , respectivamente. S: sinal devido a passagem do segmento coletor, para padrão primário de  $\text{O}_2$  2%(v/v), cujas condições experimentais foram:  $V_a = 500 \mu\text{L}$ ;  $V_R = 200 \mu\text{L}$ ;  $V_{1-3} = 100 \mu\text{L}$ ;  $v_{AP} = 2,3 \text{ mL min}^{-1}$ ;  $v_{\text{KOH}} = 3,2 \text{ mL min}^{-1}$ ;  $C_{\text{IAP}} = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$ ;  $C_{\text{IKOH}} = 3 \text{ mol L}^{-1}$ .

A Figura IV.17 mostra as curvas analíticas obtidas para volumes de segmento líquido coletor de 50, 100 e 200  $\mu\text{L}$ .



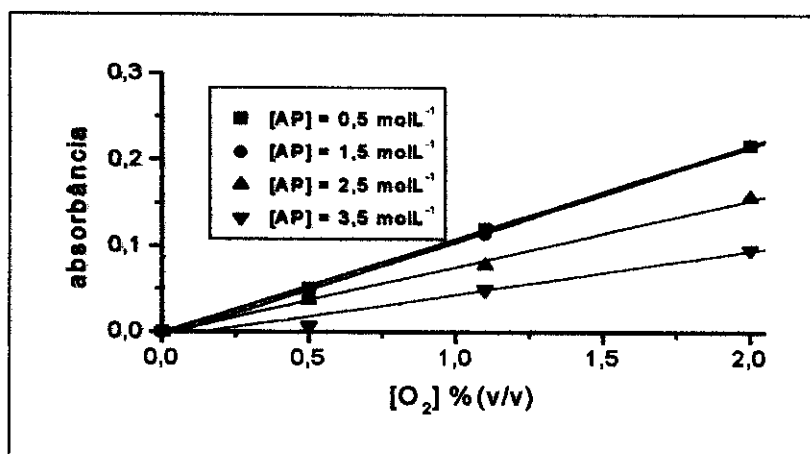
**Figura IV.17.** Influência do volume do segmento líquido coletor, cujas condições experimentais foram:  $V_a = 500 \mu\text{L}$ ;  $V_R = 200 \mu\text{L}$ ;  $V_{1-3} = 100 \mu\text{L}$ ;  $v_{AP} = 2,3 \text{ mL min}^{-1}$ ;  $v_{KOH} = 3,2 \text{ mL min}^{-1}$ ;  $C_{iAP} = 2,5 \text{ mol L}^{-1}$ ;  $C_{iKOH} = 3 \text{ mol L}^{-1}$ .

Todas as curvas analíticas apresentaram boa linearidade, no entanto, com um volume de segmento líquido coletor igual a 50µL, obtém-se um maior sinal analítico, sendo que este volume de segmento foi capaz de possibilitar a limpeza do sistema, ou seja, não ficou resíduos oriundos da absorção para trás. Enquanto que, volumes de segmentos coletores menores não possibilitaram uma boa limpeza, assim como prejudicaram a precisão e não permitiram o uso de uma cela com caminho óptico maior, diminuindo a sensibilidade.

Estudando a concentração dos reagentes e mantendo pode ser verificado na Figura IV.18 que a concentração do ácido pirogálico (AP) influencia significativamente a reação. Neste caso usou-se uma solução de KOH de concentração igual a  $3 \text{ mol L}^{-1}$  para garantir que o meio estivesse fortemente alcalino. As concentrações de ácido pirogálico (AP) iguais a 0,5 e  $1,5 \text{ mol L}^{-1}$

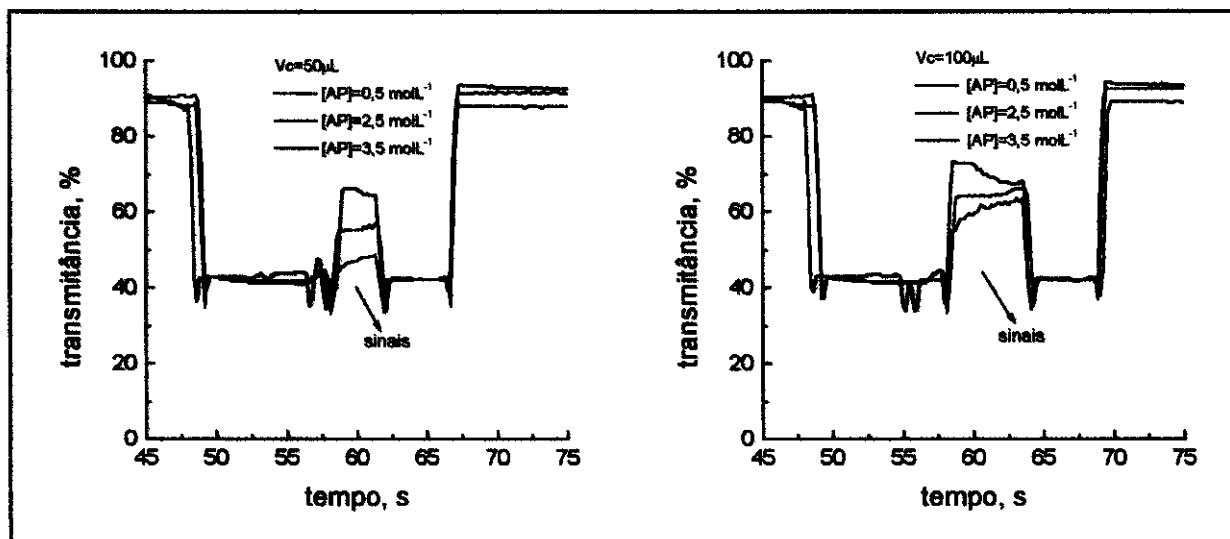


proporcionaram um maior sinal analítico, além de apresentarem uma boa linearidade. A concentração de ácido pirogálico correspondente a  $1,5 \text{ mol L}^{-1}$  foi escolhida para os estudos envolvendo a determinação de  $\text{O}_2$  com o sistema em fluxo bissegmentado espectrofotométrico, pois esta mesma concentração foi usada no sistema em fluxo monossegmentado volumétrico para determinação de altos teores de  $\text{O}_2$ . Desta forma ao se fazer a análise de amostras reais seria usada a mesma concentração de AP tanto para o sistema volumétrico como para o espectrofotométrico.



**Figura IV.18.** Influência da concentração do ácido pirogálico na determinação espectrofotométrica de  $\text{O}_2$ , cujas condições experimentais foram:  $V_a = 200 \mu\text{L}$ ;  $V_c = 50 \mu\text{L}$ ;  $V_R = 200 \mu\text{L}$ ;  $V_{1-3} = 100 \mu\text{L}$ ;  $v_{AP} = 2,9 \text{ mL min}^{-1}$ ;  $v_{KOH} = 3,8 \text{ mL min}^{-1}$ ;  $C_{iAP} = 2,5 \text{ mol L}^{-1}$ ;  $C_{iKOH} = 3 \text{ mol L}^{-1}$ .

A Figura IV.19 mostra os sinais obtidos, quando compararam-se os volumes de segmento líquido coletor de 50 e 100  $\mu\text{L}$ , variando-se entretanto as concentrações do ácido pirogálico. Este estudo, efetuado alterando-se os valores de duas variáveis ao mesmo tempo, foi feito para verificar se uma maior concentração



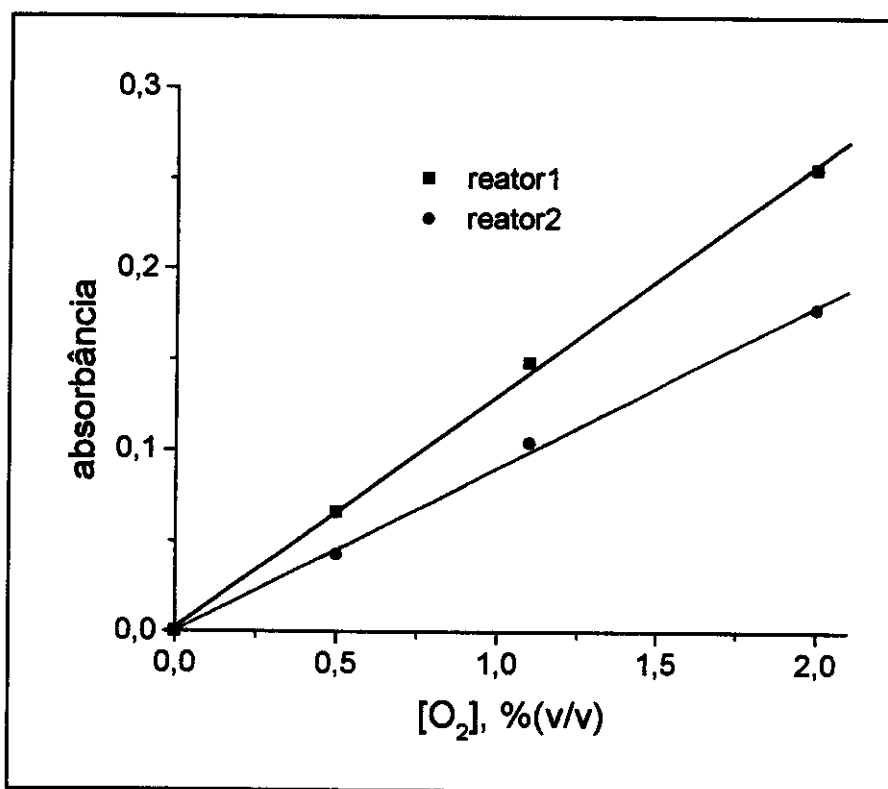
**Figura IV.19.** Sinais analíticos obtidos para  $[O_2] = 2,0 \text{ \% (v/v)}$  nos estudos da influência da  $[AP]$  e volume do segmento líquido coletor, cujas condições experimentais foram:  $V_a = 200 \text{ }\mu\text{L}$ ;  $V_R = 200 \text{ }\mu\text{L}$ ;  $V_{1-3} = 100 \text{ }\mu\text{L}$ ;  $v_{AP} = 2,9 \text{ mL min}^{-1}$ ;  $v_{KOH} = 3,8 \text{ mL min}^{-1}$ ;  $C_{iKOH} = 3 \text{ mol L}^{-1}$ .

de ácido pirogálico e um menor volume de segmento líquido coletor, provocariam um retorno a linha base num tempo maior. Como pode ser observado houve uma correlação entre maior sinal analítico com menor concentração de AP e menor volume de segmento coletor, sem que isso resultasse significativamente num maior tempo de retorno da linha base.

Durante os estudos da variação dos parâmetros analíticos para a otimização do sistema espectrofotométrico usou-se um tubo reator de vidro (d.i. 2 mm) reto de cerca de 60 cm de comprimento (reator 1). Notou-se no entanto que o produto da reação entre o  $O_2$  e o pirogalato de potássio não era totalmente homogeneizado no segmento coletor até o momento da detecção. Desta forma construiu-se um tubo reator do mesmo material que o anterior, porém com um formato de vários “s” em seqüência (Figura III.10) para que a homogeneização fosse facilitada. Observou-se, entretanto, que ocorreu uma ótima homogeneização do produto de reação no

segmento coletor, porém com o aumento do percurso, cerca de 90 cm de comprimento (reator 2), o segmento coletor acabava sofrendo diluição e conseqüentemente houve uma diminuição do sinal analítico como é mostrado na Figura IV.20.

Acreditou-se no entanto, que as voltas propiciaram uma melhor homogeneização do produto de reação. Assim manteve-se o tubo reator em forma de vários “s”, diminuindo-se o percurso para 50 cm, obtendo-se desta forma melhores resultados como será discutido posteriormente.



**Figura IV.20.** Estudo do tipo de tubo reator usado para determinação de O<sub>2</sub> em padrões primários, onde reator 1: tubo de vidro reto de 60 cm de comprimento e reator 2: tubo de vidro em forma de vários “s” de 90 cm de comprimento, cujas condições experimentais foram :  $V_a = 200 \mu\text{L}$ ;  $V_R = 200 \mu\text{L}$ ;  $V_c = 50 \mu\text{L}$ ;  $V_{1-3} = 100 \mu\text{L}$ ;  $v_{AP} = 2,9 \text{ mL min}^{-1}$ ;  $v_{KOH} = 3,8 \text{ mL min}^{-1}$ ;  $C_{iAP} = 1,5 \text{ mol L}^{-1}$ ;  $C_{iKOH} = 3 \text{ mol L}^{-1}$ .

#### IV.3.1.a. Otimização e Estudos do Sistema Bissegmentado com Nova Configuração

Foram feitas algumas modificações no sistema em fluxo bissegmentado espectrofotométrico para melhorar a sensibilidade das medidas, bem como a precisão das mesmas. Para isso alterou-se o comprimento do tubo reator de vidro para 50 cm, mantendo-o na forma de vários “s” seqüenciais. Também acoplou-se ao mesmo uma cela de fluxo com 1,5 cm de caminho óptico e o sistema de detecção constituído por um LED e um fotodiodo.

O primeiro parâmetro analítico estudado foi a concentração de hidróxido de potássio; os demais parâmetros foram:  $V_a = 200 \mu\text{L}$ ;  $V_R = 200 \mu\text{L}$ ;  $V_c = 100\mu\text{L}$ ;  $V_{1-3} = 100\mu\text{L}$ ;  $v_{AP} = 2,9 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ;  $v_{KOH} = 3,8 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ;  $C_{iAP} = 1,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

A Figura IV.21 mostra as curvas analíticas obtidas para três diferentes concentrações do hidróxido de potássio. A melhor concentração encontrada foi  $1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , pois além de apresentar um aumento significativo no sinal analítico, a linearidade foi muito boa.

No estudo da concentração do ácido pirogálico obteve-se uma linearidade ainda melhor quando se usou uma concentração de AP igual a  $1,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , como pode ser observado na Figura IV.22. Os parâmetros utilizados nestes estudos foram:  $V_a = 200 \mu\text{L}$ ;  $V_R = 200 \mu\text{L}$ ;  $V_c = 100\mu\text{L}$ ;  $V_{1-3} = 100 \mu\text{L}$ ;  $v_{AP} = 2,9 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ;  $v_{KOH} = 3,8 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ;  $C_{iKOH} = 1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . Após a otimização do sistema, ou seja, mantendo as concentrações de KOH e AP em  $1,0$  e  $1,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , respectivamente, verificou-se a precisão das medidas.

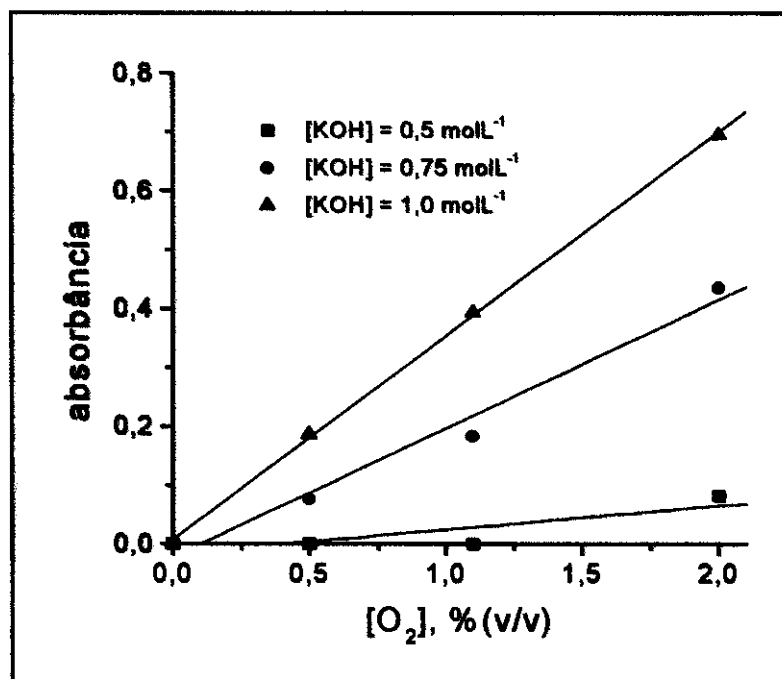


Figura IV.21. Estudo da concentração de KOH para a nova configuração do sistema bissegmentado, cujas condições experimentais foram:  $V_a = 200 \mu\text{L}$ ;  $V_R = 200 \mu\text{L}$ ;  $V_c = 100 \mu\text{L}$ ;  $V_{1-3} = 100 \mu\text{L}$ ;  $v_{AP} = 2,9 \text{ mL min}^{-1}$ ;  $v_{KOH} = 3,8 \text{ mL min}^{-1}$ ;  $C_{IAP} = 1,5 \text{ mol L}^{-1}$ .  $r = 0,85248$ ;  $0,98976$  e  $0,99973$  para  $[\text{KOH}] = 0,5$ ;  $0,75$  e  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ , respectivamente.

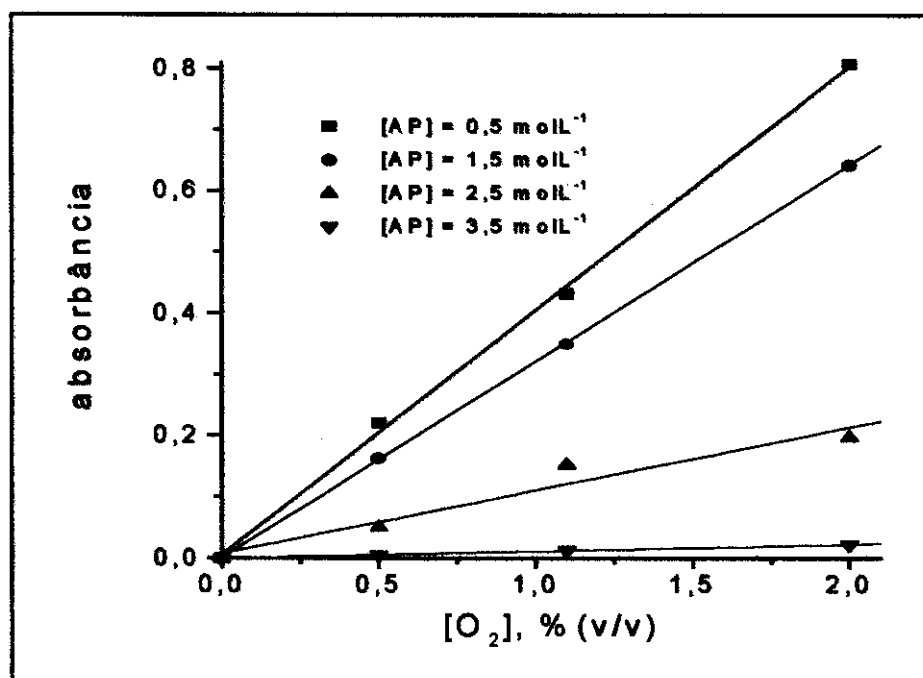


Figura IV.22. Estudo da concentração do ácido pirogálico ([AP]) para a nova configuração do sistema bissegmentado, cujas condições experimentais foram:  $V_a = 200 \mu\text{L}$ ;  $V_R = 200 \mu\text{L}$ ;  $V_c = 100 \mu\text{L}$ ;  $V_{1-3} = 100 \mu\text{L}$ ;  $v_{AP} = 2,9 \text{ mL min}^{-1}$ ;  $v_{KOH} = 3,8 \text{ mL min}^{-1}$ ;  $C_{IKOH} = 1,0 \text{ mol L}^{-1}$ .  $r = 0,99938$ ;  $0,99997$ ;  $0,97189$  e  $0,99938$  para  $[\text{AP}] = 0,5$ ;  $1,5$ ;  $2,5$  e  $3,5 \text{ mol L}^{-1}$ , respectivamente.

### IV.3.2. Curva Analítica Típica

A curva analítica típica obtida nos estudos com o sistema espectrofotométrico, cujo tubo reator era o modelo reto, para os padrões primários de 0,5 a 2,0 %(v/v) se encontra na Figura IV.23. A curva apresenta boa linearidade ( $r = 0,99947$ ), sendo as estimativas dos desvios padrões obtidos relatados na Tabela IV.15. A precisão das medidas são boas variando de 0,8 a 4,4%, isto é uma boa indicação de que o sistema pode ser aplicado a determinações de amostras gasosas contendo teores de  $O_2$  na faixa de concentração de 0,5 a 2,0 %(v/v). A exatidão será relatada futuramente, neste trabalho, analisando-se algumas amostras reais da atmosfera de embalagens de alimentos. Os resultados obtidos serão comparados mais adiante com os encontrados pela análise dos mesmos produtos, através de cromatografia a gás, pelo Instituto de Tecnologia de Alimentos (ITAL).

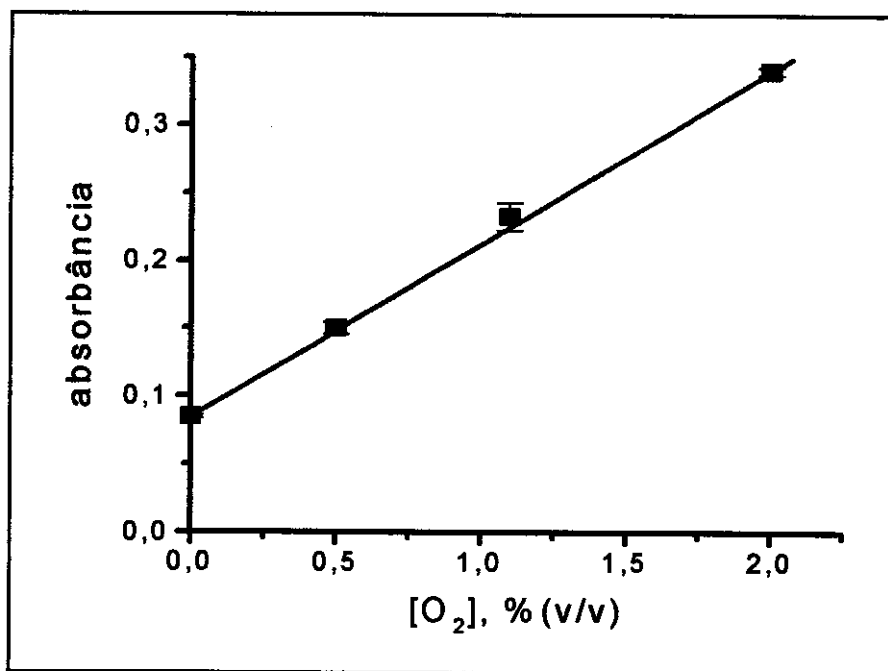


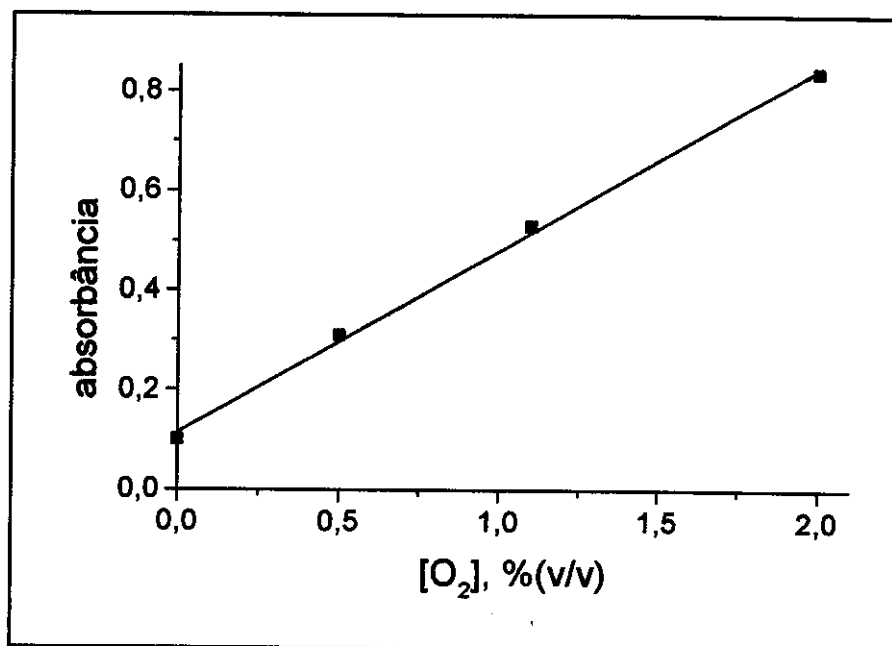
Figura IV.23. Curva analítica típica obtida para o Sistema em Fluxo Bissegmentado Espectrofotométrico para padrões primários na faixa de 0,5 a 2,0 %(v/v),  $r = 0,99947$ , cuja equação é  $[O_2] = (7,816 \cdot A) - 0,678$ , onde A: absorvância encontrada.

**Tabela IV.15.** Resultados obtidos no estudo da repetibilidade do sistema em fluxo bissegmentado espectrofotométrico, com o reator reto e sistema de detecção acoplado direto sobre o mesmo ( $n = 3$ ).

Padrão %(v/v)	Absorbância $\pm s$	$s_R$ (%)
[N <sub>2</sub> ] = 99,99	0,085 $\pm$ 0,001	1,4
[O <sub>2</sub> ] = 0,5	0,150 $\pm$ 0,004	2,9
[O <sub>2</sub> ] = 1,1	0,233 $\pm$ 0,010	4,4
[O <sub>2</sub> ] = 2,0	0,340 $\pm$ 0,003	0,8

$s_R$ : estimativa do desvio padrão relativo,  $s$ : estimativa do desvio padrão absoluto

A Figura IV.24 mostra a curva analítica obtida quando a determinação de padrões contendo O<sub>2</sub> na faixa de 0,5 a 2,0 %(v/v) foi feita com o sistema bissegmentado contendo a cela de fluxo de caminho óptico com 1,5 cm e o tubo reator em forma de vários "s". Observa-se um aumento significativo na sensibilidade em relação ao SFBE com o LED e o fotodiodo conectados diretamente ao tubo reator.



**Figura IV.24.** Curva analítica típica obtida para o SFBE (cela de fluxo = 1,5 cm) para determinação de padrões primários na faixa de 0,5 a 2,0 %(v/v),  $r = 0,99904$ , cuja equação é  $[O_2] = (2,730 \cdot A) - 0,312$ , onde A: absorvância encontrada.

A Tabela IV.16 mostra os resultados encontrados quando desejou-se determinar a repetibilidade das medidas no sistema bissegmentado após as modificações mencionadas anteriormente. O sistema apresenta boa precisão e boa sensibilidade, sendo possível, se necessário, diminuir o volume de amostra de 200  $\mu\text{L}$  para 100  $\mu\text{L}$ , onde ainda se tem um sistema com boa sensibilidade.

**Tabela IV.16.** Resultados obtidos no estudo da repetibilidade do sistema em fluxo bissegmentado espectrofotométrico, com o reator em vários “s” e cela de fluxo com caminho óptico de 1,5 cm ( $n=7$ ).

Padrão %(v/v)	Absorbância $\pm s$	$S_R(\%)$
$[\text{N}_2] = 99,99$	$0,100 \pm 0,002$	2,0
$[\text{O}_2] = 0,5$	$0,310 \pm 0,007$	2,3
$[\text{O}_2] = 1,1$	$0,528 \pm 0,012$	2,3
$[\text{O}_2] = 2,0$	$0,838 \pm 0,020$	2,4

$s_R$ : estimativa do desvio padrão relativo,  $s$ : estimativa do desvio padrão

Com esta nova configuração do sistema espectrofotométrico obteve-se melhor sensibilidade das medidas em comparação a anterior, quando ainda não se tinha acoplado a esse sistema uma cela de fluxo com caminho óptico maior. No entanto, como será mostrado na próxima seção, mesmo não se obtendo uma grande sensibilidade é possível fazer a análise de  $\text{CO}_2$  e  $\text{O}_2$  em embalagens de alimentos. Porém com esta nova configuração obtêm-se resultados ainda melhores.

## IV.4. DETERMINAÇÃO DE $\text{CO}_2$ E $\text{O}_2$ EM AMOSTRAS REAIS

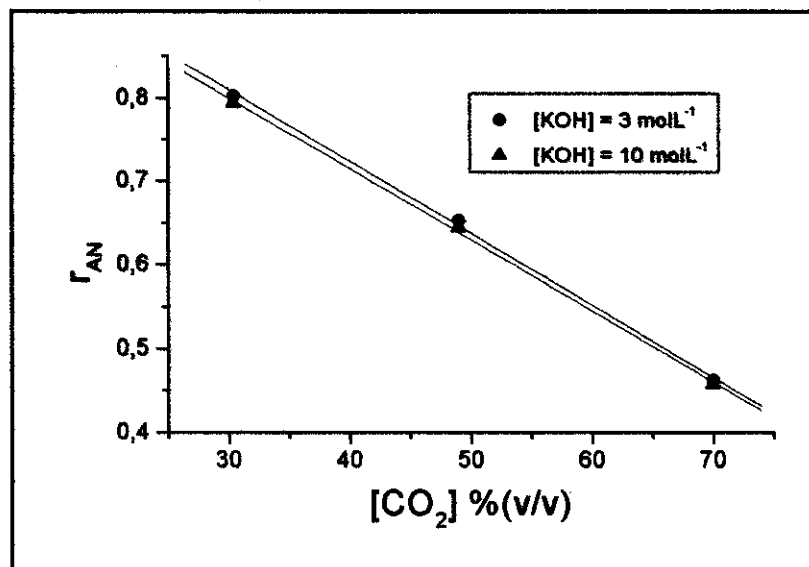
### IV.4.1. Estudo da Concentração de KOH

No sistema em fluxo monossegmentado volumétrico usou-se uma concentração de KOH igual a  $10 \text{ mol L}^{-1}$ . No entanto, como foi visto no estudo da



concentração de ácido pirogálico para o sistema bissegmentado, a concentração de KOH foi mantida em  $3 \text{ molL}^{-1}$ . A concentração de KOH foi reduzida porque com uma concentração de  $10 \text{ molL}^{-1}$  a viscosidade no sistema era muito alta dificultando a homogeneização do produto de reação ( $\text{O}_2$  e pirogalato de potássio) e prejudicando a repetibilidade das medidas. Assim resolveu-se verificar se para a determinação de altos teores de  $\text{CO}_2$ , 30 a 70 % (v/v), a concentração de KOH igual a  $3 \text{ molL}^{-1}$  seria também adequada.

A Figura IV.25 mostra as curvas analíticas obtidas na determinação de padrões primários de  $\text{CO}_2$  com concentrações entre 30 e 70% (v/v). Observa-se que quase não há variação na absorção do  $\text{CO}_2$ , além dos coeficientes de correlação serem bem próximos, 0,99942 e 0,99955 para as concentrações iguais a 3 e  $10 \text{ molL}^{-1}$ , respectivamente. Estes resultados indicaram que se poderia usar uma concentração menor de KOH para a determinação de  $\text{CO}_2$ , tornando possível assim a determinação sequencial de  $\text{CO}_2$  em altos teores e  $\text{O}_2$  em baixos teores.



**Figura IV.25.** Curvas analíticas obtidas na determinação de  $\text{CO}_2$  (30 a 70 %v/v), variando-se a concentração de KOH.

#### IV.4.2. Determinação de CO<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>

Os analisadores desenvolvidos durante este trabalho mostraram-se muito úteis no monitoramento de CO<sub>2</sub> em ar atmosférico segundo os resultados apresentados no item IV.2.7, bem como no monitoramento dos gases presentes em embalagens de alimentos como será visto neste item. Como os teores de CO<sub>2</sub>, normalmente presentes no espaço livre das embalagens de alimentos são altos usou-se o sistema volumétrico para determinação do mesmo. Enquanto para a determinação de O<sub>2</sub> com concentrações acima de 5 %(v/v) usou-se o sistema volumétrico e para concentrações abaixo de 5 %(v/v) usou-se o sistema espectrofotométrico.

Alguns autores chegaram a usar o aparelho de Orsat para a determinação de CO<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> contido no interior de embalagens de alimentos, mostrando a aplicação deste aparelho não só para a determinação de gases combustíveis, como também para a análise de gases presentes em embalagens de alimentos [92]. Este trabalho veio a confirmar que com o aperfeiçoamento deste aparelho, objeto de pesquisa deste trabalho, promovendo a mecanização e miniaturização do mesmo, seria facilitada a execução deste tipo de análise, resultando tanto num tempo menor, como numa boa precisão.

Desta forma, para a determinação de O<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> em amostras reais, analisou-se amostras de 10 embalagens de três produtos de alimentos distintos (massa

fresca, queijo parmesão e leite em pó), tomando-se o cuidado das amostras serem do mesmo lote e terem sido estocadas nas mesmas condições. Também a temperatura de análise de alimentos foi controlada, pois principalmente no caso da massa fresca a temperatura interfere na absorção do CO<sub>2</sub> pela mesma. Assim as amostras de massa fresca foram feitas a 10 °C e as demais a 25 °C.

A Tabela IV.17 mostra os resultados obtidos para os três produtos existentes no mercado: queijo parmesão (Vigor), massa fresca tipo capeleti (Frescarini) e leite em pó (Nestlé). Os resultados foram comparados com os obtidos pelo Centro Tecnológico de Embalagens de Alimentos (CETEA) do ITAL, onde é rotina a determinação dos gases existentes no espaço livre de embalagens de alimentos. Neste caso, para maior facilidade, usou-se o sistema bissegmentado volumétrico ao invés do monossegmentado volumétrico, pois o injetor proporcional com as alças de amostragem arranjadas para produzir o perfil do sistema bissegmentado, poderia ser usado em seguida para a análise em fluxo bissegmentado espectrofotométrico.

Analisando os resultados obtidos na determinação de O<sub>2</sub> nota-se um erro absoluto relativamente pequeno, no entanto para o queijo parmesão obtiveram-se valores de concentração de O<sub>2</sub> quase duas vezes maiores. Isto no entanto não desqualifica o método proposto, pois erros deste tipo são encontrados muitas vezes quando se comparam métodos totalmente diferentes. Entretanto como o erro obtido foi sistemático acredita-se que pode ter ocorrido algum problema com a calibração. No caso do CETEA foi usado uma mistura de calibração contendo 10 %(v/v) de O<sub>2</sub>

e 40 %(v/v) de CO<sub>2</sub>. No caso do sistema proposto usaram-se misturas de calibração contendo: 0,5; 1,1 e 2,0 %(v/v) de O<sub>2</sub> e 30; 50 e 70 %(v/v) de CO<sub>2</sub>.

**Tabela IV.17.** Determinação de O<sub>2</sub> por Análise em Fluxo Bissegmentado Volumétrica e Espectrofotométrica para amostras de queijo parmesão, massa fresca e leite em pó.<sup>2</sup>

QUEIJO PARMESÃO			MASSA FRESCA			LEITE EM PÓ		
[O <sub>2</sub> ] %(v/v)			[O <sub>2</sub> ] %(v/v)			[O <sub>2</sub> ] %(v/v)		
CG <sup>a</sup>	AFBE <sup>c</sup>	erro, (v/v)% <sup>d</sup>	CG <sup>a</sup>	AFBE <sup>c</sup>	erro, (v/v)% <sup>d</sup>	CG <sup>a</sup>	AFBV <sup>b</sup>	erro, (v/v)% <sup>d</sup>
0,23	0,50	0,27	2,42	2,76	0,34	3,46	4,50	1,04
0,23	0,44	0,21	2,20	3,91	1,71	3,28	3,54	0,26
0,19	0,43	0,24	2,26	2,64	0,38	5,17	5,45	0,28
0,21	0,47	0,26	2,26	2,60	0,34	2,92	3,61	0,69
0,11	0,42	0,31	2,49	2,78	0,29	3,78	4,67	0,89
0,17	0,44	0,27	--	--	--	2,74	3,79	1,05
0,11	0,42	0,31	2,55	2,85	0,30	4,66	4,79	0,13
0,21	0,41	0,20	2,24	2,68	0,44	1,81	2,96	1,15
0,21	0,45	0,24	2,42	2,64	0,22	2,15	3,43	1,28
0,10	0,49	0,39	2,38	2,67	0,29	2,5	3,08	0,58

<sup>a</sup> determinação por cromatografia a gás, ITAL (CETEA)

<sup>b</sup> análise em fluxo bissegmentado volumétrico (AFBV)

<sup>c</sup> análise em fluxo bissegmentado espectrofotométrico (AFBE)

<sup>d</sup> erro: erro absoluto

As misturas de calibração usadas no sistema em fluxo bissegmentado espectrofotométrico encontram-se bem mais próximos dos teores a serem determinados do que a mistura de calibração usada pelo CETEA. Isto dá embasamento aos resultados de O<sub>2</sub> obtidos para o queijo, levando-se a crer que o sistema proposto serviria para o propósito de determinar teores de CO<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> no espaço vazio de embalagens de alimentos.

A Tabela IV.18 mostra os resultados obtidos na determinação do teor de CO<sub>2</sub> contido no espaço vazio das embalagens das amostras mencionadas acima. Os

<sup>2</sup> Neste experimento para a determinação do teor de O<sub>2</sub> nos produtos alimentícios usou-se o sistema em fluxo bissegmentado espectrofotométrico com o LED e o fotodiodo acoplados diretamente ao tubo reator (Figura III.10).

resultados obtidos pelo sistema em fluxo volumétrico proposto, apresentam grande concordância com os teores de CO<sub>2</sub> encontrados pelo CETEA. Um erro absoluto maior é encontrado para o teor de CO<sub>2</sub> no leite em pó; neste caso para o sistema em fluxo monossegmentado, usaram-se padrões para calibração com teores de CO<sub>2</sub> de 5 a 15%(v/v), enquanto o CETEA usou um padrão para calibração com 40%(v/v) de CO<sub>2</sub>, os padrões de calibração usados no sistema volumétrico se encontram mais próximas dos teores de CO<sub>2</sub> a serem determinados do que a mistura de calibração do CETEA, o que leva a uma maior confiabilidade nos resultados do SFBV.

**Tabela IV.18.** Determinação de CO<sub>2</sub> por Análise em Fluxo Bissegmentado Volumétrico para amostras de queijo parmesão, massa fresca e leite em pó.

QUEIJO PARMESÃO			MASSA FRESCA			LEITE EM PÓ		
[CO <sub>2</sub> ] %(v/v)			[CO <sub>2</sub> ] %(v/v)			[CO <sub>2</sub> ] %(v/v)		
CG <sup>a</sup>	AFMV <sup>b</sup>	erro, (v/v)% <sup>c</sup>	CG <sup>a</sup>	AFMV <sup>b</sup>	erro, (v/v)% <sup>c</sup>	CG <sup>a</sup>	AFMV <sup>b</sup>	erro, (v/v)% <sup>c</sup>
43,68	43,21	-0,47	61,48	60,53	-0,95	11,00	7,84	-3,16
43,52	42,98	-0,54	--	--	-6,70	10,97	8,83	-2,14
--	--	--	61,57	59,66	-1,91	10,68	8,06	-2,62
43,87	42,69	-1,18	62,04	62,14	0,10	12,15	8,53	-3,62
43,59	43,20	-0,39	60,84	60,69	-0,15	11,02	7,97	-3,05
42,96	43,02	0,06	--	--	--	11,47	8,51	-2,96
42,65	42,39	-0,26	60,48	60,10	-0,38	10,67	8,52	-2,15
43,57	43,67	0,10	--	--	--	11,87	8,89	-2,98
43,04	43,02	-0,02	60,49	61,40	0,91	11,77	8,80	-2,97
46,07	42,77	-3,30	61,07	60,22	-0,85	9,04	9,11	0,07

<sup>a</sup> determinação por cromatografia a gás, ITAL (CETEA)

<sup>b</sup> análise em fluxo bissegmentado volumétrico (AFBV)

<sup>c</sup> erro: erro absoluto

Baseado nos resultados encontrados acima, em decorrência da otimização do sistema espectrofotométrico e usando-se uma cela de fluxo com caminho óptico 1,5 cm, fizeram-se novas análises de amostras de alimentos e as mesmas foram comparadas com as análises feitas pelo CETEA envolvendo cromatografia a gás.

A Tabela IV.19 mostra os resultados obtidos na determinação de O<sub>2</sub>, para os três diferentes produtos: queijo parmesão (Vigor), massa fresca (Ravioli, Frescarini) e leite em pó (Nestlé). Nesta etapa do trabalho usaram-se os mesmos padrões para a calibração dos sistemas tanto na análise em fluxo como no sistema cromatográfico, 0,1 a 5 % (v/v) de O<sub>2</sub> em nitrogênio.

**Tabela IV.19.** Determinação de O<sub>2</sub> por Análise em Fluxo Bissegmentado Espectrofotométrica para amostras de queijo parmesão, massa fresca e leite em pó.

QUEIJO PARMESÃO			MASSA FRESCA			LEITE EM PÓ		
[O <sub>2</sub> ] % (v/v)			[O <sub>2</sub> ] % (v/v)			[O <sub>2</sub> ] % (v/v)		
CG <sup>a</sup> (s=±0,04)	AFBE <sup>b</sup> (s=±0,03)	erro, (v/v)% <sup>c</sup>	CG <sup>a</sup> (s=±0,08)	AFBE <sup>b</sup> (s=±0,05)	erro, (v/v)% <sup>c</sup>	CG <sup>a</sup> (s=±0,12)	AFBE <sup>b</sup> (s=±0,17)	erro, (v/v)% <sup>c</sup>
0,06	0,05	-0,01	1,40	0,88	-0,52	1,69	2,48	0,79
0,06	0,0	-0,06	4,39	2,92	-1,47	2,17	2,11	-0,06
0,04	0,0	-0,04	1,91	1,39	-0,52	9,39	6,79	-2,60
0,04	0,0	-0,04	6,67	4,18	-2,49	3,50	3,11	-0,39
0,46	1,10	0,64	1,79	3,30	1,51	2,74	2,15	-0,59
0,04	0,06	0,02	1,63	1,14	-0,49	4,11	3,45	-0,66
0,08	0,01	-0,07	1,50	1,03	-0,47	3,87	3,41	-0,47
0,11	0,09	-0,02	1,46	1,03	-0,43	2,97	2,90	-0,07
0,11	0,07	-0,04	1,55	1,09	-0,46	2,38	1,96	-0,42
0,08	0,03	-0,05	1,50	1,13	-0,37	2,27	2,16	-0,11

<sup>a</sup> determinação por cromatografia a gás, ITAL

<sup>b</sup> análise em fluxo bissegmentado espectrofotométrico

<sup>c</sup> erro absoluto

s: estimativa do desvio padrão absoluto para 5 determinações

Pode-se observar uma melhora considerável nos erros encontrados quando se compara a determinação feita pelos métodos propostos contra os obtidos por cromatografia, mostrando assim a grande potencialidade dos métodos desenvolvidos neste trabalho para a determinação de O<sub>2</sub> no espaço vazio de embalagens de alimentos. Além de confirmar o problema anteriormente citado, quanto a utilização de padrões inadequados para calibração do sistema.

A Tabela IV.20 mostra os resultados obtidos na determinação de CO<sub>2</sub> no espaço livre das embalagens dos três produtos mencionados acima. Os resultados indicam uma boa concordância entre os métodos propostos e a cromatografia a gás. Os maiores erros encontrados foram para a massa fresca, o que pode ter ocorrido devido a uma variação da temperatura no momento da análise cromatográfica e da análise em fluxo bissegmentado volumétrico. Pois conforme a temperatura diminua ou aumente, no momento da análise, o CO<sub>2</sub> pode ser adsorvido mais ou menos pela massa, provocando uma diferença nos resultados. Apesar de todos os cuidados é possível que isto tenha ocorrido. No entanto, o erro encontrado não é tão alto, mostrando ser viável com isso usar os métodos desenvolvidos neste trabalho para a determinação de CO<sub>2</sub> no espaço vazio de embalagens de alimentos.

**Tabela IV.20.** Determinação de CO<sub>2</sub> por Análise em Fluxo Bissegmentado Volumétrica para amostras de queijo parmesão, massa fresca e leite em pó.

QUEIJO PARMESÃO			MASSA FRESCA			LEITE EM PÓ		
[CO <sub>2</sub> ] %(v/v)			[CO <sub>2</sub> ] %(v/v)			[CO <sub>2</sub> ] %(v/v)		
CG <sup>a</sup>	AFBV <sup>b</sup>	erro, (v/v)% <sup>c</sup>	CG <sup>a</sup>	AFBV <sup>b</sup>	erro, (v/v)% <sup>c</sup>	CG <sup>a</sup>	AFBV <sup>b</sup>	erro, (v/v)% <sup>d</sup>
(s=±0,39)	(s=±0,66)		(s=±2,00)	(s=±0,15)		(s=±0,52)	(s=±0,39)	
48,80	45,94	-2,86	55,54	64,73	9,19	6,78	6,77	-0,01
48,28	50,07	1,79	51,07	56,04	4,97	6,62	6,58	-0,04
47,88	50,10	2,22	53,20	62,84	9,64	5,57	4,93	-0,64
47,98	48,94	0,96	44,42	43,06	-1,36	7,41	6,19	-1,22
45,01	42,74	-2,27	54,89	47,88	-7,01	6,90	6,72	-0,18
48,04	50,37	2,33	55,75	63,92	8,17	5,51	5,99	0,48
48,20	51,15	2,95	56,85	63,65	6,8	5,70	6,38	0,68
47,05	49,05	2,00	56,16	65,21	9,05	6,92	6,37	-0,55
47,01	49,49	2,48	55,36	63,37	8,01	6,06	6,55	0,49
46,81	48,93	2,12	60,12	65,12	5,06	7,04	6,56	-0,48

<sup>a</sup> determinação por cromatografia a gás, ITAL

<sup>b</sup> análise em fluxo bissegmentado volumétrico (AFBV)

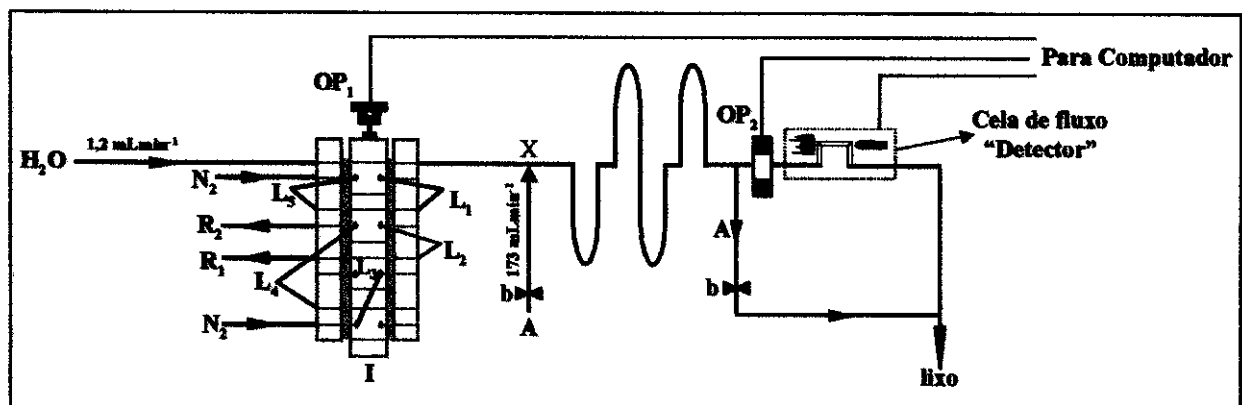
<sup>c</sup> erro: erro absoluto

s: estimativa do desvio padrão absoluto para 5 determinações

## V. APLICAÇÕES DO SISTEMA EM FLUXO BISSEGMENTADO A DETERMINAÇÃO DE OUTROS ANALITOS GASOSOS

### V.1. DETERMINAÇÃO DE DIÓXIDO DE NITROGÊNIO

O sistema em Fluxo Bissegmentado Espectrofotométrico mostrou-se muito versátil pois sua utilização é dependente apenas da reação química. Desta maneira, bastaria um reagente seletivo para que fosse possível a determinação de diferentes analitos gasosos. Para verificar este fato desenvolveu-se uma metodologia para determinação de  $\text{NO}_2$  em ar sintético usando o sistema em fluxo bissegmentado espectrofotométrico. A Figura V.1. mostra o esquema do sistema bissegmentado.



**Figura V.1.** Sistema em Fluxo Bissegmentado Espectrofotométrico para a determinação de  $\text{NO}_2$  em ar sintético.  $\text{OP}_{1-2}$ : chaves ópticas; I: injetor na posição de amostragem;  $\text{R}_1$ : reagente de Saltzman;  $\text{R}_2$ : trietanolamina 10%; A: amostra; b: bloqueador do fluxo de amostra.

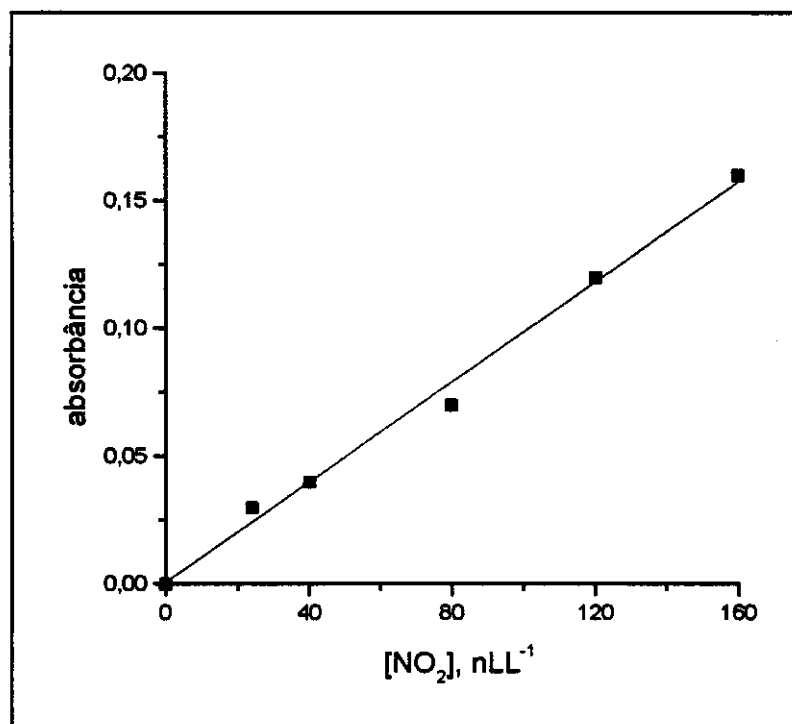


Inicialmente introduz-se no tubo reator a bolha 1 contendo N<sub>2</sub> ou ar sintético livre de NO<sub>2</sub>, seguida de um segmento contendo solução 10% de trietanolamina, uma outra bolha de N<sub>2</sub> (bolha 2), um segmento contendo a solução de Saltzman [93,94] e a última bolha com N<sub>2</sub> (bolha 3). Quando a bolha 2 atinge o ponto X (Figura V.1) o fluxo é parado e liga-se uma outra bomba (bomba 2) peristáltica que irá impulsionar a amostra gasosa sobre a película de trietanolamina (TEA) [95] deixada no tubo reator que irá absorver o NO<sub>2</sub> contido na amostra. Após um tempo de amostragem adequado desliga-se a bomba 2 e fecha-se a abertura no ponto X. Liga-se a bomba 1 que fará com que o reagente contido no segmento coletor corra sobre a película de TEA com o NO<sub>2</sub> e reaja com o mesmo resultando num produto cor de rosa. Percorrida toda a extensão do tubo de vidro para-se o fluxo novamente por 5 min, quando então, o fluxo é retornado e é feita a leitura a 560 nm e armazenada pelo microcomputador. Uma das grandes vantagens deste sistema é que pode-se preparar os padrões em linha, com o auxílio da segunda bomba peristáltica mencionada, basta colocar cabos com diâmetros diferentes ou mesmo de diâmetros semelhantes, porém com alguns conectores especiais, para que se possa bombear numa vazão menor ou maior o gás de diluição.

As melhores condições experimentais encontradas para determinação de NO<sub>2</sub> na faixa de 24 a 500 nL L<sup>-1</sup> foram: volume do reagente de Saltzman<sup>3</sup> (V<sub>S</sub>) = 76 µL; volume da trietanolamina 10% (V<sub>TEA</sub>) = 100 µL, volume das bolhas de N<sub>2</sub>

<sup>3</sup> Reagente de Saltzman: 0,02 g de N-(1-naftil)etilenodiamina; 1 g de sulfanilamida e 12,4 mL de HCl em 100 mL de H<sub>2</sub>O deionizada

ou ar sintético livre de  $\text{NO}_2$  ( $V_N$ ) =  $100\mu\text{L}$ , vazão do carregador ( $v_C$ ) =  $1,2\text{ mLmin}^{-1}$ ; vazão de amostragem do gás ( $v_A$ ) =  $173\text{ mL min}^{-1}$ ; tempo de amostragem ( $t_A$ ) =  $30\text{ min}$  e tempo de espera para leitura ( $t_E$ ) =  $5\text{ min}$ , cela de fluxo de caminho óptico =  $1,5\text{ cm}$ , tubo reator de vidro (d.i.  $2\text{ mm}$ ). A curva analítica típica pode ser observada na Figura V.2., cuja equação é:  $C_{\text{NO}_2} = (1020,5 A) - 0,766$  e o coeficiente de correlação igual a  $0,9965$ , onde  $A$  é a absorbância e  $C_{\text{NO}_2}$  é a concentração de  $\text{NO}_2$ .



**Figura V.2.** Curva analítica obtida na determinação de  $\text{NO}_2$  em ar sintético, cuja faixa de concentração varia entre  $24$  a  $160\text{ nL L}^{-1}$ .

Através dos resultados obtidos acredita-se que como perspectivas de trabalhos futuros poderá se investigar outras reações específicas resultando na determinação de outros analitos gasosos. No entanto, quanto ao experimento

apresentado nesta seção, ainda poderá ser investigado interferentes do método e alguns parâmetros analíticos como o tempo de amostragem, vazão de amostragem, exatidão e precisão. Demonstrou-se assim, que é possível determinar diferentes gases pelos sistemas propostos durante este trabalho, salientando ainda que a faixa de determinação de concentração do analito foi muito boa podendo-se atingir valores de  $\text{nL L}^{-1}$  (ppb(v/v)) do constituinte gasoso.

## VI. CONCLUSÕES

Com o desenvolvimento deste trabalho mostrou-se que a miniaturização e a mecanização possibilitaram a melhoria das condições analíticas de uma técnica já existente, que considerava a medida de volume do analito gasoso como o parâmetro analítico associado à concentração. Isto era feito através do aparelho de Orsat que requeria manipulações trabalhosas e com isso o tempo de análise era longo. Com a mecanização do mesmo, proposta neste trabalho, foi possível fazer uma determinação em apenas 2 minutos. O analisador em fluxo monossegmentado volumétrico mostrou uma boa precisão na determinação de oxigênio e dióxido de carbono (cerca de 3 %), enquanto o erro relativo não ultrapassou 3%, mostrando com isso que o analisador em fluxo monossegmentado volumétrico apresenta boa exatidão.

O analisador desenvolvido para a análise de amostras gasosas, mostrou-se muito versátil, pois com pequenos arranjos no sistema de detecção é possível determinar analitos gasosos na faixa de 20 ppbv a 90 %(v/v), sendo esta uma das principais vantagens do sistema desenvolvido.

O sistema em fluxo monossegmentado condutimétrico pode ser aplicado ao monitoramento do gás dióxido de carbono presente no ambiente atmosférico, bem como em ambientes fechados, com boa precisão (cerca de 5%) e erro relativo médio por volta de 5,6 %, perfazendo um total de 60 amostras por hora, possuindo ainda a vantagem de usar como reagente apenas água desionizada, tornando o custo da análise muito baixo.

O sistema em fluxo bissegmentado espectrofotométrico pode ser usado para a análise de diferentes espécies gasosas, sendo dependente apenas do reagente seletivo para cada espécie a ser determinada. Neste trabalho foram investigados os analitos  $O_2$  e  $NO_2$ . No entanto analitos como  $SO_2$ ,  $H_2S$ ,  $NO$ ,  $CO$ , bem como outros podem ainda ser investigados com grandes perspectivas de se chegar a bons resultados e uma nova alternativa para determinação de analitos gasosos. Foi demonstrada a aplicabilidade e boa exatidão do sistema proposto fazendo-se a determinação de  $CO_2$  e  $O_2$  em embalagens de três produtos alimentícios: queijo ralado, massa fresca e leite em pó, e comparando os resultados com os obtidos por cromatografia a gás. O sistema apresentou uma alternativa para a determinação do teor de  $CO_2$  e  $O_2$  em embalagens de alimentos, com a vantagem de utilizar um pequeno volume de amostra (100  $\mu L$ ), já que os equipamentos existentes no mercado são importados e utilizam cerca de 5 mL de amostra gasosa.

O sistema em fluxo bissegmentado espectrofotométrico pode ser acoplado ao sistema volumétrico, de tal forma que com uma única injeção pode-se determinar teores de  $CO_2$  acima de 2 % (v/v) e teores de  $O_2$  abaixo de 2 % (v/v) em amostras gasosas. Além disto, com a adição de mais algumas chaves ópticas também se pode fazer a determinação de  $CO_2$  e  $O_2$  em altos teores (acima de 2 % (v/v)) com uma única injeção. Para isso, no entanto, é necessário trocar a interface usada neste trabalho por uma interface tipo RS711 e alterar as subrotinas do programa de aquisição de dados.

## VII. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] W. J. Blaedel, V. W. Meloche, "Elementary quantitative analysis: theory and practice", 2a ed., Haper & Row Publishers, New York, 1963
- [2] G. Charlot, D. Bézier, "Quantitative Inorganic Analysis" Methuen & CO Ltd, London, 1957
- [3] G. H. Ayres, "Análisis Químico Cuantitativo", Haper & Row Publishers, New York, 1970
- [4] A. O. Ohlweiler, "Química Analítica Quantitativa", Livros Técnicos e Científicos, Rio de Janeiro, 1974
- [5] A. I. Vogel, "A text book quantitative inorganic analysis (including elementary instrumental analysis)", 3<sup>a</sup> ed., Logman, London, 1961
- [6] F. J. Welcher, "Standard methods of chemical analysis", 6<sup>a</sup> ed., vol. 2, part B, Van Nostrand Reinhold Company, New York, 1963.
- [7] P. Boudeville, L. Trebaul, "Identification and rapid analysis of gas or gas mixtures for medical use", S. T. P. Pharma, 6 (1990) 93-98.
- [8] L. J. Brady, "Determination of small amounts of oxygen in gases", Anal. Chem. 20 (1948) 1033-1037.
- [9] D. D. Williams, C. H. Blachly, R. R. Miller, "Determination of trace oxygen in gases", Anal. Chem. 24 (1952) 1819-1821.
- [10] F. R. Brooks, L. Lykken, W. B. Milligan, H. R. Nebeker, V. Zahn, "Analysis of gases by absorption and combustion", Anal. Chem. 21 (1949) 1105-1116.
- [11] W. J. Gooderham, "Recent development in a new method of gas analysis", Anal. Chim. Acta 2 (1948) 452-464.
- [12] B. Kucharczyk, J. Zabrzski, "Modification of the chromatographic method for analysis of argon, oxygen, and nitrogen mixtures with catalytic reduction of oxygen", Chem. Anal. (Warsaw) 37 (1992) 167-170.
- [13] W. Lixin, H. Huannan, "Determination of absorption efficiencies of carbon dioxide absorbers by gas chromatography", Talanta 39 (1992) 1081-1087.

- [14]R. T. Talasek, M. P. Schoenke, "Comparison of universal chromatographic detectors for trace gas analysis", *J. Chromatogr. A* 667 (1994) 205-211.
- [15]I. Kuselman, B. Anisimov, L. Turovsky, A. Shenhar, "The uncertainty of carbon dioxide determination in gaseous mixtures", *Anal. Chim. Acta* 318 (1996) 327-333.
- [16]M. E. Saltveit Jr., T. Strike, "A rapid method for accurately measuring oxygen concentrations in milliliter gas samples", *HortScience* 24 (1989) 145-147.
- [17]V. Tank, E. Lindermeir, P. Haschberger, Y. Mizugai, M. Kameoka, "A new type of ftir spectrometer and its application to the environmental research", *Bunko-Kenkyu* 44 (1995) 141-151.
- [18]T. Benter, M. Liesner, V. Sauerland, R. N. Schindler, "Mass-spectrometric in-situ determination of nitrogen dioxide in gas mixtures by resonance-enhanced multiphoton ionization", *Fresenius J. Anal. Chem.* 351 (1995) 489-492.
- [19]E. Heinzle, A. Oeggerli, B. Dettwiler, "On-line fermentation gas analysis: error analysis and application of mas spectrometry", *Anal. Chim. Acta* 238 (1990) 101-115.
- [20]E. E. Hughes, A. J. Davenport, P. T. Woods, W. L. Zielinski Jr., "Intercomparison of a range of primary gas standards of carbon monoxide in nitrogen and carbon dioxide in nitrogen prepared by the National Institute of Standard and Technology and National Physical Laboratory", *Environ. Sci. Technol.* 25 (1991) 671-676.
- [21]R. E. Brackett, "Influence of modified atmosphere packaging on the microflora and quality of fresh bell peppers", *J. Food Protection* 53 (1990) 255-257.
- [22]P. C. Talasila, A. C. Cameron, "Prediction equations for gases in flexible modified-atmosphere packages of respiring produce are different than those for rigid packages", *J. Food Sci.* 62 (1997) 926-930.
- [23]Y. -Y. Hao, R. E. Brackett, "Influence of modified atmosphere on growth of vegetable spoilage bacteria in media, *J. Food Protection* 56 (1993) 223-228.
- [24]M. Lee, J. Sebranek, F. C. Parrish Jr., "Accelerated postmortem aging of beef utilizing electron-beam irradiation and modified atmosphere packaging", *J. Food Sci.* 61 (1996) 133-141.

- [25]R. M. V. Alves, C. I. G. L. Sarantópoulos, A. G. F. Van Dender, J. A. F. Faria, "Stability of sliced mozzarella cheese in modified-atmosphere packaging", *J. Food Protection* 59 (1996) 838-844.
- [26]V. K. Juneja, B. S. Marmer, J. E. Call, "Influence of modified atmosphere packaging on growth of *clostridium perfringens* in cooked turkey", *J. Food Safety* 16 (1996) 141-150.
- [27]M. Blanchard, F. Castaigne, C. Willemot, J. Makhoul, "Modified atmosphere preservation of freshly prepared diced yellow onion", *Postharvest Biol. Technol.* 9 (1996) 173-185.
- [28]K. I. Segall, M. G. Scanlon, "Design and analysis of a modified-atmosphere package for minimally processed romaine lettuce", *J. Amer. Soc. Hort. Sci.* 121 (1996) 722-729.
- [29]M. H. J. Bennik, H. W. Peppelenbos, C. Nguyen-the, F. Carlin, E. J. Smid, L. G. M. Gorris, "Microbiology of minimally processed, modified-atmosphere packaged chicory endive", *Postharvest Biol. Technol.* 9 (1996) 209-221.
- [30] G. B. Y. Christie, J. I. Macdiarmid, K. Schliephake, R. B. Tomkins, "Determination of film requirements and respiratory behaviour of fresh produce in modified atmosphere packagings", *Postharvest Biol. Technol.* 6 (1995) 41-54.
- [31]M. H. J. Bennik, E. J. Smid, F. M. Rombouts, L. G. M. Gorris, "Growth of psychrotrophic foodborne pathogens in a solid surface model system under the influence of carbon dioxide and oxygen", *Food Microbiol.* 12 (1995) 509-519.
- [32]Catálogo Illinois Instruments Inc."Oxygen and carbon dioxide head space analyser", Illinois.
- [33]Catálogo Servomex LTD, "Oxygen analyser 574 – carbon dioxide analyser PA404 SVS", England.
- [34]Catálogo TEMAC Instruments,"Oxy-check 8002 and 8003 instruments", Denmark.
- [35]Catálogo M & C Instruments B. V., "PMA 15 - PMA 16 – IPA 2002i", Netherlands.



- [36]Catálogo PBI Dansensor A/S, "Combined CO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> measurement", Denmark.
- [37]Catálogo Labo – Scientifica, "O<sub>2</sub> + CO<sub>2</sub> head space analyser checkmaster 2+1".
- [38]Catálogo Mocon, "Pac check series of headspace analyzers", USA.
- [39]J. Ruzicka, E. H. Hansen, "Flow injection analysis", John Wiley, New York, 2nd ed., 1988.
- [40]C. Pasquini, W. A. de Oliveira, "Monosegmented system for continuous flow analysis. Spectrophotometric determination of chromium(VI), ammonia and phosphorus", *Anal. Chem.* 57 (1985) 2575-2579.
- [41]E. A. G. Zagatto, F. B. Reis, H. Bergamin F<sup>o</sup>, F. J. Krug, "Isothermal distillation in flow-injection analysis. Determination of total nitrogen in plant material", *Anal. Chim. Acta* 109 (1979) 45-54.
- [42]B. Karlberg, S. Thelander, "Extraction based on the flow-injection principle. Part I. Description of the extraction system", *Anal. Chim. Acta* 98 (1978) 1-7.
- [43]V. Kubáň, "Liquid-liquid extraction flow-injection analysis", *Crit. Rev. Anal. Chem.* 22 (1991) 477-557.
- [44]I. Facchin, C. Pasquini, "Two phase liquid-liquid extraction in monosegmented continuous flow systems", *Anal. Chim. Acta* 308 (1995) 231-237.
- [45]I. Facchin, J.W. Martins, P. G. P. Zamora, C. Pasquini, "Single-phase liquid-liquid extraction in monosegmented continuous-flow systems", *Anal. Chim. Acta* 285 (1994) 287-292.
- [46]A. O. Jacintho, M. A. Z. Arruda, E. A. G. Zaggato, B. F. Reis, "Analytical balance as a detector in flow analysis", *Anal. Chim. Acta* 258 (1992) 129-133.
- [47]M. Valcárcel, M. D. Luque de Castro, "Análisis por inyección en flujo", Universidad de Cordoba Monte Piedad y Caja de Ahorros de Cordoba, 1984.
- [48]S. A. Ramasamy, H. A. Mottola, "Repetitive determinations of sulfur dioxide gas in air samples by flow injection and chemical reaction at a gas-liquid interface", *Anal. Chem.* 54 (1982) 283-286.

- [49] S. M. Ramasamy, M. S. A. Jabbar, H. A. Mottola, "Flow injection analysis based on two consecutive reactions at a gas-solid interface for determination of bromide and chlorine", *Anal. Chem.* 52 (1980) 2062-2066.
- [50] Z-H. Lan, H. A. Mottola, "Determination of CO<sub>2</sub>(g) by enhancement of luminol-cobalt(II) phthalocyanine chemiluminescence: Analysis of atmospheric air and human breath", *Anal. Chim. Acta* 329 (1996) 305-310.
- [51] J. R. Guimarães, Tese de Doutorado: Determinação e especiação de carbono inorgânico em águas naturais e atmosfera por análise em fluxo, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, São Paulo, 1995
- [52] I. A. Ducan, A. Harriman, G. Porter, "Detection of small quantities of photochemically produced oxygen by reaction with alkaline pyrogallol", *Anal. Chem.* 51 (1979) 2206-2208.
- [53] X. -S. Chai, L. -G. Danielsson, "Approaches to in-line removal of dissolved oxygen in flow systems for process analysis", *Anal. Chim. Acta* 332 (1996) 31-38.
- [54] F. Alava-Moreno, M. J. Valencia-González, A. Sanz-Medel, M. E. Díaz-García, "Oxygen sensing based on the room temperature phosphorescence intensity quenching of some lead-8-hydroxyquinoline complexes", *Analyst* 122 (1997) 807-810.
- [55] L. T. Skeggs, "The determination of carbon dioxide in blood serum", *Annals New York Academy of Sciences* 87 (1960) 650-657.
- [56] E. H. Hansen, "Flow injection analysis: New analytical methods based on the use of potentiometric and spectrophotometric flow-through detectors", *Anal. Proc.* 18 (1981) 261-264.
- [57] W. E. Van der Linden, "Membrane separation in flow injection analysis: gas diffusion", *Anal. Chim. Acta* 151 (1983) 359-369.
- [58] S. Motomizu, K. Tōei, T. Kuwaki, M. Oshima, "Gas-diffusion unit with tubular microporous poly(tetrafluoroethylene) membrane for flow-injection determination of carbon dioxide", *Anal. Chem.* 59 (1987) 2930-2932.
- [59] V. Kubáň, P. K. Dasgupta, "Comparison of photometry and conductometry for the determination of total carbonate by gas permeation flow injection analysis", *Talanta* 40 (1993) 831-840.

- [60] V. Kubáň, "Gas permeation/flow injection determination of acidic gases in gaseous process streams by conductimetry and/or spectrophotometry", *Scripta Fac. Sci. Nat. Univ. Mararyk. Brun.(Chemistry)* 24 (1994) 43-54.
- [61] C. Pasquini, "Mechanical removal of the central sample zone to avoid air bubbles in monosegmented continuous flow analysis", *Anal. Chim. Acta* 193 (1987) 19-27.
- [62] L. T. Skeggs, "An automatic method for colorimetric analysis", *Am. J. Clin. Pathol.* 28 (1957) 311-322.
- [63] J. S. Symanski, G. A. Martinchek, S. Bruckenstein, "Conductometric sensor for atmospheric carbon dioxide determination", *Anal. Chem.* 55 (1983) 1152-1156.
- [64] S. Bruckenstein, J. S. Symanski, "Continuous conductometric sensor for carbon dioxide", *Anal. Chem.* 58 (1986) 1766-1770.
- [65] M. Valcárcel, M. D. Luque de Castro, "Automatic methods of analysis", Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam, 1988.
- [66] D. A. Skoog, J. J. Leary, "Principles of instrumental analysis", Saunders College Publishing., Fort Worth, 1992.
- [67] I. B. S. Cunha, C. Pasquini, "Automatic gravimetric management of solutions. I. High performance microcomputer controlled gravimetric burette", *Analyst* 117 (1992) 905-911.
- [68] I. M. Raimundo Jr., C. Pasquini, "Opto-switches in analytical instrumentation", *Lab. Micro.* 13 (1994) 55-59.
- [69] H. Bergamin F<sup>o</sup>. J. X. Medeiros, F. B. Reis, E. A. G. Zagatto, "Solvent extraction in continuous flow injection analysis. Determination of molybdenum in plant material", *Anal. Chim. Acta* 101 (1978) 9-16.
- [70] R. S. Schifreen, D. A. Hanna, L. D. Bowers, P. W. Carr, "Analytical aspects of immobilised-enzyme columns", *Anal. Chem.* 49 (1977) 1929-1939.
- [71] R. E. Dickinson, R. J. Cicerone, "Future global warming from atmospheric trace gases", *Nature* 319 (1986) 109-115.

- [72] A. W. King, W. R. Emanuel, W. M. Post, "Projecting future concentrations of atmospheric CO<sub>2</sub> with global carbon cycle models: the importance of simulating historical changes", *Environmental Management* 16 (1992) 91-108.
- [73] M. DeGrandpre, "Measurement of partial pressure of carbon dioxide in seawater using a renewable-reagent fibre optic sensor with colorimetric detection", *Anal. Chem.* 65 (1993) 331-337.
- [74] M.E. Collison, M.E. Meyerhoff, "Chemical sensors for bedside monitoring of critically ill patients", *Anal. Chem.* 62 (1990) 425A-437A.
- [75] J.H. Modell, "Minimal requirements for monitoring", *Anaesthesiology* 64 (1986) 840-841.
- [76] D. M. Kern, "The hydration of carbon dioxide", *J. Chem. Educ.* 37 (1960) 14-23.
- [77] G. Che, J. Ilmberger, "Development of a new method for direct measurement of pCO<sub>2</sub> in natural waters", *Limnol. Oceanogr.* 39 (1994) 976-981.
- [78] P. S. Liss, "Processes of gas exchange across an air-water interface", *Deep-Sea Research* 20 (1973) 221-238.
- [79] D. J. Malcolm-Lawes, "Microcomputers and Laboratory Instrumentation", 2<sup>a</sup> ed., Plenum Press, New York, 1988.
- [80] Neves Jr., N. P., "Tese de Doutorado: Determinação cromatográfica quantitativa de gases leves em hidrogênio", Universidade Estadual de Campinas, Campinas, São Paulo, 1995.
- [81] F. R Brooks, L. Lykken, W. B. Milligan, H. R. Nebeker, V. Zahn, "Analysis of gases by absorption and combustion", *Anal. Chem.* 21 (1949) 1105-1116.
- [82] A. Kling, M. Claraz, "Dosage rapide de l'oxygene dans les atmosphères gazeuses", *Compt. Rend.* 203 (1936) 319-321.
- [83] R. Nilsson, "On the mechanism of peroxidase catalysed oxidations studied by means of chemiluminescence measurements", *Acta Chem. Scand.* 18 (1964) 389-401.

- [84] S. Marklund, G. Marklund, "Involvement of the superoxide anion radical in the autoxidation of pyrogallol and a convenient assay for superoxide dismutase", *Eur. J. Biochem.* 47 (1974) 469-474.
- [85] H. I. Abrash, D. Shih, W. Elias, F. Malekmehr, "A kinetic study of the air oxidation of pyrogallol and purpurogallin", *Int. J. Chem. Kinet.* 21 (1989) 465-476.
- [86] A. V. Patwardhan, M. M. Sharma, "Kinetics of absorption of oxygen in aqueous alkaline solutions of polyhydroxybenzenes", *Ind. Eng. Chem. Res.* 27 (1988) 36-41.
- [87] S. Razee, A. Tamura, T. Masujima, "Determination of dissolved oxygen in water samples using capillary electrophoresis", *Chem. Letters* 9 (1995) 779-780.
- [88] F. Camacho, M. P. Páez, G. Blázquez, M. C. Jiménez, M. Fernández, "Influence of pH on the oxygen absorption kinetics in alkaline sodium dithionite solutions", *Chim. Eng. Science* 50 (1995) 1181-1186.
- [89] A. A. Shaikh, S. M. J. Zaidi, "Kinetics of oxygen absorption in aqueous sodium dithionite solutions" *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 56 (1993) 139-145.
- [90] J. S. Haldane, R. H. Makgill, "Note on the use of alkaline pyrogallate solution in gas analysis", *Analyst* 58 (1933) 378-379.
- [91] F. V. de Almeida, D. D. S. Leão, R.M. Alberici, W. F. Jardim, 20<sup>a</sup> Reunião da Sociedade Brasileira de Química, AB-26, 24-27 de Maio de 1997, Poços de Caldas, MG.
- [92] W. E. Townsend, A. A. Klose, B. G. Lyon, "Chemical and sensory changes in freeze-dried chicken and pork during high temperature, oxygen-free storage", *J. Food Sci.* 43 (1978) 1-9.
- [93] B. E. Saltzman, "Colorimetric microdetermination of nitrogen dioxide in the atmosphere". *Anal. Chem.* 26(1954) 1949-1955.
- [94] D. Schepers, G. Shulze, W. Frenzel, "Spectrophotometric flow-through gas sensor for the determination of atmospheric nitrogen dioxide", *Anal. Chim. Acta* 308 (1995) 109-114.
- [95] N. Nakano, "Development of a monitoring tape for nitrogen dioxide in air", *Anal. Chim. Acta* 321 (1996) 41-45.