



Instituto de Química  
Grupo de Pesquisas em Química Analítica e Educação

Dissertação de Mestrado

**“MÉTODOS FIA PARA ANÁLISE DE NÍQUEL E DE SULFATO POR  
REFLETÂNCIA DIFUSAS NA REGIÃO DO VISÍVEL”**

Carlos Alberto da Rocha Queiroz

Prof. Dr. Matthieu Tubino  
*Orientador*

**Campinas - SP  
Setembro / 2008**

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA  
DA UNICAMP

Q32m	Queiroz, Carlos Alberto da Rocha. Métodos FIA para análise de níquel e de sulfato, por refletância difusa na região do visível / Carlos Alberto da Rocha Queiroz. – Campinas, SP: [s.n], 2008.  Orientador: Matthieu Tubino.  Dissertação - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.  1. FIA. 2. Refletância. 3. Níquel. 4. Sulfato. I. Tubino, Matthieu. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.
------	--

**Título em inglês:** Flow injection analysis methods for nickel and sulphate analysis by diffuse reflectance in visible region

**Palavras-chaves em inglês:** Flow injection analysis, Reflectance, Nickel, Sulphate

**Área de concentração:** Química Analítica

**Titulação:** Mestre em Química na área de Química Analítica

**Banca examinadora:** Matthieu Tubino (orientador), Helena R. Pezza (IQ-UNESP), Celso Aparecido Bertran (IQ-UNICAMP)

**Data de defesa:** 16/09/2008

## **Agradecimentos**

Em primeiro lugar, agradeço a minha esposa Iva e ao meu filho Arthur, pela paciência em esperar o término de meu mestrado, apesar de todas as sérias dificuldades que nós enfrentamos.

Agradeço ao pessoal da secretaria de Pós-Graduação, principalmente a Izabel e Rodrigo, pelos conselhos e segura orientação nas inúmeras dúvidas de caráter administrativo que tive durante este período.

Agradeço a todo o pessoal do laboratório, em especial à Acácia Adriana Salomão, pelo apoio que sempre me deram.

Remeto especial agradecimento ao Prof. Dr. Matthieu Tubino, ilustre e produtivo pesquisador, que me recebeu num momento de muita incerteza, conduzindo-me passo a passo até este tão aguardado término do trabalho.

À CAPES pela bolsa de estudos.

Espero, através da superação desta etapa, promover a mudança de vida que pretendo e necessito fazer.

## CURRICULUM VITAE

Disciplinas cursadas na pós-graduação:

- 1º Semestre de 2003: QP 222 – Métodos Físicos em Química Orgânica
- 2º Semestre de 2003: QP 521 – Introdução à RMN de Carbono-13
- 2º Semestre de 2005: QP 413 – Tópicos Especiais em Química Analítica I", Espectroscopia de Raio-X"

### FORMAÇÃO ACADÊMICA

- Graduação em Química pelo Instituto de Química de São Carlos – USP em 03/2002.

### TRABALHOS DESENVOLVIDOS EM ESTÁGIO

- Trabalhos desenvolvidos em estágio de laboratório químico na empresa Fibra S/A, Americana/SP. 06/1994 a 10/1996
- Estudo da foto-oxidação do nylon 6.
- Estudo da formação de oligômeros na linha de produção do nylon 6.
- Metodologias para análise de sulfeto e de nitrogênio TKN e total em efluente industrial.
- Verificação da mistura de redes pluviais e de efluentes.
- Metodologia para análise de oleato utilizado em processo de fiação.
- Análise de oxigênio dissolvido em tanque de aeração.

### PUBLICAÇÃO EM REVISTA INDEXADA

Tubino, M., Queiroz, C.A.R., *Anal. Chim. Acta.*, 600, 199 – 204 (2007).

### TRABALHOS EM EVENTOS

- Tubino, M., Queiroz, C.A.R., Diffuse Reflectance Flow Injection Determination of Nickel, X International Conference on Flow Analysis, 2006, Porto, Portugal.
- Tubino, M., Queiroz, C.A.R., Análise quantitativa de níquel por refletância difusa em FIA, 29ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2006, Águas de Lindóia, São Paulo.

## **RESUMO**

### **MÉTODOS FIA PARA ANÁLISE DE NÍQUEL E DE SULFATO POR REFLETÂNCIA DIFUSA NA REGIÃO DO VISÍVEL**

Aluno: Carlos Alberto da Rocha Queiroz

Orientador: Prof. Dr. Matthieu Tubino

Neste trabalho foram desenvolvidos dois procedimentos de análise quantitativa em fluxo, um para níquel e o outro para sulfato, usando a refletância difusa na região do visível. O primeiro sistema químico estudado faz uso da clássica reação de níquel (II) com dimetilglioxima em meio alcalino amoniacal, formando o precipitado de cor rosa forte,  $\text{Ni}(\text{DMG})_2$ . Este precipitado, como se sabe, é bastante volumoso e adere facilmente às paredes do recipiente onde se encontra. Também, coagula rapidamente formando aglomerados. Estas características já desqualificam, em princípio, este precipitado para uso em sistemas de fluxo, por anunciarem problemas de entupimento nas tubulações e problemas de aderência nas janelas da cela de medida colorimétrica, se esta for a técnica usada. No presente trabalho logrou-se contornar todos estes problemas utilizando-se um sistema de fluxo muito simples. A cela desenvolvida para medidas de refletância foi construída em PTFE branco, sendo nela inseridos o detector (LDR) e emissor de luz (LED verde). O LED foi alimentado com uma fonte com voltagem adequada e o LDR foi introduzido numa ponte de Wheatstone que forneceu as medidas analíticas. Dentro desta cela foi colocado um tudo de vidro, conectado à tubulação do sistema de fluxo, onde passava o precipitado suspenso no carregador. As medidas analíticas de refletância foram feitas na cela contendo esta suspensão. O segundo sistema químico estudado foi a reação de sulfato com íons bário, formando o precipitado branco de sulfato de bário. A aplicação desta reação de precipitação em sistemas de fluxo já foi estudada, por outros autores, em medidas turbidimétricas e nefelométricas. Nossa intenção, ao usar esta reação de precipitação, foi de verificar a coerência do sistema de fluxo desenvolvido neste trabalho com aqueles da literatura, particularmente com o procedimento turbidimétrico. A cela de refletância usada para o sistema com sulfato é semelhante àquela acima descrita para a determinação de níquel. A diferença é que no presente caso o PTFE usado para a confecção do corpo da cela é preto. Esta escolha teve por intenção diminuir a refletância da luz nas suas paredes internas. Nos dois sistemas estudados, os resultados foram muito satisfatórios inclusive quando aplicados em amostras reais.

# ABSTRACT

## FLOW INJECTION ANALYSIS METHODS FOR NICKEL AND SULFATE ANALYSIS BY DIFFUSE REFLECTANCE IN VISIBLE REGION

Student: Carlos Alberto da Rocha Queiroz

Adviser: Prof. Dr. Matthieu Tubino

Two flow quantitative analytical systems were developed in this work, using the diffuse reflectance in the visible region of the spectrum: one for the analysis of nickel and the other for the analysis of sulfate. The first studied chemical system used the classical analytical reaction of nickel (II) with dimethylglyoxime in presence of ammonia, forming a pink precipitate,  $\text{Ni(DMG)}_2$ . This precipitate, as currently known, is voluminous and easily adheres to the walls of the recipient where it is placed. Also, it easily coagulates forming agglomerates. These characteristics are enough to disqualify this precipitate for application in flux analytical systems, as they announce problems with clogging of the tubes and problems with the adherence on the cell windows if this detecting technique was used. In this work, we succeeded avoid these problems using a very simple flux system. The developed reflectance cell was constructed in white PTFE. The light emitter (green LED) and the light detector (LDR) were placed in its body. The energy was furnished to the LED by a power supplier and the LDR was introduced in a Wheatstone bridge which gave the analytical signal. Into the PTFE cell was placed a glass tube, connected to the flow system, where flowed the carrier with the suspended precipitate. The analytical reflectance measurements were done in the cell containing this suspension. The second chemical system studied was the well known reaction of sulfate with barium ions, forming the precipitate of barium sulfate. The use of this reaction in flux systems was already studied by other authors, with turbidimetric and nephelometric measurements. Our intention, when we select this precipitation reaction, was to verify the coherence among the flux system developed in this work with those already related, particularly with the turbidimetric procedure. The reflectance cell used in the sulfate system is similar to that above described for the determination of nickel. The difference is that in this cell black PTFE was used in order to decrease the reflectance of the light in the internal walls. In the two studied systems the results were quite satisfactory, also when real samples were analyzed.

## SUMÁRIO

1. Objetivos.....	1
2. Introdução.....	1
2.1 Análise por injeção em fluxo .....	1
2.2 O fenômeno da refletância .....	6
2.3 Refletância difusa e FIA .....	8
2.4 Uso de LED e de LDR em células de fluxo .....	11
2.5 Turbidimetria e FIA .....	24
2.6 Gravimetria e FIA .....	28
2.7 Análise de níquel .....	29
2.8 Análise de sulfato .....	35
3. Experimental .....	42
3.1 Materiais.....	42
3.1.1 Análise de níquel .....	42
3.1.1.1 Aparelhagem .....	42
3.1.1.2 Reagentes e soluções .....	44
3.1.1.3 Amostras contendo níquel .....	44
3.1.2 Análise de sulfato .....	45
3.1.2.1 Aparelhagem .....	45
3.1.2.2 Reagentes e soluções .....	46
3.1.2.3 Amostras contendo sulfato .....	47
3.2 Métodos .....	48
3.2.1 Análise de níquel .....	48
3.2.1.1 Obtenção dos sinais analíticos .....	48
3.2.1 Análise de sulfato .....	49
3.2.1.1 Obtenção dos sinais analíticos .....	49
3.2.2.2 Processamento das amostras de sulfato .....	49
3.2.2.3 Método turbidimétrico para comparação .....	50
4. Sobre o desenvolvimento dos procedimentos analíticos .....	51
4.1 Análise de Níquel .....	51

4.1.1 Trabalho de referência .....	51
4.1.2 Os desafios do método proposto neste trabalho .....	51
4.1.3 Otimização do sistema de fluxo .....	52
4.1.4 Obtenção dos sinais analíticos no sistema de fluxo final..	53
4.1.5 Estabelecimento do “layout” do sistema de fluxo e das concentrações de NH <sub>3</sub> , de etanol e de dimetilglioxima ....	53
4.2 Análise de sulfato .....	63
4.2.1 Trabalho de referência .....	63
4.2.2 Desafio do método proposto: acúmulo de sulfato de bário no sistema .....	64
4.2.3 Otimização do sistema de fluxo .....	64
4.2.4 Obtenção dos sinais analíticos no sistema de fluxo final...	68
5. Resultados e discussão .....	68
5.1 Análise de níquel .....	68
5.1.1 Otimização do sistema de fluxo .....	68
5.1.2 Curva de calibração .....	74
5.1.3 Ação de íons interferentes na metodologia proposta.....	77
5.1.4 Análise de amostras .....	78
5.1.5 Análise dos resultados .....	80
5.2 Análise de sulfato .....	81
5.2.1 Otimização do sistema de fluxo .....	81
5.2.2 Análise de amostras .....	87
6. Conclusão .....	92
6.1 Análise de níquel .....	92
6.2 Análise de sulfato .....	93
7. Perspectivas .....	94
8. Referências bibliográficas .....	94

## 1. Objetivos

O objetivo deste trabalho foi o desenvolvimento de métodos, em sistema FIA, por refletância difusa de material sólido em suspensão aquosa, precipitado este formado no próprio sistema. Como analitos foram escolhidos o níquel e o sulfato.

## 2. Introdução

### 2.1 Análise por injeção em fluxo

A análise por injeção em fluxo pode ser definida como um processo analítico automatizado ou semi-automatizado, consistindo da inserção seqüencial de soluções discretas de amostra em um fluxo líquido não-segmentado, com subsequente detecção do analito [1,2].

Skeggs [3], em 1957, estabeleceu as bases experimentais e o gérmen da técnica de FIA. No intuito de automatizar análises laboratoriais rotineiras, tais como, a determinação quantitativa de nitrogênio (uréia) e glicose em amostras de sangue, construiu um equipamento semi-automatizado no qual as amostras eram sucessivamente bombeadas para um fluxo contínuo de diluente, com adição de bolhas de ar. O sistema era processado de maneira contínua. A curva de calibração foi construída com base em medidas colorimétricas a 480 nm, com resposta linear de 0 a 0,6 % m/v em nitrogênio (uréia), com desvio padrão de 0,95%.

O assim intitulado auto-analisador foi objeto de progressivas incrementações, tais como, modos mais precisos de injeção de amostra, adequação dos diâmetros dos tubos para ajuste da vazão e elevação da freqüência analítica. Este sistema foi empregado para a determinação da concentração de glicose com glicose-oxidase [4], de aminoácidos [5], de peptídeos e proteínas [6], da concentração de cloreto de potássio por medida voltamétrica [7], de ácido ascórbico por foto-decomposição de azul de metileno [8], cálcio, magnésio e

fenol por medida voltamétrica [9], enxofre em tecidos de plantas, na forma de sulfato, por reação turbidimétrica com  $Ba^{2+}$  [10], dentre outras efetuadas em solução aquosa.

Em 1975, Ruzicka e Hansen [11] publicaram o primeiro de sua série clássica de artigos sobre a análise por injeção em fluxo, inclusive introduzindo a terminologia FIA (Flow Injection Analysis) para o processo. Neste artigo [11] foi utilizado o conceito de análise em fluxo não-segmentado, sendo demonstrado pela: titulação ácido-base colorimétrica empregando alaranjado de metila como indicador; determinação de fosfato pelo método de azul de molibdênio; determinação potenciométrica de amônia. Para a propulsão das soluções foi utilizada uma bomba peristáltica. A injeção de alíquotas foi feita com seringas e agulhas hipodérmicas. Foi obtida alta frequência analítica, 200 amostras por hora, com desvio padrão em torno de 1%.

No segundo artigo, Ruzicka e Stewart [12], através da determinação colorimétrica de fósforo, delinearam os parâmetros importantes de análise por injeção em fluxo, incluindo volume de alíquota, comprimento do caminho reacional, diâmetro dos tubos, de forma a estabelecer seu grau de importância no sistema FIA.

Dutt e Mottola [13], também em 1975, descreveram um sistema para a determinação cinética de cromo(VI) e de vanádio(V) baseada em efeito redox, com recirculação do reagente na vazão de  $15 \text{ mL min}^{-1}$  através da célula de absorção. Foi atingida a frequência analítica de 120 amostras por hora. A curva de calibração mostrou-se linear de 0,23 a  $1,38 \mu\text{g mL}^{-1}$ .

Na segunda metade da década de 1970, Ruzicka e outros pesquisadores publicaram estudos que sedimentaram as bases experimentais e teóricas da técnica de FIA. Pode-se citar como exemplos gerais desse período: a análise de nitrogênio total [14]; a determinação colorimétrica de cloro [15]; a análise quantitativa de amônia e de fosfato [16]; a determinação de fosfato em soro sanguíneo [17]; medidas da viscosidade de soluções [18]; determinação de potássio, sódio e nitrato com eletrodo íon-seletivo [19]; glicose com uso de glicose desidrogenase [20]; nitrato, potássio, fosfato e amônia em amostras de fertilizantes [21], etc.

A dispersão de amostra, um dos parâmetros fundamentais do sistema FIA, deve ser considerada de forma a suprir os requisitos do processo analítico em particular [22]. Ruzicka e Hansen [23], analisaram este fenômeno, associando-o à vazão, geometria da célula de

fluxo, volume de alíquota, comprimento do caminho reacional, diâmetro dos tubos e modo de confluência dos fluxos [24, 25].

O introdutor de alíquota é um dispositivo fundamental de um sistema de análise química por injeção em fluxo contínuo [26]. Além de introduzir a alíquota no percurso analítico, pode ser empregado para variar o comprimento do caminho reacional, o que aumenta a flexibilidade do sistema [24, 27-29]. Vários tipos de injetores tem sido apresentados na literatura, sendo mais comuns os de válvula rotatória, desenvolvido por Ruzicka e Hansen [30], consistindo de três peças de perspex, sendo duas laterais fixas e uma central móvel que promove a coleta de amostra e sua inserção no percurso analítico.

Tubino e Barros [31] em 1991 construíram um injetor de válvula rotatória, semelhante ao empregado por Bergamin et al. [32], porém feito de P.T.F.E. grafitado, para ser utilizado em sistema fortemente oxidante, a saber, solução saturada de dicromato de potássio com ácido sulfúrico  $6 \text{ mol L}^{-1}$ , além de soluções ácidas ou alcalinas concentradas que provocam a degradação das borrachas de vedação das válvulas feitas de acrílico.

O sistema de fluxo mais simples [33] é o de linha única onde o fluido carregador é o reagente. Em um módulo com esta configuração, a mistura da amostra com o reagente ocorre quase exclusivamente por dispersão, enquanto a mesma é transportada em direção ao detector. Nesse caso particularmente, a dispersão afeta muito a magnitude do sinal analítico. Quando a razão entre os volumes de alíquota de amostra e do percurso analítico é inadequada [33], o reagente pode não alcançar o centro da zona de amostra, em concentração suficiente, para o desenvolvimento das reações químicas. Esta limitação foi superada trabalhando-se com sistema de fluxo por confluência [34], que emprega solução quimicamente inerte como carregador de amostra. A reação química tem início a partir do ponto de confluência, permitindo diminuir o caminho reacional e aumentar a frequência analítica.

Empregando-se a adição de reagente por confluência, a vazão deste pode ser menor que a do carregador [35, 36], o que acarreta diminuição em seu consumo. Porém, o reagente é bombeado continuamente, enquanto a amostra é introduzida de forma intermitente.

Para minimizar o consumo de reagentes, foram propostos os processos *merging zones* (zonas coalescentes) [37, 38] e fluxo intermitente [39]. No primeiro, o reagente é injetado em sincronismo com a amostra, através das alças de amostragem. No segundo, o

reagente não utilizado é direcionado a um recipiente, durante a etapa de lavagem do percurso analítico.

Bergamin et al. [40] em 1981, descreveram os fundamentos do processo de *sampling zones*, no qual a amostra é introduzida num primeiro carregador, e após um intervalo de tempo  $\Delta t$ , uma alíquota  $\Delta s$  de sua zona dispersa, é extraída e conduzida para outro fluxo carregador. A segunda zona de dispersão é processada e medida no detector. Tem-se por objetivo, o controle da dispersão, e determinações simultâneas conforme os analitos são separados nos dois fluxos. Como exemplo de aplicação, fez-se a análise de potássio em digeridos de plantas, com 120 determinações por hora, com grau de dispersão igual a 0,76%.

Giné et al. [41] em 1983, utilizaram o processo de *sampling zones* na determinação espectrofotométrica de nitrato em extratos de plantas, através da redução de nitrato para nitrito, tendo sido atingida a freqüência analítica de 100 determinações por hora. Em outro trabalho que emprega esta técnica, foi estudada a determinação de íons amônio [42] em águas em nível de  $0,15 \text{ mg L}^{-1}$ , obtendo-se de 90 à 100 determinações por hora, com limite de detecção de  $5 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ .

Mottola et al., realizaram a determinação de ferro(III) com tiocianato de sódio [43], de hidrazida do ácido isonicotínico por complexação com vanádio(V) [44], de oxigênio dissolvido em meio aquoso [45], de ácido úrico por sistema enzimático [46]; propuseram o uso de 8-quinolol imobilizado em sílica para pré-concentração de traços de metais [47]; fizeram o estudo cinético do sistema 1,10-fenantrolina-Fe(II) / Cr (VI) [48].

Ruzicka et al., utilizaram um sistema FIA para determinação de potássio, sódio e nitrato em extratos de solo e em soro sanguíneo [19]; determinação de fósforo em digeridos de plantas [12]; demonstração didática da análise de cloro, de fosfato e de titulação ácido-base [49].

Bergamin et al., descreveram sistemas por injeção em fluxo, para determinação de cloro, nitrito e sulfato em águas [34] e fosfato em digeridos de plantas pelo método do azul de molibdênio [37]; usaram fluxo intermitente na análise de nitrito em águas [39]; determinaram molibdênio em digeridos de plantas [50] e íons amônio em nível de  $\mu\text{g L}^{-1}$  em águas naturais, com o reagente de Nessler [51]; determinaram a concentração de alumínio em amostras de aço [52].

Betteridge e Fields [53] em 1978 efetuaram a determinação espectrofotométrica seletiva de chumbo(II) e vanádio(V) em mistura, por reação com 4(-2-piridilazo)resorcinol (PAR), através de gradiente de pH, na ordem de  $10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>.

Bohme et al., [54] em 1991 estudaram a melhoria do limite de detecção em sistema FIA, mediante o aumento do comprimento óptico da célula de fluxo, de 1 para 5 cm, ajustando as outras condições, tais como: volume de amostra, comprimento do caminho reacional, vazão e diâmetro dos tubos, para obter ótimo grau de dispersão na análise de fosfato pelo método do azul de molibdênio. Conseguiram aferir concentrações na ordem de 0,05 mg L<sup>-1</sup> de fósforo.

Kuroda e Mochizuki [55] em 1981 efetuaram a determinação espectrofotométrica contínua de cobre, níquel e zinco, com uso de sistema de injeção em fluxo, obtendo a frequência analítica de 280 amostras por hora, com precisão entre 0,2 e 0,7% para cobre e níquel e entre 0,5 e 0,8% para zinco.

Tanaka et al. [36] em 1992 realizaram a determinação espectrofluorimétrica dos ânions cianeto e tiocianato, em sistema FIA, com curva de calibração de resposta linear entre 0 – 50  $\mu$ mol L<sup>-1</sup>, limite de detecção de 30 nmol L<sup>-1</sup>, velocidade analítica de 30 amostras por hora, e desvio padrão relativo de 0,95%.

Nóbrega et al. [56] em 1994 desenvolveram um método espectrofotométrico associado a sistema FIA, para avaliar a concentração de aspartame em produtos dietéticos, com o uso de ninidrina como reagente colorimétrico, em meio de metanol / isopropanol 1:1 v/v, contendo hidróxido de potássio. Foram processadas 36 amostras por hora, com limite de detecção de  $3,8 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup> de aspartame, e desvio padrão relativo menor que 3,5%.

Rodrigues et al. [57] em 2001, realizaram determinação espectrofotométrica, empregando sistema de análise por injeção em fluxo, de paraoxon (dietil-p-nitrofenilfosfato), através de seu efeito de inibição na enzima acetilcolinesterase, imobilizada em pérolas de vidro, que produz alteração de pH em função da produção de ácido acético. Esta variação foi monitorada espectrofotometricamente com o indicador púrpura de bromocresol, produzindo mudança observável em  $\lambda = 400$  nm. Obteve-se curva de calibração linear de  $5,0 \times 10^{-7}$  a  $5,0 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>, com limite de detecção de  $2,5 \times 10^{-7}$  mol L<sup>-1</sup>, desvio padrão relativo de 1,7%, e frequência analítica de 10 amostras por hora.

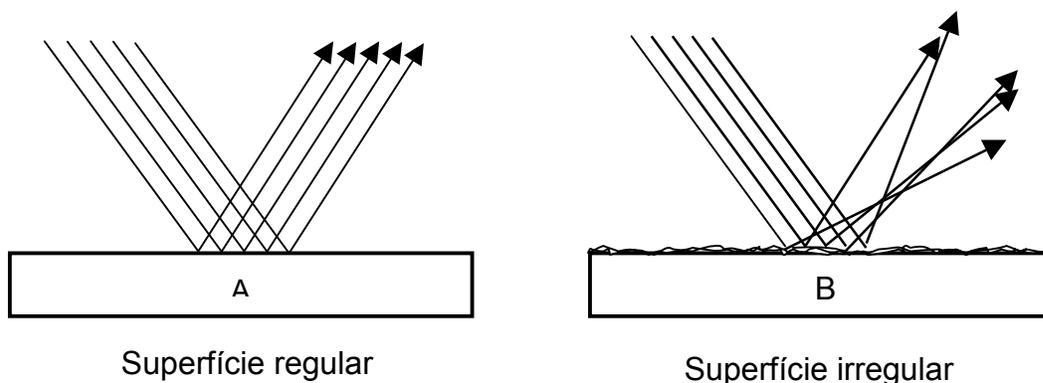
Outros exemplos de aplicações de análise por injeção em fluxo, relativas às metodologias propostas neste trabalho, são descritas a seguir nesta dissertação:

- refletância difusa [66 - 76];
- uso de LDR (light dependent resistor (inglês), resistência dependente de luz) e de LED (light emitting diode (inglês), diodo emissor de luz) em células de fluxo [79 - 118];
- em determinações turbidimétricas [119 - 134];
- em análises gravimétricas [135 - 137];
- na análise de níquel [153 - 162];
- na análise de sulfato [163, 164, 166 - 208].

## 2.2 O fenômeno da refletância

A refletância [58] é uma técnica espectroscópica baseada na relação entre a radiação refletida por uma superfície refletora e a radiação que incide sobre ela. O fenômeno envolvido nesta técnica é a reflexão. Esta consiste no retorno da radiação após ter atingido uma dada superfície (amostra) e ser parcialmente absorvida (redução da intensidade) por esta superfície. Quando a radiação é direcionada para uma superfície dois tipos de reflexão podem ocorrer: a reflexão regular e a reflexão difusa.

Caso os raios de luz refletidos mantenham o mesmo paralelismo dos raios de luz incididos, isto é, no caso em que o ângulo de reflexão é igual ao de incidência, o fenômeno recebe o nome de reflexão regular ou especular. Este fenômeno ocorre em superfícies lisas e polidas. Quando os raios refletidos perdem o paralelismo, isto é, o ângulo de reflexão difere do ângulo de incidência, espalhando-se aleatoriamente em todas as direções, o fenômeno recebe o nome de reflexão difusa. Superfícies irregulares são responsáveis por este tipo de reflexão.



**Figura 1.** Representação esquemática da reflexão regular (A) e da reflexão difusa (B).

Em medidas de refletância [59 - 62], a leitura realizada pelo espectrofotômetro é um sinal da radiação refletida, também chamado de capacidade de reflexão ou refletância,  $T_R$ , a qual é análoga à transmitância em espectroscopia. A densidade óptica para medidas de refletância é dada por  $A_R = -\log T_R$ , analogamente à absorbância, podendo ser assim considerada uma vez que corresponde à parte da radiação absorvida e espalhada pela superfície.

As medidas de refletância dependem das condições experimentais, especialmente da composição espectral da radiação, do ângulo de incidência, da textura da amostra e do tamanho das partículas [63, 64]. Como a maioria dos materiais apresenta estruturas irregulares, a espectroscopia de refletância difusa acaba sendo mais empregada e explorada do que a de refletância especular. A espectroscopia de refletância difusa é empregada quando o fenômeno de espalhamento da luz é muito pronunciado, o que geralmente ocorre em espécies sólidas ou em suspensão com áreas superficiais elevadas, nas regiões do IV (infravermelho), do UV (ultra-violeta), e do visível. Diversos modelos foram desenvolvidos para descrever, em termos quantitativos, a intensidade da radiação refletida. O modelo de Kubelka e Munk é o mais usado.

A teoria de Kubelka – Munk [63, 64] considera sob um ponto de vista bastante simples os processos que ocorrem quando a luz incide sobre um material (absorção, reflexão e transmissão), estabelecendo que o material absorve parcialmente a luz que recebe sendo o restante refletido. A absorção de luz [65] depende do coeficiente de absorção do material  $K$  e a reflexão depende do fator de dispersão do material  $S$ . O fundo sobre o qual se situa a amostra que está sendo observada (se é transparente ou translúcido) e a densidade de

empacotamento, exercem influência sobre os parâmetros **K** e **S**. Análises na região do UV - Vis utilizando espectrofotômetro equipado com acessório de refletância difusa equipado com esfera integradora, ou mesmo um instrumento portátil simples usando LED, podem fornecer bons resultados quantitativos de maneira simples e rápida, como demonstrado por Tubino et al. [59 – 62, 65].

### 2.3 Refletância difusa e FIA

Dentre as motivações do presente trabalho, encontra-se o preenchimento de uma lacuna em consequência da existência de poucas referências na literatura, de artigos que tratam da aplicação de medida de refletância difusa, na região visível do espectro, associada a sistema de injeção em fluxo. Nos artigos disponíveis [66 – 76], o analito é submetido a processo de pré-concentração em matriz sólida, transformação em espécie com capacidade refletora em comprimento de onda adequado, medida de refletância difusa, e restauração da matriz sólida para outro ciclo analítico.

Nossa proposta consiste na medida da refletância em matriz líquida que sofre contínua e regular alteração, conforme ocorre a passagem das suspensões do analito devidamente precipitado.

Ruzicka e Hansen [66], em 1985, testaram o desempenho de optosensores integrados à cela de refletância, em metodologia associada à análise por injeção em fluxo, tendo como exemplo de aplicação a medida de pH em titulação e a determinação de amônia e uréia, com frequência analítica de 120 amostras por hora. Ruzicka [67], em 1995, descreveu um método FIA refletométrico que emprega um sensor químico cuja superfície é composta de partículas poliméricas reativas e renováveis. Foi efetuada a análise de Cr(VI) por complexação utilizando 1,5-difenilcarbazida adsorvida em polímero, gerando uma curva de calibração linear, na faixa de 10 a 200 ng mL<sup>-1</sup>.

Narayanaswamy e Kuswandi [68], em 1998, propuseram um método óptico refletométrico associado a sistema FIA, no qual um indicador ácido-base é imobilizado em membrana gasosa para a determinação de amônia e uréia, obtendo-se curvas de calibração lineares entre 1 e 10 mmol L<sup>-1</sup>.

Miró et al. [69], em 2001, desenvolveram um sensor de refletância difusa, composto de célula de fluxo acoplada à fibra ótica. Como modelo químico de aplicabilidade, foi escolhida a determinação de nitrito em águas, através de sua derivatização, para formar um corante azo moderadamente polar, cuja pré-concentração em octadecil ancorado em sílica gel, é continuamente monitorada espectrofotometricamente. Concentrações de nitrito na ordem de 1 ng mL<sup>-1</sup> são determinadas usando-se 2,5 mL de amostra, com limite de detecção de 0,1 ng mL<sup>-1</sup>.

Yusof e Ahmad [70], em 2002, estudaram o emprego de galocianina imobilizada em membrana de quitosana, como sensor óptico para chumbo, associado a um sistema de fluxo. Com este dispositivo, foram determinadas concentrações na faixa de  $1,0 \times 10^{-1}$  a  $1,0 \times 10^{-3}$  ppm, com limite de detecção de 0,075 ppm. A resposta do sensor foi reprodutível, podendo ser regenerado por passagem de solução ácida de KNO<sub>3</sub>. A interferência de outros íons foi investigada, numa razão molar 1:1.

Yusof e Ahmad [71], em 2003, descreveram um sensor óptico de refletância difusa feito de teflon, com cristais de nylon como superfície branca de referência, disposto em célula de fluxo de espectrofotômetro, para a determinação de chumbo em nível de traço. Utilizaram como reagente galocianina adsorvida fisicamente em resina XAD-7. O método proporciona a determinação de chumbo na faixa de  $1,0 \times 10^{-1}$  a  $1,0 \times 10^{-3}$  ppm, com limite de detecção de 0,06 ppm. Verificou-se que Hg(II) e Ag(I) têm pronunciado efeito como interferentes na determinação.

Tubino et al. [65], em 2003, construíram um equipamento de análise quantitativa por refletância difusa, utilizando como sensor um LDR (light dependent resistor), e como fonte de luz um LED (light emitter diode). Foi comparada sua performance em relação aos instrumentos comerciais disponíveis. Para validação de seu uso, foi efetuada a análise quantitativa de níquel, usando dimetilglioxima como reagente colorimétrico. A precisão obtida

ficou em torno de 6% (RSD). Os resultados foram estatisticamente comparados com os obtidos por método gravimétrico, apresentando completa concordância.

Ferrer et al. [72], em 2005, desenvolveram um sistema plenamente automatizado, composto de sensor de fibra ótica de refletância difusa, em cela de fluxo, com vistas à pré-concentração através de fase sólida em disco, em um sistema dotado de múltiplas seringas. A metodologia é baseada na reação de sulfeto de hidrogênio com N,N-p-fenilenodiamina (DMPD) em presença de Fe(III) como agente oxidante, e meio ácido (HCl 0,5 mol L<sup>-1</sup>). Obteve-se resposta analítica linear na faixa de 20 - 200 µg L<sup>-1</sup> de sulfeto, com limite de detecção de 2,9 µg L<sup>-1</sup>.

Ferrer et al. [73], em 2005, utilizaram outro sistema FIA com multi-seringas, associado à célula de fluxo dotada de sensor de refletância difusa de fibra ótica, com mecanismo de separação de gases através de sua difusão, para isolar, pré-concentrar e determinar traços de gases voláteis provenientes de amostras que contém sólidos suspensos. Os autores tiveram como objetivo, determinar a concentração de sulfeto de hidrogênio, tendo atingido resposta linear na faixa de 20-500 µg L<sup>-1</sup>, com desvio padrão relativo de 2,2% a 200 µg L<sup>-1</sup>, e limite de detecção de 1,3 µg L<sup>-1</sup>.

Cerdà et al. [74] em 2005, utilizaram um método refletométrico associado à análise por injeção em fluxo, dotado de multiseringas, para a determinação de ferro(II) por complexação com tiocianato de amônio, sendo aplicado em amostras de águas marinhas. Foi feita eluição periódica de solução de HCl 2 mol L<sup>-1</sup> para regenerar o dispositivo analítico.

Tubino e Souza [62], em 2006, desenvolveram um método quantitativo para a determinação de diclofenato em preparações farmacêuticas, através de refletrômetro portátil equipado com LED vermelho ( $\lambda_{\max}$ =635 nm) como fonte de luz, e LDR como detector. As curvas de calibração foram construídas de 1,0 a 18 mg mL<sup>-1</sup> (aproximadamente  $3,0 \times 10^{-3}$  a  $5,5 \times 10^{-2}$  mol L<sup>-1</sup>) de diclofenaco de sódio ou de potássio, com coeficiente de correlação de 0,999. O limite de detecção foi estimado em 0,7 mg L<sup>-1</sup> ( $2 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup>), com desvio padrão de 2 a 4%, dependendo da amostra.

Cerdà et al. [75], em 2006, desenvolveram um sistema FIA multiseringas para análise de sulfeto presente em efluentes, na presença de sólidos suspensos, sem pré-tratamento da amostra. De acordo com a concentração do analito, a detecção é espectrofotométrica por transmitância ou por reflexão, após a reação de sulfeto de hidrogênio com N,N-dimetil-p-fenileno diamina (DMPD) e Fe(II). Há geração de azul de metileno na linha, que é conduzido ao sistema de detecção. Duas curvas de calibração lineares entre 50-1000 e 500-10000  $\mu\text{g L}^{-1}$  de sulfeto, foram obtidas por refletância e por transmitância, respectivamente, o que permite uma larga faixa de determinação analítica (4,6  $\mu\text{g L}^{-1}$  a 100  $\text{mg L}^{-1}$ ).

Ojeda e Rojas [76], em 2006, em artigo de revisão, sumarizam as publicações mais importantes realizadas desde 1980, de utilização de sensores químicos associados a sistema de análise por injeção em fluxo, no que tange a monitoramento ambiental, aplicações biomédicas e de controle de processo industrial.

## 2.4 Uso de LED<sup>1</sup> e de LDR<sup>2</sup> em células de fluxo

O uso de LDR como detector em sistemas FIA, seja em medidas de transmitância seja em refletância, é muito cômodo devido à sua simplicidade e baixo custo. O mesmo pode ser dito em relação ao uso de LED como fonte emissora de luz.

No caso da refletância difusa a resposta do LDR pode ser entendida da seguinte forma:

A radiação proveniente da interação de raio de luz com determinada superfície, é função da quantidade de espécies refletoras uniformemente distribuídas sobre a mesma:

$$R = I_r / I_0 = R_w e^{(-k_1 m)} \quad (1)$$

**R** é refletância, ou fração da luz incidente que é refletida pela superfície, **I<sub>r</sub>** a intensidade da luz refletida, **I<sub>0</sub>** a intensidade da luz incidente, **R<sub>w</sub>** a refletância de referência da superfície

25\_\_\_\_\_

<sup>1</sup> Diodo emissor de luz.

<sup>2</sup> Resistência dependente de luz.

branca de fundo,  $k_1$  a constante de proporcionalidade e  $m$  a massa por unidade de área da substância analisada [65].

A massa da substância em solução [65] é proporcional à concentração ( $m = k_2 C$ ) e assim a equação (1) pode ser reescrita como (2) onde  $k = k_1 k_2$

$$R = I_r / I_0 = R_w e^{(-kC)} \quad (2)$$

A resistência  $\rho$  do LDR [65] decresce em função do aumento da intensidade da luz incidente. Na ausência absoluta de luz, a resistência tende a um valor infinito, que é representado por  $\rho_\infty$ . A dependência de  $\rho$  em relação à intensidade da luz incidente,  $I$ , pode ser descrita como:

$$\rho = \rho_\infty - k_3 \ln I \quad (3)$$

onde  $k_3$  é constante de proporcionalidade .

Considerando as intensidades de luz  $I_r$  e  $I_0$ , as respectivas resistências, são dadas por :

$$\rho_r = \rho_\infty - k_3 \ln I_r \quad (4)$$

$$\rho_0 = \rho_\infty - k_3 \ln I_0 \quad (5)$$

combinando (4) e (5), obtêm-se a equação (6): seguinte onde  $I$  é a intensidade de luz

$$\rho_r = \rho_0 - k_3 \ln(I_r / I_0) \quad (6)$$

Considerando as equações (1) e (2) a equação (6) pode ser reescrita, gerando:

$$\rho_r = \rho_0 - k_3 \ln [R_w e^{(-kC)}] \quad (7)$$

A equação (7) pode ser rearranjada:

$$\rho_r = \rho_0 - k_3 \ln R_w + k_3 k C \quad (8)$$

Se  $\rho_0 - k_3 \ln R_w$  é chamado de  $\alpha$  e  $k_3 k$  de  $\beta$ , então (8) pode ser escrita como:

$$\rho_r = \alpha + \beta C \quad (9)$$

Portanto, a equação (9) prediz uma correlação linear entre a resistência do LDR e a concentração do analito, com  $\alpha$  e  $\beta$  sendo os coeficientes linear e angular da reta, respectivamente.

Pela equação 9 se espera uma relação linear entre a concentração do analito e a resistência medida no LDR, portanto entre a voltagem medida na ponte de Wheatstone e  $\rho_r$ . No entanto, com o aumento da concentração das partículas refletoras, a intensidade de luz que alcança o detetor passa a traduzir cada vez mais apenas a população das camadas superiores da dispersão aquosa. Com este fenômeno, a intensidade de luz tende, então, a um valor constante, fazendo com que a relação entre o sinal analítico e a concentração do analito fuja da linearidade.

Flashka et al. [77], em 1973, propuseram a utilização do LED (diodo emissor de luz) em células de fluxo cilíndricas, em substituição às lâmpadas incandescentes – que necessitam de monocromador e fendas, além de circuitos elétricos de maior dimensão e complexidade. O LED possui uma junção p-n que emite luz quando os elétrons movem-se da banda de condução para a de valência, perdendo energia que é emitida na forma de luz na região do visível ou infravermelho. Um fototransistor é posicionado na outra extremidade da célula, o circuito elétrico é zerado, e a absorbância aferida é relacionada com a concentração do analito em particular. Para testar a aplicabilidade, utilizaram soluções padrão de aquo-complexos de Cu(II), construindo uma curva de calibração de  $7,5 \times 10^{-3}$  a  $5,0 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>, que gerou resposta linear de 0,2 a 0,7 unidades de absorbância.

Anfalt et al. [78], em 1976, desenvolveram uma célula de fluxo, composta de LED substituível, dois fotodiodos e duas lentes para variar o caminho ótico e gerar duplo feixe, tendo como aplicação a titulação fotométrica da alcalinidade total de amostra de água do mar (238,1 g) contra solução de HCl  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ .

O primeiro emprego das células de fluxo com LED como fonte emissora de luz, em sistema por injeção em fluxo, é devido a Betteridge e Ruzicka [79]. Em 1976 estes autores descreveram uma metodologia de medida de viscosidade em meio aquoso, com uso de sistema FIA, e célula de fluxo de 10 mm de caminho ótico. Soluções de  $100 \mu\text{L}^{-1}$  contendo variadas misturas de glicerol e água foram injetadas com seringa hipodérmica no fluxo carregador (0,001% de azul de bromotimol em  $\text{H}_2\text{O}$ , tamponado a pH 9,2, vazão de  $4 \text{ mL min}^{-1}$ ). A absorbância foi medida a 620 nm.

A partir de então, diversas aplicações a seguir cronologicamente discriminadas, mostraram as potencialidades de uso do par LED / detector, em sistemas FIA.

Betteridge et al. [80], em 1978, publicaram um artigo no qual descreveram a primeira aplicação de medida refratométrica, em célula de fluxo dotada de LED como agente emissor de luz, e fototransistor como sensor, ambos rigidamente fixados, com o fluxo de reagentes impulsionado por bomba peristáltica. A injeção de amostra (0,2 mL) foi efetuada no fluxo carregador de água destilada, por seringa plástica com agulha hipodérmica, a intervalos regulares em concordância com a elevação e decréscimo da altura do sinal. Foi empregada a vazão de  $3,8 \text{ mL min}^{-1}$ , sendo que este e demais parâmetros tais como, temperatura, morfologia da célula, e volume de amostra, foram investigados, com vistas à otimização do processo analítico. O sistema proposto foi aplicado na determinação de íons metálicos mediante o uso de 4-2-pirilazo-resorcinol (PAR) como reagente cromogênico. Foi obtida boa acuracidade, frequência analítica de 300 amostras por hora e desvio padrão relativo de 1,5%.

Betteridge [81], em 1982, montou um experimento para explorar as possibilidades pedagógicas do sistema FIA, no qual utilizou uma célula de fluxo dotada de LED e fototransistor, para avaliar concentrações de metais divalentes, utilizando solução de 4-2-pirilazo-resorcinol (PAR)  $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  no fluxo carregador ( $1,2 \text{ mL min}^{-1}$ ) impulsionado por gravidade.

Betteridge et al. [82], em 1983, construíram um viscosímetro automático, associado a sistema de análise por injeção em fluxo, no qual as variáveis que tangem à dispersão, são investigadas na otimização do processo. Foi empregada célula de fluxo composta de LED como fonte de luz e fototransistor como detector. Como introdutor de amostra foi usada uma válvula rotatória, sendo investigados os parâmetros volume de alíquota e vazão. Foi determinada a viscosidade de soluções de NaCl 1 mol L<sup>-1</sup>, propanol, e etanol em H<sub>2</sub>O.

Hooley et al. [83], também em 1983, utilizaram um sistema de análise em fluxo contínuo, monitorado por microcomputador, com utilização de célula de fluxo contendo LED e fotodiodo, para investigar a cinética de reações de neutralização, usando o par HCl / NaOH (alaranjado de metila); e de óxido-redução, com o par Fe<sup>2+</sup>/KMnO<sub>4</sub>.

Trojanowicz et al. [84], em 1984, descreveram um sistema analítico baseado no artigo de Betteridge et al. [81], no qual o LED e o fototransistor são posicionados nas extremidades da célula de fluxo cilíndrica. Um LED verde HLMP-3950 de máximo de emissão de luz ( $\lambda_{\text{max}} = 560 \text{ nm}$ ), foi utilizado na determinação de Bi(III) com xilenol orange, cujo complexo apresenta máximo de absorção em 540 nm; um LED vermelho HLMP-3750, de máximo de emissão ( $\lambda_{\text{max}} = 660 \text{ nm}$ ), foi empregado na determinação de ortofosfatos, através do método de molibdato.

Scott e Schmidt [85], também em 1984, descreveram um aparato constituído de coluna cromatográfica de troca iônica, com unidade de separação provida de ácido hexanosulfônico dissolvido em solução de tartarato de sódio, como fase móvel. Foi usado um misturador em forma de T na confluência da solução provinda da coluna com a solução de reagentes. Para a monitoração foi usada uma cela óptica de fluxo, um LED verde com máximo de emissão a 550 nm e uma fotocélula como detector. Foram analisados cátions presentes em amostras de água do mar, tais como, Cu<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup> e Ni<sup>2+</sup>, por reação de complexação com 4-2-piridilazoresorcinol (PAR), bem como, zinco em urina. Foram determinadas concentrações da ordem de ppb.

Tyson e Stone [86], em 1986, realizaram um estudo das variáveis da análise por injeção em fluxo, com ênfase no coeficiente de dispersão, utilizando quatro células de perspex diferentes entre si no aspecto de caminho do fluxo, de volumes 0,6, 8,0, 25 e 60  $\mu\text{L}$ , respectivamente. Foram efetuados experimentos variando a vazão de 0,84 a 6,0 mL min<sup>-1</sup>, verificando o efeito da morfologia de célula, a saber, de passagem horizontal, em forma de U,

com analito ascendente, e coincidente com a aplicação da luz do LED. Foram empregadas soluções de permanganato de potássio ( $1,33 \text{ g L}^{-1}$ ), cloreto de cobalto(II) ( $36,3 \text{ g L}^{-1}$ ), tartrazina ( $0,25$  e  $0,20 \text{ g L}^{-1}$ ) e vitamina B12 ( $0,135 \text{ g L}^{-1}$ ), monitorando as absorvâncias a 526, 513, 426, 532 e 550 nm, respectivamente.

Sweileh et al. [87], também em 1986, analisaram amostras de fenóxidos alcalinos, visando quantificar a alcalinidade total, por intermédio da injeção de alíquota ( $17 \mu\text{L}$ ) no fluxo carregador ( $0,70 \text{ mL min}^{-1}$ ) de titulante (ácido dodecilbenzenosulfônico). Foi usada válvula rotatória comandada eletronicamente, misturador helicoidal de 75 cm de comprimento, e célula de detecção de  $2 \mu\text{L}$  de volume interno, constituída de detector condutivimétrico. Na determinação de fenol, a amostra ( $17 \mu\text{L}$ ) era injetada no fluxo carregador (água destilada,  $0,20 \text{ mL min}^{-1}$ ), sendo misturada à solução tampão fortemente alcalina fosfatada de cloreto de amônio ( $1,05 \text{ mL min}^{-1}$ ). Após passagem pela bobina de reação, aproximadamente  $1/5$  do fluxo ( $0,26 \text{ mL min}^{-1}$ ) era direcionado para confluência com o reagente alcalino hipoclorito ( $0,15 \text{ mL min}^{-1}$ ). A mistura passava por outra bobina de reação onde ocorria a reação de desenvolvimento de cor (tempo de residência 10 s), entrando então na cela de detecção onde a fonte de luz era um LED que emite a 660 nm. Foram construídas curvas de calibração para os dois sistemas analíticos, obtendo-se ótima concordância e frequência analítica de 20 determinações por hora.

Johnson et al. [88], também em 1986, construíram um dispositivo para efetuar análise *in situ*, a altas profundidades marinhas, a saber, 2500 m abaixo do nível do mar, da quantidade de silicato e de sulfeto, por intermédio de sistema FIA automatizado, com célula de fluxo constituída de LED infravermelho (880 nm de emissão máxima). Os reagentes molibdato, ácido oxálico, ácido ascórbico ou cloreto de estanho (como agente redutor) foram empregados na análise de silicatos, e dietilamina e cloreto férrico na análise de sulfeto, obtendo-se precisão compatível com os experimentos efetuados em laboratório.

Worsfold et al. [89], em 1987, descreveram um sistema de análise por injeção em fluxo, para a determinação de fosfato em águas naturais, através do método ácido ascórbico/molibdato, empregando um sistema de duplo feixe, incorporando dois LEDs vermelhos de máximo de emissão ( $\lambda_{\text{max}} = 660 \text{ nm}$ ), e fotodiodo como detector em uma cela de fluxo. Obteve-se resposta linear na faixa de 0 a  $2000 \mu\text{g L}^{-1}$  de fosfato expresso como fósforo ( $r=0,9992$ ), com limite de detecção de  $12 \mu\text{g L}^{-1}$  de fósforo.

Worsfold et al. [90], também em 1987, utilizaram um dispositivo espectrofotométrico automatizado, para efetuar análise de campo, visando quantificar nitrato em amostras de água de rio. Uma bomba peristáltica (Ismatec Mini S-820) foi usada para impulsionar o fluxo do carregador (solução aquosa de cloreto de amônio  $10 \text{ g L}^{-1}$ ) e o fluxo de reagente (N-1-naftiletilenodiamina,  $0,5 \text{ g / 1L}$  de ácido ortofosfórico), ambos a  $0,7 \text{ mL min}^{-1}$ . Soluções padrão de nitrato e alíquotas da amostra ( $30 \text{ }\mu\text{L}$ ) foram introduzidas no fluxo carregador com injetor manual, passando por coluna redutora (nitrato/nitrito), por uma bobina de reação e pelo detector. A absorbância foi monitorada usando LED verde ( $\lambda_{\text{max}} = 542 \text{ nm}$ ), com o sinal registrado em fundo de escala de 1 V. Obteve-se linearidade na curva de calibração entre  $0 - 12 \text{ mg L}^{-1}$ , com desvio padrão relativo de 1,4%.

Dasgupta e Sweileh [91], em 1988, descreveram um microanalisador automatizado, composto de célula de fluxo com LED emissor ( $\lambda_{\text{max}} = 660 \text{ nm}$ ) e fotodiodo. Foram efetuadas determinações titrimétricas (HCl  $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ /NaOH  $0,50 \text{ mol L}^{-1}$ ); do número de coordenação na complexação metal/ligante (cobre/etilenodiamina,  $1 \text{ mol L}^{-1}$ ); e determinação de fenol via método do indofenol azul.

Worsfold e Clinch [92], em 1988, construíram um analisador espectrofotométrico portátil, capaz de determinar a concentração de amônia em águas residuais, obtendo linearidade na curva de calibração de 0 a  $5000 \text{ }\mu\text{g L}^{-1}$  de nitrogênio amoniacal e precisão de 0,7 a 2,1% para 6 replicatas. Foi usado LED vermelho ( $\lambda_{\text{max}} = 635 \text{ nm}$ ), em sistema de duplo feixe.

Hauser et al. [93], em 1988, descreveram um sistema de análise por injeção em fluxo para a determinação simultânea de vários íons em uma única amostra, através da combinação de detectores potenciométricos e espectrofotométricos. A célula de fluxo é composta de quatro eletrodos íon-seletivos e tem seu fluxo conectado a duas células compostas de LED ( $\lambda_{\text{max}} = 605 \text{ nm}$ ) e ( $\lambda_{\text{max}} = 820 \text{ nm}$ ), com aplicação na determinação de  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{PO}_4^{3-}$ , presentes em amostras de nutrientes de plantas.

Trojanowicz et al. [94], em 1988, descreveram a potencialidade do uso de células de fluxo compostas por LED de diferentes máximos de emissão, na análise de analitos variados, tendo como exemplo particular a determinação de ortofosfato, via reação com molibdato de amônio e ácido ascórbico. O limite de detecção foi de  $0,02 \text{ mg L}^{-1}$ .

Petersen e Dasgupta [95], em 1989, desenvolveram um sistema de análise contínuo com bolhas de ar no fluxo carregador, plenamente automatizado, capaz de efetuar 360 amostras por hora, conduzindo dois diferentes experimentos, a saber, a determinação de  $\text{Fe}^{3+}$  presente em nitrato férrico por reação com azul de metiltilmol, e a determinação de ácido salicílico.

Freeman et al. [96], em 1990, utilizaram uma técnica de injeção em fluxo para a determinação de baixos níveis de fósforo em águas naturais. Foi feita a otimização do método do cloreto de estanho/molibdato, removendo a interferência de silicato por adição de ácido tartárico 0,10% m/v. Foi atingido o limite de detecção de  $0,6 \mu\text{g L}^{-1}$  de fósforo, observando-se linearidade na curva de calibração de 0 a  $100 \mu\text{g}$  de fósforo com excelente precisão (desvio padrão relativo = 2,9%). Uma coluna de troca aniônica foi utilizada para obter limites de detecção de  $0,1 \mu\text{g P L}^{-1}$ , em amostras reais.

Benson et al. [97], também em 1990, descreveram um sistema de análise por injeção em fluxo, para a determinação de alumínio residual em água potável, por intermédio de sua reação com violeta de pirocatecol, gerando um complexo que absorve a 580 nm. A interferência de Fe(III) é reduzida por complexação com 1,10-fenantrolina. A célula de detecção, de fluxo, é composta de LED amarelo ( $\lambda_{\text{max}} = 580 \text{ nm}$ ), obtendo-se linearidade entre 0 e  $1000 \mu\text{g L}^{-1}$  e limite de detecção de  $45 \mu\text{g L}^{-1}$ .

Trojanowicz e Spunar-Lobinska [98], ainda em 1990, utilizaram um fotômetro de fluxo, para a determinação simultânea de alumínio e de zinco, através de sua reação com xilenol orange em fluxo carregador de tampão acetato. As curvas de calibração mostraram-se lineares de  $0,25$  a  $25 \mu\text{g mL}^{-1}$  (Al) e de  $0,2$  a  $3,0 \mu\text{g mL}^{-1}$  (Zn), com desvio padrão relativo de 1,1 e de 1,4%, respectivamente.

Trojanowicz et al. [99], em 1991, construíram um fotômetro plenamente automatizado, com adição de reagentes por sistema FIA, para a análise de misturas ternária de cátions, tais como ( $100 \mu\text{g mL}^{-1}$  Al, Fe(II) e Zn). A cela de detecção, de fluxo, é composta de três LED's: verde ( $\lambda_{\text{max}} = 563 \text{ nm}$ ), amarelo ( $\lambda_{\text{max}} = 580 \text{ nm}$ ), vermelho ( $\lambda_{\text{max}} = 638 \text{ nm}$  ou  $660 \text{ nm}$ ); cada qual concernente à absorção do complexo em particular, formado por reação do cátions com xilenol orange ( $0,7 \text{ mL min}^{-1}$ ), tendo como carregador ( $2,7 \text{ mL min}^{-1}$ ) solução tampão acetato ( $0,4 \text{ mL min}^{-1}$ ).

Huang et al. [100], também em 1992, utilizaram um sistema de análise em fluxo, com LED vermelho/amarelo ( $\lambda_{\text{max}} = 665 \text{ nm}$ ) e ( $\lambda_{\text{max}} = 585 \text{ nm}$ ), e fotodiodo como detector, para determinar concentrações de cobalto, na ordem de  $10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ , através de sua reação com 5-Cl-PADAB (4-[(5-cloro-2-piridil)azo]-1,3-diaminobenzeno). Obteve-se desvio padrão relativo de 0,24%.

Hauser e Chiang [101], em 1993, empregaram uma célula de fluxo dotada de LED azul ( $\lambda_{\text{max}} = 460 \text{ nm}$ ), com a possibilidade de substituição deste por LED's de outras cores, ou seja, amarelo, verde, laranja e vermelho, na determinação colorimétrica de cátions derivados de Cr, Mn, Zn, Fe e do ânion  $\text{Cl}^-$ .

Dasgupta e Liu [102], em 1994, construíram um fotômetro com LED's como fonte emissora de luz, no qual se objetiva compensar os efeitos de diferença no índice de refração e de turbidez, das soluções presentes no sistema FIA. Utilizaram um LED cujo máximo corresponde à absorção tanto do analito quanto do material em suspensão, e outro LED cuja radiação era absorvida que apenas pelo sólido em suspensão. A diferença entre os sinais dos dois canais foi utilizada para a quantificação do analito. Volumes de 30 mL de amostra (leite, azul de bromotimol e etanol) foram injetados no fluxo carregador constituído de  $\text{CH}_3\text{COOH}$   $0,025 \text{ mol L}^{-1}$ , e triton X-100 1%, bombeado a  $0,8 \text{ mL min}^{-1}$ . Um surfactante foi adicionado ao carregador para prevenir a aderência de sólidos suspensos (proteínas do leite) às paredes capilares. Uma solução de NaOH  $0,4 \text{ mmol}$  foi utilizada como reagente cromogênico, numa vazão de  $0,13 \text{ mL min}^{-1}$ . Neste arranjo, o azul de bromotimol representa o analito, o leite contribui para a turbidez e o etanol produz diferença no índice de refração.

Tyson et al. [103], também em 1994, construíram um detector para sistema FIA, cuja operação era controlada por microprocessador. Foi usado LED como fonte de radiação e fotodiodo como detector. O sistema mostrou-se capaz de determinar o intervalo de tempo ( $\Delta t$ ) entre picos sucessivos em experimento de absorbância, gerando resultados compatíveis aos valores teóricos da reação ácido-base com azul de bromotimol como indicador. Foi observada relação linear entre o  $\Delta t$  medido e o logaritmo da concentração de solução de NaOH injetada na faixa de  $1,10 \times 10^{-5}$  a  $1,10 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ , em fluxo carregador de solução de HCl  $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ , e azul de bromotimol  $6,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ .

Haswell e Daykin [104], em 1995, estudaram a miniaturização em sistema FIA, que utiliza fibra ótica associada a LED e fotodiodo, em determinação da concentração de ortofosfato. Foi alcançado o limite de detecção de 0,7 ppb ( $\text{PO}_4^{3-}$ ), com desvio padrão relativo na faixa de 1 - 5%, e volume total de reagente da ordem de 0,5  $\mu\text{L}$ .

Van Staden et al. [105], em 1996, desenvolveram um método de determinação da concentração de vanádio(V) em presença de vanádio(IV), através da complexação de V(V) com 4-(2-piridilazo)resorcinol (PAR) associada à adição de agente mascarante, a saber, ácido 1,2-ciclohexanodiaminotetraacético (CDTA) para suprimir a ação de V(IV). A absorbância gerada pelo complexo V(V)-(PAR) foi num sistema onde foi usado um LED como fonte luminosa e um fotodiodo como detector. Foram verificadas as condições de contorno do sistema, tais como, pH, tempo de reação e concentração de CDTA em relação à altura do sinal proveniente de V(V). O método foi aplicado na faixa de 0,005 a 1,5 g/L, observando-se o desvio padrão relativo de 0,03% para a concentração de V(V) de 0,1 g/L.

Araújo et al. [106], em 1999, descreveram um sistema FIA com titulador automático, para a determinação espectrofluorimétrica da acidez total em vinhos, cuja célula de fluxo utilizava um LED amarelo como fonte de luz e um fototransistor como detector. Púrpura de m-cresol foi usado como indicador. Os resultados obtidos apresentaram concordância em relação ao método oficial, em teste *t* pareado de Student, em nível de confiança de 95%. O desvio padrão relativo mostrou-se menor que 1,5% com nove replicatas. A metodologia proposta permite 72 determinações por hora, com consumo de 200  $\mu\text{L}$  de amostra e 1,5 mL do titulante por determinação.

Reis e Rocha [107], em 2000, estudaram a especiação de nitrogênio inorgânico em águas de rio, com uso de multicomutação e amostragem binária, para efetuar a determinação seqüencial de nitrato, nitrito e amônia sem alteração no layout do sistema. Os limites de detecção foram de 5  $\mu\text{g L}^{-1}$  para  $\text{NO}_2^-$ , 15  $\mu\text{g L}^{-1}$  para  $\text{NO}_3^-$  e 25  $\mu\text{g L}^{-1}$  para  $\text{NH}_4^+$ . Foi utilizado um fotômetro de fluxo com LED dual (vermelho/verde) e fotodiodo como detector, atingindo-se a frequência analítica de 60 determinações por hora. Foi observada a diminuição de consumo de reagentes em relação ao sistema FIA convencional, de 25% ( $\text{NH}_4^+$ ) e 45% ( $\text{NO}_2^-$  e  $\text{NO}_3^-$ ).

Tubino et al. [108], em 2000, desenvolveram um método simples, rápido e de baixo custo para a determinação da concentração de etanol em solução aquosa, com aplicação à bebida conhecida como cachaça brasileira, utilizando sistema de análise por injeção em fluxo, com detecção baseada no índice de refração. Um LED amarelo ultra-brilhante e um LDR de sulfeto de cádmio, foram posicionados nas extremidades da célula de fluxo. Foram utilizados como fluxo carregador, água destilada e solução etanólica a 30 e 40% (m/m), gerando resposta analítica linear entre 0 – 15% (m/m), com limite de detecção de 0,01% (m/m), e frequência analítica de 120 determinações por hora.

Oshima et al. [109], em 2001, desenvolveram uma metodologia espectrofotométrica para a determinação de carbonato total em amostras de água de diversas fontes, tais como, rio, mar, chuva, água destilada e ultra-purificada, com base na mudança de coloração do reagente 4-(2-dinitrofenilazo)-1-naftol-5-ácido sulfônico (DNN5S) a pH 9,0, promovida pela adição de 200  $\mu\text{L}$  de amostra, com solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $1,8 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  como fluxo carregador. A alteração de absorvância foi medida a 450 nm, em célula de fluxo, tendo LED como fonte de luz, posicionada após uma unidade de difusão gasosa. A curva de calibração apresentou linearidade entre  $1,0 \times 10^{-6}$  e  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , sendo  $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$  o limite de detecção. O desvio padrão relativo em 10 determinações empregando solução de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$   $2,3 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  foi de 1,9%.

Araújo et al. [110], em 2002, utilizaram um sistema FIA automatizado para a determinação do grau alcoólico em bebidas destiladas, cuja célula de fluxo era dotada de LED como fonte de radiação e fototransistor como detector, com base no gradiente do índice de refração. Foi obtida a frequência analítica de 120 amostras por hora, com uso de 250  $\mu\text{L}$  de amostra, e desvio padrão relativo de 3,4%.

McKelvie et al. [111], em 2002, demonstraram a utilização de um sistema FIA miniaturizado para avaliar o conteúdo de fosfato em águas marinhas. Foi empregada, uma célula de fluxo multi-refletiva com LED como fonte de luz, para detectar fosfato reativo filtrável pelo método de azul de fosfomolibdênio, atingindo-se a frequência analítica de 225 amostras por hora, limite de detecção de  $0,15 \mu\text{mol L}^{-1}$ , RSD 1,95% ( $n = 9$ ), e  $r = 0,9992$ .

Hauser et al. [112], em 2003, empregaram um sistema compacto de análise por injeção em fluxo, plenamente automatizado. Caracteriza-se por bobina de reação de 3,75  $\mu\text{L}$ , célula de fluxo com LED como fonte de radiação e detecção por fotodiodos ligados à cela

analítica por fibra ótica. Foi atingida a frequência analítica de cinco determinações por minuto, com consumo de reagente de  $10 \mu\text{L min}^{-1}$ . Quatro aplicações foram implementadas e testadas: determinação de ferro (II) por reação com 1,10-fenantrolina; de metais pesados com PAR como reagente; de cloro por reação com tiocianato de mercúrio; de nitrito por reação com sulfanilamida/diamina.

Fan et al. [113], em 2004, descreveram uma célula de fluxo reflexiva para medida de transmitância, associada à sistema FIA, onde se emprega LED azul ( $\lambda_{\text{max}} = 460 \text{ nm}$ ), num arranjo tal que a luz incidente atravessa o fluxo líquido ortogonalmente, para fins de reduzir o efeito do índice de refração, verificado nas células convencionais. A reação cromogênica de íon cloreto com mercúrio tiocianato de ferro(II), foi usada para otimizar as condições experimentais, inclusive o sistema de detecção. Obteve-se linearidade na curva de calibração na faixa de 0 a  $100 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{Cl}^-$ , com limite de detecção de  $1,2 \text{ mg L}^{-1}$  e precisão de 1,5%, processando-se 30 amostras por hora.

Xu et al. [114], em 2006, descreveram um detector tridimensional de fluorescência miniaturizado, para aplicação em sistema de fluxo capilar, tendo como fonte de luz, dois LED's azuis ( $\lambda_{\text{max}} = 470 \text{ nm}$ ). A entrada e saída dos fluxos líquidos são localizadas no mesmo plano da fonte de excitação, enquanto que o detector de fibra ótica é posicionado perpendicularmente. Foi observada resposta linear entre 5 e  $500 \text{ nmol L}^{-1}$  de isocianato de fluoresceína, com limite de detecção de  $2,6 \text{ nmol L}^{-1}$ .

Baeza et al. [115], também em 2006, utilizaram um sistema automatizado de injeção em microfluxo baseado na técnica de multicomutação, para a determinação de nitrito em efluentes. Foi usado um LED ( $\lambda = 525 \text{ nm}$ ) como emissor de radiação e um LDR como detector. Como reagente cromogênico foi empregada solução de sulfanilamida em meio ácido. Foi possível determinar nitrito em amostras reais em duas faixas de concentração de 0 - 50 e de 0 - 250 ppm.

Borges et al. [116], também em 2006, desenvolveram um procedimento automático de análise por injeção em fluxo, para a determinação fotométrica da concentração de etanol presente em vinhos vermelhos, sem uso de reagente cromogênico. O sistema de detecção compreende um LED infravermelho ( $\lambda = 935 \text{ nm}$ ) e um fototransistor. O procedimento utiliza a formação de gota posicionada no caminho do sistema de detecção. O potencial é ajustado em 0 mV na ausência de gotejamento. A passagem da gota provoca um decréscimo na

intensidade da radiação proveniente do LED que atinge o fototransistor, resultando em variação de potencial elétrico. O conteúdo de etanol afeta o tamanho da gota de vinho, sendo esta característica explorada para sua quantificação. Foi observada resposta analítica linear de 0,17 a 5,14 mol L<sup>-1</sup> (1 a 38% v/v) de etanol, com coeficiente de regressão linear ( $r = 0,999$ ), limite de detecção de 0,05 mol L<sup>-1</sup> (0,3% v/v) de etanol, desvio padrão relativo de 2,5% para 10 determinações, utilizando amostra de vinho contendo 2,14 mol L<sup>-1</sup> (12,4% v/v) de etanol, e frequência analítica de 50 determinações por hora.

Joichi et al. [117], também em 2006, desenvolveram uma instrumentação de injeção em fluxo controlado por computador, tendo como aplicação a determinação de nitrato, nitrito e íons amônio em amostras ambientais, usando válvulas solenóides e célula de fluxo dotada de LED. Gráficos de calibração linear foram obtidos na faixa de 0,5 a 3,0 × 10<sup>-6</sup> mol L<sup>-1</sup> para íons nitrito, sendo determinadas simultaneamente com íons nitrato por intermédio de coluna de redução Cd/Cu. A determinação de íons amônio presente em águas de rio foi realizada pela reação com indofenol.

Gros [118] em 2007, construiu um dispositivo óptico para a detecção colorimétrica, associado a sistema FIA, que emprega como fonte de radiação, um LED emissor de três cores, a saber, vermelho-verde-azul, como o objetivo de atingir flexibilidade na seleção do comprimento de onda em 430 nm, 565 nm e 625 nm. A radiação é aplicada axialmente sobre uma espiral que é a cela de medição. Foi testada a condição de linearidade de resposta analítica para a determinação de cloro com uso de LED azul, na faixa de 5 -70 mg L<sup>-1</sup>, com 29 µL de amostra a vazão de 56 µL min<sup>-1</sup>, e fluxo total de 1,25 mL min<sup>-1</sup>; a determinação de cálcio com LED verde na faixa de 1-100 mg L<sup>-1</sup>, com 32 µL de amostra, e fluxo total de 1,5 mL min<sup>-1</sup>; a determinação de fosfato com LED vermelho na faixa de 0,1-1,3 mg L<sup>-1</sup>, com 30 µL de amostra, e fluxo total de 1,0 mL min<sup>-1</sup>.

## 2.5 Turbidimetria e FIA

A análise turbidimétrica [119] consiste na medida do decréscimo da intensidade da radiação incidente, que é causada por espalhamento, analogamente ao processo de absorção por substância colorida em solução.

Quando o feixe de radiação incidente  $I_0$  atravessa um meio não-absorvente que espalha a luz, a intensidade transmitida  $I$  é dada pela expressão:

$$I = I_0 e^{-Tb} \quad (10)$$

onde  $T$  é a turbidez, ou o coeficiente de turbidez, sendo  $b$  o comprimento do caminho percorrido. A turbidez  $T$  é freqüentemente assumida como sendo linearmente relacionada com a concentração  $C$  das partículas espalhadas. Como conseqüência, uma relação de linearidade análoga à lei de Beer é aplicada, qual seja:

$$S = -\log I / I_0 = k b C \quad (11)$$

onde  $k = 2,303 T / C$

A equação (11) é empregada na análise turbidimétrica, exatamente como se utiliza a lei de Beer na análise colorimétrica por transmitância. A relação entre  $\log I_0/I$  e  $C$  é estabelecida com uso de soluções padrão, e o solvente é utilizado como referência para determinar  $I_0$ . A curva de calibração resultante é empregada para determinar a concentração de amostras.

Krug et al. [120], em 1977 publicaram artigo no qual determinaram sulfato na forma de sulfato de bário em suspensão. Foi empregado álcool polivinílico (PVA) 0,05% m/v, como estabilizador coloidal, em solução de bário preparada com  $BaCl_2 \cdot 2H_2O$  5% m/v. Como solução carregadora foi empregado HCl 0,01 mol L<sup>-1</sup>. As soluções padrão de sulfato ficaram na faixa de 10 a 200 ppm. Foram estabelecidas as condições ótimas para a determinação de sulfato em águas naturais e em plantas, com freqüência analítica de 180 amostras por hora, com desvio padrão de 0,85%.

Bergamin et al. [34], em 1978, analisaram cloreto, nitrato e sulfato em águas, utilizando um sistema FIA em confluência.

Krug et al. [121], apresentaram um sistema FIA em 1983, com fluxo alternante de reagentes, para a determinação turbidimétrica de sulfato em águas naturais, através do uso de comutador/injetor automático, que direciona fluxos de cloreto de bário, visando a formação de sulfato de bário em suspensão, e de solução alcalina de EDTA, a alta vazão como complexante para fins de limpeza do sistema. O método proposto permite a análise de 120 amostras por hora com desvio padrão relativo menor que 1%, para concentrações de sulfato entre 1 e 30 ppm (águas) e entre 5 e 20 ppm (extratos de plantas).

Calatayud e Falcó [122], realizaram a análise de cloridrato de levamisole, uma preparação farmacêutica, com  $\text{HgI}_4^{2-}$  por método turbidimétrico e análise em fluxo, com curva de calibração para o analito na faixa de 7 a 32  $\mu\text{g mL}^{-1}$ , desvio padrão relativo de 0,9%, e processamento de 80 amostras por hora.

Calatayud et al. [123], em 1987, descreveram a determinação turbidimétrica de cloroxidina por análise de fluxo, através de precipitado formado entre o analito e azul de timol, numa estequiometria 1:2, observando-se linearidade na curva de calibração entre 10,5 a 63,0  $\mu\text{g mL}^{-1}$ .

Calatayud e Pastor [124], em 1990, realizaram a determinação turbidimétrica de cloridrato de amitriptilina, por precipitação via formação de par iônico com púrpura de bromocresol, em sistema FIA, detectando-se entre 30 e 200 ppm.

Calatayud et al. [125], em 1990, determinaram cloridrato de difenil-hidrazina por sistema FIA, com azul de bromotimol, com medida turbidimétrica, com linearidade de resposta analítica entre 50 a 230 ppm.

Calatayud et al. [126], em 1992, realizaram a determinação de prometazina, com azul de bromofenol, com geração de precipitado, em sistema FIA. O fluxo carregador, constituído de solução de azul de bromofenol  $1,16 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  em pH 1,20, recebe a injeção direta da amostra. A curva analítica é linear entre 25 e 197 ppm do analito.

Tubino e Torres [127], em 1994, descreveram a determinação turbidimétrica de potássio, após precipitação com solução de tetrafenilborato de sódio 3%, a pH 9. O limite de detecção é de aproximadamente 1,0  $\mu\text{g mL}^{-1}$ . A curva de calibração, relacionando absorbância versus concentração, mostrou-se linear acima de 20  $\mu\text{g mL}^{-1}$ , com coeficiente

de correlação de 0,9982. A frequência analítica média foi de 60 amostras por hora, com desvio padrão relativo de cerca de 1%. Foram analisadas amostras de folhas de plantas, águas minerais engarrafadas, e soluções de soro de hidratação.

Lima et al. [128], em 1997, desenvolveram um sistema de fluxo, com processo turbidimétrico, para a determinação de nitrogênio total e potássio em amostras vegetais, utilizando um espectrofotômetro, como detector. Como agente precipitante, foi usada solução de tetrafenilborato de sódio 3% com álcool polivinílico (PVA) 2% m/v. Os resultados obtidos apresentaram desvio padrão relativo menor do que 2,1% para nitrogênio total e 1,6% para potássio. As análises foram efetuadas numa frequência analítica de 70 amostras por hora, dentro da faixa de concentração de 87 a 430 mg L<sup>-1</sup> para N – NH<sub>4</sub><sup>+</sup> L<sup>-1</sup> e de 78 a 390 mg K<sup>+</sup> L<sup>-1</sup>.

Vicente et al. [129], em 2001, realizaram a determinação turbidimétrica de potássio em fertilizantes, usando tetrafenilborato de sódio como agente precipitante, obtendo-se linearidade da curva de calibração na faixa de 6,00 a 60,00 mg L<sup>-1</sup> de K<sup>+</sup>, com desvio padrão relativo menor que 3%.

Farajzadeh e Nagizadeh [130], em 2002, apresentam um método simples e de baixo custo para a determinação de ácido ascórbico, em preparações farmacêuticas, através da reação do analito com HgCl<sub>2</sub> em tampão citrato a pH 4, produzindo o precipitado de Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, monitorado por medida turbidimétrica. Obteve-se linearidade da curva de calibração entre 3 e 120 µg L<sup>-1</sup>, com limite de detecção de 1 µg L<sup>-1</sup>.

Fatibelo et al. [131], em 2005, realizaram a determinação turbidimétrica de tanino em amostras de chá, utilizando cobre (II) em meio acetato como agente precipitante. Neste método, 350 µL de solução 0,05 mol L<sup>-1</sup> de cobre (II) e 350 µL de amostra são injetados simultaneamente em dois fluxos carregadores aquosos, em um sistema de *merging zones*. Sob condições experimentais otimizadas, um gráfico de calibração para ácido tânico apresentou linearidade de 18 a 725 mg L<sup>-1</sup>, com limite de detecção de 6,49 mg L<sup>-1</sup>, frequência analítica de 90 determinações por hora e desvio padrão relativo menor que 1,2%, para soluções contendo de 110 a 350 mg L<sup>-1</sup>.

Fatibelo et al. [132], também em 2005, descreveram a determinação turbidimétrica de dipirona, usando um reator em fase sólida, contendo cloreto de prata imobilizado em resina de poliéster. A análise é baseada na redução de íons Ag<sup>+</sup> para Ag<sup>0</sup> por intermédio de reação

com a dipirona. Uma suspensão coloidal de  $\text{Ag}^0$ , assim produzida é transportada pela solução carregadora, a saber,  $\text{NaOH}$   $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ , e detectada turbidimetricamente a 425 nm. A resposta é linear para dipirona na faixa de  $5,0 \times 10^{-4}$  a  $2,5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ , com coeficiente de correlação de 0,999. O limite de detecção foi de  $1,3 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ .

Fatibello et al. [133], em 2006, desenvolveram um procedimento FIA-turbidimétrico, explorando o princípio de *merging zones*, para a determinação de metilbrometo de homotropina (HMB) em formulações farmacêuticas, usando ácido silicotungstico para formar um complexo, cuja absorvância é medida a 410 nm. A curva de calibração foi linear de  $8,1 \times 10^{-5}$  a  $2,2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ , com limite de detecção de  $5,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ , frequência analítica de 70 determinações por hora e desvio padrão relativo de 1,5% para 10 determinações.

Fatibello e Canaes [134], em 2006, efetuaram a determinação turbidimétrica de metilbromato de homotropina (HMB) em formulações farmacêuticas, empregando um sistema de análise por injeção em fluxo, com base na reação de complexação do analito com solução de nitrato de prata, monitorada a 410 nm. A curva analítica foi linear entre  $8,0 \times 10^{-4}$  a  $1,7 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , com limite de detecção de  $9,5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ , frequência analítica de 75 determinações por hora e desvio padrão relativo de 2,0% para soluções contendo de  $1,2 \times 10^{-3}$  a  $1,5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  de HMB ( $n = 10$ ).

## 2.6 Gravimetria e FIA

As três publicações disponíveis na literatura, de medidas gravimétricas em fluxo, originaram-se de trabalhos realizados no CENA/USP, em Piracicaba, São Paulo.

Jacinto et al. [135], em 1992, propuseram um sistema de fluxo contínuo com detecção gravimétrica. Para tal, amostras e reagentes foram injetados em fluxo carregador dotado de bolhas de ar. O precipitado resultante foi retido por uma unidade de filtração, e pesado em balança analítica. Foi utilizada como modelo, a reação em solução de íons bário com oxalato de amônio, com frequência analítica de 30 amostras por hora, com desvio padrão relativo de 3%.

Zagatto et al. [136], em 1998, desenvolveram um procedimento para determinação gravimétrica de açúcares redutores, por análise em fluxo. O sistema foi desenhado para permitir o monitoramento da suspensão formada. Foi empregada a reação entre o reagente de Fehling e os açúcares, gerando um precipitado, que foi pesado dentro do sistema de fluxo. Foram injetadas soluções ácidas nos fluxos carregadores, para promover a solubilização do precipitado. Foram estudados os efeitos da concentração dos reagentes, temperatura, adição de surfactante e tempo de reação. Os resultados obtidos apresentaram desvio padrão relativo menor que 0,9%, como nos procedimentos titrimétricos oficiais.

Zagatto et al. [137], em 2000, empregaram experimentos de FIA, acoplados à gravimetria, com finalidade de ensino das técnicas. Utilizou-se a determinação de fosfato presente em extratos de fertilizante, através de sua reação com íons  $\text{NH}_4^+$  e  $\text{Mg}^{2+}$ , sob condições fracamente alcalinas, para a geração do precipitado, observando-se concordância com o método espectrofotométrico. O desvio padrão relativo observado foi menor que 2%.

## 2.7 Análise de níquel

A reação de  $\text{Ni}^{2+}$  com dimetilglioxima (DMG) com formação de complexo vermelho-róseo, é empregada desde os primórdios da química analítica.

Tubino et al., utilizaram este reagente para a determinação refletométrica de níquel [59].

Clarke e Hermance [138], em 1937, descreveram o uso de microbureta, visando o controle de volume e fluxo de soluções a serem ensaiadas por análise de toque (qualitativa), através de gotejamento em papéis impregnados com reagentes colorimétricos. Dentre os sistemas estudados está Ni/DMG com limite de detecção de 0,005 ppm de Ni.

Yogoda [139], também em 1937, estabeleceu áreas e espessuras definidas de papel, confinadas por barreira de parafina, impregnando-as com  $\alpha$ -benzoinaóxima e DMG, para estimativa da concentração de cobre(II) e níquel(II), respectivamente; atingindo a determinação de  $\text{Ni}^{2+}$  na ordem de 0,009 ppm.

Hooreman [140], em 1949, cita dois casos limite na formação de complexos vermelho-alaranjado e vermelho-róseo, denominados I e II, provenientes da variação na estequiometria da reação: I tem origem com quantidade limite de DMG e excesso de Ni(IV), e II com excesso de DMG em relação à Ni(IV). As propriedades espectroscópicas foram investigadas em meio amoniacal.

Vaeck [141], em 1954, através de experimentos em cromatografia em camada delgada, procedeu a separação e quantificação de Ni e de outros metais, em amostras de aço carbono, com posterior reação de Ni com DMG, e análise por refletância difusa; permitindo avaliar soluções de 0,045 mL contendo 0,45 a 9  $\mu\text{g}$  de níquel, com precisão da ordem de 3%, mas o procedimento total dura 6 horas.

McCarthy e Stevens [142], em 1958, realizaram a determinação de cobre e níquel em amostras de solos, utilizando ácido rubeânico (ditiooxamida) e DMG, respectivamente, em um dispositivo no qual os papéis cromatográficos ficam confinados em cilindros. O método possibilitou avaliar níquel na faixa de 0,06 ppm, e cobre, 0,03 ppm, com coeficiente de variação entre 14 e 22%.

Kealey [65], em 1974, estudou os efeitos dos íons interferentes, tais como, K, Ca, La, Fe(III), Cu(II), Co(II) e Hg(II), em refletometria difusa, na análise de níquel por DMG, observando ações de incremento ou diminuição da refletância, numa solução padrão contendo 100 ppm de níquel. Qureshi et al. [143], em 1981, analisaram variados cátions inorgânicos através de análise de toque em fase sólida, dispondo os reagentes em capilares, obtendo a identificação e quantificação de níquel na reação com DMG, sem a ação dos íons interferentes, que se observa em solução.

Farag et al. [144], em 1982, investigaram a utilização de espuma de poliuretano impregnada com DMG, na detecção e determinação semiquantitativa de níquel, com posterior extração convencional e em coluna, com limite de detecção de 0,05 a 0,01 ppm, respectivamente.

Ershova e Ivanov [145], em 1999, determinaram traços de níquel, utilizando celulose modificada impregnada com DMG e benzildioxima (BD), com aplicação de espectroscopia de refletância difusa. Obtiveram o limite de detecção entre 0,1 a 0,2  $\mu\text{g mL}^{-1}$  para BD e DMG, respectivamente, em amostras de águas naturais e efluentes. Ershova e Ivanov [146], em 2000, compararam o uso de celulose, sílica gel e de outros suportes, para a determinação direta de complexos imobilizados de níquel com dimetilglioxima e benzildioxima, por espectroscopia de refletância difusa, apresentando limite de detecção de 0,02  $\mu\text{g mL}^{-1}$ , na aplicação de análises de solos.

Dedkova et al. [147] em 2001, utilizaram a resina de troca catiônica KU-2 para a adsorção simultânea de cobre (II) e níquel (II), seguida da determinação destes por dietilditiocarbamato de sódio e DMG, respectivamente, com limite de detecção de 0,1  $\text{mg mL}^{-1}$  para níquel e 0,05  $\text{mg mL}^{-1}$  para cobre.

Lidén e Johnsson [148] em 2001, identificaram níquel por análise de toque com DMG, e quantificaram-no por espectroscopia de absorção atômica, em amostras metálicas de jóias e adereços que ficam em permanente contato com a pele, observando sua presença em 25% de 725 itens analisados, com concentrações acima dos 0,05% permitidos.

Ponnuswamy e Chyan [149] em 2002 utilizaram espectroscopia de reflexão no infravermelho na detecção de  $\text{Ni}^{2+}$  com base na intensidade do pico de absorção a  $1572\text{ cm}^{-1}$ , correspondente ao estiramento da ligação C=N, presente no complexo  $\text{Ni}(\text{DMG})_2$ , em soluções de pH 6-8. O limite de detecção de níquel foi de 1 ppm em solução de pH = 8.

Tubino et al. [65] em 2003, construíram um equipamento de análise quantitativa por refletância difusa, utilizando como sensor um LDR (light dependent resistor), e como fonte de luz um LED (light emitter diode). Foi comparado o seu desempenho em relação aos instrumentos comerciais disponíveis. Para validação de seu uso, foi efetuada a análise quantitativa de níquel, com DMG como reagente colorimétrico, observando precisão em torno de 6% (RSD). Os resultados foram comparados com os obtidos pelo método gravimétrico clássico, apresentando completo acordo, através de testes estatísticos.

Gazda et al. [150] em 2004, utilizaram a técnica de extração em fase sólida colorimétrica, seguida de análise por refletância difusa, determinando níquel por precipitação com DMG, obtendo-se linearidade na curva de calibração de 0,5 a 5,0 ppm.

Kiptoo et al. [151] em 2004, empregaram um método de especiação envolvendo espectroscopia de absorção atômica de chama (FAAS) e voltametria catódica de pulso diferencial na avaliação de níquel e cromo presentes em efluentes de indústrias galvânicas. DMG e ácido dietilenetriaminapentaacético (DTPA) foram empregados como agente complexante para Ni e Cr, respectivamente.

Yoshikuni et al. [152] em 2005, desenvolveram um método de determinação quantitativa de níquel presente em amostras de aço. Um sistema aquoso baseado em polietilenoglicol (PEG), foi empregado para a extração do complexo Ni-dimetilglioximato, com adição de  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  a pH 12, e medida de absorbância do complexo extraído a 470 nm, observando concordância com a lei de Beer-Lambert na faixa de 0,26 a 2,1 ppm de níquel, que corresponde a 2,5 a 4,0  $\mu\text{g}$  de níquel em 25 mL de solução, prévia à adição de PEG.

São descritas a seguir em ordem cronológica, aplicações de sistemas por injeção em fluxo para a análise de níquel.

Yamane e Ishimizu [153], em 1991, empregaram um método cinético diferencial para a determinação simultânea de cobalto e níquel. O procedimento se baseia na diferença de reatividade observada para o complexo formado entre o metal e a espécie cromogênica 2-(5-bromo-2-piridilazo)5-(N-propil-N-sulfopropilaminol-anilina) (PSAA), em reação de substituição com ácido nitriloacético. Foi observado que a velocidade de reação do complexo Ni-PSAA é 100 vezes maior que a do Co-PSAA. O desvio padrão relativo na análise de mistura binária contendo  $0,50 \mu\text{g L}^{-1}$  de cobalto e  $0,30 \mu\text{g L}^{-1}$  de níquel, foi de 1,9% e 2,1%, respectivamente, para 7 determinações. Foi obtida a frequência analítica de 20 amostras por hora.

Peng et al. [154], em 1995, desenvolveram um sistema que utiliza análise por injeção em fluxo reverso (rFIA) para a determinação seqüencial de níquel e de cobre, em amostras de efluente, com o uso de dimetilglioxima em meio alcalino amoniacal, na presença de  $\text{I}_2$  como oxidante, para formar um complexo solúvel que absorve a 410 nm, na análise de níquel, e de solução tampão de dietil ditiocarbato de sódio (NaDDC) para a análise cobre. Foi obtida a frequência analítica de 60 amostras por hora, desvio padrão relativo de 0,53% e 0,75% para níquel e cobre, sendo avaliados na faixa de  $0,03 - 4,00 \mu\text{g mL}^{-1}$  para níquel, e  $0,04 - 4,00 \mu\text{g mL}^{-1}$  para cobre, respectivamente.

Martelli et al. [155], em 1997, estudaram o emprego de persulfato de sódio imobilizado em resina aniônica AG1-X8, como agente oxidante, na determinação espectrofotométrica de níquel em ligas metálicas, com base no método da DMG, e na especiação de Fe(III)/Fe(II) em águas de rio, utilizando sistema de análise em fluxo, com frequência analítica de 80 determinações por hora. Para uma solução de amostra contendo 21,5% m/m de Ni, o desvio padrão relativo foi de 1%.

Ensafi et al. [156], em 1999, propuseram um método FIA para a determinação de níquel por complexação com 2-amino-1-ciclo-hexeno-1-ditiocarbamato (AACD). O produto formado de coloração vermelha-escura, pode ser detectado espectrofotometricamente a 535 nm. Foi obtida curva de calibração linear na faixa de  $0 - 2,5 \mu\text{g mL}^{-1}$ , com limite de detecção de  $0,007 \mu\text{g mL}^{-1}$ . O desvio padrão relativo para 10 medidas com concentração de níquel de  $1,00$  e de  $0,05 \mu\text{g mL}^{-1}$ , foi de 2,7% e 4,9%, respectivamente. O método foi aplicado na

determinação de níquel (II) em amostras de óleo vegetais hidrogenados e em amostras sintéticas.

Cañada et al. [157], também em 1999, desenvolveram um sensor fotométrico para célula de fluxo de sistema FIA, para a determinação de níquel em aços certificados, ligas metálicas, petróleo cru, óleos lubrificantes e efluentes. O método de determinação baseia-se na reação de Ni(II) com 1-(2-piridilazo)-2-naftol (PAN) imobilizado em resina catiônica, com formação de quelato vermelho que apresenta máximo de absorção a 566 nm. A restauração da espécie cromogênica livre foi feita por eluição de solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 mol  $\text{L}^{-1}$ . A resposta analítica do sensor foi linear para três faixas de concentração, a saber, 0,3-4,0, 01-1,6, e 0,05-0,08  $\mu\text{g mL}^{-1}$ , para amostras de 100, 400 e 800  $\mu\text{L}$ , respectivamente, com desvio padrão relativo de 1,80% (100  $\mu\text{L}$ ), 3,04% (400  $\mu\text{L}$ ) e 2,29% (800  $\mu\text{L}$ ).

Teixeira et al. [158], em 2002, desenvolveram um método de calibração multivariada PLS-2 para a determinação simultânea de ferro, níquel e zinco em misturas ternárias utilizando a espectrofotometria em fase sólida acoplada à análise em fluxo. Fe(II), Ni(II) e Zn(II) formam complexos coloridos com 1-(2-tiazolilazo)-2-naftol (TAN), imobilizado em sílica funcionalizada C18 em pH 6,4. Misturas contendo 0,040 a 0,20  $\text{mg L}^{-1}$  de cada espécie, foram resolvidas satisfatoriamente, com utilização de faixa de comprimento de onda de 560 a 650 nm.

Bruland et al. [159], também em 2002, utilizaram um método FIA associado a plasma indutivamente acoplado (ICP) e espectrometria de massa (MS), para a análise de cádmio, cobre, níquel, zinco, e manganês em águas marinhas, empregando uma etapa de pré-concentração automática usando a espécie quelante de metais (Toyopear AF-chelate 650M). As amostras foram acidificadas e tamponadas a pH  $5,6 \pm 0,2$ , para a análise de Cd, Cu, Ni e Zn, e a pH  $9,0 \pm 0,2$  para a análise de Mn. Os limites de detecção foram: Cd = 1,4  $\text{ng L}^{-1}$  (0,013  $\text{nmol L}^{-1}$ ), Cu = 1,7  $\text{ng L}^{-1}$  (0,2  $\text{nmol L}^{-1}$ ), Ni = 28  $\text{ng L}^{-1}$  (0,48  $\text{nmol L}^{-1}$ ), Zn = 46  $\text{ng L}^{-1}$  (0,70  $\text{nmol L}^{-1}$ ) e Mn = 86  $\text{ng L}^{-1}$  (1,6  $\text{nmol L}^{-1}$ ), com desvio padrão relativo de Cd = 4,2%, Cu = 3,2 %, Ni = 3,3 %, Zn = 4,4 % e Mn = 2,2 %.

Yamane et al. [160], em 2003, empregaram um sistema de análise por injeção em fluxo para a determinação de níquel em amostras de aço inoxidável. Foi usada uma coluna de troca catiônica para a separação de níquel e cromo provenientes da matriz ferrosa,

utilizando solução de tartarato como eluente, com o fluxo resultante sendo submetido à detecção fotométrica. O níquel foi determinado via reação de complexação com dimetilglioxima em presença de iodo como agente oxidante, em meio alcalino de solução de NaOH. As condições ótimas do sistema FIA, foram estabelecidas com amostras de níquel obtidas da dissolução da amostra de aço em água-régia, diluição apropriada e injeção direta no fluxo carregador aquoso. Foi observado o desvio padrão relativo de 1%, com os resultados em pleno acordo com análises certificadas.

Amini et al. [161], em 2004, desenvolveram um sensor químico ótico em célula de fluxo de sistema FIA, baseado na imobilização em membrana de nafion, da espécie cromogênica 2-(5-bromo-2-piridilazo)-5-(dietilamino)fenol (Br-PADAP), para a determinação espectrofotométrica de níquel. Foram verificados diversos parâmetros experimentais, tais como, pH, concentração da espécie cromogênica, natureza e concentração da solução regenerante da coluna (ácido nítrico 1 mol L<sup>-1</sup>), para fins de otimização. O sensor apresentou resposta analítica linear na faixa de 0,1 - 16 µg mL<sup>-1</sup>, com limite de detecção de 0,07 µg mL<sup>-1</sup> de Ni(II), com velocidade analítica de 11 amostras por hora, sendo a metodologia empregada na análise de amostras de óleos vegetais e chocolates. Os resultados foram comparados aos obtidos por espectrometria de absorção atômica.

Raimundo Jr. et al. [162], em 2006, utilizaram um dispositivo analítico automatizado, com dois conjuntos de válvulas selenóides, de três e de seis vias, capaz de proceder os quatro tipos principais de análise por injeção em fluxo, a saber, monosegmentado (MSFA), com multicomutação e amostragem binária (FIA-MBS), com amostragem intercalada (FIA-SS) e análise por injeção seqüencial (SIA), para a determinação espectrofotométrica de níquel em amostras de aço inoxidável, com solução etanólica de dimetilglioxima (1% m/v) em NaOH 0,25 mol L<sup>-1</sup>, como reagente cromogênico. Foi obtida a frequência analítica de 40 amostras por hora, com os métodos MSFA, FIA-MBS e FIA-SS, e de 30 amostras por hora com SAI. O desvio padrão relativo foi de 0,70%, 1,6%, 1,8% e 3,1%, respectivamente, e os resultados analíticos não apresentaram diferença significativa a nível de confiança de 95% em relação ao método de referência (ICP OES).

## 2.8 Análise de sulfato

O enxofre das águas naturais [163] normalmente ocorre como  $\text{SO}_4^{2-}$ , ou como  $\text{HSO}_4^-$  quando o pH do meio for inferior a 4,0. O enxofre tem papel fundamental na estrutura de proteínas, através dos aminoácidos cisteína, cistina, metionina, etc., na atividade de enzimas proteolíticas, na síntese de certas vitaminas, coenzimas, ésteres e polissacarídeos, atuando como ativador de processos de fotossíntese, respiração e síntese de gorduras [164].

Tendo por base o procedimento turbidimétrico clássico de análise de sulfato, usando a reação com íons bário em meio ácido [165, 166], Krug et al. [120], em 1977, desenvolveram um sistema FIA turbidimétrico para a determinação de sulfato em águas naturais e em digeridos de plantas. Nesse trabalho foi investigada a influência dos parâmetros experimentais, tais como: concentração do reagente precipitante, vazão, comprimento do caminho reacional e volume da alça de amostragem, na altura e na precisão do sinal analítico. Foi obtida boa frequência analítica (180 amostras por hora) e suficiente faixa de detecção (0 a 100 ppm  $\text{SO}_4^{2-}$ ), com excelente desvio padrão relativo (0,85%). Nesse método as alíquotas de 400  $\mu\text{L}$  foram introduzidas, no fluxo carregador constituído por uma solução 0,01 mol  $\text{L}^{-1}$  de HCl, usando um injetor manual. Esse fluxo confluía com outro de solução reagente, constituída de HCl 0,01 mol  $\text{L}^{-1}$ , cloreto de bário 5% m/v e álcool polivinílico como estabilizante coloidal, 0,05% m/v.

O acúmulo de precipitado, sulfato de bário, no sistema FIA, provoca decréscimo da precisão e elevação da linha base, podendo bloquear a passagem dos fluxos. Como agente limpeza pode ser utilizada solução de EDTA em meio alcalino para dissolver o precipitado [166].

Bergamin et al. [34] observaram que quando a diferença entre o índice de refração do reagente e da amostra é alta, ou no caso do reagente absorver significativamente no comprimento de onda utilizado, verifica-se a distorção negativa ou positiva dos picos. Isto ocorre principalmente em casos de amostras onde o analito se encontra em concentrações muito baixas. Visando minimizar estes efeitos nas determinações de nitrito, sulfato e cloreto em águas naturais, empregaram um sistema FIA em confluência associado ao uso de um amortecedor de pulsos de 25 mL de capacidade, cheio de ar, conectado ao tubo do

carregador ( $\text{H}_2\text{O}$ ). Este procedimento proporcionou uniformidade dos sinais e constância da linha de base.

Krug [166], em 1983, em sua tese de Doutorado, que trata da análise de sulfato por reação turbidimétrica com íons bário em meio ácido, realizou estudos a respeito da variação das concentrações de soluções de EDTA e de NaOH, na eficiência do processo de remoção do precipitado de  $\text{BaSO}_4$  do sistema de análise em fluxo. Foi observado que, é importante estabelecer a vazão da solução de limpeza alcalina de EDTA, cinco vezes maior em relação à vazão dos reagentes.

Baban et al. [167], em 1980, propuseram um sistema modificado, sem uso de álcool polivinílico (PVA), no qual o fluxo carregador bombeado a  $2 \text{ mL min}^{-1}$ , consiste na mistura (1:1) de cloreto de bário ( $0,04 \text{ mol L}^{-1}$ ) e solução de EDTA  $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ . As soluções padrão de  $\text{SO}_4^{2-}$  na faixa de 20 a 200 ppm, foram tratadas com HCl  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$  para obter  $\text{pH} = 1,5$ . Foram estudados os efeitos do pH na sensibilidade e na precisão da análise, sendo os resultados comparados aos obtidos por análise gravimétrica.

Para eliminar o ajuste preliminar de pH, e assim possibilitar o emprego do método FIA-turbidimétrico em análise de rotina, Krug et al. [121], em 1983, utilizaram um sistema de fluxos alternantes controlados por injetor / comutador proporcional operado eletronicamente. Foi empregada, como fluxo reagente, numa vazão de  $0,4 \text{ mL min}^{-1}$ , uma solução aquosa de cloreto de bário 5% m/v com álcool polivinílico 0,05% m/v. Como agente de limpeza, foi usada uma solução de EDTA 0,3% m/v, em NaOH  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ , com uma vazão de  $10 \text{ mL min}^{-1}$ . Como fluxo carregador da amostra foi empregada água destilada. A frequência analítica alcançou 120 amostras por hora. O desvio padrão relativo observado foi de 1%.

Van Staden e Basson [168], em 1980, empregaram um método automático de análise por injeção em fluxo, para a determinação turbidimétrica de sulfato inorgânico em amostras de urina. Foi obtida curva de calibração que apresentou linearidade entre 4 e  $15 \text{ mmol L}^{-1}$ . A frequência analítica foi de 120 amostras por hora.

Van Staden e Basson [169], em 1981, empregaram outro método turbidimétrico automático de análise por injeção em fluxo, para a determinação simultânea de cloreto e de sulfato em águas naturais. A frequência analítica observada foi de 120 amostras por hora, com coeficiente de variação de 1,3% para cloreto e 2,0% para sulfato.

Van Staden [170], em 1982, descreveu um sistema FIA que utiliza uma válvula rotativa automática dotada de duas alças de amostragem, a saber, 60  $\mu\text{L}$  para solução de sulfato, e de 100  $\mu\text{L}$  para solução alcalina de EDTA, promovendo alternadamente a formação do precipitado em linha, com solução de bário ( $3,27 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  em solução de HCl  $0,005 \text{ mol L}^{-1}$ ) numa vazão de  $3,9 \text{ mL min}^{-1}$ , e a remoção do  $\text{BaSO}_4$  por passagem de EDTA. Foram processadas 60 análises por hora, com coeficiente de variação de 0,95% considerando 10 sinais de cada amostra.

Marsden e Tyson [171], em 1989, descreveram um método para a determinação de sulfato, via turbidimetria, em sistema de análise por injeção em fluxo, em meio fortemente iônico. O meio foi ajustado pela adição de etanol 95% v/v à solução de cloreto de bário, obtendo-se curva de calibração linear na faixa de 1 a  $100 \text{ mg L}^{-1}$ , com limite de detecção de  $0,45 \text{ mg L}^{-1}$  e frequência analítica de 15 a 20 amostras por hora.

Morante [172], em 1991, utilizou um sistema FIA dotado de duas válvulas rotativas automáticas, com dupla alça de amostragem, sendo que a válvula 1 recebe solução de  $\text{SO}_4^{2-}$  em ácido perclórico  $0,06 \text{ mol L}^{-1}$ . Água deionizada foi usada como carregadora. Na válvula 2 ocorre a alternância da adição solução continuamente filtrada de cloreto de bário di-hidrato 12% m/v em goma arábica 0,1% (m/v), e de solução de EDTA 0,25% m/v em NaOH  $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ . Foi obtida a frequência analítica de 60 determinações por hora, com resposta linear entre 0 e  $300 \text{ mg kg}^{-1}$  de  $\text{SO}_4^{2-}$  (expresso como S), com limite de detecção de  $0,6 \text{ mg kg}^{-1}$  e desvio padrão relativo de 0,1%.

Santos et al. [173], em 1993, estabeleceram um procedimento de pré-concentração para a determinação de sulfato em água de chuva, empregando uma coluna empacotada com resina aniônica AG1-X8, conectada a um sistema de análise em fluxo. A reação turbidimétrica foi efetuada com bário. Um total de 50 alíquotas por hora foram analisadas, para concentrações de sulfato na faixa de 0,10 a  $2,0 \text{ mg SO}_4^{2-} \text{ L}^{-1}$ , e o desvio padrão relativo mostrou-se menor que 2%.

Brienza et al. [174], em 1993, efetuaram um resumo do desenvolvimento histórico, potencialidades e limitações dos métodos turbidimétricos aplicados em análise por injeção em fluxo, e em particular a determinação de sulfato, dando ênfase à cinética de nucleação.

Zhi et al. [175], em 1994, determinaram sulfato via reação turbidimétrica com íons  $\text{Ba}^{2+}$  em amostras de solo, por uso de filtração em papel e em membrana de nylon, com o filtrado direcionado para a alça de amostragem de sistema de análise por injeção em fluxo. As medidas espectrofotométricas foram feitas a 410 nm. Foi obtida curva de calibração com linearidade entre 0 e  $180 \text{ mg mL}^{-1}$ , com coeficiente de correlação de 0,9997.

Vieira et al. [176], em 2001, efetuaram a determinação turbidimétrica de sulfato, empregando sistema de fluxo por gravidade, comparando os resultados entre métodos tais como: análise por injeção seqüencial (SIA); FIA com multicomutação e amostragem binária (FIA – MBS); FIA com amostragem intercalada (FIA – SS); análise de fluxo monosegmentado (MS – FIA); metodologia de FIA convencional. Foram analisadas de amostras de plantas e de soro sangüíneo previamente mineralizadas por digestão com ácido nítrico/perclórico.

Band et al. [177], em 2005, utilizaram um sistema FIA constituído de duas bombas peristálticas para determinação da concentração de ciclamato em bebidas de baixa caloria, com base na oxidação do grupo sulfâmico do ciclamato para sulfato por adição de nitrato. A bomba 1 impulsionava os fluxos do carregador aquoso com as alíquotas de amostra, de solução de nitrato de sódio  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ , e de solução de cloreto de bário 30% m/v com álcool polivinílico (0,05% m/v) em solução  $\text{HClO}_4$   $5,6 \text{ mol L}^{-1}$ . A bomba 2 impulsionava uma solução aquosa de EDTA 0,6% m/v em  $\text{NaOH}$   $0,4 \text{ mol L}^{-1}$ , constituindo um ciclo de lavagem. Foi obtida a freqüência analítica de 45 amostras por hora, com resposta linear entre 0,015 e 0,020% m/v, limite de detecção de 0,006% m/v e de quantificação de 0,02% m/v.

Reis et al. [178], em 1998, descreveram um sistema de análise em fluxo com multicomutação computadorizada, que adiciona seqüencialmente volumes fixos de alíquotas de solução de cloreto de bário 5% m/v em presença de Tween 80 (estabilizador de colóide) 0,1% m/v, solução de EDTA 0,3% m/v em  $\text{NaOH}$   $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ , e soluções padrão de  $\text{SO}_4^{2-}$  (10 a  $500 \text{ mg L}^{-1}$ ) em  $\text{HClO}_4$   $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ . Foram obtidas duas curvas de calibração: entre 10 e  $150 \text{ mg L}^{-1}$ ; entre 100 e  $500 \text{ mg L}^{-1}$ , com freqüência analítica de 100 determinações por hora e desvio padrão relativo de 2%.

Van Staden e Taljaard [179], em 1996, utilizaram um sistema de injeção seqüencial automatizado, tendo como carregador  $\text{H}_2\text{O}$ , para realizar determinações de  $\text{SO}_4^{2-}$ , com

resposta linear entre 10 e 200 mg L<sup>-1</sup>. Foram processadas 26 amostras por hora com desvio padrão relativo de 3,9%.

Van Staden e Taljaard [180], em 1997, realizaram a diluição automática de alíquotas de efluente industrial que eram introduzidas num sistema FIA com injeção seqüencial, para monitorar a concentração de sulfato. A linearidade da curva de calibração ficou na faixa de 50 a 5000 mg L<sup>-1</sup>. A freqüência analítica foi de 24 amostras por hora, e desvio padrão relativo de 4,5%.

Rangel et al. [181], em 2003, desenvolveram um sistema FIA de injeção seqüencial, para a determinação de sulfato em vinhos. A metodologia foi baseada na formação de BaSO<sub>4</sub>, detectado turbidimetricamente a 420 nm. O sistema apresentou resposta linear entre 300 e 1500 mg L<sup>-1</sup>, usando padrões com etanol 10% v/v, apresentando desvio relativo inferior a 3,5 %. A freqüência analítica obtida foi de 5 amostras por hora.

Rangel et al. [182], em 2003, utilizaram um sistema de injeção seqüencial automatizado que adiciona alíquotas de solução de cloreto de bário 10% m/v em solução aquosa de PVA 0,10% m/v. Para limpeza do sistema foi usada uma solução de EDTA em meio alcalino amoniacal. A curva de calibração mostrou-se linear na faixa de 10 a 100 mg L<sup>-1</sup>. Foram feitas 20 determinações por hora, com desvio padrão relativo de 1,6%.

Bohmer e Basson [183], em 1972, determinaram a concentração de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, na faixa de 0 a 100 ppm, num sistema que adiciona seqüencialmente solução de cloreto de bário 2,5 % m/v em HCl 0,006 mol L<sup>-1</sup>, contendo 0,25% m/v de gelatina, usando bolhas de ar a 0,8 mL min<sup>-1</sup> que são removidas antes do processo de detecção. Como estratégia de limpeza da linha foi usada solução de EDTA em meio amoniacal. Foram investigadas as influências das concentrações de Ba<sup>2+</sup> e de H<sup>+</sup> na intensidade do sinal.

A presença de sólidos suspensos, substâncias orgânicas, e coloração, são as principais interferências no procedimento turbidimétrico/espectroscópico de sulfato a 420 nm. Van Staden [184], em 1982, descreveu um experimento no qual utilizou uma pré-válvula de amostragem com tubo de Tygon de 12 cm de comprimento e 2,06 mm de diâmetro interno, empacotado com carvão ativo. Na válvula rotativa, são empregadas duas alças de amostragem de 60 µL para a alíquota e de 100 µL para solução alcalina de EDTA. O método tem aplicação para a determinação de sulfato em águas superficiais, subterrâneas e

domésticas, até  $200 \text{ mg L}^{-1}$ , com frequência analítica de 60 amostras por hora. Foi observado o coeficiente de variação de 1%.

Van Staden [185], em 1987, empregou um sistema automatizado para a determinação de sulfato em efluente aquoso, com base no conceito de análise por injeção em fluxo reverso, com alternância de injeção de reagentes. A amostra, bombeada a  $3,9 \text{ mL min}^{-1}$ , recebe a injeção alternada de solução de cloreto de bário 2% m/v e de solução alcalina de EDTA, passando por um misturador de 405 cm, e após pela cela de fluxo de um espectrofotômetro ajustado em 540 nm. A análise de sulfato foi possível na faixa de 0 a  $200 \text{ mg L}^{-1}$ , com frequência analítica de 60 amostras por hora, e coeficiente de variação em torno de 2%.

Sonne e Dasgupta [186], em 1991, utilizaram o método turbidimétrico de sulfato de bário, associado à análise por injeção em fluxo, no qual  $30 \mu\text{L}$  de amostra foi injetada diretamente no fluxo carregador, composto de cloreto de bário  $0,3 \text{ mol L}^{-1}$  em  $\text{HCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , com alternância de ciclo de lavagem com solução alcalina de EDTA, obtendo-se a frequência analítica de 24 amostras por hora.

Métodos mais elaborados de filtração em sistema FIA com formação de precipitado, são descritos em artigo de revisão por Kubán [187], em 1993, com alternativas de posicionamento, antes e após a aspiração da amostra, da unidade filtrante constituída de micro-coluna removível, sistemas pré-concentrantes utilizados em HPLC e frascos com rotação magnética. Dentre vários exemplos de aplicação, é citada a determinação turbidimétrica de  $\text{SO}_4^{2-}$  com íons  $\text{Ba}^{2+}$ .

Processos alternativos, visando a eliminação de interferentes na determinação turbidimétrica de sulfato, foram delineados por Heanes [188, 189]. No primeiro artigo [188], foi feita a extração de amostras de digeridos de plantas com soluções tamponadas com ortofosfato de cálcio e ácido tricloroacético contendo carvão ativo. No segundo artigo [189], foi feita a digestão da amostra em mistura dos ácidos, nítrico e perclórico, contendo metavanadato de amônio e cloreto de cálcio. Nos dois métodos, os fluxos são automatizados e selecionados por duas válvulas solenóides pneumáticas. Foram determinadas concentrações de sulfato na faixa de 0 a  $200 \text{ mg L}^{-1}$ . A frequência analítica foi de 120 determinações por hora, com coeficiente de variação de 2,5%.

Baccan et al. [190] em 1993, utilizaram a pré-concentração de  $\text{SO}_4^{2-}$  com resina de troca aniônica, com nitrato de sódio como eluente, associado a sistema FIA para a determinação turbidimétrica de sulfato por reação com íons  $\text{Ba}^{2+}$ ; visando avaliar conteúdos de  $\text{SO}_4^{2-}$  na faixa de 0,10 a 2,0  $\text{mg L}^{-1}$ , com frequência analítica de 50 determinações por hora e desvio padrão relativo de 2%.

Jakmunee et al. [191] em 2003, utilizaram um detector de espalhamento de luz na determinação nefelométrica de sulfato, com base em sua reação com íons  $\text{Ba}^{2+}$ , associado a sistema de análise por injeção em fluxo. Soluções padrão de sulfato (100  $\mu\text{L}$ ) foram injetadas no fluxo carregador de solução de EDTA 0,2% m/v, bombeada a 1,5  $\text{mL min}^{-1}$ . Esta solução era misturada com uma solução de cloreto de bário 1,2% m/v com álcool polivinílico (PVA) 0,1% m/v em HCl 0,05  $\text{mol L}^{-1}$ . Em seguida passava por uma bobina de reação de 100 cm, e atingia o detector. Obteve-se linearidade da curva de calibração entre 10 e 80 ppm de sulfato.

São descritos na literatura métodos turbidimétricos por sistema FIA para a determinação da concentração de sulfato, que utilizam reagentes do tipo  $\text{Ba}^{2+}\text{L}^{2-}$ , cuja variação da absorbância é quantificada após a formação por reação de deslocamento de  $\text{BaSO}_4$  e conseqüente liberação da espécie  $\text{L}^{2-}$ . São utilizados diferentes ligantes, tais como cloranilato [192 - 195], cromato [196], dimetilsulfonazo(III) em presença de dimetilsulfóxido(DMSO) [197 - 200], azul de metil-timol [163, 201 - 205], azul de bromotimol [206]. O emprego de soluções de  $\text{Pb}^{2+}$  [207, 208] constitui uma alternativa analítica.

Considerações gerais dos métodos nefelométricos e turbidimétricos para determinação de  $\text{SO}_4^{2-}$  em sistema FIA, foram apresentadas, em artigo de revisão, por Rangel et al. [119] em 2006.

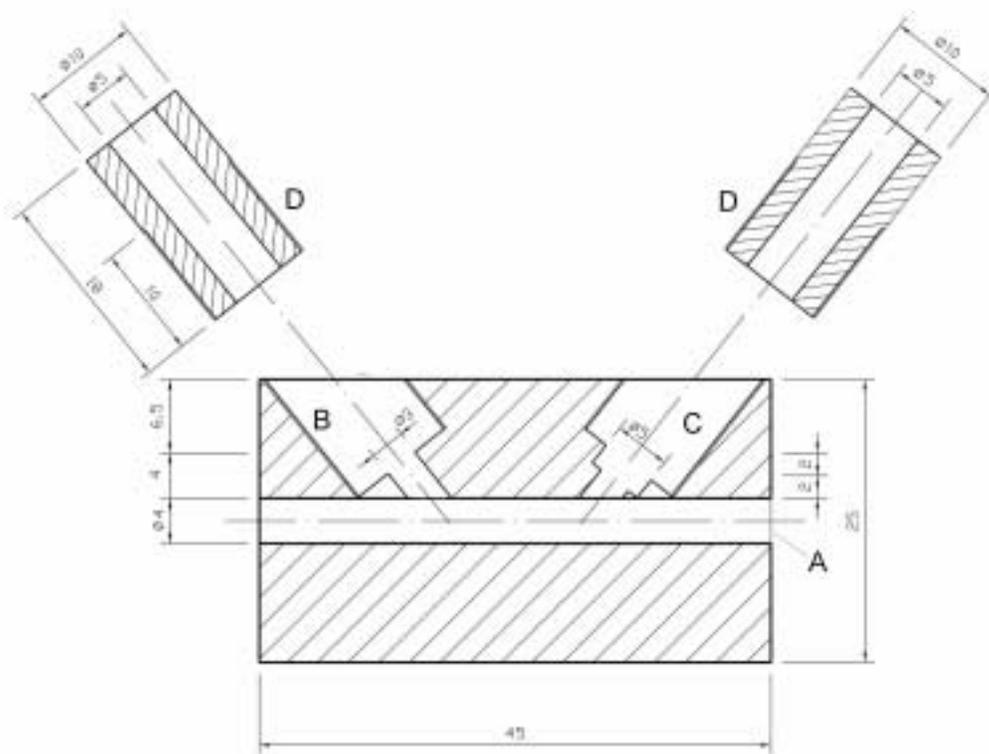
### 3. Experimental

#### 3.1 Materiais

##### 3.1.1 Análise de níquel

###### 3.1.1.1 Aparelhagem

- Balança Metler - Toledo AX - 205
- Bomba peristáltica: modelo mp13654, Ismatec, Suíça.
- Registrador: Cole Palmer 8375 Series (20 mv–fundo de escala), EUA.
- Ponte de Wheatstone: Leeds & Northrup, Filadélfia, EUA.
- Tubos de bombeamento: Tygon® R3607 (Ismatec, Suíça): para a solução de dimetilglioxima – d.i.: 0,51 mm, d.e.: 2,33 mm, código de cor laranja-amarelo; para o carregador – d.i.: 1,14 mm, d.e.: 2,86 mm, código de cor vermelho-vermelho- d.i.: 1,75 mm, d.e.: 3,47 mm.
- Tubos de condução: polietileno (d.i.: 0,9 mm, d.e.: 1,9 mm)
- Injetor de amostra: descrito previamente [31].
- Espectrofotômetro de Absorção Atômica: Perkin Elmer modelo AA-100.
- Plasma Indutivamente Acoplado: Perkin Elmer Optima 3000 DV
- Fluorescência de raio-X: Espectrofotômetro de fluorescência de raio-X de energia dispersiva Shimadzu EDX-700 HS
- Célula refletométrica de fluxo: descrita na Figura 3.1.1.1



**Figura 3.1.1.1** Célula utilizada para medida de refletância em fluxo.

A célula foi construída em politetrafluoroetileno (PTFE) branco e pintada externamente de preto. No compartimento interno A ( $\varnothing = 4$  mm) um tubo de vidro (d.e.: 4 mm, d.i.: 2 mm), desempenha o papel de cela de vidro. Ela é conectada ao sistema de fluxo através de tubos de Tygon® e de tubos de polietileno; a extremidade do tubo de vidro que excede o comprimento da célula de fluxo foi envolvida com fita preta para evitar a interferência de luz externa. O diodo emissor de luz (LED – HLMP 1540, d.e.: 3 mm, verde ( $\lambda_{\max} = 566$  nm), Farnell Componentes Eletrônicos Limitada), foi colocado em B, fixado com a parte D e conectado com o circuito elétrico; o resistor dependente de luz (LDR – d.e.: 4,5 mm, ( $\lambda_{\max} = 550$  nm), NORP12, R1 do Brasil) foi colocado em C, fixado e conectado com a ponte de Wheatstone; uma fonte de tensão Instrutherm FA 3003, ajustada em 7,8 V alimenta o LED, outra fonte (Itamarason, Brasil, modelo GT 510) em série com uma resistência de 150  $\Omega$  supre o LDR.

### 3.1.1.2 Reagentes e soluções

Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico. A água foi destilada em destilador de vidro e deionizada em um sistema Ultra-Pure Milli-Q Plus. A solução estoque de níquel de concentração  $2,637 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , foi preparada dissolvendo 0,1549 g do metal (com teor mínimo de 99,5% ) em 10 mL de ácido nítrico 1:1 v/v; evaporou-se até a secura e dissolveu-se o sólido resultante com água destilada. As soluções utilizadas na construção da curva de calibração foram obtidas por adequada diluição proveniente da solução estoque. O teor de níquel no metal foi verificado gravimetricamente usando o método da dimetilglioxima.

Foi preparada uma solução estoque de amônia  $2,0 \text{ mol L}^{-1}$ , a partir do reagente concentrado (29% m/v). Volumes adequados desta solução foram adicionados às soluções de níquel a serem introduzidas no sistema, para obter concentração de amônia de  $0,30 \text{ mol L}^{-1}$ .

A solução de dimetilglioxima, 0,10 % m/v, foi preparada, dissolvendo-se 0,10 g do reagente em 20,0 mL de etanol absoluto, e diluindo para 100,0 mL com água destilada, em balão volumétrico.

### 3.1.1.3 Amostras contendo níquel

**Tabela 3.1.1.3** Descrição das amostras empregadas para a determinação de níquel.

Amostra	Descrição
1	Moeda com aproximadamente 95% m/m de cobre contendo níquel
2	Aço contendo cobre e níquel
3	Fio de níquel e cobre (conteúdo de cobre = 73%)
4	Folha de níquel com conteúdo mínimo de 99,5% m/m de níquel
5	Sulfato de níquel hexahidratado de grau analítico

**Tabela 3.1.1.4.** *Dados do processamento das amostras de níquel. As amostras foram pesadas em balança Mettler - Toledo AX-205, dissolvidas conforme procedimento descrito no item 3.1.1.2 , e transferidas para balões volumétricos, como segue:*

<b>Amostra</b>	<b>Massa / g</b>	<b>Volume final / mL</b>
01	0,0599	100,0
02	4,45514	50,0
03	0,52021	100,0
04	0,08241	250,0
05	0,35731	250,0

### 3.1.2 Análise de sulfato

#### 3.1.2.1 Aparelhagem

- Balança Metler – Toledo AX - 205
- Bomba peristáltica: modelo mp13654, Ismatec, Suíça.
- Registrador: Cole Palmer 8375 Series (20 mv de fundo de escala), EUA.
- Ponte de Wheatstone: Leeds & Northrup, Filadélfia, EUA.
- Espectrofotômetro Micronal B – 382, mono feixe.
- Tubos de bombeamento: Tygon® R3607 (Ismatec, Suíça); para a solução de bário 5% m/v em álcool polivinílico 0,05 % m/v e HCl 0,01 mol L<sup>-1</sup>; d.i. = 1,14 mm, d.e. = 2,86 mm, código de cor vermelho-vermelho; para o carregador (solução HCl 0,01 mol L<sup>-1</sup>) foi usado o mesmo tubo.
- Tubos de condução: polietileno (d.i.: 0,9 mm, d.e.: 1,9 mm)
- Injetor de amostra: descrito previamente [31].
- Célula refletrométrica de fluxo: a célula de fluxo empregada é igual à descrita na Figura 3.1.1.1, sendo, porém construída em Teflon® grafitado (preto). Uma fonte de tensão Minipa MCP-3003D, ajustada em 12 V alimenta o LED, protegido com uma

resistência de 150  $\Omega$  ligada em série. Outra fonte (Itamarason, Brazil, modelo GT 510) alimenta a ponte de Wheatstone.

- Cubeta de vidro de 2 cm de caminho ótico.
- Agitador magnético.

### 3.1.2.2 Reagentes e soluções

Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico. A água foi destilada em destilador de vidro e deionizada em um sistema Ultra-Pure Milli-Q Plus. A solução estoque de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , de concentração 1000 ppm em sulfato, foi preparada dissolvendo-se 1,3760 g (após secagem em estufa a 120°C por duas horas) em 1,0 L de água destilada. As soluções utilizadas na curva de calibração foram obtidas por diluições adequadas da solução estoque. Foi preparada solução de bário 0,050 mol L<sup>-1</sup>, contendo álcool polivinílico (PVA) 0,05% m/v, em HCl 0,01 mol L<sup>-1</sup>: adicionou-se 0,500 g de PVA em 100 mL de água destilada, sob agitação com barra magnética; transferiu-se para béquer contendo 800 mL de água destilada em ebulição. Quando a solução ficou clara foram adicionados 12,212 g de  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Após a solução esfriar até a temperatura ambiente, foram adicionados, 0,8 mL de HCl concentrado. O volume da solução final foi completado para 1,0 L em balão volumétrico. O carregador, HCl 0,01 mol L<sup>-1</sup>, foi preparado por diluição de 0,8 mL de HCl concentrado em 1 litro de água destilada.

Para fins de limpeza da linha foi preparada uma solução de EDTA dissódico 0,02 mol L<sup>-1</sup> em NaOH 0,6 mol L<sup>-1</sup>.

### 3.1.2.3 Amostras contendo sulfato

**Tabela 3.1.2.3** Dados do processamento das amostras de sulfato. As amostras foram tratadas conforme o procedimento descrito no item 3.2.2.2, e transferidas para balão volumétrico, como segue:

Amostra	Descrição	Concentração de sulfato no rótulo / ppm	Volume inicial / mL	Volume final / mL
<b>Prata A</b>	Água mineral	20,60	510	250,0
Prata B	Água mineral	20,60	510	250,0
Água Perrier	Água mineral	42,0	330	330
◀▶	◀▶	◀▶	<b>Massa / g</b>	◀▶
Soja A	Folhas de soja	-	1,16153	25,0
Soja B	Folhas de soja	-	1,03357	25,0
Biodiesel	Biodiesel de óleo de soja	-	25,0*	25,0

\* Volume medido por massa através da densidade do biodiesel determinado no laboratório ( $\rho = 0,877 \text{ g mL}^{-1}$ ).

## 3.2 Métodos

### 3.2.1 Análise de níquel

#### 3.2.1.1 Obtenção dos sinais analíticos

Na célula fluxo refletométrica mostrada na Figura 3.1.1.1, o LED e o LDR são posicionados a 90° entre si, com o vértice do ângulo situando-se abaixo da célula. Este arranjo foi escolhido para minimizar o componente especular da reflexão e, ao mesmo tempo, manter uma quantidade suficiente de radiação alcançando o detector. Quando água ou soluções transparentes incolores passam pela célula, a luz proveniente do diodo emissor de luz (LED,  $\lambda_{\max} = 566$  nm) reflete-se constantemente na célula, nas paredes do tubo de vidro, na superfície branca do tubo de PTFE, e nas interfaces das soluções. Uma parte constante desta radiação atinge o detector (LDR,  $\lambda_{\max} = 550$  nm) cuja resistência é compensada na ponte de Wheatstone até obter diferença de potencial igual a zero, isto é, a ponte é equilibrada.

Quando o precipitado róseo de níquel-dimetilglioximato [Ni(HDMG)<sub>2</sub>;  $\lambda_{\max} = 546$  nm] entra na célula, parte da radiação é absorvida pelo complexo e parte é refletida aleatoriamente em todas as direções. Dessa forma, a intensidade de luz que atinge o detector, provoca o desequilíbrio da ponte de Wheatstone. O sinal resultante é registrado, sendo proporcional à quantidade de precipitado, na faixa de concentração de trabalho.

### 3.1.3 Análise de sulfato

#### 3.1.3.1 Obtenção dos sinais analíticos

Os sinais analíticos foram obtidos de forma similar ao descrito no item 3.2.1.1, porém com uma célula de fluxo feita em PTFE preto (grafitado),

#### 3.1.3.2 Processamento das amostras de sulfato

As amostras discriminadas como Soja A e Soja B, foram pesadas em cadinho de porcelana e calcinadas à 550 °C. Ao resíduo da calcinação foram adicionados 10 mL de água e cerca de 10 mg de carbonato de sódio sólido. Aqueceu-se com cuidado durante 30 minutos de modo a dissolver eventual sulfato de cálcio presente. Filtrou-se e recolheu-se o sobrenadante em balão volumétrico. Adicionou-se neste, a seguir, solução de HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> até não ser observada efervescência. Completou-se o volume (25,0 mL) até a marca do balão com HCl 0,01 mol L<sup>-1</sup>.

As amostras de água mineral, Prata A e Prata B (510 mL) tiveram seu volume reduzido por evaporação. Para evitar a precipitação de carbonato de cálcio adicionou-se 0,25 mL de ácido clorídrico concentrado por litro. O volume obtido por evaporação foi transferido quantitativamente para balão de 250 mL sendo completado até a marca com água destilada.

A amostra Água Perrier (330 mL), foi usada após tratamento com ultra-som para retirar o gás dissolvido.

A amostra de biodiesel (25,0 mL) foi tratada à quente (aprox. 80 °C), sob agitação constante em agitador magnético, por meia hora, com solução 1,0 mol L<sup>-1</sup> de ácido clorídrico. A água de extração, após decantação, foi transferida para um cadinho de 25 mL, sendo evaporada em banho maria até a secagem. Este resíduo foi tratado à quente com 10 mL de água e 10 mg de carbonato de sódio, por 30 minutos. A solução foi filtrada e o resíduo lavado com 10 mL de água em pequenas porções, através de papel de filtro quantitativo,

diretamente num balão volumétrico de 25,0 mL. A solução obtida foi tratada com HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>, gota a gota, até cessar a efervescência (eliminação do carbonato excedente). Em seguida, o volume do balão foi completado com solução 0,01 mol L<sup>-1</sup> de HCl.

Este procedimento de extração do sulfato presente no biodiesel é apenas uma tentativa preliminar de análise. Mesmo que não seja quantitativo é suficiente para o propósito de comparação de resultados obtidos com os dois métodos turbidimétricos diferentes utilizados neste trabalho.

### 3.1.3.3 Método turbidimétrico para comparação [210]

As medidas, em 420 nm, foram feitas com cubeta de vidro de 2 cm de caminho ótico. O ajuste de transmitância à 100,0 % foi obtido com água deionizada.

As soluções padrão, para a construção da curva analítica, foram preparadas do seguinte modo: num béquer de 50 mL, à porções de 2,0 mL da solução 0,050 mol L<sup>-1</sup> de bário, contendo álcool polivinílico 0,05% m/v em HCl 0,01 mol L<sup>-1</sup>, foram adicionados 2,0 mL de solução padrão de sulfato, nas concentrações de 20, 40, 60, 80, 100, 120 e 140 ppm, sendo submetidas à agitação magnética por um período de 2 minutos. Em seguida transferiu-se uma alíquota para a cubeta de vidro de 2 cm de caminho ótico. A transmitância foi medida em 420 nm, sendo, em seguida, convertida em absorbância.

Foi construída a curva analítica, de absorbância *versus* a concentração de sulfato. Foi adotado o mesmo procedimento na análise das amostras reais de sulfato.

## **4. Desenvolvimento dos procedimentos analíticos**

Neste trabalho tivemos por objetivo verificar a exeqüibilidade de procedimento de refletância difusa, na região do visível, associado à análise por injeção em fluxo, com formação de precipitado na linha, medindo a reflexão do material em suspensão na solução. Foram estudados dois sistemas, a saber: a análise de níquel por reação com dimetilglioxima (DMG) em meio alcalino amoniacal, descrita no item 4.1, e a de sulfato por reação com íons  $Ba^{2+}$ , em meio ácido, descrita no item 4.2.

### **4.1 Análise de Níquel**

#### **4.1.1. Trabalho de referência**

Foi utilizado, como referência de partida, o trabalho de Tubino et al. [65], onde foi empregada uma célula de refletância difusa dotada de um LED como fonte emissora de radiação, e um LDR como detector e onde a determinação de níquel baseou-se na sua precipitação na forma de dimetilglioximato, em solução amoniacal.

#### **4.1.2 Os desafios do método proposto neste trabalho**

O desafio experimental do método consiste na realização deste procedimento em sistema FIA, uma vez que há a formação de um precipitado volumoso que tende a coagular formando aglomerados. A formação deste precipitado pode não somente obstruir o sistema como, se ocorrer coagulação, os resultados refletométricos não serão reproduzíveis. Por outro lado, o precipitado de níquel dimetilglioximato adere facilmente às paredes dos tubos de plástico e nas paredes da cela de vidro o que prejudica o sinal analítico. Aderindo às paredes, depois de certo tempo o precipitado tende a soltar-se provocando ruído intenso ao

chegar à cela de medida. A aderência do precipitado nas paredes da cela de medida provoca importante deriva na linha base.

Assim, na otimização do sistema houve necessidade de levar em conta estes fatores. Por um lado, procurou-se diminuir a ocorrência destes, o que foi conseguido, em parte, usando vazões altas. Por outro lado, foi verificada a necessidade de, periodicamente, limpar o sistema com a injeção de solução de HCl  $2,0 \text{ mol L}^{-1}$ , através da alça de amostragem a cada conjunto de cinco sinais.

Também, para evitar o odor de amônia no laboratório, foi efetuada a neutralização da solução amoniacal, após percorrer o sistema de fluxo, via utilização de frasco de lavagem contendo solução de HCl  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ .

#### **4.1.3 Otimização do sistema de fluxo**

O sistema de fluxo foi elaborado e gradativamente otimizado observando: a intensidade e reprodutibilidade do sinal analítico; os ruídos e a deriva da linha base; a influência das variáveis fundamentais do sistema, como volume da alça de amostragem, comprimento do caminho reacional, vazão, concentração de DMG, de  $\text{NH}_3$  e de etanol. Os critérios de seleção basearam-se na altura do sinal e, ao mesmo tempo, na frequência analítica. Também, como já dito em 4.1.2, foi verificada a necessidade de limpar a linha com solução de HCl. Optou-se fazer a limpeza a cada cinco determinações.

#### 4.1.4 Obtenção dos sinais analíticos no sistema de fluxo final

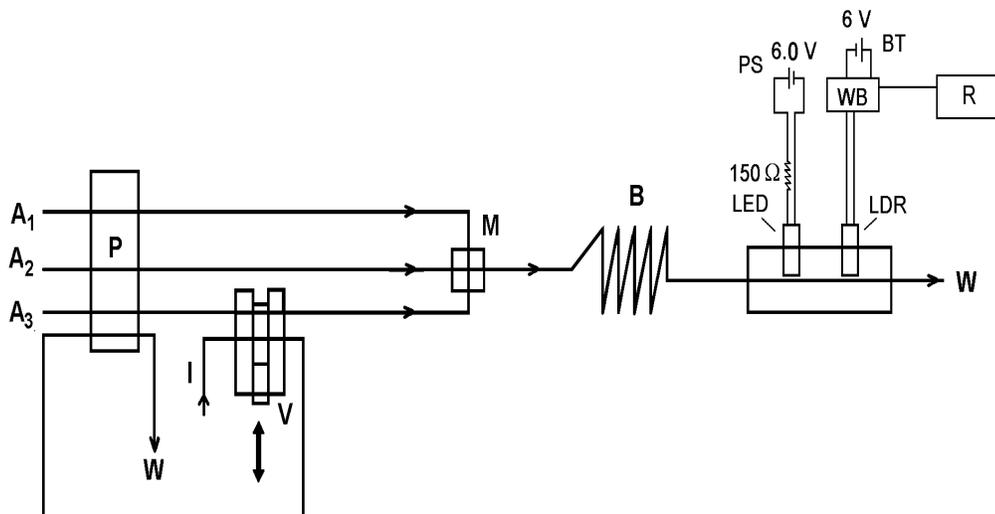
Inicialmente era feita a zeragem da diferença de potencial na ponte de Wheatstone passando, no sistema descrito, soluções de DMG/EtOH 20% v/v e H<sub>2</sub>O/EtOH 20% v/v (transportadora da amostra). Em seguida eram inseridas alíquotas de soluções de Ni<sup>2+</sup> em presença de NH<sub>3</sub> 0,3 mol L<sup>-1</sup>. A limpeza do sistema era efetuada periodicamente, a cada conjunto de cinco sinais, com solução de HCl 2,0 mol L<sup>-1</sup>, introduzindo-a através da alça de amostragem.

#### 4.1.5 Estabelecimento do “layout” do sistema de fluxo e das concentrações de NH<sub>3</sub>, de etanol e de dimetilglioxima

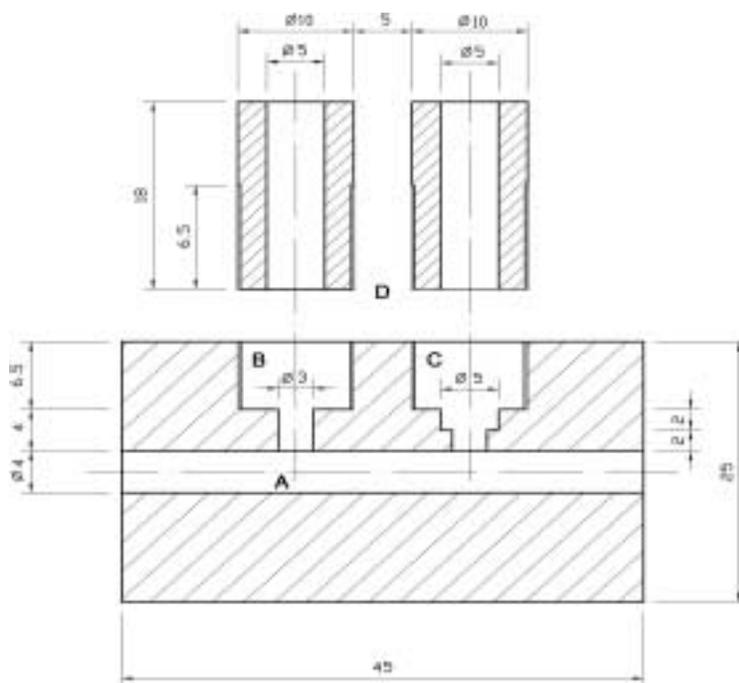
Como primeira tentativa, foi estabelecido o sistema de fluxo segundo o “layout” mostrado na figura 4.1.5.a. Neste caso, a dimetilglioxima era dissolvida em solução aquosa de NH<sub>3</sub> 1,5 mol L<sup>-1</sup> e etanol 10 v/v.

O sistema de detecção refletométrico usado nesta fase do trabalho, em conjunto com uma ponte de Wheatstone, está mostrado na figura 4.1.5.a consistindo, essencialmente, num dispositivo em formato de  $\Pi$  conforme consta na figura 4.1.5.b, considerando as orientações relativas do emissor de luz (LED), da cela de vidro e do sensor de luz (LDR).

O fundo de escala usado no registrador potenciométrico foi de 1 mV, escolhido em função das variações de voltagem observadas por ocasião das medidas com a formação do precipitado de níquel com dimetilglioxima.

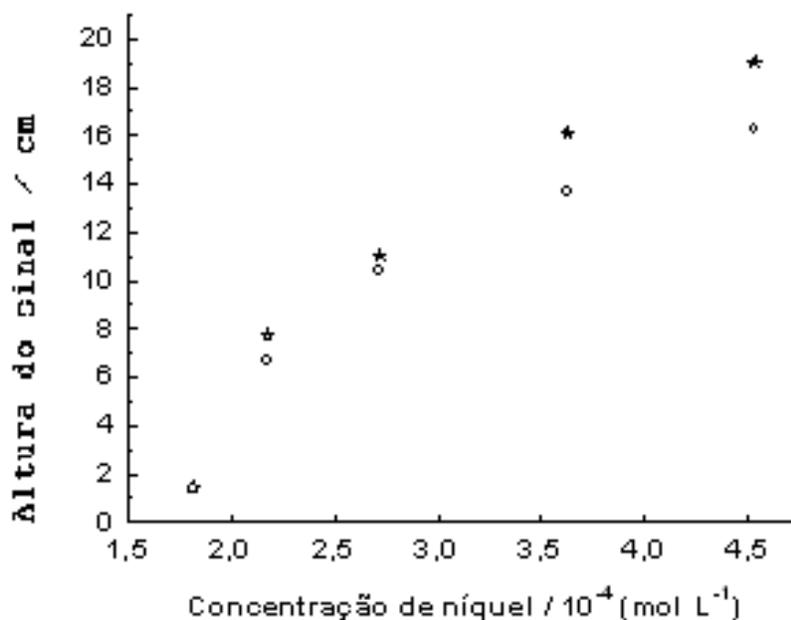


**Figura 4.1.5.a.** Sistema de fluxo inicialmente proposto.  $A_1 = \text{DMG } 1,01 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  em solução  $\text{NH}_3$   $1,5 \text{ mol L}^{-1}$  / etanol 10% v/v com vazão de  $1,22 \text{ mL min}^{-1}$ ;  $A_2 =$  solução de  $\text{NH}_3$   $1,5 \text{ mol L}^{-1}$  em água / etanol 10% v/v numa vazão de  $1,16 \text{ mL min}^{-1}$ ;  $A_3 =$  solução de  $\text{NH}_3$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  em água / etanol 10% v/v numa vazão de  $1,26 \text{ mL min}^{-1}$ ; **B** = bobina de reação de 110 cm; **M** = misturador; **P** = bomba peristáltica; **I** = entrada da alíquota; **V** = válvula introdutora de amostra; **W** = lixo; **BT** = bateria de 6 V; **PS** = fonte estabilizada de tensão 6.0 V; **WB** = ponte de Wheatstone; **R** = registrador potenciométrico; **LED** = light emitter diode; **LDR** = light dependent resistance.



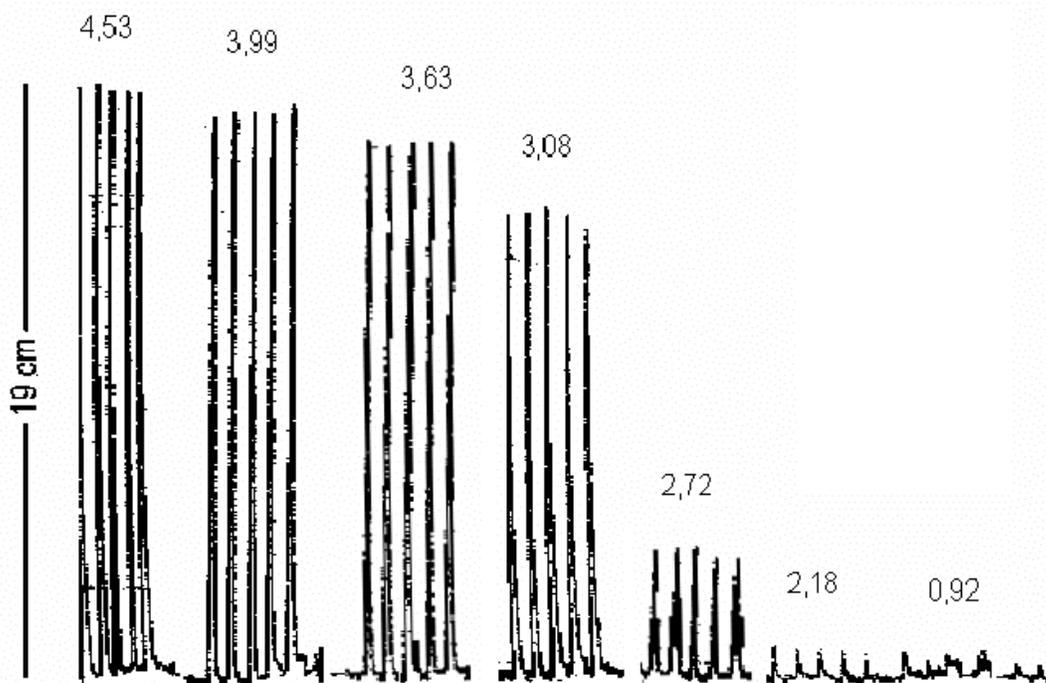
**Figura 4.1.5.b.** Primeira célula (célula  $\Pi$ ) de medidas refletométricas, com disposição em forma de  $\Pi$  (considerando as posições relativas do LED do fluxo das soluções que atravessam a cela e do LDR).

Apesar de numerosas tentativas que foram feitas no intuito de ajustar o sistema, estudando a influência de parâmetros como vazão, volume da alíquota, concentração das soluções, etc., não foi possível chegar a bom termo. Não foram obtidas boa reprodutibilidade e repetibilidade. Isto pode ser atribuído principalmente às variações de voltagem provocadas pela passagem aleatória, na célula de fluxo, de partículas do precipitado desprendidas das paredes do sistema além do efeito de variação do índice de refração. Este tipo de interferência tendo em vista, a utilização do fundo de escala de 1 mV, fica muito amplificado. Ademais, tivemos problemas com o aterramento elétrico. Na figura 4.1.5.c são mostradas duas curvas de calibração obtidas em dias diferentes, usando as mesmas condições experimentais. Observa-se facilmente a diferença entre as mesmas, denotando problemas de repetibilidade.



**Figura 4.1.5.c.** Comparação das curvas de calibração dos dias 06/02/2006 (○) e 13/03/2006 (\*) com utilização nestas datas de reagentes recém-preparados, onde pode ser percebida facilmente a baixa repetibilidade do primeiro sistema de fluxo usado.

Um outro problema consistiu num abrupto decréscimo da altura do sinal, abaixo da concentração  $3,082 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup> de níquel, como pode ser observado no diagrama de calibração da figura 4.1.5.d, prejudicando o valor do limite de detecção.



**Figura 4.1.5.d.** *Fiagrama de calibração do dia 09/03/2006, com base nas concentrações de  $\text{Ni}^{2+}$  de valores:  $0,92 \times 10^{-4}$ ;  $1,18 \times 10^{-4}$ ;  $2,72 \times 10^{-4}$ ;  $3,08 \times 10^{-4}$ ;  $3,63 \times 10^{-4}$ ;  $3,99 \times 10^{-4}$  e  $4,53 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ .  $1,0 \text{ cm} \cong 0,04 \text{ mV}$ .*

Com base nos problemas encontrados: baixa precisão; baixa repetibilidade; queda brusca do sinal em concentrações abaixo de  $3,08 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ; instabilidade da linha base; gradativa diminuição do sinal ao longo do tempo, chegando à zero (fato atribuído à possível modificação de dimetilglioxima em presença de amônia); ficou evidente que o sistema não estava adequadamente elaborado.

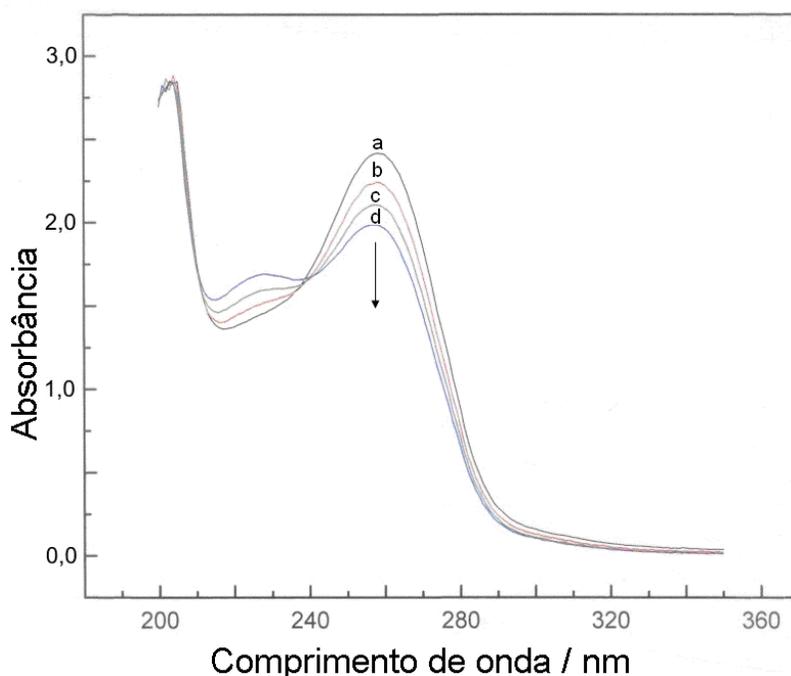
Na investigação das causas prováveis, foram feitas várias hipóteses. Em consequência, foram realizados alguns estudos que levaram à diversas mudanças no sistema geral.

1- Mudança de padrão de níquel. Inicialmente foi usado o  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  que havíamos, previamente, analisado gravimetricamente usando o método clássico da dimetilglioxima. Na suposição que este sal, contido no frasco, não apresentasse composição homogênea, principalmente em função da umidade, passou-se a usar níquel metálico com teor maior ou igual a 99,5% m/m.

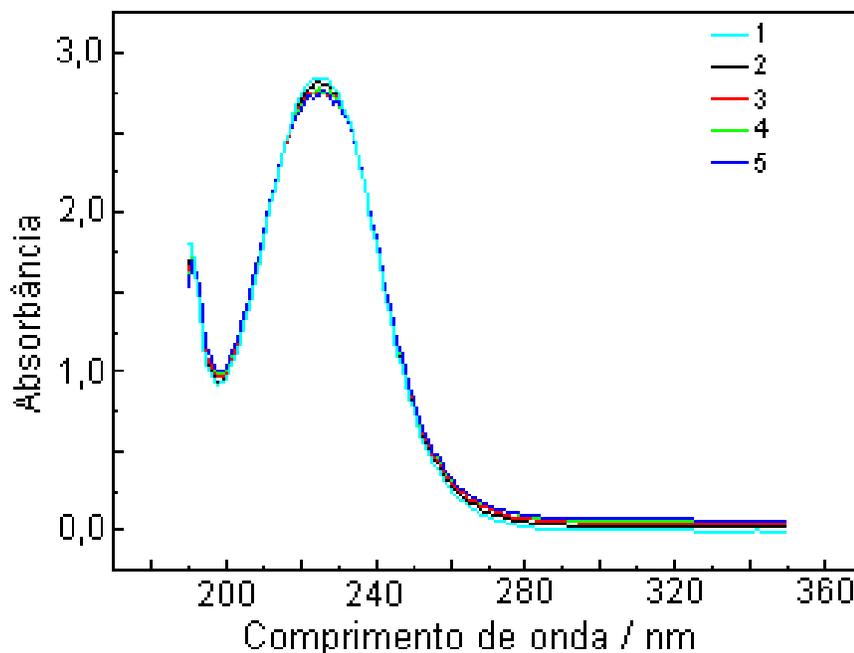
2- Armazenagem das soluções de níquel em frascos de PET, supondo que pudesse haver a adsorção de níquel nas paredes dos frascos de vidro. Embora esta hipótese não tenha sido confirmada, estes frascos foram usados para guardar as soluções até o final dos trabalhos, uma vez que se mostraram muito convenientes por questão de tamanho, facilidade de manipulação, fechamento hermético com tampa de rosca além de preço muito baixo.

3- Utilização de fonte de tensão estabilizada, Instrutherm FA 3003, em lugar de uma bateria de 6 V, como alimentadora do LED.

4- Investigação de possível modificação da dimetilgloxima devido à presença de amônia ou de etanol. Esta investigação foi feita estudando-se possíveis variações no espectro de absorção da DMG em solução aquosa, na presença ou não de amônia. Os espectros obtidos podem ser vistos nas figuras 4.1.5.e e 4.1.5.f.



**Figura 4.1.5.e.** Variação da absorbância de DMG ( $1,072 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ) na região do ultravioleta, em presença de  $\text{NH}_3$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  e etanol 20%. **a** – tempo 0; **b** – 30 minutos; **c** – 60 minutos; **d** – 90 minutos.

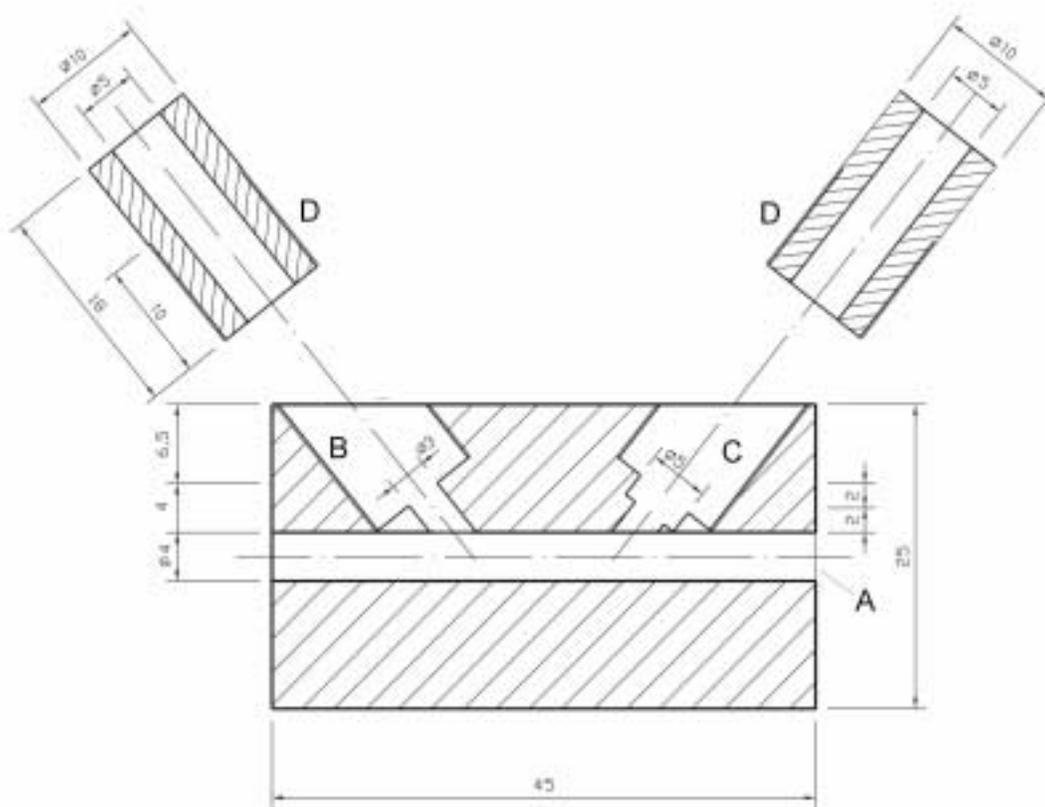


**Figura 4.1.5.f.** Espectro da dimetilglioxima ( $1,072 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ) na região do ultravioleta, em solução aquosa etanólica 20% v/v, obtido cinco vezes em seqüência de intervalos regulares de 30 minutos.

Os resultados ilustrados pelas figuras 4.1.5.e e 4.1.5.f, tornam evidente que não se deve adicionar amônia à solução etanólica de dimetilglioxima uma vez que, nestas condições, ocorre alteração do reagente. Assim, passou-se a fazer a mistura da solução de  $\text{NH}_3$  com a DMG em linha, no misturador do sistema FIA.

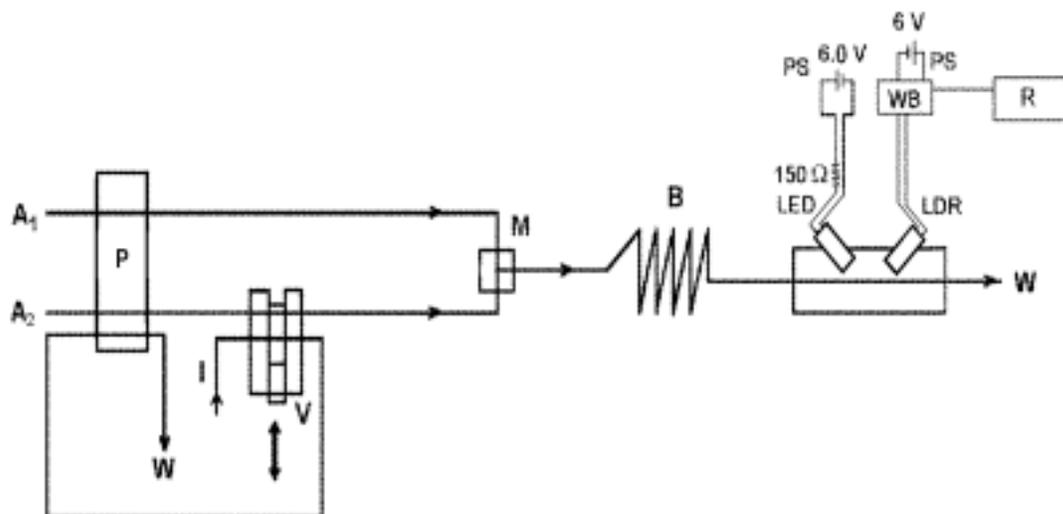
Outra característica importante do sistema que foi alterada consiste no desenho da cela de refletância. Foi construída uma em forma de  $\Lambda$ , segundo a figura 4.1.5.g (já mostrada em 3.1.1.1).

Objetivando uma maior variação de voltagem na ponte de Wheatstone em função da da iluminação foi promovida a alteração da disposição em  $\Pi$  (cela  $\Pi$ ), com o LED ( $\lambda_{\text{max}} = 566 \text{ nm}$ ) e o LDR ( $\lambda_{\text{max}} = 550 \text{ nm}$ ) sendo colocados obliquamente em relação ao fluxo, num ângulo relativo de aproximadamente  $90^\circ$ . O vértice foi localizado abaixo da cela de modo a minimizar a incidência da reflexão especular no detector (cela  $\Lambda$ ). Neste novo sistema foi usado um fundo de escala de 20 mV, o que implicou numa maior estabilidade e precisão do sinal analítico.



**Figura 4.1.5.g.** Cella refletométrica de mesmo formato da descrita na Figura 3.1.1.1, com o LED e o LDR dispostos num ângulo relativo de aproximadamente  $90^\circ$  e construída em P.T.F.E. branco e pintada externamente de preto (cela  $\Lambda$ ).

Foram feitos os estudos referentes à otimização do sistema, o que resultou no layout constante na figura 4.1.5.h com os respectivos parâmetros descritos na legenda.



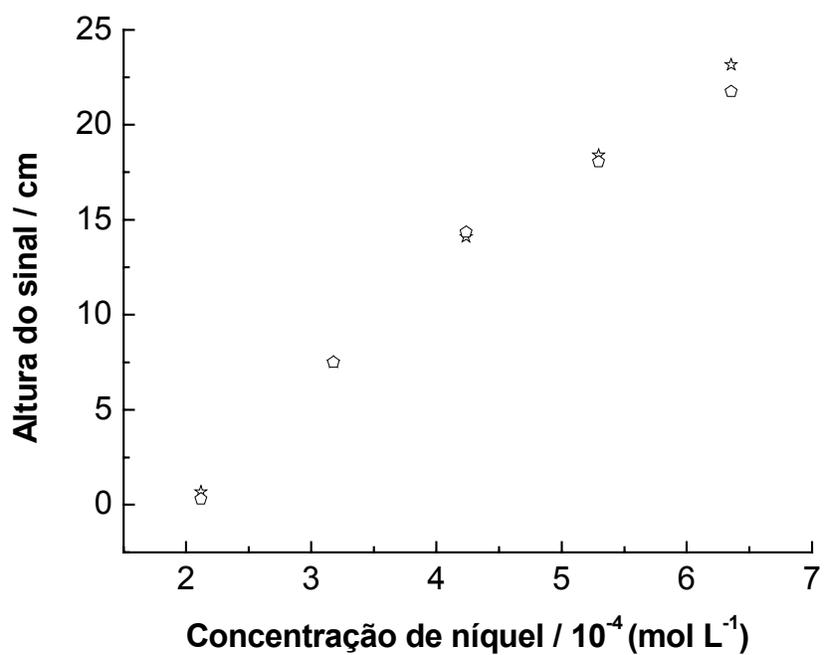
**Figura 4.1.5.h.** Sistema de fluxo modificado:  $A_1$  = solução de dimetilglioxima, 0.10 % m/v, em água/etanol 20% v/v numa vazão de  $1.1 \text{ mL min}^{-1}$ ;  $A_2$  = água/etanol 20% v/v, numa vazão de  $2.5 \text{ mL min}^{-1}$ ;  $B$  = bobina de reação de 60 cm;  $M$  = misturador;  $P$  = bomba peristáltica;  $I$  = entrada da alíquota;  $V$  = válvula introdutora de amostra;  $W$  = lixo;  $PS$  = fonte estabilizada de tensão 6.0 V;  $PS$  = fonte estabilizada de tensão 6.0 V;  $WB$  = ponte de Wheatstone;  $R$  = registrador potenciométrico;  $LED$  = light emitter diode;  $LDR$  = light dependent resistance. A alíquota é introduzida em meio aquoso amoniacal  $0,30 \text{ mol L}^{-1}$ ; volume da alíquota  $480 \mu\text{L}$ .

Com este sistema obteve-se boa repetibilidade e boa reprodutibilidade. Na figura 4.1.5.i pode-se observar como duas curvas de calibração feitas em dias diferentes são próximas. As equações que descrevem tais curvas são:

$$h = -19,05 + 10,48 C - 0,6409 C^2; r = 0,998; (05/05/2006)$$

e

$$h = -16,01 + 8,748 C - 0,4102 C^2; r = 0,999; (09/05/2006).$$



**Figura 4.1.5.i.** Curvas de calibração dos dias 05/05/2006 (○) e 09/05/2006 (\*) com utilização nestas datas de soluções recém-preparadas, mostrando a repetibilidade das medidas. 1,0 cm  $\cong$  0,04 mV.

## 4.2 Análise de sulfato

### 4.2.1 Trabalho de referência

O desenvolvimento da pesquisa teve como referência os trabalhos de Krug et al. [120, 121], que trata da análise de sulfato em águas naturais e digeridos de plantas através de sua reação com íons  $Ba^{2+}$  em sistema FIA, onde foi empregada a turbidimetria como método de detecção. Não efetuamos o estudo da ação de íons interferentes que podem formar precipitados com sulfato por estar este descrito na literatura [120,121].

Foi feita a adaptação do procedimento para medida de refletância difusa associada a sistema FIA. Foi usado álcool polivinílico (PVA) 0,05% m/v como estabilizador coloidal, após a verificação experimental de sua importância na repetibilidade das medidas. Empregou-se cela de medida refletométrica como a descrita na figura 3.1.1.1 (idem na 4.1.5.g), mas construída em P.T.F.E. preto de modo a evitar as reflexões nas paredes internas.

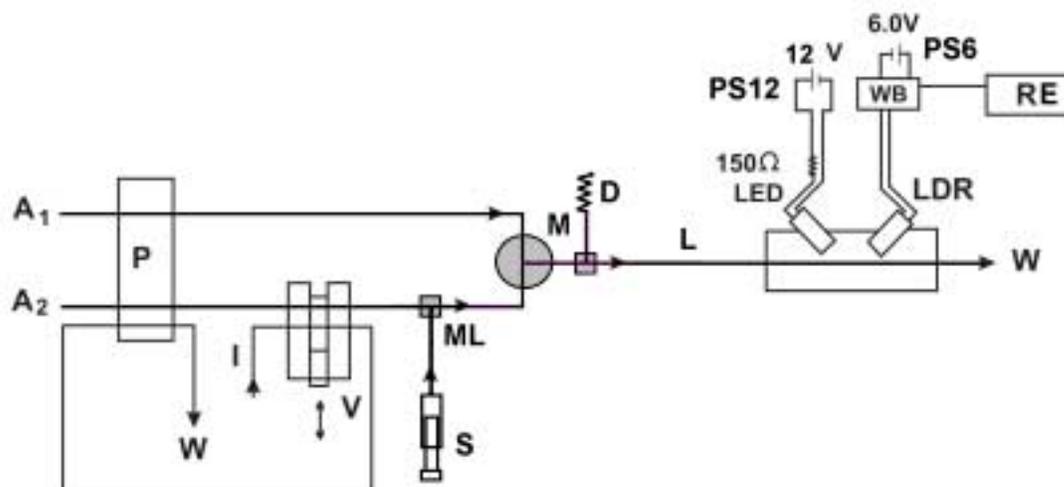
O layout do sistema utilizado é semelhante ao descrito na figura 4.1.5.h. Foi usada para alimentar o LED uma fonte Minipa MPC 3003 D, ajustada em 12 V. Para a alimentação da ponte de Wheatstone foi usada uma fonte Itamarason GT 510 ajustada em 6 V. O misturador usado possui agitação magnética interna [193, 208]. O seu uso visou melhorar a formação do precipitado de sulfato de bário no que se refere ao tamanho e homogeneidade. Por outro lado, para minimizar os efeitos de pulsação oriundos da bomba peristáltica foi introduzido um amortecedor helicoidal constituído de um misturador em T com tubo de polietileno enrolado, que forma uma câmara de ar, absorvendo as flutuações provindas da passagem dos fluxos, semelhante ao descrito por Bergamin et al. [34], mas com um volume menor (tubo de polietileno: d.i. 1,5 mm, comprimento 60 cm, volume ca. 1,5 mL). Para a limpeza do sistema foi introduzido um ponto de lavagem logo após o misturador, usando uma seringa plástica.

#### **4.2.2 Desafio do método proposto: acúmulo de sulfato de bário no sistema**

O acúmulo de precipitado,  $\text{BaSO}_4$ , no sistema FIA, provoca decréscimo da precisão e da exatidão. Ocasionalmente deriva na linha base, além de ruídos, podendo, ainda, bloquear a passagem das soluções. Este fato é evitado por intermédio da injeção, com uma seringa, de 1 mL de solução de EDTA  $0,02 \text{ mol L}^{-1}$  em NaOH  $0,60 \text{ mol L}^{-1}$ , após cada conjunto de cinco sinais, diretamente na linha antes do misturador com agitação magnética.

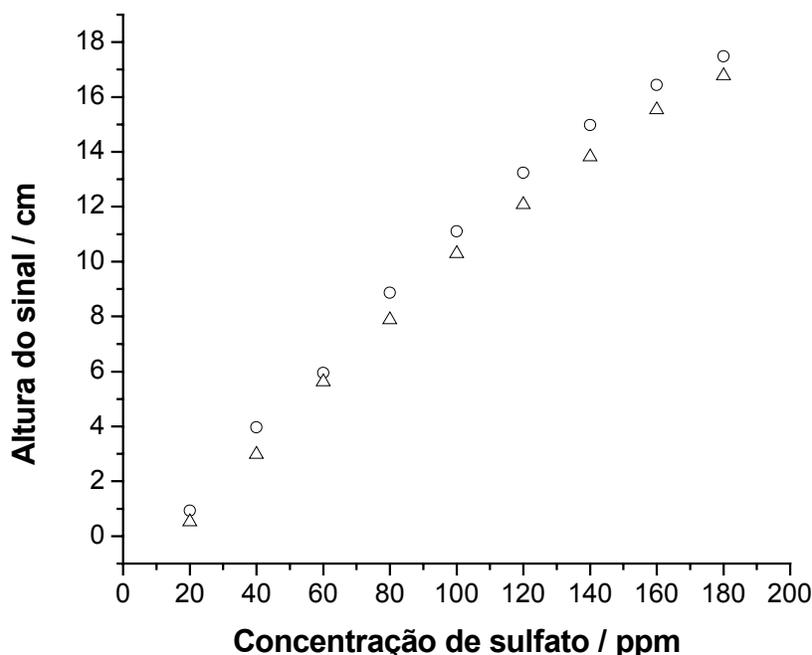
#### **4.2.3 Otimização do sistema de fluxo**

Construímos um sistema de fluxo em confluência [34], cujo layout é mostrado na figura 4.2.1. Inicialmente, foi usada uma solução de  $\text{Ba}^{2+}$   $0,050 \text{ mol L}^{-1}$ , em HCl  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  (reagente) e HCl  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  (transportadora), ou seja, sem uso de álcool polivinílico (PVA) como estabilizador de colóides. No misturador com agitação magnética era feita a confluência com a solução carregadora de HCl  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  que transportava as alíquotas de soluções contendo  $\text{SO}_4^{2-}$ . A mistura era conduzida para detecção. Para limpeza periódica do sistema, foi conectada uma seringa plástica, contendo solução alcalina de EDTA  $0,02 \text{ mol L}^{-1}$  em NaOH  $0,60 \text{ mol L}^{-1}$ , diretamente no sistema, antes do misturador com agitação magnética [194, 209].



**Figura 4.2.1.** Layout do sistema de fluxo utilizado:  $A_1$  = solução reagente de  $Ba^{2+}$   $0,050 \text{ mol L}^{-1}$  /  $HCl$   $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  numa vazão de  $2,27 \text{ mL min}^{-1}$ ;  $A_2$  =  $HCl$   $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  vazão de  $2,27 \text{ mL min}^{-1}$  (solução transportadora);  $D$  = amortecedor de pulsação;  $L$  = bobina de reação de  $100 \text{ cm}$ ;  $M$  = misturador com agitação;  $ML$  = misturador para lavagem com solução de EDTA;  $S$  = seringa com solução de EDTA;  $P$  = bomba peristáltica;  $I$  = entrada da alíquota;  $V$  = válvula introdutora de amostra;  $W$  = lixo;  $PS6$  = fonte estabilizada de  $6 \text{ V}$ ;  $PS12$  = fonte estabilizada de tensão  $12,0 \text{ V}$ ;  $WB$  = ponte de Wheatstone;  $RE$  = registrador potenciométrico;  $LED$  = light emitter diode;  $LDR$  = light dependent resistance. A alíquota é introduzida em  $I$  em meio aquoso; volume da alíquota  $494 \mu\text{L}$ .

Para avaliar o grau de repetibilidade do sistema, da forma como foi concebido, a saber, sem o uso de estabilizador de colóides, foram produzidas curvas de calibração, no sentido ascendente e descendente das concentrações, empregando para tal, solução de  $Ba^{2+}$   $0,050 \text{ mol L}^{-1}$  /  $HCl$   $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  (reagente),  $HCl$   $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  (transportadora) e soluções padrão de sulfato, na faixa de  $20$  a  $180 \text{ ppm}$ .



**Figura 4.2.2.** Comparação das curvas de calibração ascendente (o) e descendente (Δ) efetuadas no dia 26/04/2007, após o intervalo de duas horas, denotando baixa repetibilidade do sistema.  $1,0 \text{ cm} \cong 0,04 \text{ mV}$ .

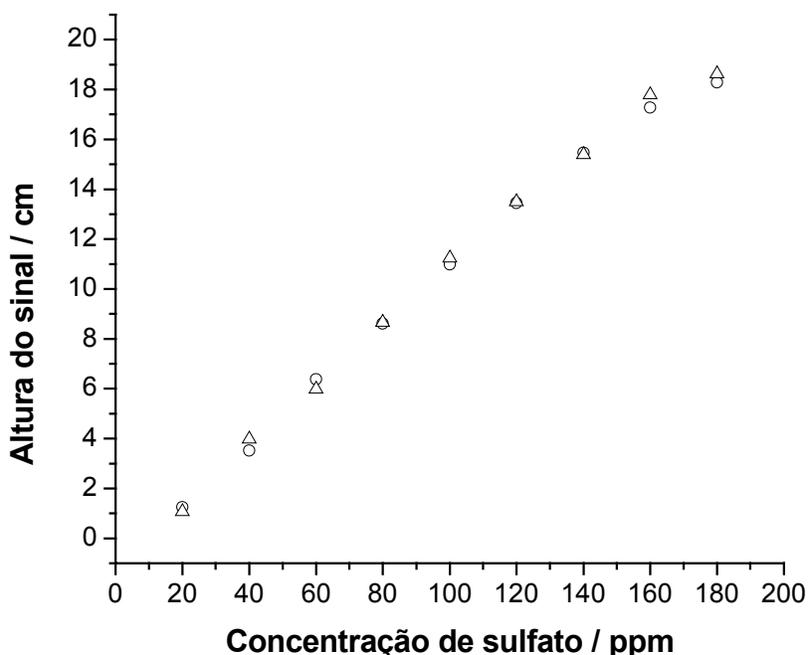
Na figura acima se vê que as curvas de calibração ascendente e descendente não apresentam boa concordância de sinal analítico, denotando a baixa repetibilidade do sistema utilizado nas condições até aqui descritas.

Foi adotado o procedimento descrito por Krug et al. [120] no preparo das soluções de cloreto de bário 5% m/v, com o uso de álcool polivinílico (PVA) 0,05% m/v como estabilizador de colóides, em HCl  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ , observando-se relevante aumento da repetibilidade do sistema, como vê-se nas curvas de calibração ascendente e descendente efetuadas no dia 03/05/2007 e descritas na figura 4.2.3. As equações que denotam tais curvas são:

$$h = -1,420 + 0,1263 C; r = 0,998$$

e

$$h = -1,874 + 0,1222 C; r = 0,9997$$



**Figura 4.2.3.** Curvas de calibração ascendente (○) e descendente (Δ) efetuadas no dia 03/05/2007 após o intervalo duas horas.  $1,0 \text{ cm} \cong 0,04 \text{ mV}$ .

Na figura 4.2.3 observa-se que os valores relativos de altura de sinal para mesmas concentrações apresentam boa repetibilidade do sistema.

Krug et al. [120], observaram a importância do uso de estabilizador de colóide, através de seu efeito na estabilização do precipitado de  $\text{BaSO}_4$ , tendo testado a goma arábica e o álcool polivinílico (PVA) para esta finalidade. No presente caso, como será visto adiante, optamos pelo PVA.

#### 4.2.4 Obtenção dos sinais analíticos no sistema de fluxo final

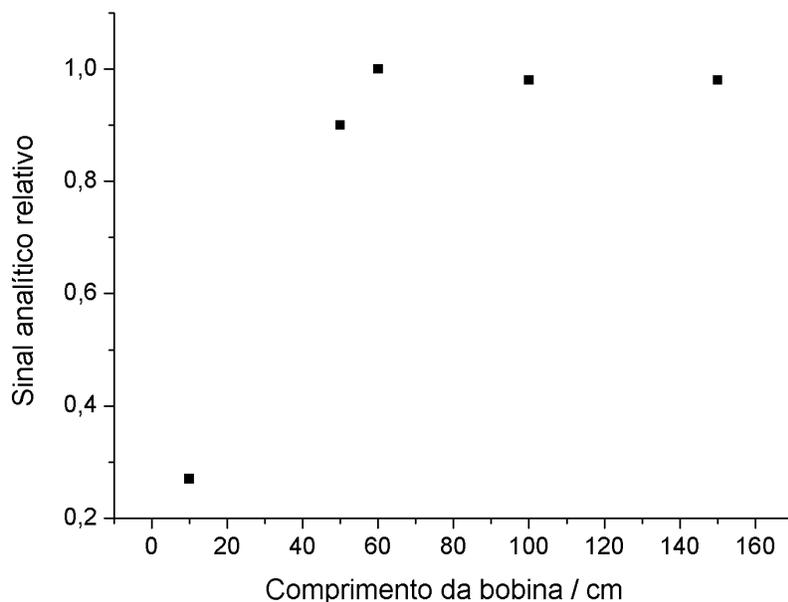
Inicialmente era feita a zeragem da diferença de potencial na ponte de Wheatstone passando, no sistema descrito, solução de íons  $\text{Ba}^{2+}$   $0,050 \text{ mol L}^{-1}$  com álcool polivinílico (PVA)  $0,05\%$  m/v em presença de HCl  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  e solução de HCl  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  (transportadora da amostra). Em seguida eram inseridas alíquotas de soluções aquosas de  $\text{SO}_4^{2-}$ . A limpeza do sistema era efetuada periodicamente, a cada conjunto de cinco sinais, com solução de EDTA  $0,06 \text{ mol L}^{-1}$  em NaOH  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ , através de seringa posicionada próxima ao misturador com agitação magnética [ 209 ].

## 5. Resultados e discussão

### 5.1 Análise de níquel

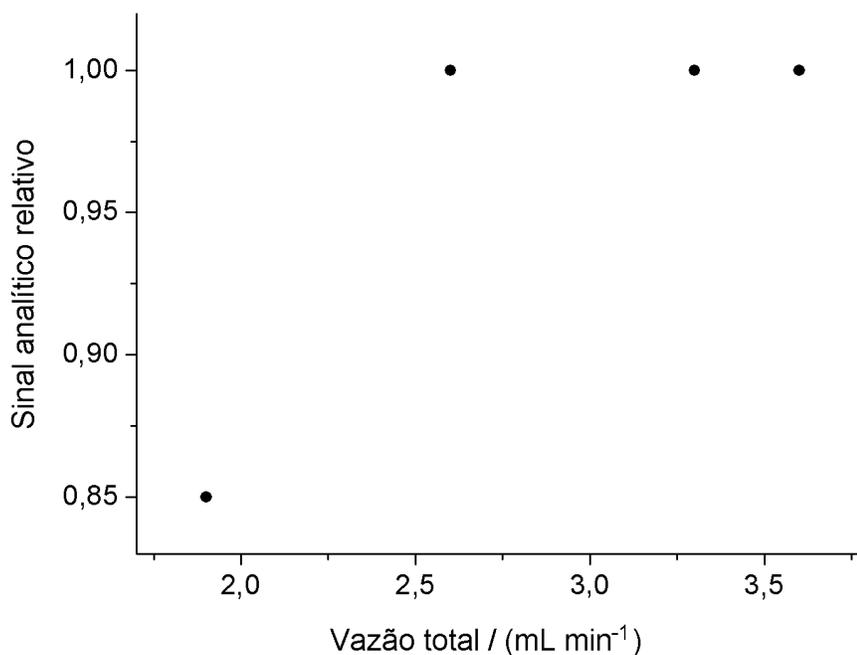
#### 5.1.1 Otimização do sistema de fluxo

Para otimizar o sistema, foram investigadas as influências de diversos parâmetros. Para tal, foi utilizada uma solução de níquel de concentração  $2,64 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  obtida pela diluição da solução estoque descrita no item 3.1.1.2. A influência do comprimento da bobina de reação é mostrada na figura 5.1.1.a. Observa-se que o sinal analítico aumenta na variação do comprimento de 10 a 60 cm, permanecendo constante além deste valor. O comprimento de 60 cm foi adotado por oferecer boa altura de sinal e frequência analítica mais alta devido à diminuição do tempo de limpeza.



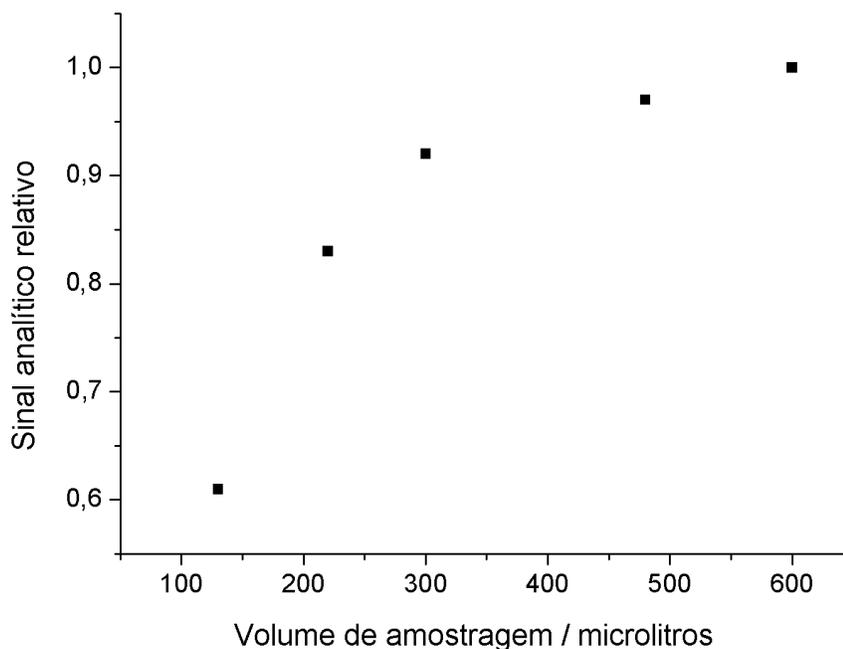
**Figura 5.1.1.a.** Influência do comprimento da bobina de reação na altura do sinal analítico. Concentração de DMG = 0,10% m/v em EtOH 20% v/v; Concentração de  $\text{NH}_3$  = 0,3 mol  $\text{L}^{-1}$ ; Concentração de  $\text{Ni}^{2+}$  =  $2,64 \times 10^{-4}$  mol  $\text{L}^{-1}$ ; Vazão = 2,6 mL  $\text{min}^{-1}$ ; Volume de amostra = 297  $\mu\text{L}$ .

A figura 5.1.1.b mostra a dependência da altura do sinal em relação à vazão na faixa de 1,8 a 3,6 mL  $\text{min}^{-1}$ . Inicialmente, observa-se um rápido aumento na altura do sinal entre 1,8 e 2,6 mL  $\text{min}^{-1}$ , permanecendo constante para maiores valores de vazão. Adotou-se o valor de 3,6 mL  $\text{min}^{-1}$ , visando a máxima frequência analítica.



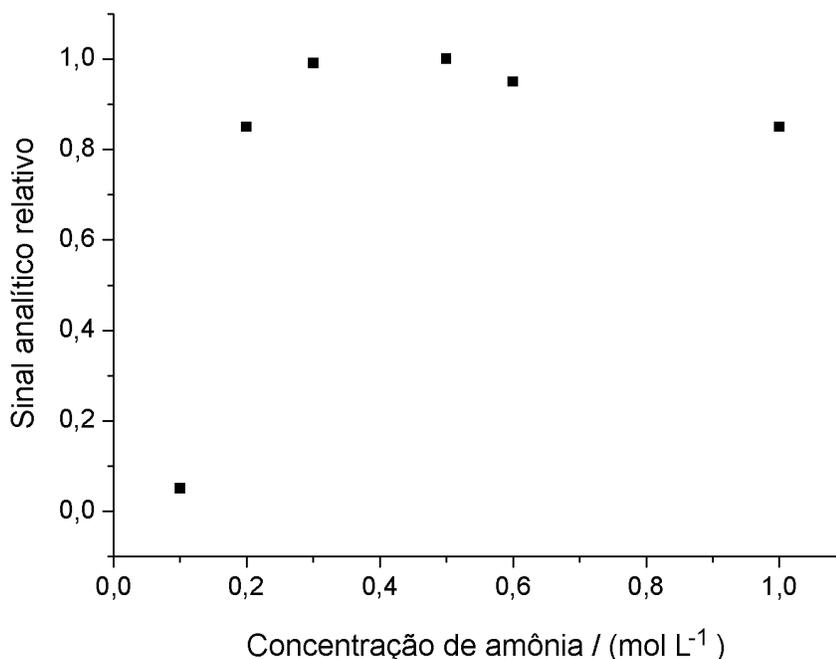
**Figura 5.1.1.b.** Relação entre vazão e altura do sinal analítico. Concentração de DMG = 0,10% m/v em EtOH 20% v/v; Concentração de  $\text{NH}_3$  = 0,3 mol L<sup>-1</sup>; Concentração de  $\text{Ni}^{2+}$  =  $2,64 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup>; Comprimento da bobina de reação = 60 cm; Volume de amostra = 297  $\mu\text{L}$ .

A figura 5.1.1.c mostra a influência do volume da alça de amostragem no sinal analítico. Após uma acentuada elevação entre 130 e 300  $\mu\text{L}$ , observa-se uma menor influência do volume de amostragem. Para os experimentos analíticos, adotou-se o volume de 480  $\mu\text{L}$ , uma vez que se observou que isto não implicava numa importante diminuição da frequência analítica. Por outro lado, o volume adicional usado (180  $\mu\text{L}$  em relação à, por exemplo, 300  $\mu\text{L}$ ) não é crítico quando se trabalha com suficiente volume de amostra. Contudo, volumes menores como, por exemplo, 300  $\mu\text{L}$  podem ser utilizados se desejável.



**Figura 5.1.1.c.** Relação entre a altura do sinal e o volume de amostra. Concentração de DMG = 0,10% m/v em EtOH 20% v/v, Concentração de  $\text{NH}_3 = 0,3 \text{ mol L}^{-1}$ ; Concentração de  $\text{Ni}^{2+} = 2,64 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ; Vazão =  $3,6 \text{ mL min}^{-1}$ ; Comprimento da bobina de reação = 60 cm.

A figura 5.1.1.d mostra a influência, na altura do sinal analítico, da concentração de amônia presente na solução amostra, de  $0,10 \text{ mol L}^{-1}$  a  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ . Um rápido aumento é observado quando a concentração de amônia varia de  $0,10 \text{ mol L}^{-1}$  a  $0,20 \text{ mol L}^{-1}$ , passando por um máximo até  $0,50 \text{ mol L}^{-1}$  quando, além desta concentração, o sinal analítico decresce gradativamente. Para o trabalho foi escolhida a concentração de  $0,30 \text{ mol L}^{-1}$ .

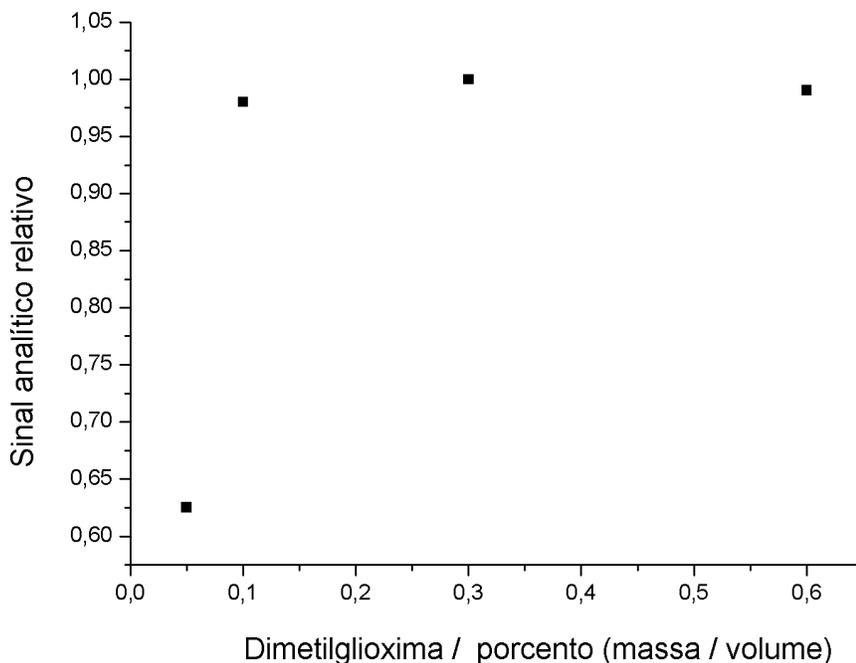


**Figura 5.1.1.d.** Relação entre o sinal analítico e a concentração de amônia presente na solução da amostra. Concentração de DMG = 0,10% m/v em EtOH 20% v/v; Concentração de Ni =  $2,64 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ; Vazão =  $3,6 \text{ mL min}^{-1}$ ; Comprimento da bobina de reação = 60 cm; Volume de amostra =  $480 \mu\text{L}$ .

O aumento inicial do sinal analítico seguido de decréscimo, em função da concentração de amônia, pode ser entendido como consequência de dois fenômenos. O primeiro é a formação do ânion dimetilglioximato, fato que é favorecido pelo aumento da concentração de amônia ( $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2 + \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{C}_4\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2^- + \text{NH}_4^+$ ). O efeito decrescente está provavelmente relacionado com a velocidade de troca de  $\text{NH}_3$  no complexo hexaamin-níquel que diminui com o aumento da concentração de amônia, causando diminuição da velocidade de troca do ligante (amônia por dimetilglioxima). Portanto, a curva observada pode ser compreendida em função destes dois efeitos combinados.

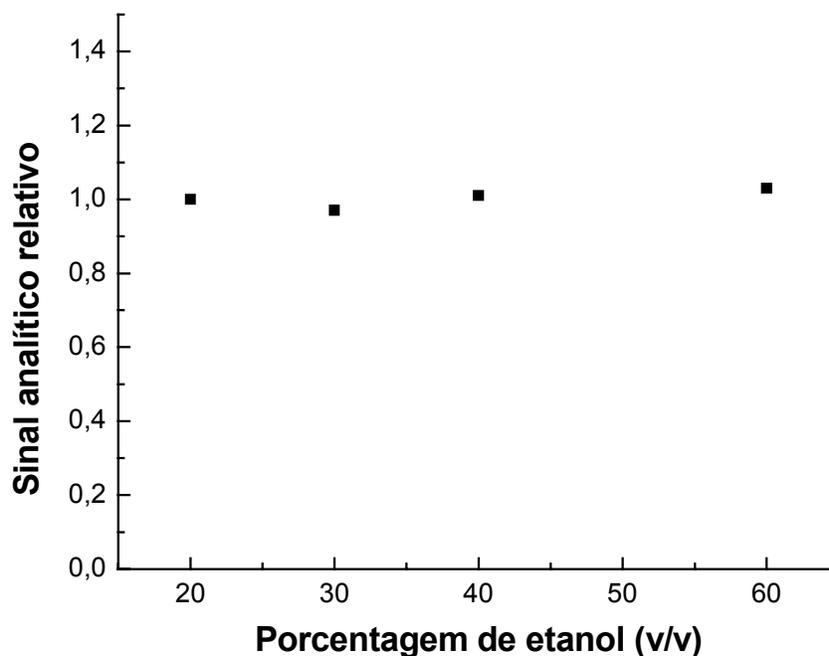
A figura 5.1.1.e mostra a influência da concentração de dimetilglioxima no fluxo A1, na faixa de 0,05 % m/v a 0,6 % m/v, no sinal analítico. Um aumento muito importante é observado quando a concentração de dimetilglioxima varia de 0,05 % m/v até 0,1 % m/v,

aproximadamente, persistindo até 0,6 % m/v. Assim, a concentração de 0,10 % m/v foi a utilizada, visando menor consumo do reagente.



**Figura 5.1.1.e.** Relação entre o sinal analítico e a concentração de dimetilglioxima. Concentração de Ni =  $2,64 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ; Concentração de  $\text{NH}_3 = 0,30 \text{ mol L}^{-1}$ ; Vazão =  $3,6 \text{ mL min}^{-1}$ ; Comprimento da bobina de reação = 60 cm; Volume de amostra =  $480 \mu\text{L}$ .

A influência da concentração de etanol na altura do sinal analítico foi estudada de 20% v/v a 60% v/v. Os resultados são mostrados na figura 5.1.1.f. Como em outros experimentos, notamos que concentração de 20% v/v é a mínima necessária para evitar a precipitação da dimetilglioxima, esta concentração escolhida visando o mínimo consumo de etanol, uma vez que o acréscimo de álcool não introduz nenhuma vantagem.

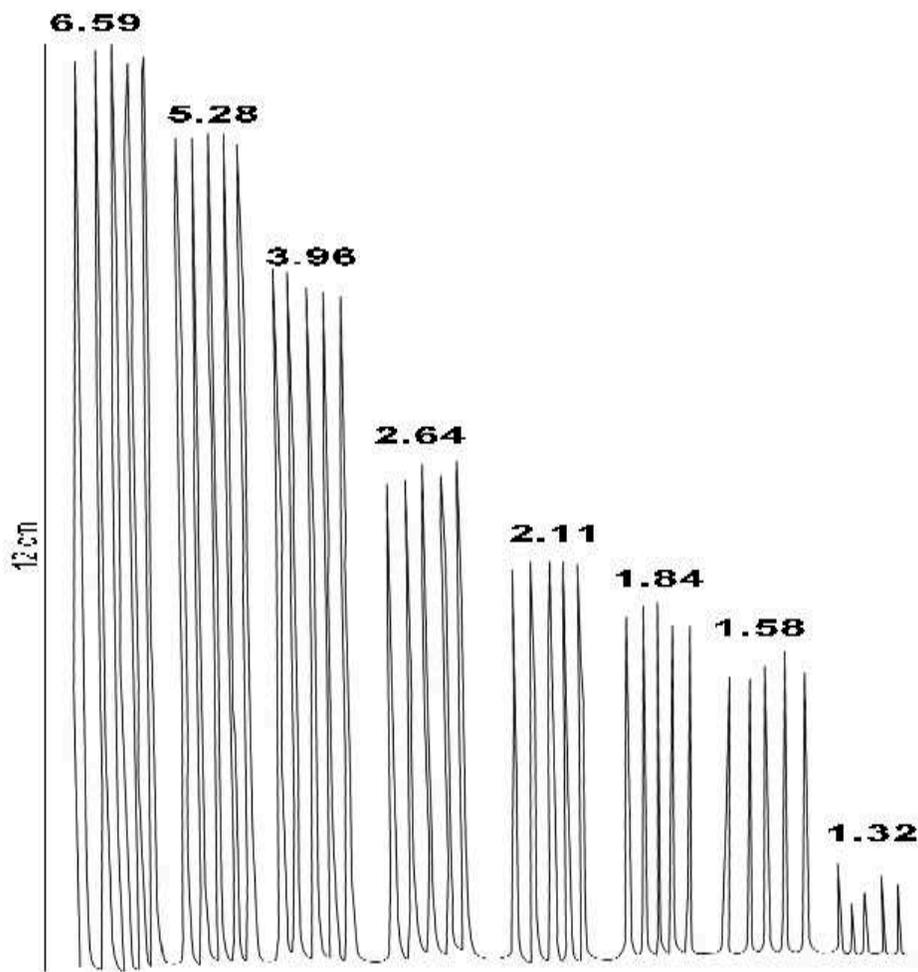


**Figura 5.1.1.g.** Relação entre o sinal analítico e a concentração de etanol na solução. Concentração de  $\text{Ni}^{2+} = 2,64 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ; Concentração de DMG = 0,10% m/v em etanol 20% v/v; Concentração de  $\text{NH}_3 = 0,30 \text{ mol L}^{-1}$ ; Vazão =  $3,6 \text{ mL min}^{-1}$ ; Comprimento da bobina de reação = 60 cm; Volume de amostra =  $480 \mu\text{L}$ .

### 5.1.2 Curva de calibração

Com todas as condições experimentais estabelecidas, iniciamos a obtenção de curvas de calibração.

A figura 5.1.2.a mostra o diagrama de calibração. Como se observa, abaixo de  $1,58 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  de concentração de níquel, a precipitação não é completa, (o sinal analítico está atenuado). Concentrações abaixo de  $1,32 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  de níquel, não produzem sinal por não ocorrer precipitação. Portanto, em face destes resultados, esta concentração foi considerada como o limite de detecção e a concentração de  $1,58 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  foi considerado o limite de quantificação.

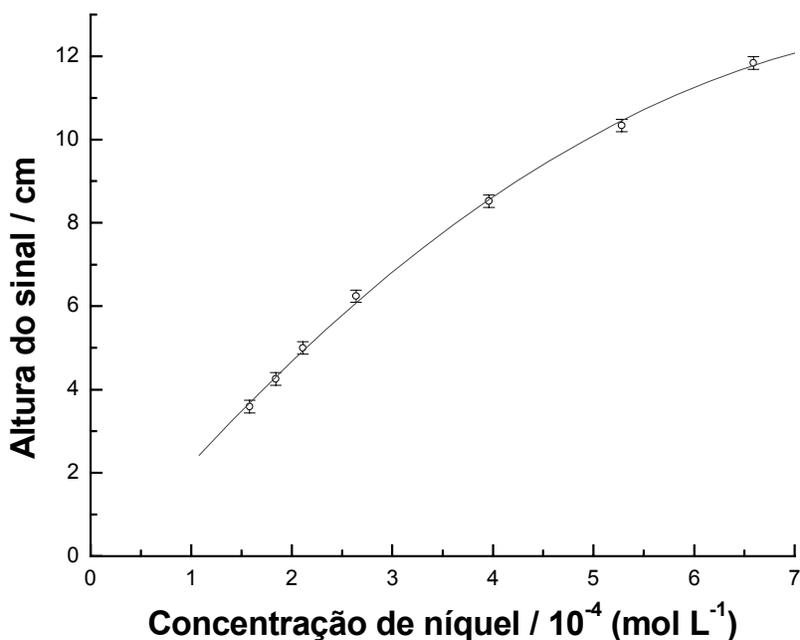


**Figura 5.1.2.a.** *Fiograma de calibração. Concentração de dimetilglioxima 0,10% m/v em etanol 20% (v/v) em solução aquosa. Bobina de reação de 60 cm. Velocidade total de fluxo =  $3,6 \text{ mL min}^{-1}$ . Concentrações de níquel, a partir da esquerda:  $6,59 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ;  $5,28 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ;  $3,96 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ;  $2,64 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ;  $2,11 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ;  $1,84 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ;  $1,58 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ;  $1,32 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ; em solução aquosa de amônia  $0,30 \text{ mol L}^{-1}$ . Volume de amostra de  $480 \mu\text{L}$ .  $1,0 \text{ cm} = 0,8 \text{ mV}$ .*

A curva de calibração relacionada ao fiagrama da figura 5.1.2.a, é mostrada na figura 5.1.2.b, sendo descrita pela equação:

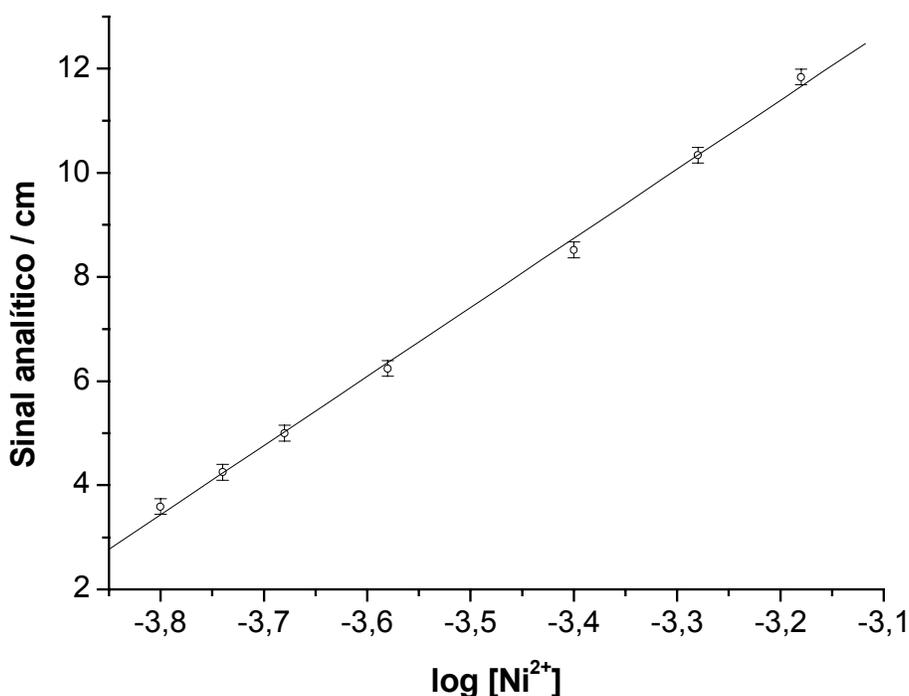
$$h = -0,580 + 2,956 \times 10^4 C - 1,640 \times 10^7 C^2; r = 0,9990$$

Usando esta equação foram calculadas as concentrações de níquel em amostras reais.



**Figura 5.1.2.b.** Curva de calibração relacionada ao fiagrama de calibração da figura 5.1.2.a:  
 $h = -0,580 + 2,956 \times 10^4 C - 1,640 \times 10^7 C^2; r = 0,9990$ .

Se desejado, pode ser obtida uma relação linear entre altura do sinal analítico e a concentração de níquel expressa pelo logaritmo, como visto na figura 5.1.2.c abaixo.



**Figura 5.1.2.c.** Relação entre o sinal analítico e o logaritmo da concentração de níquel:  $h = 53,84 + 13,27 \log [C]$ , ( $r = 0,9990$ ).

### 5.1.3 Ação de íons interferentes na metodologia proposta

A influência de outros cátions foi investigada, utilizando-se como referência uma solução padrão de níquel de concentração  $2,64 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  em  $\text{NH}_3$   $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ . Em frascos volumétricos separados foi feita a adição individual de soluções de sais de Fe(III), Al(III), Cr(III), V(V), Mo(VI), Cu(II) e Co(II) de modo a obter as concentrações desejadas, mantida constante a concentração de níquel. O alumínio, o crômio e o ferro diminuem o sinal analítico podendo chegar a suprimi-lo por completo.

Foi observado que, para evitar a interferência produzida por Fe(III), Al(III) e Cr(III) é necessário isolar o níquel de sua matriz, precipitando-o com dimetilgloxima, separando-o por filtração, e redissolvendo-o com ácido.

Também, observamos que Cu(II) interfere fortemente no método, provocando aumento no valor do sinal. Sua influência, porém, pode ser facilmente evitada pela adição de agente redutor, como ácido ascórbico (6 a 9 mg em 5 mL da solução sob análise) que reduz o cobre(II) para cobre(I). A adição de um pouco de tiocianato de sódio sólido (7 a 10 mg em 5 mL da solução), agitando-se gentilmente para dissolvê-lo, promove a precipitação do sal branco de cobre(I) ( $\text{Cu}_2(\text{SCN})_2$ ) que pode ser facilmente removido por centrifugação.

A adição, excedendo 20 vezes a concentração molar de níquel, de vanádio(V) ( $\text{NH}_4\text{VO}_3$ ) ou de molibdênio(VI) ( $\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), não teve influência significativa, assim como de cobalto(II) ( $\text{CoCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) até 10 vezes a concentração molar de níquel.

#### 5.1.4 Análise de amostras

As amostras abaixo relacionadas foram pesadas em Balança Metler Toledo AX-8, com o conteúdo de níquel isolado da matriz sólida por complexação com dimetilglioxima, tendo em sua composição:

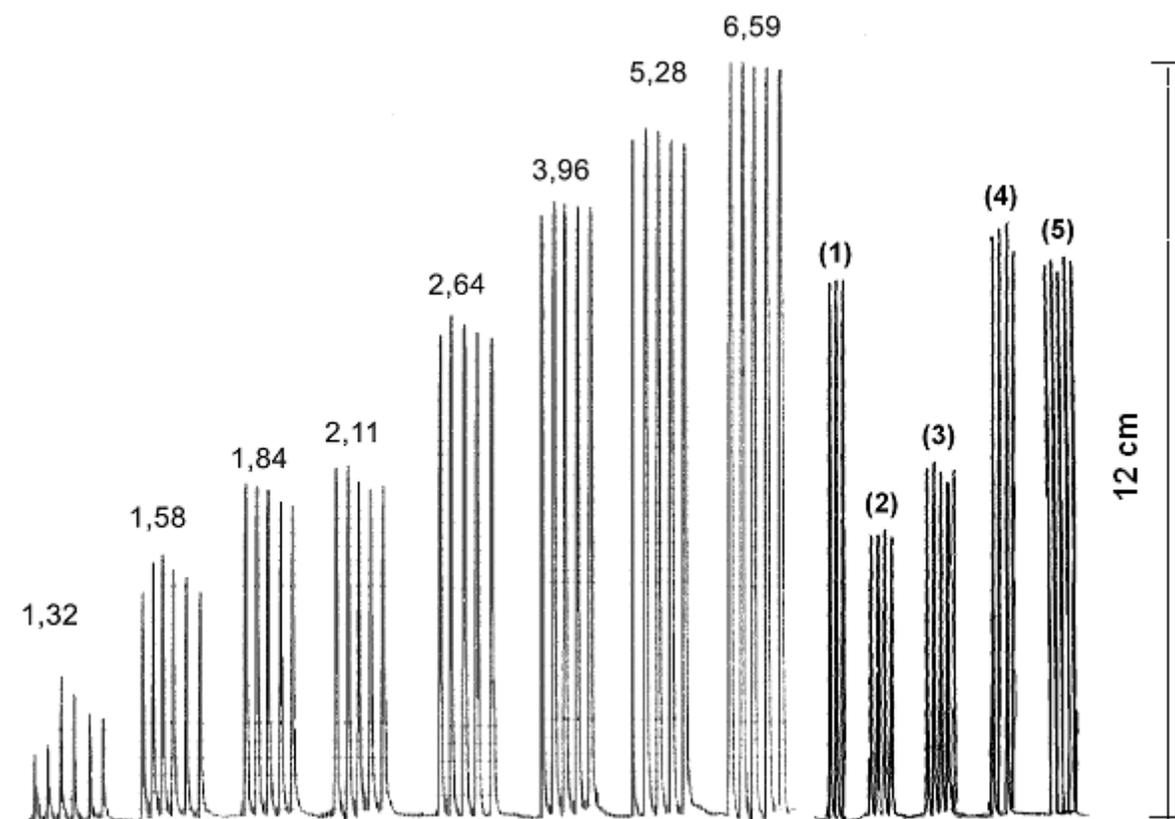
Amostra 1 – cobre metálico (aproximadamente 95% m/m);

Amostra 2 – aço contendo cobre e níquel;

Amostra 3 – espiral de cobre-níquel (conteúdo de cobre = 73%);

Amostra 4 – folha de níquel com conteúdo mínimo de 99,5 % m/m;

Amostra 5 – sulfato de níquel hexahidratado de grau analítico.



**Figura 5.1.4.** *Fiograma de calibração e de amostras contendo níquel.*

<b>Amostra</b>	<b>Concentração na solução final / <math>10^{-4}</math> (mol L<sup>-1</sup>)</b>
1	3,156
2	1,613
3	2,269
4	3,528
5	3,120

### 5.1.5 Análise dos resultados

Foram efetuadas, para efeito de comparação, análises das citadas amostras contendo níquel, por outros métodos, tais como: gravimetria, espectroscopia de absorção atômica (AAS), plasma indutivamente acoplado (ICP) e fluorescência de raios-X (XRF). Os resultados obtidos com o método proposto foram comparados com os dos outros métodos usando o teste  $t$  pareado de Student.

O teste  $t$  de Student, ou simplesmente teste  $t$  [211, 212] é empregado para fazer a comparação valores médios obtidos por dois métodos diferentes.

A proximidade mútua entre os dois métodos pode ser testada por intermédio do critério, expresso pela relação [212]:

$$t = \frac{\bar{x}_A - \bar{x}_B}{\sqrt{\frac{(n_A + n_B)(n_A S_A^2 + n_B S_B^2)}{n_A n_B (n_A + n_B - 2)}}$$

Onde:

$\bar{x}_A$  e  $\bar{x}_B$  são as médias aritméticas dos resultados dos dois métodos;

$n_A$  e  $n_B$  representam o número de determinações paralelas e efetuadas em cada método, visando a obtenção do valor médio;

$S_A$  e  $S_B$  são os desvios padrão dos métodos A e B;

$(n_A + n_B - 2)$  representa o grau de liberdade.

O valor calculado de  $t$  é comparado com o tabelado para o número de graus de liberdade  $\nu = (n_A + n_B - 2)$ .

No presente trabalho temos  $n_A = 5$  para o método FIA,  $n_A = \infty$  para a folha de níquel, e  $n_B = 3$  para os métodos analíticos de referência. Deste modo, para coeficiente de confiança de 0,95, os valores tabelados de  $t$  são: para  $\nu = 6$  ( $t = 2,447$ ); para  $\nu = \infty$  ( $t = 1,960$ ) [211, 212].

Se os valores de  $t$  calculado são menores que o  $t$  tabelado, pode-se dizer que há concordância entre os resultados obtidos com o método analítico proposto e aqueles do método de referência.

**Tabela 5.1.5.** Comparação, através do teste *t* pareado de Student [211, 212], entre os resultados obtidos com o método proposto e aqueles de métodos de referência. Resultados em porcentagem, massa de níquel em relação à massa de amostra (m/m). Tabelado *t* = 2,447 para o grau de liberdade  $\nu = (n_A = 5, n_B = 3)$ , ( $\nu = n_A + n_B - 2 = 6$ ) e coeficiente de confiança  $(1 - \alpha) = 0,95$  (95% de nível de confiança). Grav – gravimetria clássica com dimetilglioxima; Metal – folha de níquel Carlo Erba com conteúdo mínimo de 95%;  $n_2$  foi considerado como  $\infty$  e portanto  $\nu = \infty$  e *t* tabelado = 1,960.

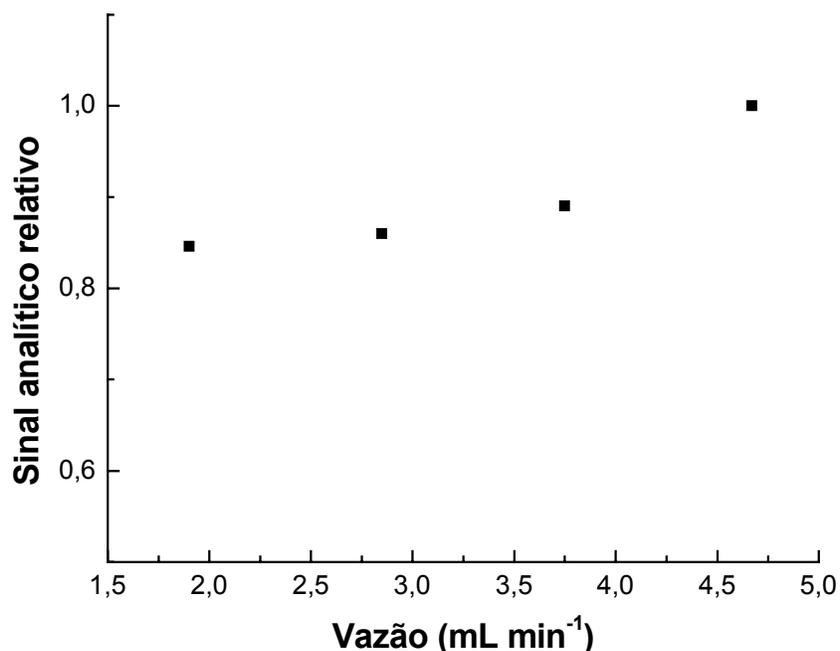
Amostra	Método proposto (%m/m)	±SD (%m/m)	±RSD (%)	Método de referência (%m/m)	±SD (%m/m)	±RSD (%)	<i>t</i> Calc.
1	3,09	0,10	3,2	3,30 (AAS)	0,12	3,6	2,307
2	4,25	0,12	2,8	4,28 (AAS)	0,15	3,5	0,090
2	4,25	0,12	2,8	4,40 (ICP)	0,15	3,1	0,582
3	25,6	0,6	2,3	25,8 (XRF)	0,5	1,9	0,447
4	100,5	3,0	3,0	99,75 (Grav)	0,25	0,25	0,374
5	20,5	0,5	2,4	20,48 (Grav)	0,02	0,10	0,060
±RSD médio			2,7				

## 5.2 Análise de sulfato

### 5.2.1 Otimização do sistema de fluxo

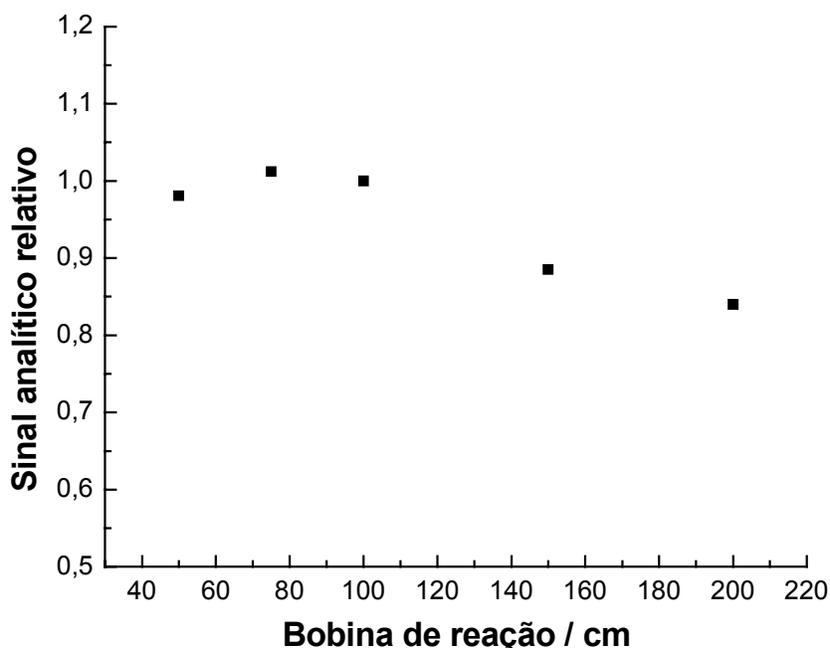
Foram investigados os diversos parâmetros que influenciam o desempenho de um sistema FIA, com vistas à otimização. Para tal, foi empregada uma solução de íons sulfato de concentração 100 ppm, obtida da diluição da solução estoque descrita no item 3.1.2.1.1, na página 46. A figura 5.2.1.a mostra a dependência da altura do sinal em relação à vazão na faixa de 1,90 a 4,67 mL min<sup>-1</sup>. Foi escolhido este último valor, visando maior intensidade do sinal e maior frequência analítica. É interessante notar que, comumente, a altura do sinal analítico diminui com o aumento da vazão. No presente caso ocorre o contrário, embora o acréscimo não seja grande. É provável que isto ocorra em função do tamanho das partículas do precipitado que, em vazões maiores, por alcançarem a cela de detecção, mais

rapidamente cresceram menos do que em vazões menores. Assim, um número maior de partículas (a quantidade total de  $\text{BaSO}_4$  é constante) significa maior superfície para reflexão, aumentando a intensidade do sinal.



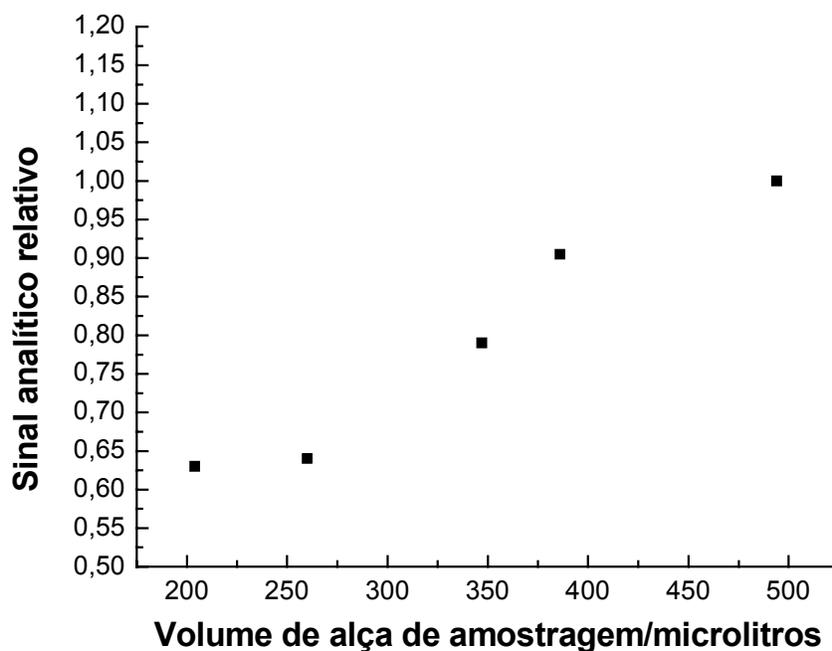
**Figura 5.2.1.a.** Relação entre a altura do sinal e a vazão. Concentração de íons  $\text{Ba}^{2+} = 0,404 \text{ mol L}^{-1}$  com álcool polivinílico (PVA) 0,05% m/v em solução de HCl  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ ; Concentração de íons sulfato = 100 ppm; Comprimento da bobina de reação = 100 cm; Volume de amostra = 494  $\mu\text{L}$ .

A figura 5.2.1.b mostra a influência do comprimento da bobina de reação na altura do sinal analítico. Observa-se um pequeno aumento do sinal até a bobina de 100 cm após o que este começa a decair. Adotou-se 100 cm como comprimento de trabalho. A diminuição do sinal para bobinas maiores do que 100 cm, tem origem no aumento do tempo de residência do sulfato de bário no sistema, e pode ser interpretada da mesma forma que os resultados para as menores vazões (fig. 5.2.1.a), isto é, como resultante do aumento do tamanho dos cristais com conseqüente diminuição da reflexão e, portanto, do sinal.



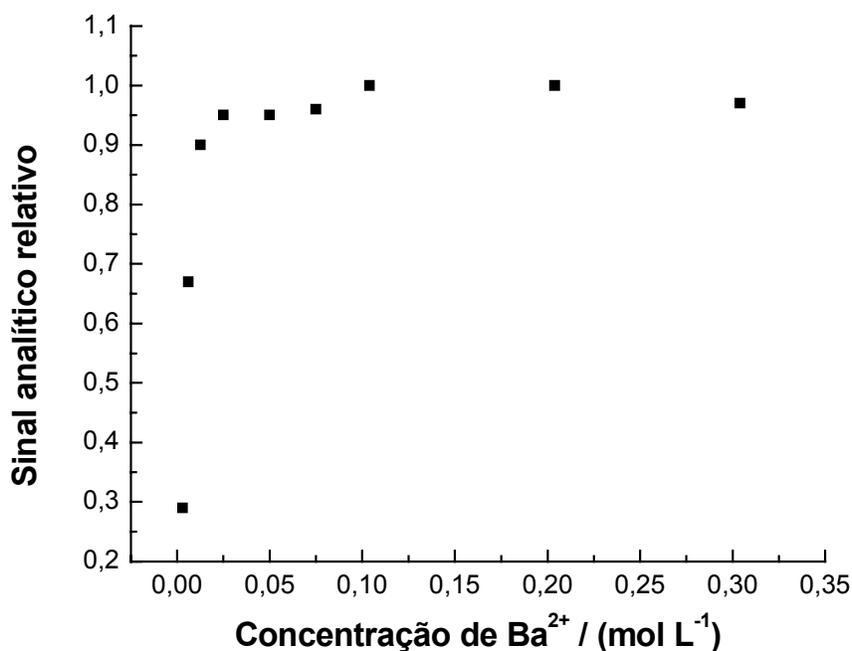
**Figura 5.2.1.b.** Relação entre o comprimento do caminho reacional e a altura do sinal analítico. Concentração de íons  $Ba^{2+} = 0,404 \text{ mol L}^{-1}$  com álcool polivinílico (PVA) 0,05% m/v em solução de HCl  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ ; Concentração de íons sulfato = 100 ppm; Vazão =  $4,67 \text{ mL min}^{-1}$ ; Volume de amostra =  $494 \mu\text{L}$ .  $1,0 \text{ cm} = 0,08 \text{ mV}$ .

Outro parâmetro analisado foi a influência, na intensidade do sinal analítico, do volume da alça de amostragem, entre  $200 \mu\text{L}$  e  $494 \mu\text{L}$ . Observa-se, na figura 5.2.1.d, um maior aumento no sinal entre  $250$  e  $400 \mu\text{L}$ , e uma aumento mais discreto entre  $400$  e  $494 \mu\text{L}$ . Como a intensidade obtida com  $494 \mu\text{L}$  é a mais alta (aprox.  $13 \text{ cm}$  ou  $10,4 \text{ mV}$ ) adotou-se este valor, que não traz problemas em relação ao tempo de limpeza da linha e, portanto, não diminui a frequência analítica.



**Figura 5.2.1.d.** Relação entre o volume da alça de amostragem e o sinal analítico. Concentração de íons  $Ba^{2+} = 0,404 \text{ mol L}^{-1}$  com álcool polivinílico (PVA) 0,05% m/v em solução de HCl  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ ; Concentração de íons sulfato = 100 ppm; Vazão =  $4,67 \text{ mL min}^{-1}$ ; Bobina de reação = 100 cm; Volume de amostra =  $494 \mu\text{L}$ .  $1,0 \text{ cm} = 0,08 \text{ mV}$ .

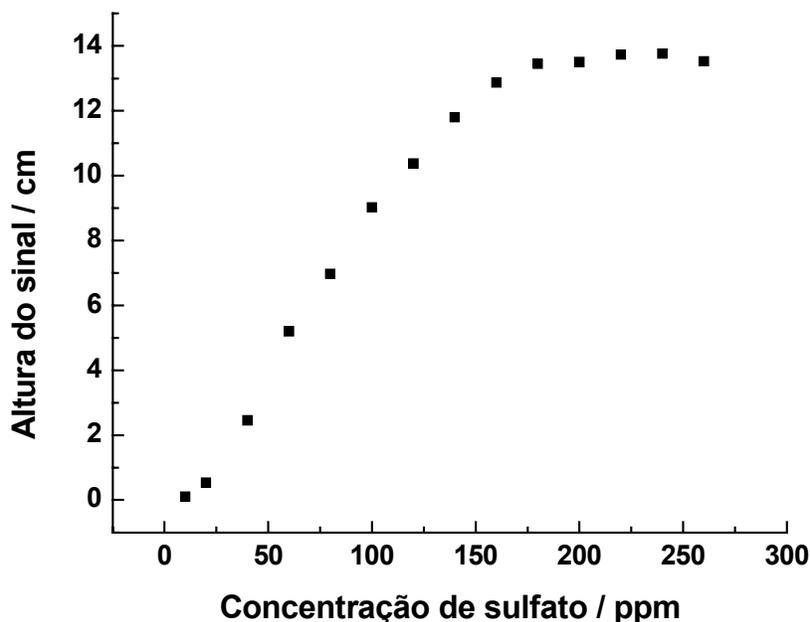
Especial atenção foi dada à influência da concentração de íons  $Ba^{2+}$  em relação ao sinal analítico. Krug et al. [120] empregaram solução de  $Ba^{2+} 0,204 \text{ mol L}^{-1}$ , porém, no nosso caso, observamos que, acima da concentração  $0,03 \text{ mol L}^{-1}$  não ocorre aumento de sinal, isto é, a precipitação de sulfato já é quantitativa nesta concentração. Para dar uma margem de segurança optou-se por usar  $0,05 \text{ mol L}^{-1}$  que, corresponde a 25% da concentração usada no trabalho citado [120].



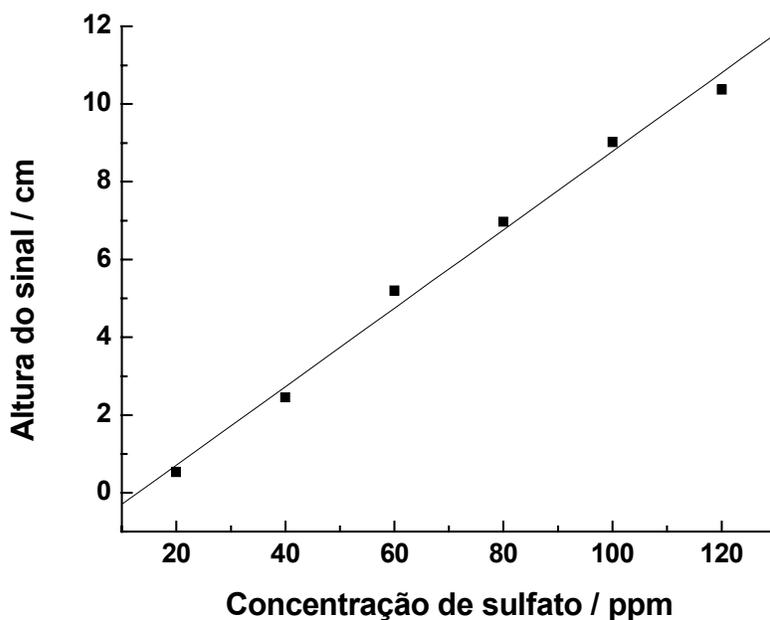
**Figura 5.2.1.e.** Influência da concentração de íons Ba<sup>2+</sup> na altura do sinal analítico. Concentração de íons sulfato = 100 ppm; Vazão = 4,67 mL min<sup>-1</sup>; Bobina de reação = 100 cm; Volume de amostra = 494 µL. 1,0 cm = 0,08 mV.

Ajustadas as condições de trabalho, foram obtidas as curvas de calibração.

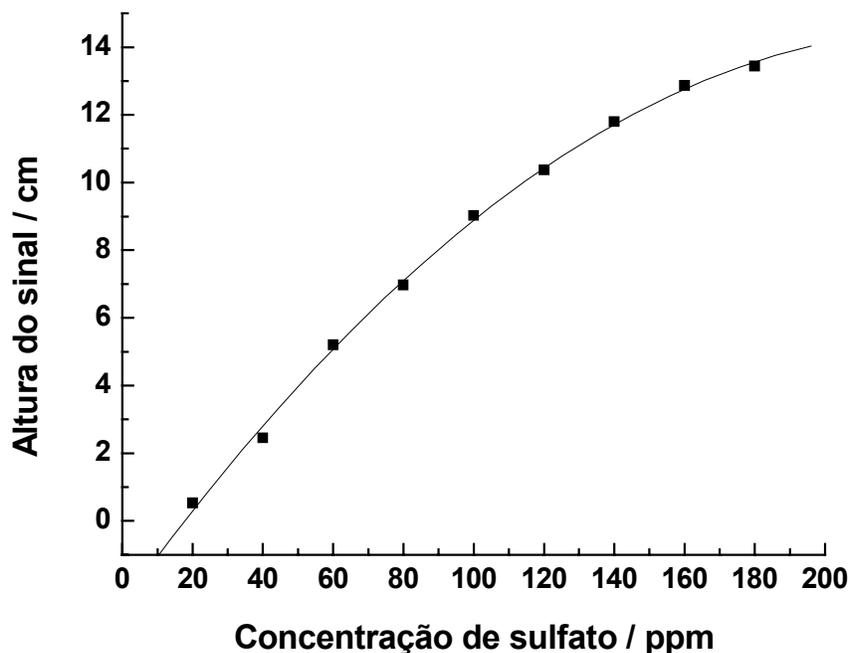
Na curva mostrada na figura 5.2.1.f, nota-se que, a partir de 200 ppm (0,002 mol L<sup>-1</sup>) de sulfato o sinal analítico permanece constante. Assim, a parte útil da curva calibração situa-se entre 20 e 180 ppm de sulfato (0,0002 a 0,0018 mol L<sup>-1</sup>), sendo descrita por uma equação polinomial (figura 5.2.1.h). Se for considerada a faixa de concentração entre 20 e 120 ppm (Figura 5.2.1.g), a curva de calibração pode ser descrita pela equação de uma reta.



**Figura 5.2.1.f.** Curva de calibração do sistema  $Ba^{2+}/SO_4^{2-}$ . Concentração de íons  $Ba^{2+} = 0,050 \text{ mol L}^{-1}$  com álcool polivinílico (PVA) 0,05% m/v em solução de HCl  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ ; Vazão =  $4,67 \text{ mL min}^{-1}$ ; Bobina de reação = 100 cm; Volume de amostra =  $494 \mu\text{L}$ .  $1,0 \text{ cm} = 0,08 \text{ mV}$ .



**Figura 5.2.1.g.** Curva de calibração do sistema  $Ba^{2+}/SO_4^{2-}$ , entre 20 e 120 ppm, descrita pela equação:  $h = -1,31 + 0,101 C$  ( $r = 0,996$ ).  $1,0 \text{ cm} = 0,08 \text{ mV}$ .

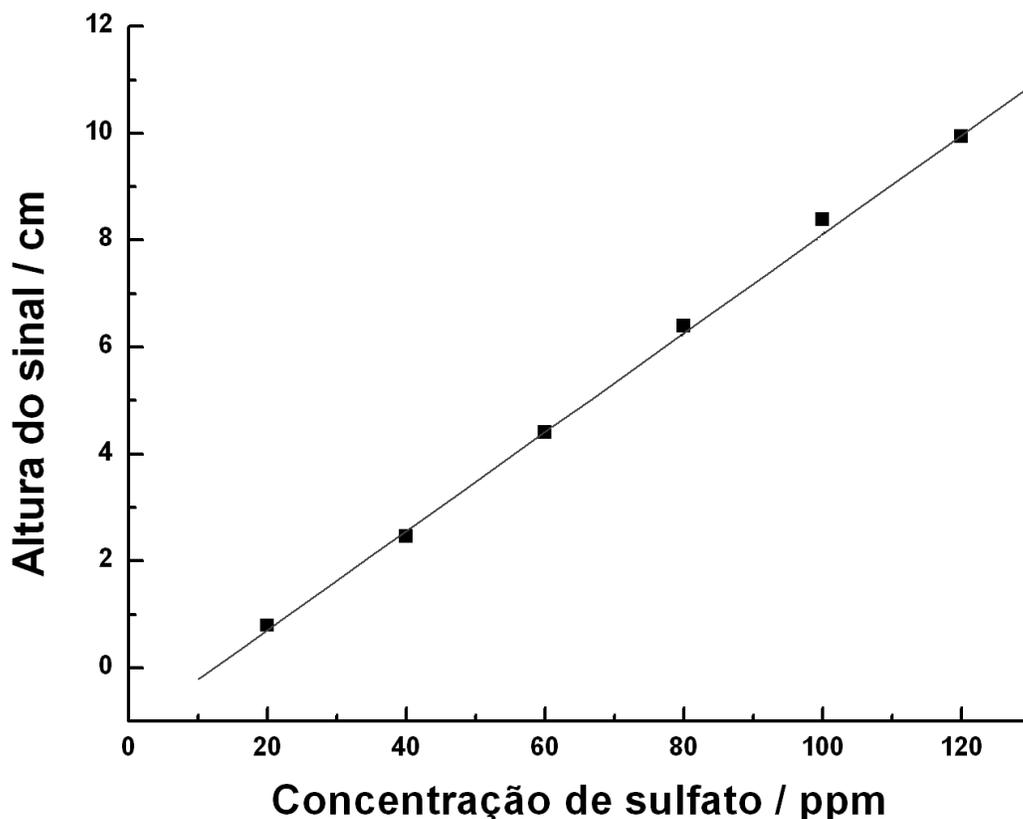


**Figura 5.2.1.h.** Parte polinomial da curva de calibração do sistema  $Ba^{2+}/SO_4^{2-}$ , descrita pela equação :  $h = - 2,46 + 0,144 C - 3,05 \times 10^{-4} C^2$  ( $r = 0,998$ ) .  $1,0 \text{ cm} = 0,08 \text{ mV}$ .

## 5.2.2 Análise de amostras

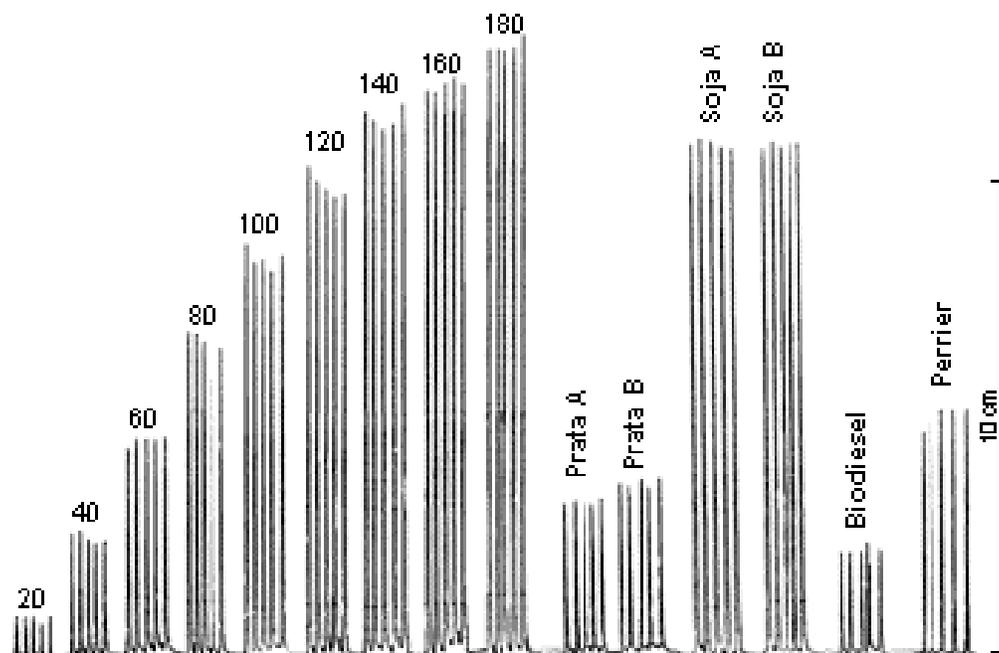
Foram efetuadas análises de amostras reais usando o método proposto e o método turbidimétrico discreto [210]: águas minerais obtidas no comércio local, (Prata A e B) e Água Perrier); biodiesel; folhas de soja (A e B).

A curva de calibração do método FIA usada na análise de amostras reais, é mostrada na figura 5.2.2.a, sendo descrita pela equação  $h = -1,138 + 0,0934 C$ , onde  $h$  é a altura do sinal em centímetros e  $C$  a concentração do sulfato em ppm. Observou-se, neste caso, excelente linearidade entre 20 e 120 ppm de sulfato ( $r = 0,9993$ ).



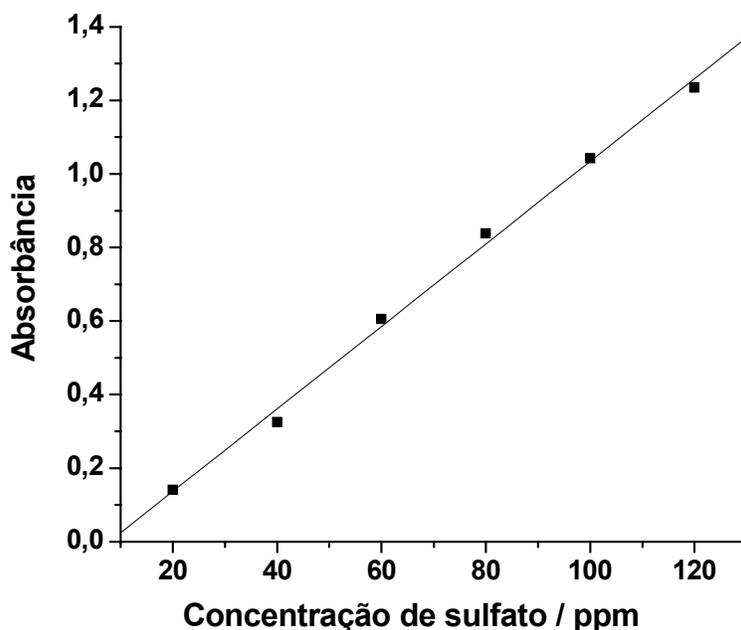
**Figura 5.2.2.a.** Método FIA - Curva de calibração usada para as amostras reais:  $h = -1,138 + 0,0934 C$  ( $r = 0,9993$ ). Concentração de íons  $Ba^{2+} = 0,050 \text{ mol L}^{-1}$  com álcool polivinílico (PVA) 0,05 % m/v em solução de HCl  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ ; Concentração de íons sulfato = 100 ppm; Vazão =  $4,67 \text{ mL min}^{-1}$ ; Bobina de reação = 100 cm; Volume de amostra =  $494 \mu\text{L}$ ; Fundo de escala = 20 mV ( $1,0 \text{ cm} = 0,08 \text{ mV}$ ). As barras de desvio que representam a variação média na leitura do sinal analítico correspondem à altura do símbolo ■.

O diagrama de calibração, juntamente com os sinais referentes às amostras reais é mostrado na figura 5.2.2.b



**Figura 5.2.2.b.** *Fiograma de calibração e de amostras contendo níquel. Concentração de íons  $Ba^{2+}$  de  $0,050 \text{ mol L}^{-1}$  com álcool polivinílico  $0,05\% \text{ m/v}$  em  $HCl$   $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ . Comprimento da bobina reacional =  $100 \text{ cm}$ . Vazão =  $4,67 \text{ mL min}^{-1}$ . Volume de amostra =  $494 \mu\text{L}$ .  $1,0 \text{ cm} = 0,8 \text{ mV}$ . Concentrações em ppm indicadas sobre os sinais analíticos.*

A construção da curva de calibração do método turbidimétrico discreto [100], é mostrada na figura 5.2.2.c, sendo descrita pela equação  $A = - 0,0879 + 0,01122 C$  ( $r = 0,998$ ).



**Figura 5.2.2.c.** Curva de calibração método turbidimétrico discreto  $A = - 0,0879 + 0,01122 C$  ( $r = 0,998$ ). As barras de desvio que representam a variação média na leitura do sinal analítico correspondem à altura do símbolo.

Com base nas equações de calibração foram calculadas (tabela 5.2.2.1) as concentrações das amostras reais onde são mostrados os resultados obtidos, assim como os desvios padrão, os desvios padrão relativos, os valores do teste  $t$  pareado de Student [211, 212].

**Tabela 5.2.2.1.** Comparação, através do teste  $t$  [211, 212], entre os resultados obtidos pelo método FIA e turbidimétrico e expressos em sulfato.  $t$  tabelado = 3,707, grau de liberdade ( $n_1 + n_2 - 2$ ) = 6 para  $(1 - \alpha) = 0,01$  (0,99 de nível de confiança) e 2,447 para  $(1 - \alpha) = 0,05$  (0,95 de nível de confiança). Comparação das precisões dos métodos: valores de  $F$  [213] para coeficiente de confiança 0,95.

Amostra	Rótulo	FIA / ppm	$\pm$ DP /ppm	$\pm$ DPR %	Turb. discreto / ppm	$\pm$ DP /ppm	$\pm$ DPR %	$t$ Calc.	F Calc.	F* Tabelado
Prata A	20,6	22,3	0,7	3,3	23,2	0,7	3,0	1,36	1,00	6,94
Prata B	20,6	24,1	0,4	1,8	25,6	0,7	2,7	3,34	3,06	6,94
Água Perrier	42,0	67,4	2,6	3,9	70,1	2,2	3,1	1,52	1,40	19,25
		mg /kg			mg /kg					
Folhas de soja A		2,47	0,03	1,2	2,53	0,04	1,6	2,01	1,78	6,94
Folhas de soja B		3,47	0,04	1,1	3,55	0,05	1,4	2,16	1,56	6,94
	Limite máximo	% m/m			% m/m					
Biodiesel	0,003	0,00158	0,00003	1,9	0,00155	0,00006	4,1	0,81	4,00	6,94

Na tabela 5.2.2.1, observa-se que os valores calculados de  $t$ , para nível de confiança de 0,99 são todos menores que o valor tabelado para os parâmetros dados. Para nível de confiança de 0,95 apenas em um caso (Prata B) o valor de  $t$  é um pouco maior do que o limite. Podemos concluir que existe total concordância dos resultados das análises pelos métodos FIA e turbidimétrico discreto, no nível de confiança de 0,99. No nível de confiança de 0,95 a concordância pode ser considerada satisfatória.

Os resultados do teste  $F$  [213] para o nível de confiança de 0,95 mostram perfeita concordância entre as precisões do método proposto e o de referência.

## 6. Conclusão

### 6.1 Análise de níquel

A transposição de procedimento de refletância difusa efetuado em modalidade estacionária [59, 65] para sistema de análise em fluxo, no caso da análise de níquel, foi o objetivo inicial do trabalho desta dissertação. Pode-se que foi alcançado pleno sucesso tendo sido alcançada uma freqüência analítica (120 amostras por hora).

O sistema FIA de refletância difusa no visível para a determinação de níquel com dimetilglioxima, apesar das características desfavoráveis do precipitado, como exposto acima, mostrou-se viável tanto no que diz respeito à precisão como à exatidão, além de apresentar boa freqüência analítica.

As interferências podem ser facilmente evitadas extraindo-se o níquel da matriz analítica através de sua precipitação como níquel-dimetilglioximato, dissolvendo-se o precipitado em ácido nítrico diluído e então empregando a solução final no método analítico proposto.

O arranjo utilizado é de baixo custo, com seus componentes, LED e LDR, facilmente obtidos comercialmente. Uma outra possibilidade consiste em utilizar um espectrofotômetro convencional, com a vantagem de verificar-se o espectro completo na região do visível.

Considerando as condições experimentais, aproximadamente 60 amostras por hora podem ser processadas. Na utilização de volumes menores de amostra, atinge-se a freqüência de 120 determinações por hora.

Este estudo mostra que é possível o uso, em sistemas em fluxo, de reações de precipitação onde o sólido formado apresenta características desfavoráveis como de níquel-dimetilglioximato.

## 6.2 Análise de sulfato

A comparação entre a metodologia FIA por nós desenvolvida e aquela descrita no artigo de Krug et al. [120], indica que ambas geram resultados analíticos com adequadas precisão e exatidão. Porém, o uso de cela de refletância dotada do par LED/LDR, representa uma considerável simplificação em relação ao uso de cela em espectrofotômetro. O coeficiente de regressão linear no âmbito de 0,999 foi obtido num intervalo maior de concentração de sulfato, a saber, 20-70 para [120] e 20-100 ppm, no trabalho desta dissertação. No caso da referência [120], foram empregadas três bobinas de reação em sistema FIA de confluência, sendo que empregamos uma única bobina precedida de um amortecedor de pulsação helicoidal. Também empregamos lavagem da cela de fluxo por solução alcalina de EDTA, por intermédio de seringa plástica hipodérmica. Neste trabalho quanto em [120], foi verificada a importância do uso de estabilizador de colóide (PVA 0,05% m/v) na repetibilidade do sinal analítico. Em nosso trabalho foi empregada uma nova matriz analítica, ou seja, amostra de biodiesel. Também foi obtida a frequência analítica de 120 determinações por hora, observada em [120].

De forma similar a descrito para a análise de níquel, a formação de precipitado de sulfato de bário, no interior de sistema de fluxo, pode provocar efeitos indesejáveis tais como, deriva da linha de base, entupimento progressivo das tubulações e instabilidade no sinal analítico. Uma diferença fundamental, porém, é que o precipitado de sulfato de bário é muito fino, enquanto que o de níquel-dimetilglioximato é volumoso. O método por nós estudado objetivou a superação de tais dificuldades, o que, sem dúvida, foi alcançado nos dois casos.

Em relação ao método de referência, o procedimento desenvolvido neste trabalho faz uso de aparelhagem mais simples e de baixo custo além de usar solução reagente de bário de concentração mais baixa.

Os resultados analíticos foram satisfatórios tanto no que se refere à precisão como à exatidão. A frequência analítica alcançada foi de 120 determinações por hora.

## **7. Perspectivas**

Como perspectivas para trabalhos futuros podemos supor que a metodologia desenvolvida neste trabalho possa ser aplicada à outros analitos que formam precipitados, coloridos ou não, com reagentes adequados. Podemos citar como exemplos a formação de carbonatos, hidróxidos de metais de transição, fosfatos, cloretos, sulfatos, complexos de metais de transição, etc.

## 8. Referências bibliográficas

1. Stewart, K.K., *Talanta*, 28, 789 - 797 (1981).
2. Fang, Z., *Microchem J.*, 45, 137 - 142 (1992).
3. Skeggs, L.T., *Am. J. Clin. Pathol.*, 28, 311 - 318 (1957).
4. Bladel, W.J., Hicks G.P., *Anal. Chem.*, 34, 388 - 394 (1962).
5. Spackman, P.H., Stein, W.H., More, S., *Anal.Chem.*, 30, 1190 - 1195 (1958).
6. Gerding, J.J.T., Kempen, H.J.M., Lamers, B.J.M., Gerding. M.H., *J. Cromatogr.* , 66, 145 - 152 (1972).
7. Nagy, G., Féher, Z.S., Pungor, E., *Anal. Chim. Acta*, 52, 47 - 54 (1970).
8. White, V.R., Fitzgerald, J.M., *Anal. Chim. Acta*, 44, 1267 - 1269 (1972).
9. Fehér, Z.S., Pungor, E., *Anal. Chim. Acta*, 71, 425 - 432(1974).
10. Basson, W.D., Bohmer, R.G., *Analyst*, 97, 266 - 270 (1972).
11. Ruzicka,J., Hansen, E.H., *Anal. Chim. Acta*, 78, 145 - 157 (1975).
12. Ruzicka, J., Stewart, J.W.B., *Anal. Chim. Acta*, 79, 79 - 91 (1975).
13. Dutt, S.E., Mottola, H.A., *Anal.Chem.*, 47, 357 - 359 (1975).
14. Stewart, J.W.B., Ruzicka, J., Bergamin, H.F., Zagatto, E.A.G., *Anal. Chim. Acta*, 81, 371 - 376 (1976).
15. Ruzicka, J., Stewart, J.W.B., Zagatto, E.A.G., *Anal. Chim. Acta*, 81, 387-396 (1976).
16. Stewart, J.W.B., Ruzicka, J., *Anal. Chim. Acta*, 82, 137 - 142 (1976).
17. Hansen, E.H., Ruzicka, J., *Anal. Chim. Acta*, 87, 353 - 359 (1976).
18. Betteridge, D., Ruzicka, J., *Talanta*, 23, 409 - 414 (1976).
19. Ruzicka, J., Hansen, E.H., Zagatto, E.A.G., *Anal. Chim. Acta*, 88, 1 - 16 (1976).
20. Hansen, E.H., Ruzicka, J., Rietz, B., *Anal. Chim. Acta*, 89, 241 - 247 (1976).
21. Hansen, E.H., Krug, F.J., Ghose, A.K., Ruzicka, J., *Analyst*, 102, 714 - 719 (1977).
22. Ruzicka, J., Hansen, E.H., *Chemtec*, 15, 756 - 764 (1979).
23. Ruzicka, J., Hansen, E.H., *Anal. Chim. Acta*, 99, 37 - 76 (1978).
24. Ruzicka, J., Hansen, E.H., *Anal. Chim. Acta*, 114, 19 - 44 (1980).
25. Ruzicka, J., *Analyst*, 119, 1925 - 1934 (1994).
26. Reis, B.F., Giné, M.F., Kronka, E.A.M., *Química Nova*, 12(1), 82 - 91 (1989).

27. Krug, F.J., Zagatto, E.A.G., Reis, B.F., Bahia, F.O., Jacintho, A.O., Jorgensen, J.S., *Anal. Chim. Acta*, 145, 189 - 196 (1983).
28. Krug, F.J., Bergamin, H., Zagatto, E.A.G., *Anal. Chim. Acta*, 179, 103 -118 (1986).
29. Krug, F.J., Reis, B.F., Giné, M.F., Zagatto, E.A.G., Ferreira, J.R., Jacintho, A.O., *Anal. Chim. Acta*, 151, 39 - 48 (1983).
30. Ruzicka, J., Hansen, E.H., "Flow Injection Analysis", John Willey & Sons, New York (1988).
31. Tubino, M., Barros, F.G., *Química Nova*, 14(1), 49 - 51 (1991).
32. Bergamin, H., Reis, B.F., Jacintho, A.O., Zagatto, E.A.G., *Anal. Chim. Acta*, 117, 81 - 89 (1980).
33. Reis, B.F., *Química Nova*, 19(1), 51 - 58 (1996).
34. Bergamin, H., Reis, B.F., Zagatto, E.A.G., *Anal. Chim. Acta*, 97, 427 - 431 (1978).
35. Nóbrega, J.A., Fatibello, F.O., Vieira, I.C., *Analyst*, 119, 2101 - 2109 (1994).
36. Tanaka, A., Degushi, K., Degushi, T., *Anal. Chim. Acta*, 261, 281-286 (1992).
37. Bergamin, H., Zagatto, E.A.G., Krug, F.J., Reis, B.F., *Anal. Chim. Acta*, 101, 17 - 23 (1978).
38. Jacintho, A.O., Zagatto, E.A.G., Reis, B.F., Pessenda, L.C.R., Krug, F.J., *Anal. Chim. Acta*, 130, 361 - 368 (1981).
39. Zagatto, E.A.G., Jacintho, A.O., Mortatti, J., Bergamin, H., *Anal. Chim. Acta*, 120, 399 - 403 (1980).
40. Reis, B.F., Jacintho, A.O., Mortatti, J., Krug, F.J., Zagatto, E.A.G., Bergamin, H., Pessenda, L.C.R., *Anal. Chim. Acta*, 123, 221 -228 (1981).
41. Giné, M.F., Reis, B.F., Zagatto, E.A.G., Krug, F.J., Jacintho, A.O., *Anal. Chim. Acta*, 155, 131 - 138 (1983).
42. Krug, F.J., Reis, B.F., Giné, M.F., Zagatto, E.A.G., Ferreira, J.R., Jacintho, A.O., *Anal. Chim. Acta*, 151, 39 - 48 (1983).
43. Dutt, V.V.S.E., Scheeler, D., Mottola, H.A., *Anal. Chim. Acta*, 94, 289 - 296 (1977).
44. Dutt, V.V.S.E., Mottola, H.A., *Anal. Chem.*, 49, 776 - 779 (1977).
45. Wolff, C., Mottola, H.A., *Anal. Chem.*, 49, 2118 - 2121 (1977).
46. Mottola, H., *Anal. Chim. Acta*, 145, 27 - 39 (1983).
47. Marshall, M. A., Mottola, H., *Anal. Chem.*, 57, 729 - 733 (1985).

48. Dutt, V. V. S. E., Mottola, H., *Anal. Chem.*, 46, 1090 – 1094 (1974).
49. Hansen, E.H., Ruzicka, J., *J.Chem.Educ.*, 56, 677 - 680 (1979).
50. Bergamin, H., Medeiros, J.X., Reis, B.F., Zagatto, E.A.G., *Anal. Chim. Acta*, 101, 9 - 16 (1978).
51. Bergamin, H., Reis, B.F., Jacintho, A.O., Zagatto, E.A.G., *Anal. Chim. Acta.*, 117, 81 – 89 (1980).
52. Bergamin, H., Krug, F.J., Zagatto, A.O., Arruda, E.C., Coutinho, C.A., *Anal. Chim. Acta.*, 190, 177 – 184 (1986).
53. Betteridge, D., Fields, B., *Anal. Chem.*, 50, 654 – 656 (1978).
54. Muller, H., W., Frey, Bohme, B., Fresenius J. *Anal. Chem.*, 341, 647 - 649 (1991).
55. Kuroda, R., Mochizuki, T., *Talanta*, 28, 389 – 393 (1981).
56. Nóbrega, J.A., Fatibello, O.F., Vieira, I.C., *Analyst*, 119, 2101 – 2104 (1994).
57. Rodrigues, T. C., Tubino, M., Godinho, O.E.S., Neto, G.O., *Anal. Sciences*, 17, 629 – 633 (2001).
58. G. Kortüm; *Reflectance Spectroscopy, Principle, Methods, Applications*, translated from the German by J. E. Lohr, Springer - Verlag, 1969, p. 366
59. Tubino, M., Rossi, A V., Magalhães, M.E.A., *Anal. Letters*, 30(2), 271 – 282 (1997).
60. Rossi, A.V., He, X., Tubino, M., *Anal. Letters*, 33(9), 1885 – 1898 (2000).
61. Matias, F.A.A., Vila, M.M.D.C., Tubino, M., *J. Braz. Chem. Soc.*, 15, 327 – 330 (2004).
62. Tubino, M., Souza, R.F., *Talanta*, 68, 776 – 780 (2006).
63. Kealey, D., *Talanta*, 19, 1563 - 1571 (1972).
64. Kealey, D., *Talanta*, 21, 475 - 480 (1974).
65. Matias, F.A.A., Vila, M.M.D.C., Tubino, M., *Sensor and Actuators B*, 88, 60 - 66 (2003).
66. Ruzicka J., Hansen, E.H., *Anal. Chim. Acta.*, 173, 3 – 21 (1985).
67. Ruzicka, J., *Anal. Chim. Acta.*, 308, 14 – 19 (1995).
68. Kuswandi, B., Narayanaswamy, R., *Anal. Letters*, 31(3), 395 – 410 (1998).
69. Miró, M., Frenzel, W., Estela, J.M., Cerdá, V., *Analyst*, 126, 1740 - 1746 (2001).
70. Yosuf, N.A., Ahmad, M., *Talanta*, 58, 459 - 466 (2002).
71. Yusof, N.A., Ahmad, M., *Sensor Act. B.*, 94, 201- 209 (2003).
72. Ferrer, L., Armas, G., Miró, M., Estela, J.M., Cerdá, V., *Analyst*, 130, 644-651 (2005).

73. Ferrer, L., Armas, G. A. , Miró, M., Estela, J. M., Cerdá, V., Talanta, 68, 343 - 350 (2005).
74. Pons, C., Forteza, R., Cerdà, V., Anal. Chim. Acta., 528, 197 – 203 (2005).
75. Ferrer, L., Estela, J.M., Cerda, V., Anal. Chim. Acta., , 391 – 398 (2006).
76. Ojeda, C.B., Rojas, F.S., Sensors, 6, 1245 – 1307 (2006).
77. Flaschka, H., Mckeithan,C., Barnes, R., Anal. Letters, 6(7), 585 - 594 (1973).
78. Anfalt, T., Granéli, A., Strandberg, M., Anal. Chem., 48, 357 - 360 (1976).
79. Betteridge,D., Ruzicka,J., Talanta, 23, 409 - 410 (1976).
80. Betteridge,D., Dagless,E.L., Fields,B., Graves,N.F., Analyst, 103, 897 - 908 (1978).
81. Betteridge,D., Frenesius Z. Anal. Chem., 312, 441 - 443 (1982).
82. Betteridge,D., Cheng,W.C., Dagless,E.L., David,P., Goad,T.B., Deans,D.R., Newton,D.A.,  
Pierce,T.B., Analyst, 108, 1 - 16 (1983).
83. Hooley,D.J., Dessy,R.E., Anal.Chem., 55, 313 - 320 (1983).
84. Trojanowicz,M., Augustyniak,K., Hulanick,A., Mikrochim. Acta, 17 - 25 (1984).
85. Schmidt,G.J., Scott,R.P.W, Analyst, 109, 997 - 1002 (1984).
86. Stone,D.C., Tyson,J.F., , Anal. Chim. Acta, 179, 427 - 432 (1986).
87. Sweileh,J.A., Dasgupta,P.K., Lopez,J.L., Mikrochim. Acta, III, 175 -186 (1986).
88. Johnson, K.L., Beehler, C.L., Sakamotoarnold, C.M., Anal. Chim. Acta, 179, 245 - 257  
(1986).
89. Worsfold, P.J., Clinch, J.R., Casey, H., Anal. Chim. Acta, 197, 43 - 50 (1987).
90. Clinch, J.R., Worsfold, P.J., Casey, H., Anal. Chim. Acta, 200, 523 - 531 (1987).
91. Sweileh,J.A., Dasgupta,P.K., Anal. Chim. Acta, 214, 107 - 120 (1988).
92. Clinch,J.R., Worsfold,P.S., Sweeting, F.W., Anal. Chim. Acta, 214, 401 - 407 (1988).
93. Hauser,P.C., Tan, S.S., Cardwell,T.J., Cattrall,R.W., Hamilton, I.C., Analyst, 113, 1551 -  
1555 (1988).
94. Trojanowicz, M., Worsfold,P.J., Clinch,J.R., Trends. Anal. Chem., 7, 301-305 (1988).
95. Petersen,K., Dasgupta,P.K., Talanta, 36, 49 - 61(1989).

96. Freeman, P.R., Mckelvie, I.D., Hart, B.T., Cardwell, T.J., *Anal. Chim. Acta*, 234, 409 - 416 (1990).
97. Benson, R.L., Worsfold, P.J., Sweeting, F.W., *Anal. Chim. Acta*, 238, 177-182 (1990).
98. Trojanowicz, M., Szpunar-Lobinska, J., *Anal. Chim. Acta*, 230, 125 - 130 (1990).
99. Trojanowicz, M., Szpunar-Lobinska, J., Michalski, Z., *Mikrochim. Acta*, 1, 159-169 (1991).
100. Huang, J., Liu, H., Tan, A., Xu, J., Zhao, X., *Talanta*, 39, 589 – 592 (1992).
101. Hauser, P.C., Chiang, D.W.L., *Talanta*, 40, 1193 -1200 (1993).
102. Liu, H., Dasgupta, P.K., *Anal. Chim. Acta*, 289, 347 - 353 (1994).
103. Carrol, M K., Conboy, M., Murfin, A., Tyson, J.F., *Anal. Chim. Acta.*, 295, 143 – 149 (1994).
104. Daykin, R.N.C., Haswell, S.J., *Anal. Chim. Acta.*, 313, 155 – 159 (1995).
105. Taylor, M.J.C., Marshall, G.D., Williams, S.J.S., van Staden, J.F., Saling, C., *Anal. Chim. Acta.*, 329, 275 – 284 (1996),
106. Gaião, E.N., Honorato, R.S., Santos, S.R.B., Araújo, M.C.U., *Analyst*, 124, 1727 – 1730 (1999).
107. Rocha, F.R.P., Reis, B.F., *Anal. Chim. Acta.*, 409, 227 – 235 (2000).
108. Liu, S., Tubino, M., Augusto, F., *J. Flow Injection Anal.*, 17, 166 – 172 (2000).
109. Oshima, M., Wei, Y., Yamamoto, M., Tanaka, H., Takayanagi, T., *Anal. Sciences*, 17, 1285 – 1290 (2001).
110. Santos, S.R.B., Araújo, M.C.U., Barbosa, R.A., *Analyst*, 127, 324 – 327 (2002).
111. Meaney-Lyddy, A.J., Ellis, P.S., Worsfold, P.J., Butler, C.V., McKelvie, I.D., *Talanta*, 58, 1043 – 1053 (2002).
112. Rainelli, A., Straz, R., Schweizer, K., Hauser, P.C., *Talanta*, 61, 659 – 665 (2003).
113. Fan, S.H., Wang, S.L., Fan, X.F., Wang, F.R., Fang, Z.L., *Spect. Spectal Anal.*, 24, 368 - 371 (2004).
114. Xu, J., Yang, B., Tian, H., *Anal. Bioanal. Chem.*, 384, 1590 - 1593 (2006).

115. Baeza, M., Ibanez-Garcia, N., Baucells, J., Bartroli, J., Alonso, J., *Analyst*, 131, 1109 – 1115 (2006).
116. Borges, S.S., Frizarin, R.M., Reis, B.F., *Anal. Bioanal. Chem.*, 385, 197 – 202 (2006).
117. Joichi, Y., Lenghor, N., Takayanagi, T., Oshima, M., Motomizu, S., Ura, N., *Bunseki Kagaku*, 55, 707 – 713 (2006).
118. Gros, N., *Sensors*, 7, 166 – 184 (2007).
119. Morais, I.P.A., Tóth I.V., Rangel, A.O.O.S., *Spectroscopy Letters*, 39, 547- 579 (2006)
120. Krug, F.J., Bergamin H., Zagatto, E.A.G., Jorgensen, S.S., *Analyst*, 102, 503 - 508 (1977).
121. Krug, F.J., Zagatto, E.A.G., Reis, B.F., Bahia, O, F°, Jacintho, A.O., *Anal. Chim. Acta.*, 145, 179 - 187 (1983).
122. Calatayud, J.M., Falco, C., *Talanta*, 33, 685 - 687 (1986).
123. Calatayud, J.M., Falco, C., Sampedro, A. S., *Analyst*, 112, 87 - 90 (1987).
124. Calatayud, J.M., Pastor, M., *Anal. Lett*, 23(8), 1371 - 1383 (1990).
125. Calatayud, J.M., Sampedro, A. S., Sarrion, S.N., *Analyst*, 115, 855 - 858 (1990).
126. Calatayud, J.M., Sarrion, S.N., Sampedro, A. S., Benito, C.G., *Microchem. J.*, 45, 129 - 136 (1992).
127. Torres, J.R.O., Tubino, M., *Anal. Lett.*, 27(8), 1625 - 1636 (1994).
128. Lima, J.F.C., Rangel, A.O.O.S., Souto, M.R.S., Zagatto, E.A.G., *Anal. Chim Acta.*, 356, 259 - 265 (1997).
129. Vicente, S., Borges, E.P., Reis. B.F., Zagatto, E.A.G., *Anal. Chim. Acta*, 438, 3 - 9 (2001).
130. Farajzadeh, M.A., Nagizadeh, S., *J. of Chin. Chem. Soc.*, 49(5), 949-956 (2002).
131. Piccin, E., Vieira, H.J., Fatibelo F°. O., *Anal. Lett.*, 38, 511 - 522 (2005).
132. Marcolino Jr., L.H., Bonifácio, V.G., Fatibelo F°. O., Teixeira, M.F.S. *Quimica Nova*, 28, 783 - 787 (2005).
133. Canaes, L.S., Leite, O.D., Fatibello, O., *Talanta*, 69, 239 – 242 (2006).

134. Canaes, L.S., Fatibello, O., Química Nova, 29, 1237 – 1240 (2006).
135. Jacintho, A.O., Arruda, M.A.Z., Zagatto, E.A.G., Reis, B.F., Anal. Chim. Acta., 258, 129 - 133 (1992).
136. Sartini, R.P., Oliveira, C.C., Zagatto, E.A.G., Bergamin, H., Anal. Chim Acta., 366, 119 - 125 (1998).
137. Sartini, R.P., Zagatto, E.A.G., , Oliveira, C.C., J. Chem Educ., 77, 735 -737 (2000).
138. Clarke, B.L., Hermance, H.W., Industrial and Engineering Chemistry, vol 9, 292 - 294 (1937).
139. Yogoda, H., Analytical edition, 15, 79 - 82 (1937).
140. Hooreman, M., Anal. Chim. Acta., 3, 635 - 641 (1949).
141. Vaeck, S.V., Anal. Chim. Acta., 10, 48 - 67 (1954).
142. McCarthy, J.H., Stevens, R.E., Anal. Chem., 30, 535 - 538 (1958).
143. Qureshi, M., Mohammad, A., Raju, G.G., Talanta, 28, 817 - 823 (1981).
144. Farag, A.B., El-Wakil, A.M., El-Shahawi, M.S., Talanta, 29, 789 - 790 (1982).
- 145 . Ershova, N.I., Ivanov, V.M., Fresenius J. Anal. Chem., 363, 641 - 645 (1999).
146. Ershova,N., Ivanov, V.M., Fresenius J. Anal. Chem., 367, 210 - 211 (2000).
147. Dedkova, V.P., Shvoeva, O.P., Savvin, S.B., J. Anal. Chem., 56, 758 - 762 (2001).
148. Lidén, C., Johnsson, S., Contact Dermatitis, 44, 7 -12 (2001).
149. Ponnuswamy, T., Chyan, O., Anal. Sciences, 18, 449 - 453 (2002).
150. Gazda, D.B., Fritz, J.S., Porter, M.D., Anal. Chim. Acta., 508, 53 - 59 (2004).
151. Kiptoo, J.K., Ngila, J.C., Sawula, G.M., Talanta, 64, 54 - 59 (2004).
152. Yoshikuni, N., Baba, T., Tsunoda, N., Oguma, K., Talanta, 66, 40 - 44 (2005).
153. Yamane, T., Ishimizu, C., Mikrochim. Acta., 1, 121 – 129 (1991).
154. Peng, W., Shu-Jie, S., Ding, Z., Microchemical J., 52, 146 – 154 (1995).
155. Martelli, P.B., Reis, B.F., Korn, M., Rufini, I.A., J. Braz. Chem. Soc., 8, 479 - 485 (1997).

156. Ensafi, A.A., Khayamian, T., Hemmateenejad, B., *Anal. Letters*, 32(1), 111 – 122 (1999).
157. Cañada, M.J.A., Reguera, M.I., Díaz, A.M., *Fresenius J. Anal. Chem.*, 363, 59 – 63 (1999).
158. Teixeira, L.S.G., Costa, A.C.S., Garrides, S., de la Guardia, M., *J. Braz. Chem. Soc.*, 13, 54 – 59 (2002).
159. Beck, N.G., Franks, R.F., Bruland, K.W., *Anal. Chim. Acta.*, 455, 11 – 22 (2002).
160. Yamane, T., Tsuchiya, Y., Fujimoto, K., *J of Iron and Steel Institute of Japan*, 89, 943 – 947 (2003).
161. Amini, M.K., Monemi-Isfahani, T., Khorasani, J.H., Pourhossein., *Talanta*, 63, 713 – 720 (2004).
162. Vieira, J.A., Raimundo Jr., I.M., Rohwedder, J.J.R., Reis, B.F., *Microchemical J.*, 82, 56 – 60 (2006).
163. Maniasso, N., Jacintho, A.O., Giné, M.F., *Química Nova*, 18(2), 147 - 150 (1995).
164. Allaway, W.H., Thompson, J.F., *Soil Science*, 101, 240 - 244 (1996).
165. Butters, B., Chenery, E.M., *Analyst*, 84, 239 - 245 (1959).
166. Krug, F. J., “A determinação de sulfato em águas naturais e digeridos de vegetais por turbidimetria empregando sistema de injeção em fluxo”. Tese de Doutorado. CENA-USP. 1983. p 27 - 52, 1983.
167. Baban J., Beetlestone, D., Betteridge, D., Sweet, P., *Anal. Chim. Acta.*, 114, 319 - 323 (1980).
168. van Staden, J.F., Basson, W.D., *Lab. Practice*, 29, 1279 - 1280 (1980).
169. Basson, W.D., van Staden, J.F., *Water Research*, 15, 333 – 335 (1981).
170. van Staden, J.F., *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 310, 239 - 242 (1982).
171. Marsden, A.B., Tyson, J.F., *Anal. Proceedings*, 26, 157 – 158 (1989).
172. Morante, C., *Anal. Chim. Acta.*, 249, 479 - 488 (1991).
173. Santos, M.M.F., Reis, B.F., Krug, F.J., Collins, C.H., Baccan, N., *Talanta*, 40, 1529 – 1534 (1993).

174. Brienza, S.M.B., Krug, F.J., Gomes Neto, J.A., Nogueira, A.R.A., Zagatto. E.A.G., *J. Flow Injection Anal.*, 10, 187 – 194 (1993).
175. Zhi, Z., Ríos, A., Valcárcel, M., *Química Analítica*, 13, 121 – 125 (1994).
176. Vieira, J., Raimundo Jr, I.M., Reis, B.F., *Anal. Chim. Acta.*, 438, 75 – 81 (2001).
177. Llamas, N.E., Nezio, M.S., Palomeque, M.E., Band, B.S.F., *Anal. Chim. Acta.*, 539, 301- 304 (2005).
178. Vieira, J.A., Reis, B.F., Kronka, E.A.M., Paim, A.P.S., Giné, M.F., *Anal. Chim. Acta.*, 366, 251 - 255 (1998).
179. van Staden, J.F., Taljaard, R.E., *Anal. Chim. Acta.*, 331, 271 - 280 (1996).
180. van Staden, J.F., Taljaard, R.E., *Fresenius J. Anal. Chem.*, 357, 577 – 581 (1997).
181. Silva, H.R., Segundo, M.A., Rangel, A.O.S.S., *J. Braz. Chem. Soc.*, 14, 59-64 (2003).
182. Morais, I. P.A., Souto, R.S., Lopes, T.I.M.S., Rangel, A.O.S.S., *Water Research*, 37, 4243 - 4249 (2003).
183. Basson, W.D., Bohmer, R.G., *Analyst*, 97, 266 - 270 (1972).
184. van Staden, J.F., *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 312, 438 - 440 (1982).
185. van Staden, *Fresenius z. Anal. Chem.*, 312, 438 – 440 (1987).
186. Sonne, K., Dasgupta, P. K., *Anal. Chem.*, 63, 427 – 432 (1991).
187. Kubán, V., *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 346, 873 - 881 (1993).
188. Heanes, D.L., *Anal. Letters*, 23(3), 543 - 567 (1990).
189. Heanes, D.L., *Anal. Letters*, 23(4), 675 - 702 (1990).
190. Baccan, N., Collins., C.H., Krug, F.J., Reis, B.F., Filha, M.M.S., *Talanta*, 10, 1529 - 1534 (1993).
191. Jakmunee, J., Yuthpong, U., Morrison, R., Beckett, R., McKinnon, I., Grudpan, K., *Anal. Sciences*, 19, 1495 – 1498 (2003).
192. Gales, M.E., Kaylor, W.H., Longbottom, J.E., *Analyst*, 93, 97 - 100 (1968).
193. Beswick, G., Johnson, R.M., *Talanta*, 17, 709 – 716 (1970).
194. Toei, J., *Analyst*, 112, 1067 - 1069 (1987).
195. Ueno, K., Sagara, F., Higashi, K., Yakata, K., Yoshida, I., Ishii, D., *Anal. Chim. Acta.*, 261, 241 - 245 (1992).
196. Sakuragawa, A., Nakayama, S., Okutani, T., *Anal. Sciences*, 10, 77 - 81 (1994).

197. Reijnders, H.F.R., van Staden, J.J., Griepink, B., Fresenius Z. Anal. Chem., 295, 122 - 124 (1979).
198. Kondo, O., Miyata, H., Toei, K., Anal. Chim. Acta., 134, 353 - 358 (1982).
199. Yang, Y., Zhang, X., Korenaga, T., Higuchi, K., Talanta, 45, 445 - 450 (1997).
200. Meneses, S.R.P., Maniasso, N., Zagatto, E.A.G., Talanta, 65, 1313 -1317 (2005).
201. McSwain, M.R., Watrons, R.J., Douglass, J.E., Anal. Chem., 46, 1329-1331 (1974).
202. Colovos, G., Panesar, M.R., Parry, E.P., Anal. Chem., 48, 1693 - 1696 (1976).
203. Madsen, B.C., Murphy, R.J., Anal. Chem., 53, 1924 - 1926 (1981).
204. Karlsson, M., Persson, J.A., Moller, J., Anal. Chim. Acta., 244, 109 -113 (1991).
205. Liawruangrath, S., Phakthong, W., J. Flow Injectoin Anal., 23, 107 - 111 (2006).
206. Liu, H., Dasgupta, P.K., Anal. Chim. Acta., 326, 13 - 22 (1996).
207. Santelli, E.R., Lopes, P.R.S., Santelli, R.C.L., Wagener, A.L.R., Anal. Chim. Acta., 300, 149 -153 (1995).
208. Brienza, S.M.B., Sartini, R.P., Gomes Neto, J.A., Zagatto, E.A.G., Anal. Chim. Acta., 308, 269 - 274 (1995).
209. Tubino, M., Vila, M.M.D.C., J Flow Injection Anal., 23, 112 - 115 (2006).
210. Ohlweiler, O.A., Química Analítica Quantitativa, vol. 3, Livros Técnicos e Científicos, Rio de Janeiro, 1974, pág. 723 - 724.
211. Harris, D.C., Análise Química Quantitativa, quinta edição, LTC Editora, Rio de Janeiro, RJ., 1994, pág. 61 a 73.
212. Eckschlager, K., Errors, Measurement and Results in Chemical Analysis, Van Nostrand Reinhold, London, 1972, p. 107.
213. Baccan, N., Andrade, J.C., Godinho, O.E.S., Barone, J.S., Química Analítica Quantitativa Elementar, 3ª edição. Editora Edgard Blucher LTDA, 2001, pág 18 - 20.