

UNIVERSIDADE E SÃO PAULO
CENTRO DE ENERGIA NUCLEAR NA AGRICULTURA

MÁRIO ALMIR FERES JUNIOR

Desenvolvimento de um fotômetro portátil e de procedimentos analíticos automáticos para determinação de ânions e cátions em fontes de captação de águas para uso doméstico e industrial

Piracicaba

2006

MÁRIO ALMIR FERES JUNIOR

Desenvolvimento de um fotômetro portátil e de procedimentos analíticos automáticos para determinação de ânions e cátions em fontes de captação de águas para uso doméstico e industrial

Tese apresentada ao Centro de Energia Nuclear na Agricultura da Universidade de São Paulo para obtenção de título de Doutor em Ciências.

Área de concentração: Química na Agricultura e no Ambiente.

Orientador: Prof. Dr. Boaventura Freire dos Reis

Piracicaba

2006

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Seção Técnica de Biblioteca - CENA/USP

Feres Junior, Mário Almir

Desenvolvimento de um fotômetro portátil e de procedimentos analíticos automáticos para determinação de ânions e cátions em fontes de captação de águas para uso doméstico e industrial / Mário Almir Feres Junior; orientador Boaventura Freire dos Reis. - - Piracicaba, 2006. 124 p. : fig.

Tese (Doutorado – Programa de Pós-Graduação em Ciências. Área de Concentração: Química na Agricultura e no Ambiente) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura da Universidade de São Paulo.

1. Análise ótica 2. Análise por injeção em fluxo 3. Espectrofotometria
4. Química ambiental I. Título

CDU 543.42:628.113

Dedico este trabalho

A Deus

**A Dayana, minha esposa, pelo
companheirismo, amor, amizade e
compreensão durante estes anos de luta;**

**Aos meus pais, Mário e Maria, que
nunca deixaram faltar amor e incentivo
a seus filhos, e a meus irmãos Samir e
Helena.**

AGRADECIMENTOS

Ao professor Boaventura pela oportunidade, amizade e orientação;

A Sheila Roberta e Fátima Patreze pela amizade e ensinamentos;

Aos professores Zagatto, Fernanda e Francisco Krug pelos ensinamentos e incentivos durante o curso;

Aos colegas de laboratório André, Milton, Sivanildo, Carla, Gláucia, Rejane, Ausberta, Dário, Beth, Gisele, Mariele, Marcelo, Vivi, Cristi, Evandro, Paula, Silvia, Alfredo e Édson;

À seção de pós-graduação do CENA, em especial à Neuda pela atenção e paciência;

Ao CNPq / CTHIDRO pela bolsa concedida e apoio financeiro para o desenvolvimento deste trabalho;

Aos professores Éder e Joaquim pelas importantes observações durante o exame de qualificação.

**Nunca ande pelo caminho traçado,
pois ele conduz somente até onde os
outros foram.**

(Alexander Graham Bell)

RESUMO

FERES, M.A. **Desenvolvimento de um fotômetro portátil e de procedimentos analíticos automáticos para determinação de ânions e cátions em fontes de captação de águas para uso doméstico e industrial.** 2006. 124 f. Tese (Doutorado) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2006.

Neste trabalho, foi desenvolvido equipamento portátil e procedimentos analíticos automáticos para determinação de cátions e ânions em águas usadas para consumo humano e suprimento. Os procedimentos foram baseados no processo de multicomutação em fluxo e detecção fotométrica empregando fotômetro feito no laboratório. Os sistemas de fluxo foram construídos empregando válvulas solenóide, com interface independente de comutação acionadas por computador usando apenas um canal de bombeamento. O sistema proposto foi controlado por um computador rodando um software escrito em QuickBasic 4.5. Os dois fotômetros baseados em LED foram desenvolvidos usando como detectores de radiação foto-transistores e foto-diodos. Nos dois casos a fonte de radiação (LED) e o foto-detector foram acoplados a cela de fluxo obtendo assim, uma unidade compacta. O fotômetro foi projetado para usar um foto-transistor para determinações seqüenciais de nitrato, nitrito, ferro(II), ferro(III) em águas de rios. O fotômetro proposto usa um foto-diodo para determinação de cloreto por turbidimetria, fosfato e amônio por fotometria. A sistema de

fluxo foi desenhado associando-se os processos de multicomutação e multisite garantindo redução de reagente e de efluente. O sistema sistema foi empregado para determinação de cloreto, fosfato e amônio em águas de rios. Os dois sistemas propostos apresentaram excelente performance incluindo boa precisão, frequência analítica e baixo consumo de reagente. Além disso, o sistema baseado em multisite apresentou baixo volume de efluente gerado. As dimensões reduzidas de ambos os fotômetros e do modulo de analise em fluxo, permitiram a portabilidade, o que possibilita sua aplicação em condições de campo.

Palavra-chave: Multicomutação; Análise por injeção em fluxo; Automação; Cátions; Ânions; LED; Águas.

ABSTRACT

FERES, M.A. **Development of portable photometer and automatic analytical procedures for anions and cations determination in sources of water captation for domestic and industrial uses.** 2006. 124 f. Thesis (Doctoral) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2006.

In this work it was developed a portable apparatus and automatic analytical procedures for the determination of cations and anions in waters used for human consumption and industrial provisioning. The procedures were based on the multicommutation process in flow analysis and detection was performed using a homemade photometer. The flow systems were designed employing a set of solenoid valves, which were assembled to work as independent commutation units, thus under computer control several solutions were handled using a single pumping channel. The proposed system was controlled by computer running a software wrote in QuickBasic 4.5. The two LED based photometers were developed using as light detection a phototransistor and a photodiode. In both cases, the radiation source (LED) and the photodetector were coupled to the flow cell in order to obtain compact unit. The photometer designed using a phototransistor was employed for the sequential determination of nitrate, nitrite, iron(II) and iron(III) in river water. The photometer designed using a photodiode was employed in the system used for the determination of chloride by

turbidimetry, phosphate and ammonium by photometry. The flow system was designed associating the multisite and multicommutation process intending reduction of the reagent consumption and waste generation. The usefulness of the system was proved performing the determination of chloride, ammonium and phosphate in river water. The two proposed systems presented very overall performance including precision and accuracy, analytical frequency and low reagent consumption. Furthermore, the system based on multisite approach presented a very low volume of waste generation. The reduced dimensions of both photometer and flow system module allow their portability, thus we can suggest that the proposed systems are reliable for work in field condition.

Keywords: Multicommutation; Flow injection analysis; Automation; Cations; Anions; LED; Waters.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1. Vista expandida da cela de fluxo de duplo canal. LED1 e LED2 são LEDs com máximo de emissão em 530·nm, DET1 e DET2 são foto-transistores TIL78, Inlet e Outlet são entrada e saída de fluxo, respectivamente..... 61
- Figura 2. Diagrama eletrônico do sistema fotométrico. LED = diodo emissor de luz, λ , máximo em 530·nm; DET1 e DET2 = foto-transistores TIL78; AO1, AO2 e AO3 = amplificadores operacionais OP07; T1 e T2 = transistores BC547; S0 = sinal de saída. Resistores e capacitores em Ω e μF , respectivamente..... 62
- Figura 3. Diagrama da interface de potência utilizada para acionamento das válvulas solenóides. V1 a V8 correspondem às entradas onde as válvulas foram conectadas ao ULN2803A, e LPT corresponde ao conector DB25 da porta de impressora do computador. 63
- Figura 4. Diagrama de fluxo do módulo de análise. V1,..., V7 = válvulas solenóide de três vias; B1, B2, B4 e B5 = bobinas de mistura, 10 cm comprimento e 0,8 mm diâmetro interno; B3 = bobina de reação, 100 cm de comprimento e 0,8 mm diâmetro interno; C = coluna de cádmio, 5 cm de comprimento e 3 mm diâmetro interno; A = amostra; Bf1 e Bf2 = soluções tampão borato de sódio/cloreto de amônio (pH =8,5) e tampão acetato (pH = 4,5); R1, R2 e R3 = soluções de reagente de Griess, ácido ascórbico e 1,10-fenantrolina, respectivamente; DET1 e DET2 = foto-transistores (Til 78); Pb = bomba peristáltica com vazão de 1 mL min⁻¹; e W = descarte..... 68
- Figura 5. Diagrama eletrônico do sistema fotométrico. LED1 e LED2 = Diodos emissores de luz, λ_{max} de 426·nm e 660·nm, respectivamente; I1 e I2 = feixe de radiação emitido pelos LED1 e LED2, respectivamente; fc = Cela de fluxo, 3,0 cm, Det = foto-diodo IPL10530DAL. 73

Figura 6. Esquema do módulo de análise para determinação de orto-fosfato, amônio e cloreto. S = amostra; R1 e R2 = soluções de reagentes, definida em função do analito; Cs = fluxo de ar; V1= válvula de estrangulamento normalmente aberta; V2,V3 e V4 = válvulas de estrangulamento normalmente fechadas; x = confluência feita de acrílico; Wr = aquecedor tubular de 40 cm de comprimento e volume interno de 120 μ L; I = injetor automático, a superfície sombreada indica a outra posição de comutação; Det = detector fotométrico mostrado na Figura 5; c = tubos de conexão do injetor à cela de detecção, 20 cm de comprimento e diâmetro interno de 0,5 mm; Pp = bomba peristáltica; T1, T2,T3 eT4 = diagrama dos tempos de acionamento das válvulas V1, V2,V3 e V4, respectivamente; Rst = tempo de leitura do sinal. As superfícies sombreadas indicam que válvula correspondente está acionada. 75

Figura 7. Estudo do comprimento da bobina de reação B3. Reação entre 5. $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ Fe(II) e o reagente 1,10-fenantrolina..... 82

Figura 8. Estudo do comprimento da bobina de reação B3. Reação entre o nitrito e o reagente Griess..... 83

Figura 9. Avaliação do volume de reagentes 1,10-fenantrolina. 84

Figura 10. Avaliação do volume da solução tampão pH 4,5. 85

Figura 11. Avaliação do volume da solução de ácido ascórbico 1 %. 87

Figura 12. Avaliação do tempo de inserção da solução do reagente de Griess 88

Figura 13. Avaliação do volume da solução tampão pH = 8,5 89

Figura 14. Sinais transientes referentes às soluções de referência de Fe(III): (a) $0,5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; (b) $2,0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; (c) $4,0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e (d) $6,0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 90

Figura 15. Sinais transientes referentes às soluções de referência de nitrato. (a) $50 \mu\text{g L}^{-1}$; (b) $100 \mu\text{g L}^{-1}$; (c) $200 \mu\text{g L}^{-1}$ e (d) $300 \mu\text{g L}^{-1}$ 91

Figura 16. Estudo dos tempos de inserção das soluções de amostra e reagentes: (a) Ácido ascórbico, (b) Molibdato de amônio, (c) Amostra.....	96
Figura 17. Registro dos sinais transientes referentes a soluções de referência de fosfato. (a) 0 mg·L ⁻¹ ; (b) 0,5 mg·L ⁻¹ ; (c) 1,0 mg·L ⁻¹ ; (d) 2,0 mg·L ⁻¹ ; (e) 3,0 mg·L ⁻¹ e (f) 4,0 mg·L ⁻¹ de fosfato.	97
Figura 18. Efeito do volume das alíquotas da solução de hipoclorito de sódio.	101
Figura 19. Efeito do volume das alíquotas da solução de ácido salicílico. ...	102
Figura 20. Efeito do volume das alíquotas amostra.	103
Figura 21. Efeito do tempo de inserção da amostra.....	106
Figura 22. Efeito do tempo de inserção da solução de nitrato de prata.....	107
Figura 23. Registro dos sinais transientes referentes a soluções de referência. (a) 0; (b) 0,5 mg·L ⁻¹ ; (c) 1,0 mg·L ⁻¹ ; (d) 2,0 mg·L ⁻¹ (e) 3,0 mg·L ⁻¹ de cloreto.	108

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Características dos LEDs mais comuns aplicados em instrumentação analítica (DASGUPTA et al., 1993).....	31
Tabela 2 - Resultados referentes às determinações de Fe(II) e Fe(III), em amostras de águas.	92
Tabela 3 - Resultados obtidos nas determinações de nitrato e nitrito em amostras de águas.	93
Tabela 4 - Figuras de mérito do sistema de determinação de Fe(II)/Fe(III) e nitrato/nitrito.	94
Tabela 5 - Resultados obtidos nas determinações fosfato em amostras de águas.	98
Tabela 6 - Figuras de mérito para o sistema de determinação de fosfato utilizando multisite.....	100
Tabela 7 - Resultados obtidos nas determinações amônio em amostras de águas.	104
Tabela 8 - Figuras de mérito do sistema multisite para determinação de amônio em águas.	105
Tabela 9 - Resultados referente a determinação de cloreto em amostras de águas.	109
Tabela 10 - Características do sistema para determinação de cloreto em águas.	110

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	19
2	REVISÃO DA LITERATURA.....	24
2.1	Multicomutação em Análise por Injeção em Fluxo	24
2.2	Uso de LEDs em sistemas de detecção.....	30
2.3	Determinação de Fe(II)/Fe(III)	34
2.4	Determinação de nitrato e nitrito.....	38
2.5	Determinação de amônio.....	43
2.6	Determinação de fosfato.....	49
2.7	Determinação de cloreto.....	55
3	MATERIAL E MÉTODOS	60
3.1	Sistema para determinação de Fe(II)/Fe (III) e nitrato/nitrito.....	60
3.1.1	Equipamentos e acessórios.....	60
3.2	Soluções	63
3.2.1	Soluções estoque	63
3.2.2	Soluções de trabalho	65
3.2.3	Soluções de trabalho para a determinação de Fe(II)/Fe(III).....	65
3.2.4	Soluções de trabalho para a determinação de Nitrato e Nitrito	66
3.3	Amostras para determinação de Fe(II)/Fe(III), nitrato/nitrito.....	67
3.4	Descrição geral do sistema para determinação de Fe(II/III) e nitrato/nitrito	67
3.5	Sistema para determinação de Fosfato, Amônio e Cloreto.....	71
3.5.1	Equipamentos e acessórios.....	71
3.6	Determinação de fosfato.....	76

3.6.1	Soluções	76
3.6.2	Soluções estoque	77
3.6.3	Soluções de trabalho	77
3.6.4	Amostras para determinação de fosfato	77
3.7	Determinação de amônio.....	78
3.7.1	Soluções	78
3.7.2	Soluções estoque	78
3.7.3	Soluções de trabalho	78
3.7.4	Amostras para determinação de fosfato	79
3.8	Determinação de Cloreto	79
3.8.1	Soluções	79
3.8.2	Soluções estoque	79
3.8.3	Soluções de trabalho	79
3.8.4	Amostras para determinações de cloreto	80
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	80
4.1	Estudo dos parâmetros físicos do sistema para determinação de Fe(II)/Fe(III) e nitrato/nitrito	80
4.1.1	Estudo da bobina de reação B3.....	80
4.1.2	Avaliação do volume do reagente 1,10-fenantrolina	83
4.1.3	Avaliação do volume da solução tampão pH = 4,5.....	84
4.1.4	Avaliação do volume da solução de ácido ascórbico 1 %	86
4.1.5	Avaliação do volume da solução do reagente de Griess.....	87
4.1.6	Avaliação do volume da solução tampão pH 8,5.....	88
4.1.7	Análise das amostras.....	91
4.1.8	Figuras de mérito	93

4.2	Estudo dos parâmetros físicos do sistema determinação de Fosfato.	94
4.2.1	Avaliação do efeito dos volumes das alíquotas das soluções de ácido ascórbico, molibdato de amônio e da amostra.	94
4.2.2	Determinação de fosfato em águas de rios	97
4.2.3	Figuras de mérito	99
4.3	Estudo dos parâmetros físicos do sistema para determinação de amônio.	100
4.3.1	Avaliação do efeito do volume da alíquota da solução de hipoclorito de sódio	100
4.3.2	Avaliação do efeito do volume da alíquota da solução de ácido salicílico	101
4.3.3	Avaliação do efeito do volume da volume da amostra	102
4.3.4	Análise das amostras.....	103
4.3.5	Figuras de mérito do sistema.....	104
4.4	Estudo dos parâmetros físicos do sistema determinação de cloreto	106
4.4.1	Avaliação do efeito do volume da alíquota da amostra.....	106
4.4.2	Avaliação do volume de nitrato de prata	107
4.4.3	Determinação de cloreto em amostras de água de rios.....	108
4.4.4	Figuras de mérito	110
5	CONCLUSÕES.....	111
	REFERÊNCIAS.....	115

1 INTRODUÇÃO

Desde os tempos mais remotos o homem costuma lançar seus detritos nos cursos de água. Até a Revolução Industrial, porém, esse procedimento não causava problemas, já que os rios, lagos e oceanos têm considerável poder de regeneração e purificação. Com a industrialização, a situação começou a sofrer profundas alterações. O volume de detritos despejados nas águas tornou-se cada vez maior, superando a capacidade de purificação dos rios e oceanos.

A água tem uma importância social e econômica muito grande para o ser humano, e sendo este um recurso natural sujeito a contaminações vindas das mais variadas fontes e formas, torna-se necessário medidas preventivas para garantir a qualidade deste bem tão precioso. As formas de prevenção estabelecidas em leis ou portarias requerem monitoramento de parâmetros como a presença de cátions e ânions, que podem causar danos a saúde dos seres vivos.

A crescente industrialização no mundo e o aumento da população são fatores preocupantes, pois em ambos os casos, o consumo de água e a geração de efluentes podem trazer conseqüências drásticas no futuro. A água é um bem renovável desde que suas características químicas e biológicas não sejam afetadas. Aproximadamente 2 bilhões de habitantes enfrentam a falta de água no mundo. Os continentes mais atingidos pela falta de água são: África, Ásia Central e o Oriente Médio. Atualmente, a demanda por água doce aumentou cerca de duas vezes mais que a população mundial. Isso foi

provocado pelo alto consumo de água em atividades industriais e zonas agrícolas. Infelizmente, apenas 2,5% da água do planeta Terra são de água doce, sendo que apenas 0,08% está em regiões acessíveis ao ser humano.

No Brasil existe uma preocupação crescente com a qualidade da água, principalmente se é destinada para o abastecimento público. A proximidade entre parques industriais e estações de captação e tratamento requer cuidados especiais, pois há riscos de despejo ou acidentes com efluentes industriais, o que obrigaria a interrupção do abastecimento de água, podendo causar a morte de seres que vivem no meio aquático.

O monitoramento *in situ* de parâmetros como ferro, amônio, nitrato, nitrito, cloreto, orto-fosfato etc, é um fator relevante no controle de qualidade de águas quer seja para abastecimento público ou para o próprio meio ambiente.

Nosso organismo depende de diversos nutrientes, dentre esses podemos citar os sais minerais e alguns íons presentes na água que ingerimos. O Ferro é um nutriente essencial para a vida e atua principalmente na síntese de células vermelhas do sangue e no transporte de oxigênio para todas as células do corpo. Segundo especialistas a ingestão deficiente do ferro é muito mais comum do que se imagina, podendo acarretar anemias profundas. Seu excesso também é prejudicial e a necessidade do organismo é em função do sexo, idade e atividades físicas (BIBLIOMED, Inc., 2006). No caso do fosfato sua importância é da mesma ordem, entrando na composição de muitas moléculas orgânicas essenciais. Podem provir de adubos, da

decomposição de matéria orgânica, de detergente, de material particulado presente na atmosfera ou da solubilização de rochas. É o principal responsável pela eutrofização artificial. A liberação de fosfato na coluna d'água ocorre mais facilmente em baixas quantidades de oxigênio, sendo indispensável para o crescimento das algas, pois faz parte da composição dos compostos celulares (UNIAGUA, 2006).

O íon cloreto está presente nos oceanos em uma concentração de aproximadamente 19 g Kg^{-1} . É também encontrado em mares interiores como o Mar Cáspio e o Mar Morto e, também, no grande lago salgado de Utah, EUA. Nas águas superficiais são fontes importantes as descargas de esgotos sanitários, sendo que cada pessoa expele através da urina cerca de 6 g de cloreto por dia, o que faz com que os esgotos apresentem concentrações de cloreto que ultrapassam a 15 mg L^{-1} . Diversos são os efluentes industriais que apresentam concentrações de cloreto elevadas como os da indústria do petróleo, algumas indústrias farmacêuticas, curtumes, etc (PEIXOTO, 2003).

O íon amônio é muito importante para os organismos produtores, especialmente porque sua absorção é energeticamente mais viável. Para este íon, não há necessidade de redução no interior da célula, como ocorre com o nitrato. O nitrato é a maior fonte de nitrogênio para os vegetais aquáticos (plantas superiores e algas microscópicas). Altas concentrações do íon amônio podem ter grandes implicações ecológicas, como por exemplo: influenciando na qualidade do oxigênio dissolvido na água, uma vez que para oxidar $1,10 \text{ mg}$ do íon amônio são necessários cerca de $4,30 \text{ mg}$ de oxigênio.

Outra ação deste íon pode ser observada em meio alcalino, onde pode haver a transformação em gás amônia, que, dependendo da concentração pode ser tóxico aos peixes. Os nitratos são tóxicos, causando uma doença chamada metahemoglobinemia infantil, que é letal para crianças (o nitrato se reduz a nitrito na corrente sangüínea competindo com o oxigênio livre, tornando o sangue azul) (CETESB, 2006).

Atualmente são adotadas medidas para disciplinar o uso das águas, seja por leis ou decretos estaduais onde limites máximos são estabelecidos para uma gama de substâncias e corpos d'água (CONSELHO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE – CONAMA, 2005).

Inúmeras técnicas são utilizadas para se determinar os parâmetros anteriormente citados, mas as determinações em campo requerem equipamentos portáteis e de simples manuseio. Esses equipamentos devem apresentar como vantagem rápida produção de resultados e conseqüentemente a viabilização de ações em casos de acidentes.

A espectrofotometria ultravioleta-visível possui as características desejáveis para essa finalidade: robustez, sensibilidade e praticidade. Além disso, o custo operacional pode ser reduzido empregando equipamentos tendo LEDs (Light Emitting Diode) como fonte de radiação. Esses dispositivos apresentam a vantagem de dispensarem o uso de filtros óticos e detectores de alto custo, barateando significativamente o custo do equipamento.

Esse trabalho tem como objetivo o desenvolvimento de um equipamento portátil englobando sistema de detecção, amplificação e

filtragem de sinal em uma unidade compacta. Para tanto empregou-se o conceito do módulo de análise e a aquisição de dados via computador usando software dedicado escrito em QuickBasic 4.5.

O sistema de controle e aquisição de dados foi dotado com recursos para selecionar as soluções de reagentes, controlar o fluxo da mesma em função do analito a ser determinado, ler o sinal analítico após ser convertido para digital e salvar em um banco de dados para posterior processamento.

A unidade final pode assumir várias configurações podendo ser usada para determinações seqüenciais e quantitativas de espécies químicas como amônio, ferro (II/III), nitrato, nitrito, fosfato e cloreto.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Multicomutação em Análise por Injeção em Fluxo

A análise por injeção em fluxo é atualmente uma importante ferramenta analítica que teve sua origem em 1975 por J. Ruzicka e E. Hansen. A grande vantagem dos métodos em fluxo está no baixo consumo de amostra e alta produtividade analítica (RUZICKA et al., 1975). Inicialmente os trabalhos eram realizados em fluxo contínuo com auxílio de seringas hipodérmicas e mais tarde com injetores fabricados em acrílico (REIS; BERGAMIN FILHO, 1993).

Desde sua origem, os métodos FIA (Flow Injection Analysis) tem passado por importantes evoluções conceituais agregando dispositivos como modernos sistemas de inserção de reagentes e amostra e controle por software, o que tem garantido sua participação dentre os mais eficientes sistemas de análise (CERDÁ et al., 1999).

O conceito de multicomutação em fluxo foi proposto a 12 anos, apresentado como alternativa aos sistemas de injeção manual, mostrando-se uma ferramenta poderosa dentre os sistemas de análise em fluxo (REIS et al., 1994). A viabilidade dessa proposta foi demonstrada através da determinação de ferro em plantas com detecção espectrofotométrica.

O sistema desenvolvido empregava válvulas solenóides de três vias controladas por computador programado em linguagem QuickBasic 4.5. Esse sistema era capaz de controlar por software a velocidade de rotação da bomba peristáltica e também o sincronismo das inserções das soluções em função da pulsação da bomba. Os resultados foram comparados com análises feitas em

ICP-OES. Essa nova técnica de inserção de amostra e reagentes apresenta como características vantajosas alta velocidade analítica, de 220 amostras analisadas por hora, baixo consumo de reagente, sendo apenas 0,7 mg por determinação.

A técnica mostrou-se promissora, mais tarde MARTELLI et al. (1994) publicaram uma seqüência do artigo empregando a multicomutação, e dentre esses a determinação de níquel, ferro e cromo em ligas metálicas. O emprego dos reagentes, dimetilglioxina, ácido salicílico e difenilcarbazida, permitiram a determinação das espécies químicas níquel, ferro e cromo, respectivamente. Os resultados apresentados confirmaram as características do sistema como alta freqüência analítica, desvio padrão relativo da ordem de 1% e volumes de amostras e reagentes abaixo de 80 μ L por determinação.

ARAÚJO et al. (1995) mostraram, no terceiro artigo da série sobre multicomutação, a determinação espectrofotométrica de creatina em urina. Este procedimento empregou alguns conceitos básicos da análise por injeção em fluxo, como a parada de fluxo e discriminação cinética para corrigir o efeito da cor natural da amostra. A determinação foi baseada na reação de Jaffé e parâmetros como concentração dos reagentes e temperatura foram estudados. Como características desse sistema pode-se ressaltar um baixo desvio padrão (R.S.D. < 3%) e freqüência analítica da ordem de 24 determinações por hora. Em se tratando de reação de cinética lenta, 24 determinações por hora é uma boa produtividade analítica.

OLIVEIRA et al. (1996), dando continuidade a série de artigos sobre multicomutação, apresentou um processo melhorado para o controle das válvulas solenóides de três vias e como aplicação foi utilizada a determinação de cobre e zinco em plantas. O método foi baseado na complexação do metal com cianeto, cinética de descomplexação e reação com zincon. O sistema apresentado se mostrou bastante estável possuindo a capacidade de processar 45 amostras por hora. O limite de detecção alcançado foi de 0,05 a 0,04 mg L⁻¹ para Cu e Zn, respectivamente.

No penúltimo artigo da série, KRONKA et al. (1996) mostraram a aplicação dos sistemas multicomutados com amostragem binária na determinação de amônia e fosfato em plantas. Essas determinações foram baseadas nos métodos do azul de molibdênio e azul de indofenol. Este sistema empregou válvulas solenóides de três vias controladas por computador. Como características dessa proposta pode-se citar uma frequência de amostragem da ordem de 80 determinações por hora e volumes de reagentes menor que 200 µL. A versatilidade do processo de multicomutação em fluxo foi cabalmente demonstrada neste artigo, visto que a reação para determinação de orto-fosfato ocorreria em meio ácido e a do amônio em meio alcalino. Entretanto os dois analitos foram determinados seqüencialmente compartilhando o mesmo percurso analítico.

VIEIRA et al. (1998), apresentaram o último artigo da série *Multicommutation in Flow Analysis*, nessa continuação foi proposta a determinação de sulfato em plantas empregando o método turbidimétrico,

onde a larga faixa de concentração trabalhada era uma característica importante. A metodologia empregada era baseada na precipitação do sulfato de bário e o monitoramento fotométrico. O uso de três válvulas solenóides propiciou a implementação de um sistema simples que emprega apenas um canal de bombeamento, sendo a faixa de concentração trabalhada modificada em função da estrutura do sistema trabalhado. Isso permitiu a geração de duas curvas analíticas com faixas de 10-150 e 100 a 500 mg L⁻¹ de SO₄⁻²,. Como características desse sistema podemos citar uma frequência analítica de 100 determinações por hora, desvio padrão relativo de 2% e consumo de 7 mg de BaCl₂.2H₂O por determinação.

Depois de consolidada, a multicomutação passou a ser adotada por um grande número de grupos de pesquisa, o que propiciou seu uso em um grande número de procedimentos e técnicas analíticas. LAPA et al. (1997) apresentaram um sistema fotoquímico-fluorimétrico para determinação de ácido fólico lançando mão da multicomutação em sistemas de análise em fluxo. Essa nova abordagem apresentou a possibilidade do uso de novas técnicas de detecção em sistemas multicomutados. Esse sistema empregou radiação ultravioleta, sendo a reação fotoquímica detectada dentro da bobina de reação. O procedimento apresentou resposta em uma faixa linear de concentração entre 0,1 a 40,0 mg L⁻¹ e frequência analítica de 25 determinações por hora.

ROCHA et al. (1998), propuseram, um sistema espectrofotométrico baseado em multicomutação para determinação de cálcio com larga faixa e

concentração. O módulo de análise empregou válvulas solenóides de três vias. Nesse sistema, a configuração do diagrama de fluxo era modificada em função do grau de dispersão da amostra necessário para acertar a faixa de resposta. A faixa de resposta linear selecionada foi de 0,250 a 1000 mg L⁻¹ de Ca. O consumo de reagente foi da ordem de 0,27 µg (3,3-bis[N,N-bis(carboximetil)aminometil]-o-cresolftaleína) por determinação. Esse procedimento foi aplicado para determinação de cálcio em amostras de plantas, águas, comprimidos antiácidos e fertilizantes.

TUMANG et al. (1998), implementaram um sistema *zone trapping* baseado em multicomutação para determinação espectrofotométrica de boro em plantas. Esse sistema permitiu um incremento no tempo de residência da amostra garantindo aumento de sensibilidade em reações lentas. Nessa proposta foi empregado o uso de válvulas solenóides de três vias controlados por computador, sendo que o diagrama de fluxo propiciava o uso de três zonas de amostragem que eram preenchidas seqüencialmente e levadas, após um tempo de residência, ao sistema de detecção. O consumo de reagente foi de 0,5 mg (Azometina-H) por determinação com frequência analítica de 35 determinações por hora. A faixa linear de concentração trabalhada foi de 0,25 a 6,00 mg L⁻¹ de Boro.

Dentro de uma nova ótica, o uso de sistemas monosegmentados por bolhas de ar foi proposto por SMIDERLE et al. (1999). Esse sistema tinha como proposta a determinação espectrofotométrica de manganês em amostras de soja, baseado na reação de oxidação do manganês (II) por

periodato em meio ácido fosfórico. Como na grande maioria dos sistemas de multicomutação em fluxo, essa proposta também era baseada no uso de válvulas solenóides de três vias controladas por computador. A temperatura da reação era mantida a 40°C e o tempo de residência até o equilíbrio da reação foi de 5 minutos. A faixa linear de concentração trabalhada foi de 2,50 a 40,00 mg L⁻¹, o volume de reagentes empregado foi de 30 mg por determinação, o limite de detecção foi da ordem de 1,2 mg L⁻¹ e a frequência analítica de 50 determinações por hora. Observa-se implementação da técnica de fluxo monossegmentado empregando multicomutação, permitindo alongar o tempo de residência da amostra para 5 minutos, e mesmo assim foi obtida alta frequência analítica.

Aplicações potenciométricas também são relatadas na literatura. MARTELLI et al. (1999), propuseram um sistema capaz de titular amostras ácidas com detecção potenciométrica. Nesse sistema um conceito de procura binária foi implementado, onde alíquotas cada vez menores de titulante eram adicionadas em função do sinal analítico gerado por um eletrodo de pH. Amostras como vinagre, soda limonada, fluídos isotônicos e sucos de laranja natural e industrializados foram analisadas. Os resultados foram comparados com titulações convencionais, não apresentando diferença significativa a nível de confiança de 95%.

Mais recentemente, amostras complexas como vinho tinto também são reportadas na literatura, FERNANDES e REIS (2006) apresentaram um método baseado em multicomutação em fluxo para determinação de ácido

tartárico em vinhos tinto empregando reação com vanadato de sódio. Este procedimento exemplifica perfeitamente a importância da multicomutação para a indústria no que diz respeito ao controle de qualidade. A amostra foi analisada sem nenhum tratamento prévio e sem intervenção do operador, graças ao uso de válvulas solenóides e sistema de detecção, controlados por computador. O método de validação empregado foi o método oficial da OIV, não existindo diferença significativa entre os resultados. A faixa linear de concentração trabalhada foi de 0,50 a 10,0 g L⁻¹ de ácido tartárico, com frequência analítica de 28 determinações por hora. O consumo do reagente vanadato de sódio foi de 0,15 mg por determinação.

2.2 Uso de LEDs em sistemas de detecção

Os diodos emissores de luz (LEDs) são dispositivos de baixo custo muito utilizados, atualmente, em sistemas de sinalização e iluminação. Como principal característica, apresentam emissão em comprimentos de onda distintos conforme sua aplicação. Seu uso em instrumentação analítica tem sido reportado na literatura graças a sua largura espectral da ordem de 30 nm (DASGUPTA et al., 1993).

O fenômeno denominado eletroluminescência faz com que os LEDs emitam radiação em vários comprimentos de onda em função do material semicondutor (BOYLESTAD; NASHELSKY, 1972). Na tabela 1, são apresentados os LEDs mais usados em instrumentação analítica e suas respectivas características de emissão.

Tabela 1 – Características dos LEDs mais comuns aplicados em instrumentação analítica (DASGUPTA et al., 1993)

LED	Composição	λ_{\max} (nm)	Faixa (nm)
Azul	GaN	435,482	418 - 510
Verde	GaP	565	548 - 576
Vermelho	GaAsP	655	643 - 667
Infravermelho	GaAs	940	929 - 978

Atualmente, fotômetros portáteis empregando LEDs como fonte de radiação podem ser encontrados na literatura, apresentando excelente resposta. ROCHA e REIS (2000) reportaram o uso de LEDs, verde e vermelho acoplados a um sistema de detecção com foto-diodo para determinação de nitrogênio inorgânico em águas. O sistema usado apresentou baixo custo, pois foi construído empregando componentes discretos e de uso geral. Os limites de detecção foram de $5 \mu\text{L}^{-1}$, $15 \mu\text{L}^{-1}$, e $25 \mu\text{L}^{-1}$ para NO_2^- , NO_3^- e NH_4^+ , respectivamente. Os resultados foram comparados com cromatografia de íons, não apresentando diferença significativa em nível de 95%. Sistemas com essas características podem ser facilmente aplicados a análises em campo.

FERNANDES e REIS (2002) propuseram um fotômetro portátil equipado com LED (655 nm) acoplado a uma cela de fluxo para determinação simultânea de amônio e orto-fosfato em águas naturais. Esse sistema envia o

uso da multicomutação em fluxo controlado por microcomputador programado em Quickbasic 4.5. Como principais características analíticas pode-se ressaltar uma freqüência de análises da ordem de 112 determinações por hora e limite de detecção de 7,0 μg e 17,0 μg para NH_4^+ e PO_4^{3-} , respectivamente.

Outra aplicação analítica foi reportada por COMITRE e REIS (2003) onde um fotômetro portátil empregando LEDs (475 nm) foi utilizado para determinação de molibdênio em plantas, empregando multicomutação e extração líquido-líquido em linha. Os resultados apresentados foram comparados com os obtidos por ICP-OES não apresentando diferença significativa em nível de 95%. O limite de detecção foi de 4,6 $\mu\text{g L}^{-1}$ e a freqüência analítica de 25 determinações por hora. Esse sistema, controlado por computador, apresentou alta versatilidade, baixo consumo de solvente (200 μg de extrator por determinação) além ser uma unidade compacta.

FERNANDES et al. (2003), apresentaram um sistema multicomutado para determinação simultânea de ferro e cromo em ligas metálicas, usando um fotômetro portátil empregando LED como fonte de radiação. Esse sistema mostrou a possibilidade do uso misto de válvulas solenóides de três vias e injetores automáticos. A unidade de detecção e amplificação de sinal foi alojada em uma pequena caixa, portanto mostrando mais uma vez a importância desses dispositivos eletrônicos em equipamentos portáteis. Os resultados obtidos foram comparados com ICP-OES, não existindo diferença significativa em nível de 95%. O consumo de reagentes, por determinação, foi

de 0,33 mg e 0,03 mg de 1,10-fenantrolina e 1,5-difenilcarbazida, respectivamente.

A determinação de proteínas totais e albumina em plasma de sangue animal por multicomutação empregando diluição em linha foi proposto por LUCA e REIS (2004). Nessa proposta, a detecção do sinal analítico era feita em sistema fotométrico baseado em LED distintos acoplados em duas celas de detecção. As reações empregadas foram as do verde de bromocresol e biureto para determinação de albumina e proteínas totais, respectivamente. O sistema mostrou grande estabilidade e resposta linear de 0 a 15 g L⁻¹ para as duas espécies analisadas, baixo consumo de reagentes e exatidão confirmada pelos métodos oficiais em nível de 90%.

ROCHA et al. (2004) apresentaram um sistema baseado em fotômetro de LED para pré-concentração em linha de cátions e ânions e posterior detecção. Nesse sistema, os analitos eram inseridos em colunas onde a retenção serial era feita. A eluição das colunas era feita de forma seqüencial e válvulas solenóides de três vias eram responsáveis pela inserção dos reagentes na zona de amostra. As potencialidades analíticas foram avaliadas para as determinações de amônio e fosfato, com detecção fotométrica. Para 90 segundos de pré-concentração obteve-se uma freqüência de amostragem de 40 determinações por hora. O limite de detecção, foi de 1 µg L⁻¹ para as duas espécies determinadas, sendo o consumo de reagentes de 2 mg por determinação.

Outra aplicação interessante foi proposta por JERONIMO et al. (2004), através do uso de detectores óticos desenvolvidos com uma solução do reagente 4-(2-piridilazo) resorcinol imobilizado em filmes. O sensor químico foi complexado com Cu(II) na proporção de 2:1, como fonte de radiação usou-se um LED bicolor (verde/vermelho). O limite de detecção alcançado foi de $3 \mu\text{g L}^{-1}$ com uma frequência analítica de 14 amostras por hora. Os resultados foram comparados com os obtidos por ICP-MS não havendo diferença significativa em nível de 95%.

Recentemente, BORGES et al. (2006) desenvolveram um sistema em fluxo para determinação de etanol em vinho tinto com detecção por gota pendente, sem a utilização de reagente cromogênico. Neste método, um sistema fotométrico baseado em LED infravermelho foi proposto, onde o tamanho da gota era proporcional à concentração de etanol na amostra, o que evitaria possíveis interferências quando se trabalha com amostras coloridas. O limite de detecção para esse método foi de $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ (0,3%) de etanol com desvios da ordem de 2,5% e frequência analítica de 25 determinações por hora.

2.3 Determinação de Fe(II)/Fe(III)

A determinação de ferro é largamente reportada na literatura abrangendo inúmeras técnicas de detecção, sendo algumas possibilitam especificação. OHZEKI et al. (1991) reportaram um método simples e sensível para determinação de Fe(III) e ácido húmico por espectrofotometria empregando resina de troca iônica. A determinação envolvia duas etapas, a

primeira o filtrado após passar pela resina e a absorvância era monitorada diretamente a 470 nm com limite de detecção de $1,3 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ de ácido húmico. Posteriormente o Fe(III) era determinado a 660 nm na forma de complexo com pirrolidina ditiocarbamato de amônio, o limite de detecção nesta etapa foi de $0,06 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ de Fe(III).

Outras técnicas como a cromatografia líquida de alta eficiência e detecção por espectrometria de absorção atômica com chama foram reportadas por WEBER (1991). Esta combinação de sistemas de detecção consiste em um detector eletroquímico para Fe(II) e um sistema *on-line* para detecção de ferro total por AAS-Chama. Os limites de detecção foram de 5 ng de ferro total por AAS e 1 ng Fe(II) na detecção eletroquímica em amostras de suco de frutas e vinho.

CLADERA et al. (1991) desenvolveram um sistema em fluxo baseado em um efeito catalítico entre o complexo EDTA e íons Fe(III) na oxidação da hidroxilamina por oxigênio dissolvido. O sistema foi totalmente automatizado sendo a detecção por espectrofotometria com faixa linear entre 3,5 a 100 ng mL^{-1} de Fe com limite de detecção igual a 2 ng mL^{-1} . O sistema foi avaliado com a determinação de Fe em água natural e vinho, alcançando uma frequência analítica de 60 determinações por hora.

OGUMA et al. (1991) desenvolveram um sistema que permite determinações simultâneas de Fe(II), Fe(III) e Ti(IV) em sistema análise por injeção em fluxo e determinação espectrofotométrica, baseada na cinética da reação com tiron. O procedimento empregou uma coluna redutora de prata e

um detector alinhado com duas celas de fluxo onde dois picos eram detectados, um do complexo Ti(IV)-Tiron e outra correspondente ao complexo Ti(IV) mais Fe(III)-Tiron. Uma segunda inserção sem a coluna de prata produzia um pico correspondente a Ti(IV) mais Fe(III)-Tiron. Este sistema alcançou uma freqüência analítica da ordem de 30 determinações por hora com o uso da coluna de prata e 6 determinações por hora sem a coluna redutora.

PASCUALREGUERA et al. (1997) propuseram um sistema espectrofotométrico para determinação de ferro pela reação com 3-(2-piridil)-5,6-difenil-1,2,4-triazina-4',4''-disulfonato (Ferrozina) usando um sistema de análise por injeção em fluxo. O sistema desenvolvido utilizou o quelato com Fe(III) em meio ácido (pH = 5,5) com prévia redução do Fe(III) a Fe(II) com ácido ascórbico. A faixa linear foi de 0,5 a 6 $\mu\text{g mL}^{-1}$ de ferro com limite de detecção de 0,010 $\mu\text{g mL}^{-1}$, sendo aplicado e com resultados satisfatórios para amostras de água do mar, cabelo humano, batatas e cogumelos.

KAWAKUBO et al. (1999) apresentaram um sistema para especificação de ferro em águas de rios e de torneira empregando a reação catalítica entre íons ferro e orto-fenantrolina com peróxido de hidrogênio, a oxidação da orto-fenantrolina com o peróxido de hidrogênio foi monitorada espectrofotometricamente em 450 nm. Este sistema previa o uso da variação do pH reacional e reação com ácido húmico para a especificação dos íons. Os limites de detecção encontrados foram de 0,06 $\mu\text{g L}^{-1}$ com uma faixa linear entre 0 e 20 $\mu\text{g L}^{-1}$ para Fe(II) e Fe(III).

Sistemas envolvendo deslocamento do detector foram reportados por SANTOS et al. (2000) em um sistema de análise em fluxo, onde a especiação de íons ferro em medicamentos foi realizada com o emprego de um LED bicolor o que garantia a compensação do efeito Schlieren. O sistema de deslocamento do detector garantiu maior sensibilidade e estabilidade do sinal analítico gerado, o que pode ser constatado através dos desvios padrão relativo que foram da ordem de 0,026 % e 0,039 % nas medidas.

FENG et al.(2005) desenvolveram um sistema de pré-concentração em linha para determinação de ferro total em águas naturais, com detecção espectrofotométrica acoplada a um sistema FIA. O método foi baseado na oxidação catalítica do ferro com diaminoditoly por brometo de potássio e pré-concentração dos íons ferro em coluna de sílica contendo 8-hidroxi-quinolina imobilizada. A faixa linear para o sistema proposto foi de 2,0 a 110 ng mL⁻¹ usando cinco minutos de pré-concentração.

Recentemente, LUNVONGSA et al. (2006) propuseram uma metodologia para determinação de ferro dissolvido e ferro total em amostras de águas naturais empregando análise por injeção em fluxo. Esta proposta emprega um passo de acidificação e reações de decomposição para levar as espécies complexadas contendo ferro para ferro livre. As amostras foram analisadas usando a reação catalítica do Fe(II) e Fe(III) na oxidação do N,N-dimetil-para-fenilodiamina em presença de peróxido de hidrogênio. A detecção fotométrica foi feita a 514 nm, sendo o limite de detecção alcançado

igual a $0,02 \mu\text{g L}^{-1}$. A exatidão do método foi avaliada com matéria de padrão de referência.

2.4 Determinação de nitrato e nitrito

Metodologias para determinação de Nitrato e Nitrito aparecem constantemente na literatura relacionadas principalmente a métodos espectrofotométricos, onde água é matriz de interesse. QIU et al. (1993) descreveram o uso de um método sensível para determinação espectrofotométrica de nitrato e nitrito em águas superficiais. Este método foi baseado na reação colorimétrica com o ácido N-fenil-antranílico em meio contendo ácido sulfúrico e detecção a 565 nm. Os resultados apresentaram boa precisão e exatidão.

TAKEDA e FUJIWARA (1993) propuseram uma metodologia para determinação de nitrato e nitrito onde a conversão do nitrato a nitrito foi promovida por foto-indução no ultravioleta e detecção por espectrofotometria acoplada a um sistema de análise por injeção em fluxo. Nesse sistema a magnitude do sinal analítico dependia diretamente do pH da solução transportadora. O limite de detecção alcançado foi de $0,05 \mu\text{M}$ com uma frequência analítica de 10 determinações por hora. Esse sistema apresentou como vantagem a conversão de nitrato a nitrito sem o uso de uma coluna redutora de cádmio coperizado.

KOJLO e GORODKIEWICZ (1995) utilizaram um sistema de injeção em fluxo na determinação simultânea de nitrato e nitrito com detecção espectrofotométrica. Inicialmente o nitrato era reduzido a nitrito pelo contato

com a coluna de cádmio, produzindo um sinal onde o primeiro patamar corresponde ao nitrito e o máximo do pico correspondia às duas espécies juntas. O limite de detecção encontrado foi de $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ para nitrito e $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ para nitrato. Até 22 amostras poderiam ser analisadas por hora com uma precisão relativa de 1 a 2%.

GUERRERO et al. (1996) reportaram um sistema em fluxo para determinação de nitrato e nitrito em amostras de águas baseado da reação com 3,6-diamino acridina e detecção espectrofotométrica em meio ácido. Nessa metodologia uma coluna de cádmio foi usada para redução do nitrato a nitrito. O método mostrou-se viável com uma faixa linear de concentração entre $0,06$ e 4 mg L^{-1} , com desvio padrão menor que 0,5%.

Sistemas em fluxo têm sido muito utilizados como anteriormente citados, principalmente, com detecção espectrofotométrica. AHMED et al. (1996) propuseram outro sistema com detecção simultânea de nitrato e nitrito através da reação dessas espécies com o reagente 3-nitroanilina na presença de ácido hidrocloreídrico para formar um cátion diazonio. O produto dessa reação era submetido a uma segunda reação com o reagente de Griess onde a detecção era feita em um comprimento de onda de 535 nm. O uso da coluna redutora de cádmio faz-se presente para a redução dos íons nitrato a nitrito. O sistema descrito possibilitou uma frequência analítica de 30 amostras por hora e podendo trabalhar em uma faixa linear de $0,1$ a $3,5 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ e 10 a $2,2 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ para nitrato e nitrito, respectivamente.

Outro sistema em fluxo para determinação de nitrato e nitrito com detecção espectrofotométrica foi proposto por ZHI-QI et al. (1998). Esta proposta foi baseada no efeito catalítico do nitrito na oxidação do verde de naftol B (NGB) pelo brometo de potássio em meio ácido fosfórico e determinação de nitrato pela redução a nitrito com o uso de uma coluna redutora contendo zinco. A reação redox foi monitorada espectrofotometricamente. O decréscimo da absorbância do NGB com o máximo de absorção em 722 nm era relacionada à concentração do analito. A técnica de dupla zona de injeção da amostra isolada na coluna de redução foi controlada com uma simples válvula solenóide. O sistema produzia dois sinais analíticos, um correspondente à concentração de nitrito e o outro correspondente à concentração de nitrato mais nitrito. Os limites de detecção alcançados foram de $0,5 \mu\text{g L}^{-1}$ para nitrito e $2,5 \mu\text{g L}^{-1}$ para nitrato. A frequência analítica foi de 30 determinações por hora e a precisão dos resultados de 2%.

ROCHA e REIS (2000) propuseram um sistema explorando multicomutação para especiação de nitrogênio inorgânico em águas. A determinação seqüencial das espécies nitrato, nitrito e amônio sem mudança na estrutura do sistema mostrou-se inovadora. Foi empregado uso de instrumentação de baixo custo usando LED como fonte de radiação. O uso de fluxo gravitacional e reações clássicas mostraram a possibilidade desses sistemas serem empregados em condições de campo. A frequência analítica

foi de 60 determinações por hora, os limites de detecção foram de $5 \mu\text{g L}^{-1}$ para nitrito, $15 \mu\text{g L}^{-1}$ para nitrato e $25 \mu\text{g L}^{-1}$ para amônio.

O uso de ácido N-Fenilantranílico é reportado por CHEN et al. (2000) como uma outra alternativa para determinação de nitrato e nitrito em águas naturais. O método é baseado na reação do ácido N-Fenilantranílico em meio contendo ácido sulfúrico com detecção espectrofotométrica em 410 nm. Os limites de detecção encontrados foram de $2,5 \text{ ng mL}^{-1}$ para nitrito e 12 ng mL^{-1} para nitrato com frequência analítica de até 30 determinações por hora com desvio de 0,1 e 2 % para nitrito e nitrato, respectivamente.

SZCZEPANIAK et al. (2001) usaram modificações no método de Griess para determinação de nitrato e nitrito em amostras de queijo. O método foi baseado no uso de reagentes estabilizadores do complexo formado entre nitrito de o reagente de Griess, dentre eles sulfacetamida, sulfametazina, sulfadimetoxina etc. O procedimento empregou análise por injeção em fluxo tendo como solução transportadora os ácidos 1-naftol-4-sulfônico (NSA), ou 8-amino-3-naftalenosulfônico (CA). O sistema baseado na reação com sulfametazina-CA apresentou os melhores resultados, sendo usado para determinação de nitrito em amostras de queijo, tendo como resultados uma faixa de concentração linear entre $0,052$ a $0,356 \mu\text{g g}^{-1}$ para nitrito e $0,212$ a $8,559 \mu\text{g g}^{-1}$ para nitrato.

KAZEMZADEH e ENSAFI (2001) utilizaram o efeito catalítico do nitrito na oxidação do vermelho de pirogalo (PGR) com bromato em meio ácido, sendo o decréscimo de absorvância mensurado a 465 nm. O monitoramento

da absorbância era efetuado em dois passos, inicialmente a amostra era inserida no meio reacional e o decréscimo de sinal lido correspondia ao nitrito. Em um segundo momento, a amostra passava por uma coluna de cádmio coperizado, promovendo a redução do íon nitrato para nitrito. Nitrato e nitrito foram determinados em faixas de concentração de 0,003 a 2,00 $\mu\text{g mL}^{-1}$ e 0,030 a 2,00 $\mu\text{g mL}^{-1}$, respectivamente. A frequência analítica para o sistema descrito foi de aproximadamente 30 determinações por hora, e os limites de detecção foram de 0,001 e 0,010 $\mu\text{g mL}^{-1}$ para nitrito e nitrato, respectivamente.

YUE et al. (2004) apresentaram um sistema em fluxo com detecção espectrofotométrica para determinação de nitrato e nítrico, explorando o efeito redox do nitrito na reação entre o cristal violeta e bromato de potássio em meio contendo ácido fosfórico e nitrato e com redução em linha de nitrato a nitrito. O monitoramento do efeito redox era feito espectrofotometricamente a 660 nm, sendo o pico duplo formado correspondente a concentração de nitrito e nitrato mais nitrito, respectivamente. Os limites de detecção foram de 0,3 ng mL^{-1} para nitrito e 1,0 ng mL^{-1} para nitrato, apresentando uma frequência analítica de até 32 determinações por hora com desvio padrão relativo da ordem de 2%.

Sistemas de análise por injeção seqüencial também são reportados na literatura. OLIVEIRA et al. (2004) propuseram um sistema robusto para determinação de nitrato e nitrito em amostras de carne baseado na reação de Shinn. A detecção espectrofotométrica foi feita a 538 nm, após a reação dos

íons nitrito com sulfanilamida e N-(1-naftil)-etilenodiamino dihidroclorato. O nitrato foi previamente reduzido a nitrito em coluna de cádmio coperizada localizada no sistema em fluxo. As faixas de respostas lineares foram de 0,030 a 1,22 mg L⁻¹ para nitrito e 3,95 mg L⁻¹ para nitrato com uma faixa de amostragem de 9 determinações por hora. Os limites de detecção alcançados foram de 9 µg L⁻¹ para ambas as espécies.

Mais recentemente MELCHERT e ROCHA (2005) propuseram um sistema em fluxo empregando reagentes não cancerígenos. O sistema usa uma coluna aniônica para separação do nitrato das demais espécies interferentes, usando como reagente apenas o ácido perclórico e detecção direta no ultravioleta. O limite de detecção para esse sistema foi de 0,1 mg L⁻¹, com faixa de concentração entre 0,50 e 25,0 mg L⁻¹. Este procedimento mostrou-se eficiente quando comparado com o método clássico envolvendo redução de nitrato através de coluna de cádmio coperizado.

2.5 Determinação de amônio

Sistemas espectrofotométricos para determinação do íon amônio são largamente reportados na literatura em função da importância desta espécie para meio ambiente. SANTOS et al. (1992) desenvolveram um sistema para determinação de baixas concentrações de amônio em águas naturais empregando uma resina catiônica. Este sistema foi montado tendo como arquitetura um sistema em fluxo com a etapa de pré-concentração sendo feita fora do sistema FIA, onde a amostra após tratada era inserida em fluxo juntamente com o reagente Nessler. O sistema foi controlado por

microcomputador e apresentava freqüência analítica de 45 determinações por hora e sua faixa de concentração linear de 50 a 500 $\mu\text{g L}^{-1}$.

NOBREGA et al. (1995) propuseram um sistema em fluxo com detecção espectrofotométrica para determinação de amônio em águas naturais baseado na reação com hipoclorito e salicilato em meio alcalino e formação do complexo azul de indofenol. Neste sistema até 100 determinações por hora podem ser realizadas com boa precisão. Os autores ressaltam o uso de salicilato como reagente colorimétrico, pois este pode ser descartado sem tratamento prévio. O método apresentou boa precisão quando comparado com métodos colorimétricos convencionais, sendo o limite de detecção igual a 7,1 ng L^{-1} .

Seguindo a linha dos métodos FIA, CERDA et al. (1995) avaliaram esses métodos para determinação de amônio em amostras de águas. Esta proposta faz a comparação das reações de Berthelot e métodos baseados em difusão gasosa com detecção espectrofotométrica ou condutimétrica. Várias características como reprodutibilidade, pré-concentração e sensibilidade foram avaliadas bem como parada de fluxo nos sistemas o que melhorou o limite de detecção.

KRONKA et al. (1996) exploraram uma nova técnica dentro dos sistemas FIA, a multicomutação em fluxo, aplicada à determinação de amônio e fosfato em digeridos de plantas. O sistema foi construído com o uso de válvulas solenóides de três vias e tubos de polietileno, sendo todo sistema controlado por microcomputador programado em QuickBasic 4.5. O método

foi baseado nas reações do azul de molibdênio (orto-fosfato) e azul de indofenol (amônio) apresentando boa resposta com frequência analítica da ordem de 80 determinações por hora. Foi observado baixo consumo de reagentes, sendo da ordem de 180 μL de ácido salicílico, 120 μL de hipoclorito de sódio, 120 μL de molibdato de amônio e 80 μL de ácido ascórbico, por determinação.

Sistemas que envolvem a determinação de várias espécies de forma seqüencial são largamente encontrados na literatura. BALLESTEROS et al. (1997) apresentaram um sistema automático para determinação espectrofotométrica de nitrato, amônio e carbono orgânico em amostras de solos. O objetivo da proposta era de conseguir baixo consumo de reagentes e um sistema com mínima manipulação das amostras, sendo apenas necessário uma etapa de extração por solvente e filtração. As detecções utilizadas foram baseadas em reações espectrofotométricas clássicas para as espécies analisadas.

A aplicação da análise em fluxo envolvendo matrizes distintas foi reportada por YAGOOB et al. (1997) com a determinação espectrofotométrica de amônio em amostras de solos e plantas. O sistema em fluxo foi configurado baseado na nitração do indofenol com íons amônio e hipoclorito de sódio em meio básico. A faixa linear de trabalho foi de 4 a 24 mg L^{-1} com desvio padrão relativo de 0,6 a 1,2 % dentro da faixa linear trabalhada. O método apresentou boa exatidão para as amostras trabalhadas em confronto

com metodologias oficiais. A frequência analítica foi da ordem de 30 amostras por hora.

ICARDO et al. (1999) propuseram um sistema para determinação espectrofotométrica de íons amônio em meio básico, através de uma reação com íons prata. A amostra era forçada a atravessar um reator em fase sólida contendo AgCl imobilizado na superfície de um polímero na forma de esferas. Os íons Ag^+ complexado com amônio era levado à reação com vermelho de bromopirogalol e 1,10-fenantrolina, sendo o produto final da reação monitorado em 636 nm. O sistema foi aplicado à determinações de amônio em amostras de fármacos e fertilizantes, apresentando faixa linear entre 1 e $20 \mu\text{g mL}^{-1}$, limite de detecção de $0,35 \mu\text{g mL}^{-1}$ e frequência analítica de 48 determinações por hora.

Um sistema de permeação de gás, acoplado a sistemas de análise por injeção em fluxo, para determinação espectrofotométrica de amônio foi reportado por KIGUCHI et al. (1999). Essa proposta descreve o uso de membranas e duas válvulas rotatórias, mantidas a temperatura constante. A amostra era misturada com uma solução de hidróxido de sódio 0,02 M onde os íons amônio são convertidos a gás amônia que atravessava os micro-poros da membrana entrando em contato com a solução reagente vermelho de cresol. O composto era detectado a 550 nm com o detector montado diretamente na cela de fluxo. A faixa linear de trabalho dividida em duas de acordo com a natureza da amostra e concentração do analito, 0 a 10 mg L^{-1} e

0 a 1 mg L⁻¹ de amônio. O limite de detecção e a frequência analítica foram 0,01 mg L⁻¹ e 30 determinações por hora, respectivamente.

ROCHA et al. (2000) desenvolveram um sistema explorando multicomutação para especificação de nitrogênio inorgânico em águas. A determinação seqüencial de nitrato, nitrito e amônio sem modificação na configuração do sistema foi apresentada como ponto chave da proposta, que era composto por válvulas solenóides e um fotômetro construído em laboratório. O sistema de detecção foi baseado em fonte de radiação empregando dois LEDs (530 nm e 660 nm) e um foto-diodo. A frequência analítica desse sistema foi estimada em 60 determinações por hora, tendo apresentado um baixo consumo de reagentes, por determinação, em comparação com os métodos convencionais em fluxo (25 % para amônio e 45 % para nitrato e nitrito). Os limites de detecção calculados foram de 5 µg L⁻¹, 15 µg L⁻¹ e 25 µg L⁻¹ para nitrito, nitrato e amônio, respectivamente.

TOVAR et al. (2001) propuseram um sistema para determinação de nutrientes (amônio e fosfato) em efluentes de culturas marinhas utilizando análise por injeção em fluxo. O sistema foi concebido tendo como característica principal a combinação entre análise por injeção em fluxo reverso e análise por fluxo contínuo sem injeção. Os sistemas foram otimizados por análise univariada, sendo aplicados à análise em amostras de peixes criados em confinamento marinho próximo a áreas de despejo orgânico. Os limites de detecção alcançados foram de 3,6 µg L⁻¹ para fosfato

e $19,8 \mu\text{g L}^{-1}$ para amônio com desvios padrão relativos de 6,9 % e 3,6 % para fosfato e amônio respectivamente.

FERNANDES et al. (2002) desenvolveram um sistema baseado no tempo de residência da amostra para prover aumento de sensibilidade. Essa proposta agrega os conceitos de multicomutação em fluxo e detecção fotométrica para a determinação de amônio e fosfato em águas naturais. O fotômetro construído em laboratório possuía dois LEDs como fonte de radiação, acoplados diretamente nas celas de fluxo. Onde o sistema inteiro era composto de válvulas solenóides e um injetor comutador automático. A frequência analítica calculada para esta metodologia foi igual a 112 determinações por hora com um consumo de reagente de 0,3 mg de molibdato de amônio, 0,75 mg de ácido salicílico e 3,3 mg de ácido ascórbico. Os limites de detecção alcançados foram de $7,0 \mu\text{g L}^{-1}$ para amônio e $17,0 \mu\text{g L}^{-1}$ para fosfato.

Outras metodologias para determinação de amônio são reportadas na literatura como, por exemplo, fluorescência (PARHAM; MOBARAKZADEH 2002). Essa proposta pode ser aplicada para amostras de águas, solos e plantas utilizando o composto o-phthaldialdehyde, sendo sensível a baixas (sub-molar) e altas concentrações do analito ($> 100 \mu\text{M}$ de NH_4^+).

ROCHA et al. (2004) desenvolveram um sistema de pré-concentração em linha para determinação de cátions e ânions, dentre eles amônio. A proposta foi desenvolvida com o uso de comutador e colunas troca catiônica para retenção serial dos analitos. Os analitos eram eluídos paralelamente e

em função do analito a ser monitorado, válvulas solenóides de três vias eram acionadas para a inserção dos reagentes. A detecção foi realizada em um fotômetro baseado em LEDs como fontes de radiação. A frequência analítica para esse sistema foi de 40 determinações por hora. O enriquecimento obtido com as colunas foi de 18 vezes quando comparado aos sistemas sem pré-concentração. O limite de detecção para a espécie amônio foi de $1 \mu\text{g L}^{-1}$ e o consumo de reagente foi de 2 mg por determinação.

Mais recentemente BUCUR et al. (2006) apresentaram um sistema para determinação espectrofotométrica de amônio por FIA. O procedimento foi baseado na reação de Berthelot com a amostra sendo transportada por uma solução de NaClO em meio básico, sendo o segundo reagente (ácido salicílico, hidróxido de sódio e nitroprussiato de sódio) inserido na mistura inicial. A faixa linear de trabalho foi de 0,5 a 20 mg L^{-1} com um limite de detecção igual a $0,3 \text{ mg L}^{-1}$ de amônio, com uma frequência analítica de 32 determinações por hora. O método foi aplicado em fertilizantes e materiais farmacêuticos, sendo testados separações, adições e pré-concentrações do analito obtendo-se uma menor faixa linear, 0,1 a 5 mg L^{-1} .

2.6 Determinação de fosfato

Métodos espectrofotométricos para determinação de fosfato são largamente relatados na literatura seja para determinações em águas solos ou plantas. KAMAYA et al. (1993) apresentaram um sistema em fluxo para determinação de fosfato usando colunas contendo cloranilato de bário, sendo o íon cloranilato monitorado fotometricamente no seu ponto isobéstico a

310 nm e como solução transportadora foi utilizado 2-propanol 60% com fluxo de 1 mL min^{-1} . A faixa linear do sistema foi de $2,5 \times 10^{-6}$ a $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, sendo gastos apenas $10 \text{ }\mu\text{L}$ de amostra por injeção.

SALEN (1996) demonstrou um sistema convencional de determinação espectrofotométrica para fosfato usando a reação de íons molibdato em meio contendo ácido sulfúrico com posterior redução com sulfato de hidrazina, o que garante a formação de um composto azul (azul de molibdênio). Após extração com clorofórmio e o produto final da reação detectado a 840 nm , sendo estável por 25 minutos e apresentando faixa linear entre $2,8$ e $28 \text{ }\mu\text{g}$ de fosfato.

KRONKA et al. (1997) empregaram multicomutação em fluxo para a determinação espectrofotométrica de fosfato em águas naturais, sendo utilizada um trapeamento da zona de amostragem o que garante aumento de sensibilidade. O sistema trabalhava por aspiração e com larga faixa linear de concentração, e como características principais pode-se destacar uma frequência analítica de 60 determinações por hora com desvio padrão relativo de 2% . O consumo de reagentes foi da ordem de microlitros, o que é característicos dos sistemas FIA e os resultados não mostraram diferença significativas entre o sistema proposto e o sistema em fluxo usual.

MASTORRES et al. (1997) desenvolveram um sistema de análise por injeção seqüencial para determinação simultânea de fosfato e silicato em águas de rejeito. A determinação foi baseada na formação do complexo amarelo de vanadomolibdato de fosfato com volumes grandes de amostra,

sendo o pH do meio uma forma de eliminar interferência entre os analitos. A faixa linear de trabalho, para as determinações de fosfato, foi de 0 a 12 mg L⁻¹ com limite de detecção de 0,2 mg L⁻¹ e desvio padrão menor que 1,4 %, sendo a frequência analítica do método igual a 23 determinações por hora.

OKUMURA et al. (2001) propuseram um sistema simples para determinação espectrofotométrica, em campo, de fosfato em águas de lago, utilizando pré-concentração e extração em fase sólida. A extração foi realizada com Zr-SP (*Zirconium-loaded Sep-Pack Accell CM cartridge*) sendo as amostras aplicadas com uma seringa graduada para evitar contaminações. A adsorção do fosfato e sua desorção dependem apenas do pH da solução, sendo o valor experimental ajustado para pH 2 e a eluição foi feita com solução de hidróxido de sódio 0,5 mol L⁻¹.

TAMARI (2001) desenvolveu um método para determinação de fosfato em águas minerais usando molibdato de fosfato-Rodamina B e detecção espectrofluorimétrica. O princípio do método é a formação em meio ácido sulfúrico de um íon-par com molibdato de fosfato na presença da rodamina B, sendo coletado em uma membrana que posteriormente é lavada e dissolvida com solvente orgânico para posterior quantificação a 577 nm. O limite de detecção foi de 0,1 ppb de fósforo com desvio padrão relativo de 1,9 %. Comparando com os resultados do método baseado na reação do azul de molibdênio, não foi observada diferença significativa.

WU e RUZICKA (2001) desenvolveram um sistema de micro injeção seqüencial para determinação de fosfato em águas. Nessa técnica, o uso da

parada de fluxo foi adotado para o aumento da sensibilidade alcançando-se uma faixa linear de trabalho de 1,0 a 30,0 $\mu\text{g L}^{-1}$. O equipamento, *Lab-on-valve*, garantiu a miniaturização do sistema, mesmo com o uso das reações clássicas, sendo o consumo de reagentes reduzido a 1500 vezes em comparação com os métodos convencionais.

FERNANDES et al. (2002), explorando o conceito de multicomutação, propuseram um sistema em fluxo com incremento do tempo de residência da amostra para a melhoria da sensibilidade. Amostras de água, juntamente com os reagentes, eram levadas a pequenas colunas montadas com tubos de polietileno (0,8 mm de diâmetro interno), os quais estabeleciam um tempo fixo para a reação, garantindo assim um aumento da sensibilidade. Esse sistema foi concebido com três válvulas solenóides de três vias e um injetor comutador automático. Suas características físicas foram o baixo consumo de reagentes (0,3 mg de molibdato de amônio e 3,3 mg de ácido ascórbico, por determinação), uma frequência analítica da ordem de 112 determinações por hora e 17,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ de fosfato como limite de detecção.

Li et al. (2002) desenvolveram um sistema em fluxo com duas celas de detecção para determinação espectrofotométrica em série de fosfato e silicatos em águas, onde a formação do complexo amarelo molibdofosfato foi quantificada. A metodologia baseou-se na reação clássica dos íons fosfato com azul de molibdênio chegando a 120 determinações por hora, sendo a faixa linear de trabalho de 0,1 a 24 mg L^{-1} .

O uso do reagente azul de molibdênio é largamente encontrado na literatura sobre determinação de fosfato e sua aplicação em sistemas FIA é promissora. GRUDPAN et al. (2002) propuseram um sistema em fluxo para determinação de fosfato usando a reação clássica com azul de molibdênio empregando detecção espectrofotométrica e parada de fluxo com injeção manual de reagentes, obtendo-se bons resultados quando comparados aos obtidos com o *Standard Method*.

KARTHIKEYAN et al. (2004) apresentaram um sistema para determinação de traços de fosfato em águas por espectrofotometria usando um sistema FIA. A metodologia, a mesma utilizada pelos métodos clássicos com a reação dos íons fosfato com o reagente azul de molibdênio, sendo o sistema de detecção construído com LEDs, foto-diodos e cela de fluxo com longo caminho ótico. A faixa linear de concentrações trabalhada foi de 0,02 a 4,0 mg L⁻¹ de fosfato com desvio padrão relativo da ordem de 5 % em 0,1 mg L⁻¹ do analito.

Sistemas em fluxo monosegmentados por bolhas de ar também são aplicados à determinações de fosfato em águas com detecção espectrofotométrica, DINIZ et al (2004). As determinações foram realizadas com os compostos molibdofosfato e verde de malaquita, sendo o fluxo monosegmentado impulsionado por uma bomba peristáltica até o detector. Após as condições do sistema terem sido estabelecidas, podemos destacar a faixa linear de trabalho (5,0 a 75 µg L⁻¹ de fosfato), limite de detecção

calculado de $0,70 \mu\text{g L}^{-1}$ de fosfato com desvio padrão relativo da ordem de 2 % e frequência analítica de 72 determinações por hora.

NAGAI et al. (2004) desenvolveram um sistema para determinação de fosfato usando coletores de sílica-gel e detecção espectrofotométrica, onde concentrações entre 3 a 10 nmol dm^3 foram quantificadas. Esse método mostrou-se superior para determinação de fosfato, pois foi baseado na coleta dos íons fosfato em coluna de sílica-gel contendo $10 \mu\text{mol}$ de Fe(III) com pH entre 5,4 e 6,2. A reação com violeta de pirocatecol foi empregada sem a remoção do Fe(III), mostrando-se altamente sensível aos íons fosfato.

Sistemas enzimáticos também são reportados na literatura, empregando detecção por quimiluminescência YAQOOB et al (2005). O método emprega a enzima piruvato oxidase como agente imobilizador e luminol como reagente quimiluminescente. O reagente peróxido de hidrogênio foi utilizado juntamente na coluna enzimática na presença de íons fosfato. O reagente luminol em meio básico foi adicionado em seguida e com auxílio de Co(II) como catalisador, o analito foi quantificado. A faixa linear de concentração trabalhada está entre 2×10^{-6} e 10×10^{-6} M de fosfato com limite de detecção de 2×10^{-7} M e desvio padrão da ordem de 1,8 3,8 %, respectivamente.

GRACE et al. (2006), propuseram um sistema com remoção *on-line* de sulfito, potencial interferente, nas determinações de fosfato em sistemas FIA. O sistema usa permanganato de potássio como transportador para suprimir a interferência de sulfito com posterior reação dos íons fosfato com o azul de

molibdênio e ácido ascórbico como redutor. A faixa linear de trabalho está entre 0 a 1000 $\mu\text{g L}^{-1}$ de fosfato com limite de detecção de 38 $\mu\text{g L}^{-1}$ de fosfato, sendo o desvio padrão relativo calculado igual a 2,5 %.

2.7 Determinação de cloreto

Em analogia com outros ânions, a determinação de cloreto envolve reagentes que podem ser agressivos ao meio ambiente, como é o caso das determinações espectrofotométricas usando tiocianato de mercúrio. Este reagente que deve ser manipulado com cuidado e seu descarte devidamente armazenado para posterior tratamento, apesar da sua alta sensibilidade (IWASAKI et al., 1956; FLORENCE e FARRAR, 1971).

Em contrapartida, outras metodologias analíticas envolvendo instrumentação de alto custo são utilizadas, o que reduz as possibilidades do uso em determinações diretamente na área de coleta das amostras (GENNARO et al., 1993).

HERRERO et al. (1992) desenvolveram um sistema em fluxo para determinações de várias espécies por espectrofotometria, dentre elas, cloreto em amostras de leite. As amostras foram pré-tratadas com tampão acetato e uma câmara de diálise para evitar possíveis interferentes. Empregando a reação clássica com tiocianato de mercúrio, obtendo uma faixa linear de trabalho entre 5 e 100 mg L^{-1} de cloreto e desvio padrão relativo de 1,1 %. A frequência analítica alcançada foi de 50 determinações por hora.

Outras metodologias não tão sensíveis, porém empregando reagentes não agressivos ao meio ambiente foram propostas (SAGARA et al., 1992). A

determinação de cloreto foi realizada em sistema FIA através da formação do íon cloranilato após a passagem da amostra por coluna contendo cloranilato de prata. A zona da amostra era transportada por uma solução de etanol e tampão acetato com fluxo de 2 mL min^{-1} . O monitoramento foi realizado por um espectrofotômetro a 530 nm. Os potenciais interferentes catiônicos foram suprimidos com o uso de colunas de troca iônica. A frequência analítica alcançada foi de 30 determinações por hora.

TORRADES e CASTELLVI (1994) propuseram um sistema espectrofotométrico para determinação de cloreto através da reação com sulfato de bário e posterior precipitação com isolamento do analito. O sistema pode quantificar cloreto em precipitados de sulfato de bário no intervalo e concentrações de 0,2 a 5 mg L^{-1} . O procedimento envolve dissolução do precipitado a quente em meio ácido sulfúrico e coleta, em água, do gás formado.

KRAMER et al. (1994) descreveram um método quantitativo para determinação espectrofotométrica de cloreto na faixa do visível e ultravioleta, pelo uso de duas reações distintas. Essas duas metodologias serviram de comparação entre elas, sendo a primeira detecção feita a 332 ou 306 nm, usando cloranilato, de acordo com o pH neutro ou ácido, respectivamente. No segundo caso, a reação era feita com tiocianato de mercúrio na presença de íons Fe(III) e detecção a 460 nm. Ambos os métodos apresentam excelentes limites de detecção que foram da ordem de 175 ng mL^{-1} com faixa de trabalho

entre 5 e 150 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de cloreto, sendo o método do cloranilato não tão sensível para concentrações muito baixas.

Detecções em comprimentos de onda distintos são reportadas na literatura, envolvendo a reação com tiocianato de mercúrio em sistema FIA (CIRELLOEGAMINO; BRINDLE, 1995). Esta técnica emprega detecção em 254 nm, o que não tem sido reportado na literatura, garantindo a ausência dos principais interferentes como sulfato, magnésio, e cálcio, além da não necessidade de diluição da amostra e do uso de soluções de Fe(III) como no método convencional. A faixa linear de trabalho ficou entre 0 e 2000 $\mu\text{g mL}^{-1}$ de cloreto e o limite de detecção foi igual a 0,16 $\mu\text{g mL}^{-1}$.

HAIJUSSEIN et al. (1996) desenvolveram um sistema em fluxo para determinação espectrofotométrica de cloreto em águas e detecção no ultravioleta. Nesta proposta, a reação entre íons cloreto e um complexo Hg-EDTA foi estudada em um sistema FIA com duas linhas, sendo a primeira formada pelo fluxo do reagente Hg-EDTA transportado por uma solução tampão, pH 4,6, e a segunda linha era responsável pela adição da amostra. O método apresentou limite de detecção de 0,2 mg L^{-1} de cloreto com frequência analítica de 60 determinações por hora, além de alta reprodutibilidade e desvio padrão relativo da ordem de 1 %.

Sistemas multi-elementares são reportados na literatura para determinação simultânea, dentre essas espécies está o cloreto com detecção potenciométrica (FERREIRA et al., 1996). Nesta proposta, um sistema detector tubular acoplado a um espectrofotômetro faz o monitoramento das

espécies cloreto (potenciométrico) e nitrato/nitrito (espectrofotométrico) com uma reação de diazotização. O método mostrou bons resultados quando comparado com os métodos oficiais, apresentando um desvio padrão de 6 % para as determinações de cloreto, com uma frequência analítica da ordem de 120 determinações por hora.

Outras propostas lançando mão das reações clássicas foram publicadas dando ênfase a tratamento analítico dos sinais. CHEREGI e DANET (1997) desenvolveram um sistema FIA simples para a determinação de cloreto em águas através da reação do cloreto com tiocianato de mercúrio na presença de Fe(III), nesta proposta o sinal monitorado a 480 nm. O sinal apresentou dois picos e três curvas de calibração foram obtidas com a injeção em serie da solução padrão, dois usando a magnitude dos picos e outro com a soma total. O sistema mostrou uma faixa linear entre 10 e 100 mg L⁻¹ (primeiro pico), 10 e 500 mg L⁻¹ (segundo pico) e 20 a 2000 mg L⁻¹ (soma dos picos), com frequência analítica de 15 determinações por hora.

VAN STADEN e MULAUDZI (1999) apresentaram um sistema de monitoramento em tempo real para determinação de cloreto em leite, empregando de um sistema em fluxo com diálise e detecção espectrofotométrica. O sistema tinha capacidade de processar 80 amostras por hora. O sistema removia interferentes como as proteínas, com a câmara de diálise. Foi empregado o método clássico com tiocianato de mercúrio na presença de íons Fe(III) e detecção a 480 nm, apresentando faixa linear entre 500 e 2500 mg L⁻¹ de cloreto com desvio padrão relativo de 0,5%.

Métodos turbidimétricos são alternativas interessantes na determinação de cloreto em situações, onde o uso de mercúrio não é indicado. MESQUITA et al. (2002) desenvolveram um sistema de análise por injeção seqüencial para determinação turbidimétrica de cloreto através da precipitação de cloreto de prata após reação com íons Ag^+ . Uma larga faixa de concentração foi obtida com esta metodologia ($2\text{-}400 \text{ mg L}^{-1}$ de cloreto), desvio padrão relativo de 3,7 % e freqüência analítica de 55 determinações por hora.

SILVA et al. (2005) apresentaram um sistema de análise em fluxo empregando detecção espectrofotométrica para determinação de cloreto em águas naturais usando o reagente $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ imobilizado em resina epóxi. Nessa proposta, o reator em fase sólida incluído no percurso analítico, após a complexação do $\text{Fe}(\text{III})$ com os íons tiocianato liberados na reação do Hg com cloreto, detecção foi realizada espectrofotometricamente a 480 nm. A faixa linear de trabalho ficou entre $5,6 \times 10^{-5}$ e $2,2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ com limite de detecção de $1,4 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de cloreto, sendo a freqüência analítica da ordem de 100 determinações por hora. A grande vantagem do método foi a grande redução no uso de mercúrio, a qual foi da ordem de 400 % em comparação ao método usual.

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Sistema para determinação de Fe(II)/Fe (III) e nitrato/nitrito

3.1.1 Equipamentos e acessórios

O uso de amplificadores operacionais é largamente reportado na literatura, sendo sua aplicação prática dada em função de características como baixo *drift* com a temperatura, ajuste de *offset*, alta relação sinal/ruído e fator de amplificação (PERTENCE, 2003).

Nos sistemas automatizados em fluxo, o uso desses componentes tem se tornado freqüente em função de suas características (COUTO et al., 1998). Sendo que a primeira reportagem de seu uso em química analítica data da década de setenta (BEADEL et al., 1970).

Inicialmente, o sistema de detecção deste trabalho foi concebido em função das características de um sistema portátil e de baixo custo, o qual pudesse ser levado ao campo para determinação dos íons Fe(II)/Fe(III) e nitrato/nitrito. A arquitetura do sistema emprega duas celas de fluxo, montadas sobre uma placa de PVC, na qual são encaixados os LEDs e os foto-detectores, Figura 1. O sistema de detecção foi composto por dois foto-transistores. A malha formada pelo amplificador operacional e pelo foto-transistor constitui a unidade de transdução de sinal. Nesse caso, os fótons de radiação eletromagnética são convertidos em diferença de potencial elétrico. O terceiro amplificador operacional está configurado como somador dos sinais gerados pelas duas unidades transdutoras. Essa configuração permite um

acrécimo de sensibilidade, pois em princípio, o sinal de saída é a soma dos sinais gerados individualmente. O emprego de LEDs de alto brilho permitiu o uso de cela de fluxo de passo ótico longo, melhorando assim a resposta do sistema de detecção.

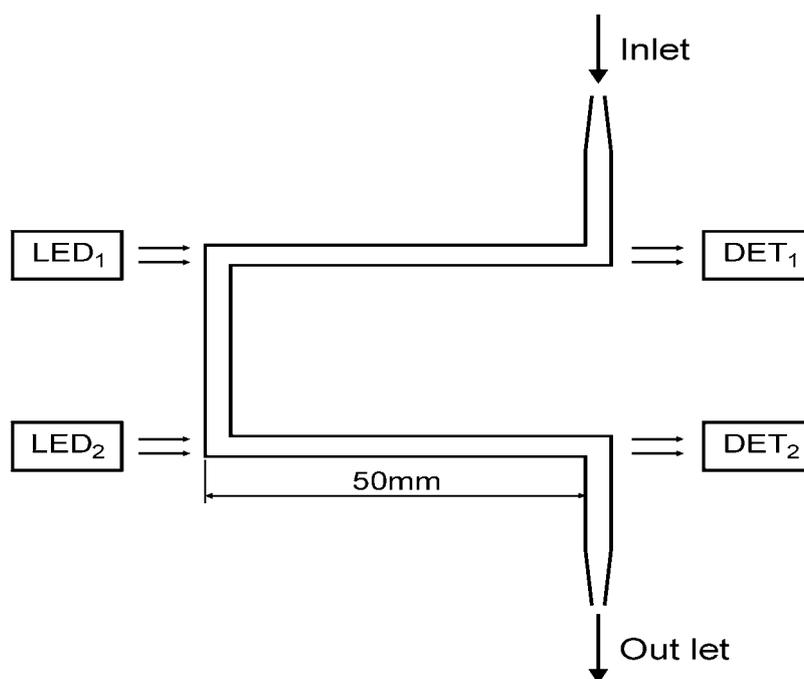


Figura 1. Vista expandida da cela de fluxo de duplo canal. LED1 e LED2 são LEDs com máximo de emissão em 530 nm, DET1 e DET2 são fototransistores TIL78, Inlet e Outlet são entrada e saída de fluxo, respectivamente.

O sinal analítico, depois de condicionado pelo sistema eletrônico de detecção foi monitorado com um multímetro digital, e a leitura digital correspondente entregue via comunicação serial RS232 a um microcomputador. Nesta etapa, o software escrito em linguagem QuickBasic 4.5 fazia o tratamento dos dados, gerava arquivos e apresentava na tela do computador um gráfico em função do tempo, propiciando o acompanhamento

em tempo real. A Figura 2 mostra o diagrama eletrônico do sistema de detecção, amplificação e filtragem de sinal.

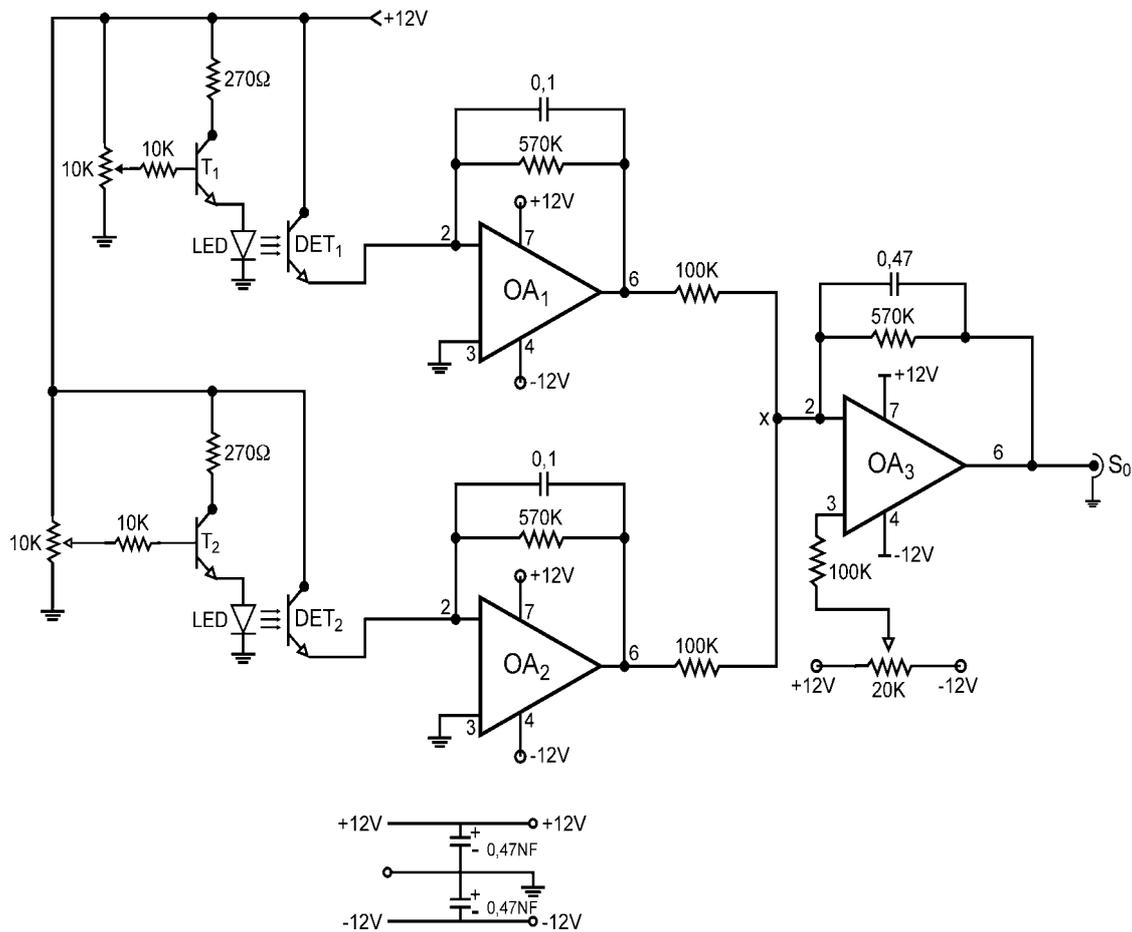


Figura 2. Diagrama eletrônico do sistema fotométrico. LED = diodo emissor de luz, λ , máximo em 530 nm; DET₁ e DET₂ = foto-transistores TIL78; AO₁, AO₂ e AO₃ = amplificadores operacionais OP07; T₁ e T₂ = transistores BC547; S₀ = sinal de saída. Resistores e capacitores em Ω e μF , respectivamente.

Uma interface de potência foi construída para controle dos dispositivos externos como válvulas solenóides, Figura 3. Essa interface foi composta por um circuito integrado, modelo ULN2803A, o qual era responsável pelo

chaveamento das válvulas solenóide. O computador controlava o acionamento das válvulas através da porta de impressora.

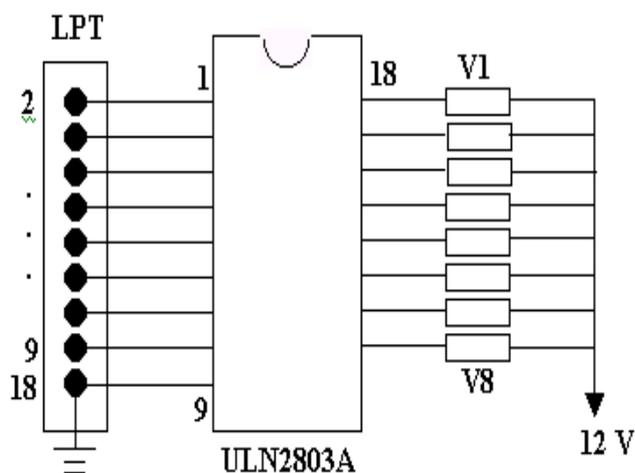


Figura 3. Diagrama da interface de potência utilizada para acionamento das válvulas solenóides. V_1 a V_8 correspondem às entradas onde as válvulas foram conectadas ao ULN2803A, e LPT corresponde ao conector DB25 da porta de impressora do computador.

3.2 Soluções

Todas as soluções foram preparadas com água destilada e deionizada ($18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$) obtida com equipamento Milli-Q (Molshein, France) e com reagentes de grau analítico.

3.2.1 Soluções estoque

Uma solução estoque de Fe(III) (200 mg L^{-1}) foi preparada dissolvendo-se $1,4297 \text{ g}$ de Fe_2O_3 em aproximadamente 100 mL de água. Após a dissolução, transferiu-se para um balão volumétrico de 500 mL e completou-se o volume com água.

Uma solução do reagente 1,10-fenantrolina 0,25 % (m/v) foi preparada dissolvendo-se 0,25 g do sólido em aproximadamente 70 mL de água e mantendo-se por meia hora em agitação com ultra-som. Em seguida, transferiu-se para um balão volumétrico de 100 mL e completou-se o volume com água.

Uma solução tampão (pH 4,5) foi preparada misturando-se de 100 mL de acetado de amônio 1 M e 100 mL de ácido acético 1 M.

Uma solução estoque (1000 mg L^{-1}) de nitrato foi preparada dissolvendo-se 3,0340 g de NaNO_3 em aproximadamente 300 mL de água. Transferiu-se para um balão volumétrico de 500 mL e completou-se o volume com água. No momento de preparar as soluções de trabalho, uma alíquota desta solução foi diluída para obtenção de um estoque final de concentração igual a 1.0 mg L^{-1} de NO_3^{-1} .

Uma solução estoque (1000 mg L^{-1}) de nitrito foi preparada dissolvendo-se 0,78 g de NaNO_2 em aproximadamente 300 mL de água. Transferiu-se para um balão volumétrico de 500 mL e completou-se o volume com água. No momento de preparar as soluções de trabalho, uma alíquota desta solução foi diluída para obter um estoque com concentração igual a 1.0 mg L^{-1} de NO_2^{-1} .

A solução do reagente para nitrito (Griess) foi preparada dissolvendo-se 2,0 g de sulfanilamida e 0,1 g de N-(1-naphthyl) ethylenediamine dihydrochloride em 10 mL de ácido fosfórico 85 % (v/v). Após a dissolução, a mistura foi transferida para um balão volumétrico de 100 mL e completou-se o volume com água. Sendo acondicionada em frasco protegido da luz e sobre

refrigeração (4 °C) quando não estava em uso, esta solução era estável por uma semana.

Uma solução tampão pH 8,5 foi preparada dissolvendo-se 85 g de cloreto de amônio e 1 g de EDTA em aproximadamente 500 mL de água, Essa solução teve seu pH ajustado para 8,5, gotejando-se uma solução 1,0 mol L⁻¹ de NaOH. Após o ajuste do pH, transferiu-se a solução para um balão volumétrico de 1000 mL e completou-se o volume com água.

Uma coluna de cádmio coperizado foi construída para a etapa de conversão do nitrato a nitrito. Limalhas de cobre foram lavadas com uma solução 0,1 mol l⁻¹ de HCl, lavando-se em seguida com água para a retirada do excesso de ácido. Em seguida as limalhas de cádmio foram lavadas com solução 2% (m/v) de sulfato de cobre e em seguida lavadas com água. O cádmio coperizado foi acondicionado no interior de um tubo de vidro de 5 mm de diâmetro interno e 50 mm de comprimento.

3.2.2 Soluções de trabalho

As soluções de trabalho foram preparadas a partir de diluições das soluções estoque.

3.2.3 Soluções de trabalho para a determinação de Fe(II)/Fe(III)

Soluções de referência com concentrações de 0,5; 2,0; 4,0 e 6,0 mg L⁻¹ de Fe (II) foram preparadas, semanalmente por diluição da solução de 200 mg L⁻¹.

Soluções de referência com concentrações de 0,5; 2,0; 4,0 e 6,0 mg L⁻¹ de Fe (III) foram preparadas, semanalmente por diluição da solução de 200 mg L⁻¹.

Solução 0,25% (m/v) de 1,10-fenantrolina foi preparada, semanalmente, conforme descrito no item anterior.

Solução tampão (pH 8,5) acetato de amônio/ácido acético, constituída de 100 mL de acetado de amônio 1 M e 100 mL de ácido acético 1 M.

3.2.4 Soluções de trabalho para a determinação de Nitrato e Nitrito

Soluções de referência com concentrações de 50, 100, 200, 300 e 400 µg.l⁻¹ NO₃⁻ foram preparadas, semanalmente, por diluição da solução de 1,0 mg L⁻¹.

Soluções de referência com concentrações de 50, 100, 200, 300 e 400 µg.l⁻¹ NO₂⁻ foram preparadas, diariamente, por diluição da solução de 1,0 mg L⁻¹.

Solução de reagente Griess foi acondicionada em frasco âmbar, sendo mantida sobre refrigeração quando fora de uso. Esta solução era preparada semanalmente ou conforme a frequência de uso.

A solução tampão pH 8,5 utilizada para determinação de íons nitrato foi mantida em refrigeração quando fora de uso.

Uma coluna redutora de cádmio foi utilizada para redução de nitrato a nitrito sendo acoplada diretamente ao sistema.

3.3 Amostras para determinação de Fe(II)/Fe(III), nitrato/nitrito

As amostras de águas foram coletadas em diferentes pontos dos rios Piracicaba e Corumbataí. Posteriormente, foram filtradas utilizando filtro 0,42 μm (Whatman) para remoção dos sólidos em suspensão e estocadas em frascos âmbar à temperatura de 4 °C.

3.4 Descrição geral do sistema para determinação de Fe(II/III) e nitrato/nitrito

O módulo de análise proposto para determinação das quatro espécies químicas de interesse foi projetado com o objetivo de não ser necessário modificações em função da espécie trabalhada. O sistema deveria prover pontos de inserção para os reagentes 1,10-fenantrolina, Griess, duas soluções tampão e ácido ascórbico, bem como a coluna de cádmio para redução em linha de nitrato a nitrito. Esse módulo de análise possui oito válvulas solenóides de três vias interligadas com tubos de polietileno, uma bomba peristáltica instalada para trabalhando em condições de aspiração utilizando apenas um canal, uma mini-coluna redutora de cádmio coperizado e um sistema de detecção. Na Figura 4 é mostrado o diagrama de fluxo do módulo de análise.

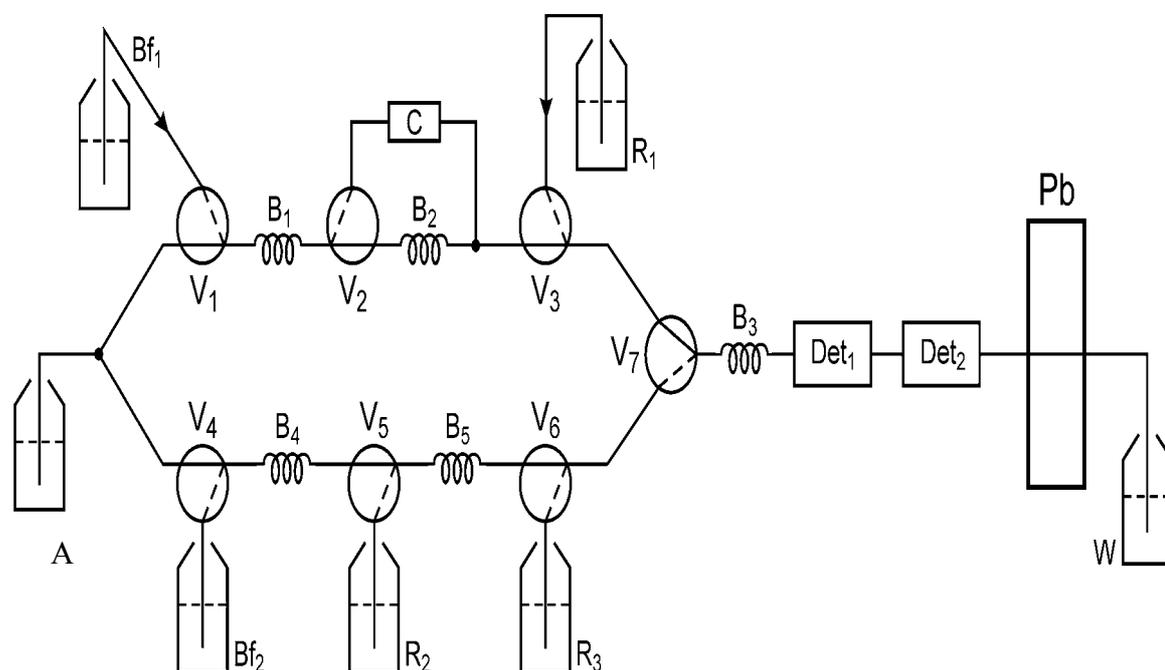


Figura 4. Diagrama de fluxo do módulo de análise. V_1, \dots, V_7 = válvulas solenóide de três vias; B_1, B_2, B_4 e B_5 = bobinas de mistura, 10 cm comprimento e 0,8 mm diâmetro interno; B_3 = bobina de reação, 100 cm de comprimento e 0,8 mm diâmetro interno; C = coluna de cádmio, 5 cm de comprimento e 3 mm diâmetro interno; A = amostra; Bf_1 e Bf_2 = soluções tampão borato de sódio/cloreto de amônio (pH = 8,5) e tampão acetato (pH = 4,5); R_1, R_2 e R_3 = soluções de reagente de Griess, ácido ascórbico e 1,10-fenantrolina, respectivamente; DET_1 e DET_2 = foto-transistores (Til 78); Pb = bomba peristáltica com vazão de 1 mL min^{-1} ; e W = descarte.

O sistema trabalha na condição de fluxo reverso, isso garante a economia de uma válvula para amostragem além melhorar a sensibilidade, pois não tem dispersão da zona da amostra. Na etapa inicial mostrada na Figura 4, as válvulas e as linhas de fluxo são preenchidas com suas respectivas soluções de trabalho, enquanto que o percurso analítico e as celas de fluxos são preenchidos com a solução da amostra, então o fotômetro descrito na Figura 2 era ajustado com descrito a seguir. Mantendo os dois LEDs desligados, o sinal de saída (S_0) era ajustado para 0V através do

resistor variável conectado à entrada não inversora do amplificador operacional AO₃ a para monitoramento do sinal. Em seguida, o brilho do LED₁ era ajustado por meio do resistor variável ligado à base do transistor BC547. O ajuste era finalizado quando o sinal de saída alcançava 1000 mV. O ajuste do brilho do LED₂ era feito de forma similar e era interrompido quando o sinal de saída alcançava o valor de 2000 mV. Neste caso, o sinal de saída era soma dos sinais gerados pelas duas malhas de transdução de sinal formadas pelos foto-transisteres e pelos amplificadores operacionais AO₁ e AO₂.

Na etapa inicial todas as válvulas estão desligadas, e a solução da amostra é aspirada através da válvula V₇. Nesta configuração é selecionado o percurso para a determinação de nitrato e nitrito. Para a determinação de nitrato, a amostra percorre a malha superior do sistema passando pela válvula V₁ que é responsável pela inserção da solução tampão pH 8,5 (Bf₁). Nesta etapa, a válvula é ligada e desligada várias vezes para inserir alíquotas da solução tampão na zona de amostra. O ajuste do pH da zona da amostra ocorria durante a passagem através da bobina B₁, onde ocorria a mistura prévia da amostra e da solução tampão. Em seguida, a amostra é aspirada através da válvula V₂ que é responsável pela comutação da coluna de cádmio no sistema. A válvula V₂ é acionada fazendo com que a amostra seja deslocada através da coluna de cádmio, onde os íons nitrato da amostra são convertidos a nitrito. Após deixar a coluna de cádmio, a zona da amostra é deslocada através da válvula V₃ que é responsável pela inserção do reagente de Griess. Nesta etapa, a válvula é ligada e desligada várias vezes para

inserir alíquotas do reagente na zona de amostra. Assim, quando a válvula está ligada o fluxo da amostra é interrompido e a solução de reagente (R_1) é aspirada e deslocada através da válvula V_7 , em direção às celas de detecção fotométrica. A reação para formar o composto a ser detectado ocorre durante o deslocamento da zona da amostra através do bobina B_3 .

Para a determinação de nitrito a amostra é aspirada através das válvulas V_1 e V_2 que permanecem desligadas. Nesta configuração, a coluna de cádmio é isolada do percurso analítico. Em seguida, a válvula V_3 é ligada e desligada varias vezes para inserir o reagente (R_1) na zona da amostra. A mistura e o desenvolvimento da reação ocorrem durante o deslocamento através de B_3 , e a detecção é feita como descrita para o nitrato. Tanto para nitrato, quanto para nitrito a zona da amostra contendo o reagente era longa o suficiente para encher as duas celas de fluxo ($220\mu\text{L}$), e o sinal gerado monitorado na saída do fotômetro correspondia à soma dos sinais gerados dois detectores.

Para a determinação dos íons Fe(II)/Fe(III) é selecionada a malha inferior do diagrama de fluxo, instruindo o software para ligar a válvula V_7 . Nesta condição, o fluxo da amostra muda de caminho e amostra é aspirada através das válvulas V_4 , V_5 e V_6 .

A amostra é deslocada através da válvula V_4 , a qual é ligada e desligada várias vezes para inserir alíquotas da solução tampão na amostra. A amostra com pH ajustado (pH 4,5) segue através das bobinas de mistura B_4 e B_5 em direção à válvula V_6 , a qual é ligada e desligada várias vezes para

inserir alíquotas da solução de 1,10-fenantrolina (R_3) na zona da amostra. A zona de amostra é aspirada através da válvula V_7 em direção à bobina B_3 , onde ocorre a mistura e o desenvolvimento da reação. Nesta etapa, é feita a determinação de Fe(II) e a detecção do sinal é realizada de forma semelhante a descrita para nitrito.

Para a determinação de Fe(III) o sistema funciona de maneira análoga ao sistema para Fe(II). Após a etapa de tamponamento (pH 4,5) realizada acionando a válvula V_4 , a válvula V_5 é ligada e desligada várias vezes para inserir alíquotas da solução de ácido ascórbico (R_2) na amostra. Durante o deslocamento através da bobina B_5 os íons Fe(III) são reduzidos a Fe(II). As etapas seguintes referentes à inserção do reagente R_3 e a detecção são as mesmas descritas para Fe(II). O analito agora na forma de Fe(II) é levado através da bobina de mistura B_5 em direção à válvula V_6 que tem seu acionamento intermitente e insere alíquotas do reagente 1,10-fenantrolina na zona da amostra. Nesta etapa, o sinal analítico correspondente a ferro total. A concentração de Fe(III) é determinada subtraindo a concentração de Fe(II) determinada na etapa anterior.

3.5 Sistema para determinação de Fosfato, Amônio e Cloreto

3.5.1 Equipamentos e acessórios

Visando a redução do volume de efluente gerado, foi desenvolvida uma segunda unidade, explorando a técnica de multi-localização do detector (NOBREGA et al., 1993). Essa segunda unidade foi composta de um injetor automático construído em acrílico, responsável pela interrupção do fluxo

dentro da cela de detecção, sendo aplicada para as análises de fosfato, amônio e cloreto em águas.

O sistema multisite é baseado no deslocamento do fluxo através de um injetor automático com a consequente parada de fluxo, onde a zona da amostra é mantida na cela de detecção e posteriormente monitorada. O sistema é provido de 4 válvulas de estrangulamento, sendo três normalmente fechadas (P/N 161P021, Nresearch Inc.) para uso com as soluções de reagente e amostra e uma válvula normalmente aberta (P/N 161P011, Nresearch Inc.) usada para o fluxo de ar usado como transportador.

A eletrônica do sistema de detecção provê o uso de um sistema de detecção formado por um foto-diodo IPL10530DAL que possui internamente um amplificador operacional, garantindo boa miniaturização do circuito. A cela de detecção foi provida de dois LEDs de alto brilho com invólucro transparente e comprimentos de onda distintos. Um LED responsável pelo monitoramento da interface ar-líquido e outro para monitorar o incremento de sinal provocado pela reação. Para essa proposta foi empregada uma interface comercial (PCL711S) para aquisição dos sinais.

Na Figura 5 é mostrado o diagrama do sistema de detecção e o acoplamento dos LEDs e do detector à cela de fluxo.

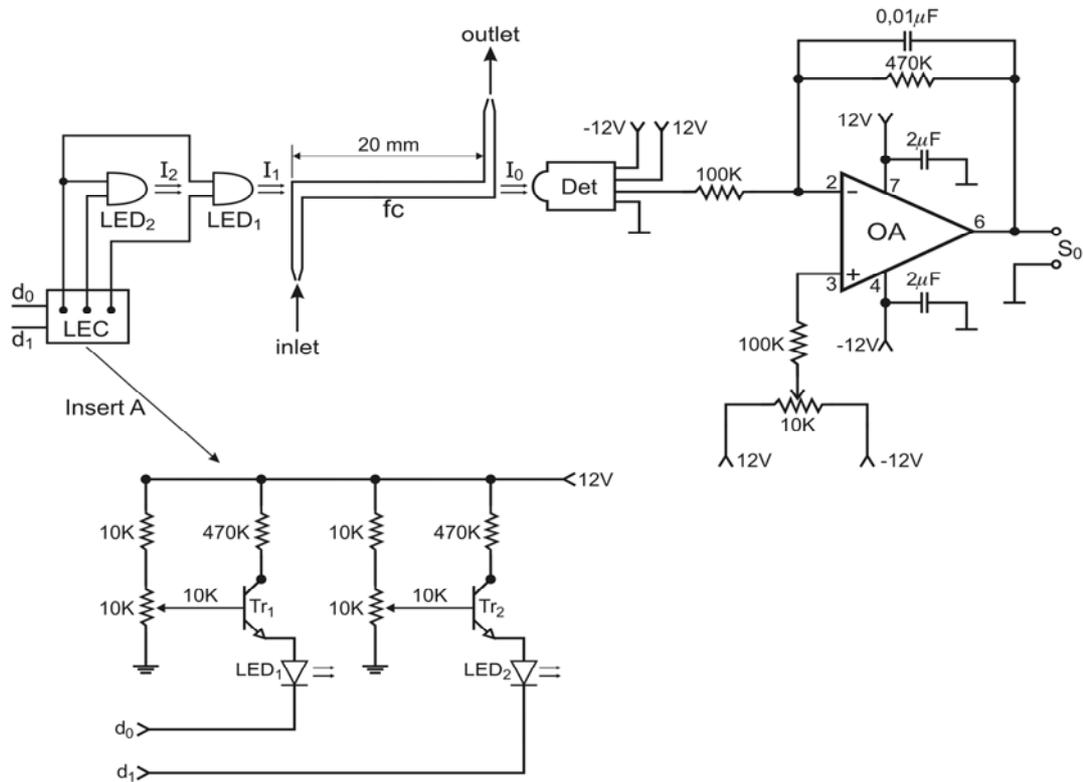


Figura 5. Diagrama eletrônico do sistema fotométrico. LED₁ e LED₂ = Diodos emissores de luz, λ_{\max} de 426 nm e 660 nm, respectivamente; I₁ e I₂ = feixe de radiação emitido pelos LED₁ e LED₂, respectivamente; fc = Cella de fluxo, 3,0 cm, Det = foto-diodo IPL10530DAL.

O sistema tem seu fundo de escala ajustado no início da calibração, onde a cela de detecção tem seu volume completo com a solução do branco. Mantendo os dois LEDs apagados, o sinal de saída (S₀) é ajustado para 0V através do resistor variável conectado à entrada não inversora do amplificador operacional (OA). Através da linha d₀ conectada à interface mostrada na Figura 3 o LED₂ era selecionado e o brilho ajustado através do resistor variável conectado à base do transistor Tr₂ para obter na saída (S₀) uma diferença de potencial de 2000 mV. Em seguida é selecionado o LED₁ através da linha d₁ o brilho também é ajustado para obter na saída (S₀) uma diferença de potencial de 2000 mV. O software de controle foi definido para permitir o

selecção apenas de um LED por vez, portanto as linhas d_0 e d_1 não são ativadas simultaneamente.

O diagrama fluxo do módulo de análise é mostrado na Figura 6. Nesta configuração todas as válvulas estão desligadas, o injetor está na posição de leitura e somente o fluxo de ar (C_s) está sendo aspirado através da válvula V_1 e do injetor. Quando o software é colocado em operação, a primeira atividade executada é o deslocamento do injetor para a posição de amostragem. Nesta etapa, a parte central do injetor é deslocada para a posição sombreada, a amostra e os reagentes são inseridos acionando as válvulas V_1 , V_2 , V_3 e V_4 na seqüência indicada no diagrama de tempo de acionamento das válvulas (Figura 6). Ao mesmo tempo, o microcomputador mantém o LED₁ ($\lambda_x = 470 \text{ nm}$) aceso e monitora o sinal de saída (S_0) no final de cada ciclo de amostragem. Quando um sinal com valor superior a 1500 mV é detectado, a etapa de amostragem é finalizada, pois este sinal indica que a cela de fluxo está cheia com a mistura da amostra e das soluções de reagentes.

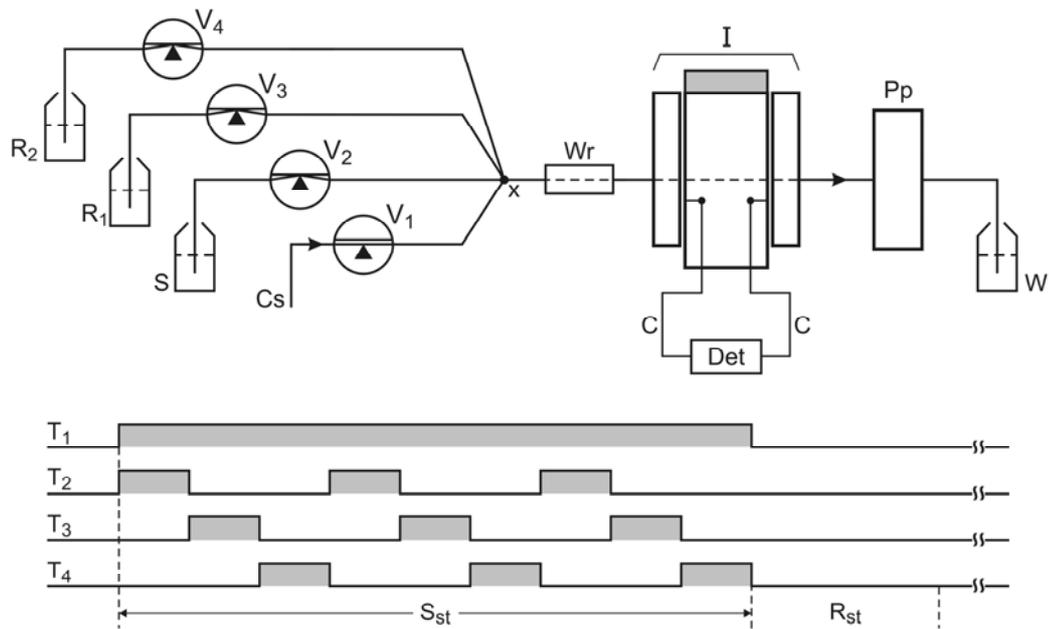


Figura 6. Esquema do módulo de análise para determinação de orto-fosfato, amônio e cloreto. S = amostra; R₁ e R₂ = soluções de reagentes, definida em função do analito; Cs = fluxo de ar; V₁ = válvula de estrangulamento normalmente aberta; V₂, V₃ e V₄ = válvulas de estrangulamento normalmente fechadas; x = confluência feita de acrílico; Wr = aquecedor tubular de 40 cm de comprimento e volume interno de 120 μ L; I = injetor automático, a superfície sombreada indica a outra posição de comutação; Det = detector fotométrico mostrado na Figura 5; c = tubos de conexão do injetor à cela de detecção, 20 cm de comprimento e diâmetro interno de 0,5 mm; Pp = bomba peristáltica; T₁, T₂, T₃ e T₄ = diagrama dos tempos de acionamento das válvulas V₁, V₂, V₃ e V₄, respectivamente; R_{st} = tempo de leitura do sinal. As superfícies sombreadas indicam que válvula correspondente está acionada.

Conforme mostra o diagrama de tempo de acionamento das válvulas, V₁ foi mantida ligada durante a etapa de amostragem para interromper o fluxo de ar (Cs). Em seguida, o injetor é deslocado para a posição de leitura mostrada na figura, o LED₁ é desligado e o LED₂ é aceso. Nessa etapa, o LED aceso correspondente ao comprimento de onda de absorção do composto a ser detectado. Durante a etapa de amostragem o dispositivo de aquecimento (40 °C) é mantido ligado, pois o aquecimento da zona da amostra melhora o desenvolvimento da reação.

Após a leitura do sinal, o injetor é comutado para a posição a outra posição de repouso, e o fluxo de ar (Cs) flui através do dispositivo de aquecimento (desligado) e da cela de fluxo, a qual é esvaziada deslocando a zona da amostra para o descarte (W). O modo de operação descrito aqui se aplica a determinação de amônio e de orto-fosfato, tendo em vista que os respectivos compostos podem ser monitorados na mesma faixa de comprimento de onda ($\lambda_{\max} = 660 \text{ nm}$). Então, única operação ser feita é a troca dos reagentes R_1 e R_2 .

Este mesmo sistema é empregado para determinação de cloreto. Neste caso, a válvula V_2 é mantida desativada, pois neste momento apenas uma solução de reagente é utilizada. O desenvolvimento da reação não precisa de aquecimento, mas o dispositivo foi mantido, pois funciona como bobina de mistura. O modo de operação é semelhante o descrito para amônio e orto-fosfato, mas neste caso durante a etapa de amostragem o LED₂ ($\lambda_{\max} = 660 \text{ nm}$) é mantido aceso e para a etapa de leitura é ativado o LED₁ ($\lambda_{\max} = 426 \text{ nm}$).

3.6 Determinação de fosfato

3.6.1 Soluções

Todas as soluções foram preparadas com água destilada e deionizada ($18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$) obtida do sistema Milli-Q (Molsheln, France) e com reagentes de grau analítico.

3.6.2 Soluções estoque

A solução estoque de PO_4^{3-} foi preparada pela dissolução de 0,7163 g de KH_2PO_4 em 500 mL de água e mantido sobre refrigeração a 4 °C.

A solução 1 % (m/v) de ácido ascórbico foi preparada diariamente pela dissolução de 1,0 g do reagente em 100 mL de água.

A solução de molibdato de amônio foi preparada pela dissolução de 0,3 g do reagente em 100 mL de ácido nítrico 0,05 mol L⁻¹

3.6.3 Soluções de trabalho

Soluções de concentração de orto-fosfato de 0; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0 e 4,0 mg L⁻¹ foram preparadas diariamente pela diluição da solução estoque com a adição de 0,014 mol L⁻¹ de HNO_3 .

3.6.4 Amostras para determinação de fosfato

As amostras de águas foram coletadas em diferentes pontos dos rios Piracicaba e Corumbataí. Posteriormente, foram filtradas utilizando filtro 0,42 μm (Whatman) para remoção dos sólidos em suspensão e estocadas em frascos âmbar à temperatura de 4 °C.

3.7 Determinação de amônio

3.7.1 Soluções

Todas as soluções foram preparadas com água destilada e deionizada ($18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$) obtida do sistema Milli-Q (Molsheln, France) e com reagentes de grau analítico.

3.7.2 Soluções estoque

Uma solução contendo 0,75 % (m/v) de ácido salicílico e 3,1 % de citrato de sódio (m/v) em $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ de hidróxido de sódio, foi preparada pela dissolução desses reagentes com posterior diluição em balão volumétrico de 1000 mL.

Uma solução 1,0 % (v/v) de hipoclorito de sódio foi preparada pela diluição a partir de uma solução estoque de 6,0 % do mesmo reagente.

3.7.3 Soluções de trabalho

Soluções de amônia de concentração igual a 0; 0,1; 0,25; 0,5; 1,0; 1,5 e $2,0 \text{ mg L}^{-1}$ foram preparadas diariamente pela diluição da solução estoque com a adição de $0,014 \text{ mol L}^{-1}$ de HNO_3 .

Em um volume de 50 mL da solução de ácido salicílico foi dissolvido 0,05 g de nitroprussiato de sódio, o qual funciona como catalisador da reação para formação do azul de indofenol. A solução deve ser preparada diariamente.

3.7.4 Amostras para determinação de fosfato

As amostras de águas foram coletadas em diferentes pontos dos rios Piracicaba e Corumbataí. Posteriormente, foram filtradas utilizando filtro 0,42 μm (Whatman) para remoção dos sólidos em suspensão e estocadas em frascos âmbar à temperatura de 4 °C.

3.8 Determinação de Cloreto

3.8.1 Soluções

Todas as soluções foram preparadas com água destilada e deionizada (18,2 $\text{M}\Omega\text{ cm}^{-1}$) obtida do sistema Milli-Q (Molshehn, France) e com reagentes de grau analítico.

3.8.2 Soluções estoque

Uma solução estoque de 1000 mg L^{-1} cloreto foi preparada pela dissolução de 0,5 g de NaCl em 500 mL de água.

Solução de nitrato de prata (0,1 mol L^{-1}) foi preparada dissolvendo-se 8,5 g de AgNO_3 em 500 mL de água.

3.8.3 Soluções de trabalho

Soluções de cloreto com concentração 0; 0,5; 1,0; 2,0 e 3,0 mg L^{-1} foram preparadas diariamente pela diluição da solução estoque com uma solução de ácido nítrico 0,014 mol L^{-1} .

3.8.4 Amostras para determinações de cloreto

As amostras de águas foram coletadas em diferentes pontos dos rios Piracicaba e Corumbataí. Posteriormente, foram filtradas utilizando filtro 0,42 μm (Whatman) para remoção dos sólidos em suspensão e estocadas em frascos âmbar à temperatura de 4 °C.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Estudo dos parâmetros físicos do sistema para determinação de Fe(II)/Fe(III) e nitrato/nitrito

Os estudos iniciais para o sistema Fe(II)/Fe(III) consistiram na avaliação dos seguintes parâmetros: tempo de acionamento das válvulas que eram responsáveis pela inserção das soluções; variação do comprimento da bobina B₃ que promovia a mistura final entre amostra e reagentes. Para estes estudos o tempo de leitura foi mantido em 40 s. As bobinas B₁, B₂, B₄ e B₅ não tiveram seu comprimento alterado, uma vez que sua função era apenas de mistura prévia das soluções antes que a zona de amostra chegasse à bobina reação B₃. Para encher as duas celas de fluxo era 10 ciclos de amostragem e este número foi mantido em todos experimentos.

4.1.1 Estudo da bobina de reação B₃

Para o estudo do comprimento da bobina de reação B₃ foi utilizada uma solução de referência de Fe(II) e de Nitrito com concentrações iguais a 5

mg L⁻¹ e 100 µg L⁻¹, respectivamente. Os testes foram realizados com um volume fixo de reagente, e mantendo a vazão de 1,0 mL min⁻¹ para bombeamento da amostra e dos reagentes. Os comprimentos realizados com bobinas de 20, 50, 100 e 130 cm.

O estudo do comprimento da bobina B₃ para a determinação de ferro (II) foi realizado, inserindo-se alíquotas de reagente mantendo a válvula acionada durante 0,5 s. O intervalo de tempo da válvula desligada para iniciar outro ciclo de inserção foi de 0,4 s. Nestas condições de operação, o volume de cada alíquota da solução de 1,10-fenantrolina inserida seqüencialmente era de 8,5 µL, sendo que o volume da alíquota amostra inserida entre as alíquotas do reagente era 6,8 µL. Este procedimento garantiu uma mistura mesmo com a bobina de reação menor.

Pode-se observar na Figura 7 que a magnitude do sinal teve um incremento de 5 % em função do comprimento da bobina. Tendo em vista que a maior variação ocorreu quando o comprimento da bobina passou de 20 para 50 cm, então podemos pensar em efeito de mistura, tendo em vista que a reação é considerada de cinética rápida. Considerado-se que o incremento de sinal com a bobina de 130 cm não foi significativo foi selecionada a bobina de 100 cm.

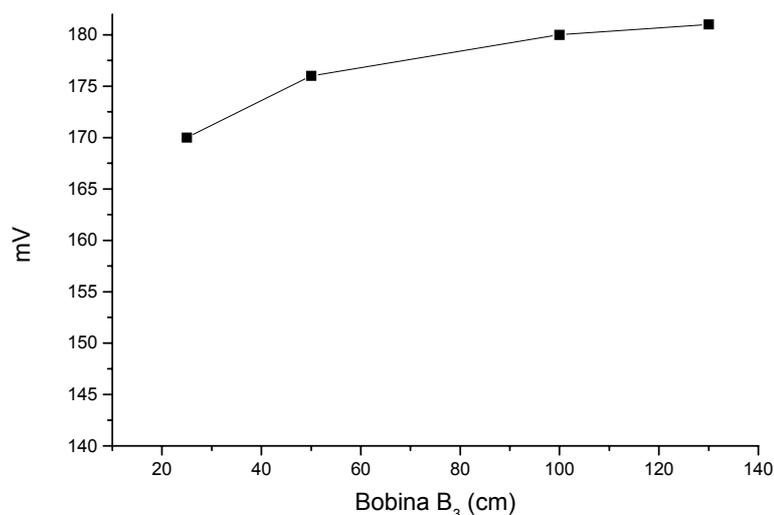


Figura 7. Estudo do comprimento da bobina de reação B₃. Reação entre 5 mg L⁻¹ Fe(II) e o reagente 1,10-fenantrolina.

A avaliação do comprimento da bobina de reação B₃ para o sistema quando da determinação de nitrito foi realizado de modo semelhante ao realizado para a determinação de Fe(II). Neste caso, foi empregado a válvula V₃ para inserção do reagente de Griess com tempo de inserção do reagente mantido em 0,5 s e deslocamento da amostra com a válvula desligada durante 0,2 s, portanto os volumes das alíquotas foram 8,5 e 3,4 μL, respectivamente.

Observar-se na Figura 8 que a magnitude do sinal apresenta um incremento em torno de 25 % quando o comprimento da bobina variou de 20 para 100 cm. Verifica-se que para a bobina de 130 cm, o incremento de sinal não foi significativo, então a bobina de 100 cm de comprimento foi selecionada, que a mesma indicada para a determinação de Fe(II), portanto satisfaz a condição requerida para determinar os quatro analitos sem alterar a estrutura do módulo de análise.

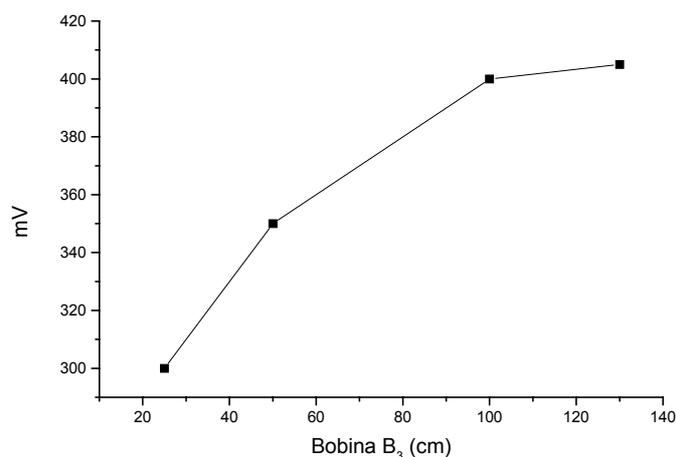


Figura 8. Estudo do comprimento da bobina de reação B₃. Reação entre o nitrito e o reagente Griess.

4.1.2 Avaliação do volume do reagente 1,10-fenantrolina

Para esse estudo foram empregados intervalos para acionamento V₆ (Figura 4) 0,1; 0,2; 0,3; 0,5; 0,7; 1,0 e 1,3 s para inserção da solução de 1,10-fenantrolina, então, o volume das alíquotas variou de 1,7 até 22,1 μL. Os tempos de inserção da solução de ácido ascórbico (R₂) e da solução tampão (V₄) foram mantidos constantes em 0,5 s, portando o volume de cada alíquota foi mantido em 8,5 μL.

A amostra foi aspirada através a malha inferior do diagrama de fluxo através da válvula (V₄) que inseria 10 ciclos de solução tampão na amostra para ajustar o pH. Em seguida, a válvula V₆ era acionada 10 vezes para inserir as alíquotas da solução de 1,10-fenantrolina na zona de amostra.

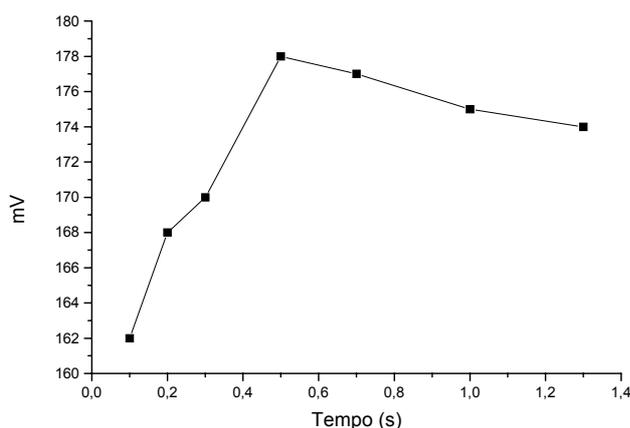


Figura 9. Avaliação do volume de reagentes 1,10-fenantrolina.

Os resultados para esse teste podem ser vistos na Figura 9, onde se observa que ocorreu um aumento em torno de 10 % quando o volume da alíquota do reagente variou de 1,7 para 8,5 μL . A diminuição de sinal que ocorreu para volumes maiores pode ser atribuída à diluição na amostra da solução do reagente, pois enquanto o volume da alíquota amostra foi mantido constante em 8,5 μL , o do reagente variou a partir deste ponto de 8,5 para 22 μL . Considerando estes resultados, o tempo de acionamento da válvula V_6 foi mantido em 0,5 s.

4.1.3 Avaliação do volume da solução tampão pH = 4,5

Para esse estudo o tempo de acionamento da válvula V_4 foi variado de 0,1 até 1,3 s. Então, o volume das alíquotas da solução tampão (pH = 4,5) variou de 1,7 a 22,1 μL . Os volumes das soluções de ácido ascórbico (R_2) e 1,10-fenantrolina foram mantidos em 8,5 μL , fixando o intervalo de tempo de acionamento das válvulas V_5 e V_6 em 0,5 s. Tal como nos casos anteriores,

foram programados 10 ciclos de inserção em cada válvula. Os resultados para esse teste podem ser vistos na Figura 10. Embora, a curva não apresente uma tendência de variação contínua, observa-se que em termos de magnitude de sinal, o melhor resultado foi obtido com o volume correspondente ao tempo de inserção de 0,5 s. Observa-se que para volumes maiores, a variação não foi significativa, sendo em torno de 1 mV, portanto podemos atribuir ao ruído do sistema.

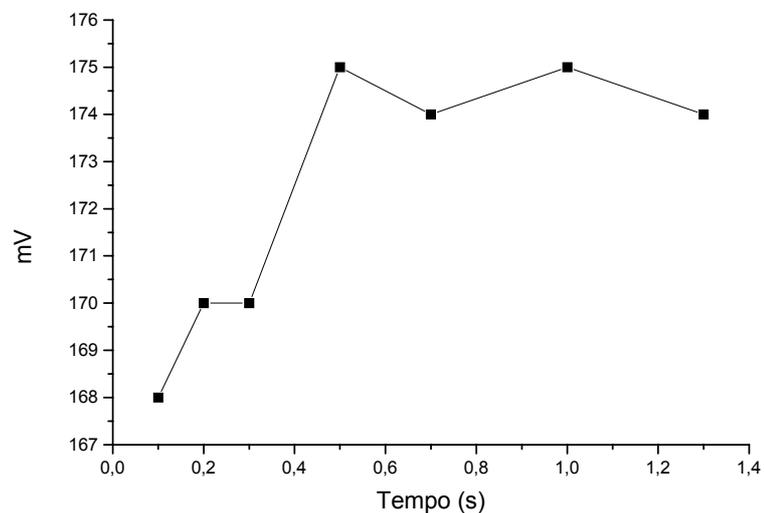


Figura 10. Avaliação do volume da solução tampão pH 4,5.

4.1.4 Avaliação do volume da solução de ácido ascórbico 1 %

Para esse estudo foram usadas alíquotas inseridas com intervalos de tempos de acionamento da válvula V_5 estabelecidos em 0,1; 0,2; 0,3; 0,5; 0,7; 1,0 e 1,3 s, e usando uma solução de ácido ascórbico 0,1% (m/v). Os tempos de inserção das soluções tampão e 1,10-fenantrolina foram mantidos em 0,5 s. Então, o volume das alíquotas da solução de ácido ascórbico variou de 1,7 a 22,1 μL , enquanto que o das outras soluções foram mantidos em 8,5 μL . Para cada solução foram executados 10 ciclos de inserção, e o tempo de leitura foi de 30 s. Com os resultados obtidos foi traçada a curva mostrada na Figura 11. Observa-se que o melhor resultado, em termos de magnitude de sinal, foi obtido quando o volume da alíquota de reagente foi 8,5 μL . A diminuição observada para volumes maiores pode ser atribuída a diluição da amostra no reagente. Efeito que também foi observado nos experimentos com a solução de 1,10-fenantrolina (Figura 9).

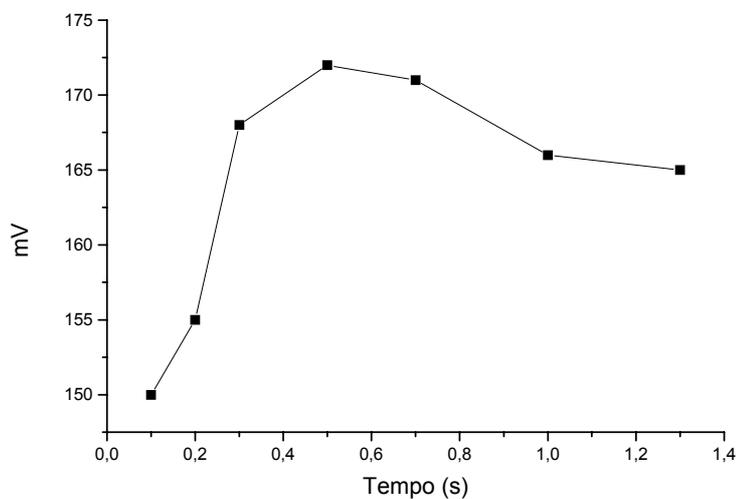


Figura 11. Avaliação do volume da solução de ácido ascórbico 1 %.

4.1.5 Avaliação do volume da solução do reagente de Griess

Para esse estudo foram usadas alíquotas da solução do reagente de Griess com tempos de inserção de 0,1; 0,2; 0,3; 0,5; 0,7; 1,0 e 1,3 s. O tempo de inserção da solução tampão (pH = 8,5) foi mantido constantes em 0,5 s, com um tempo de espera de 0,4 s para deslocamento da alíquota da mostra através da válvula V_3 . Nesse teste foi utilizada uma solução de nitrito com concentração de $70 \mu\text{g L}^{-1}$.

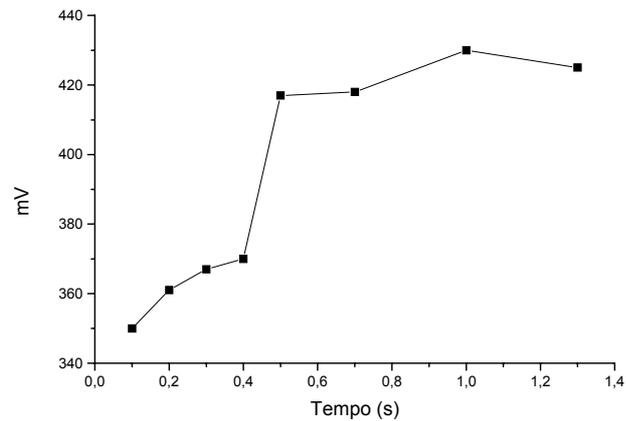


Figura 12. Avaliação do tempo de inserção da solução do reagente de Griess

Empregando os resultados obtidos foi traçada a curva mostrada na Figura 12, onde se observa que para volumes maior que 17 μL ainda ocorre um aumento de sinal. Considerando que este incremento não é significativo, podemos selecionar o volume de 17 μL , trazendo com implicação favorável a redução do consumo do reagente.

4.1.6 Avaliação do volume da solução tampão pH 8,5

Os experimentos foram realizados seguindo a mesma estratégia descrita para os outros reagentes.

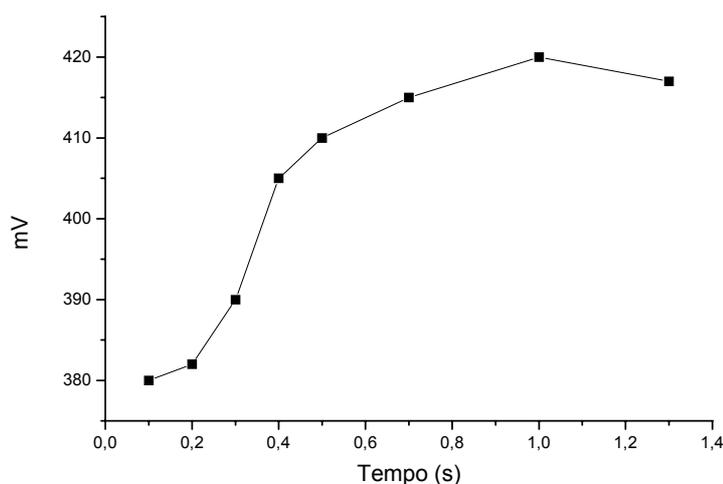


Figura 13. Avaliação do volume da solução tampão pH = 8,5

A curva da Figura 13 mostra que ocorreu um incremento de sinal da ordem de 25 %, quando o volume das alíquotas da solução tampão variou de 1,7 a 17 μL . A adição da solução tampão é necessária para a conversão de nitrato para nitrito pelo cádmio coperizado, e este resultado mostra que o tampão tem um efeito significativo na determinação deste analito. A diminuição observada para o volume de 22 μL , que corresponde a manutenção da válvula ligada durante 1,3 s, pode ser atribuída à diluição das alíquotas da amostra em virtude do aumento do volume das alíquotas da solução tampão.

Os experimentos discutidos até o presente foram realizados para estabelecer as condições operacionais do sistema, usando em cada caso uma solução de referência. Visando verificar a resposta do sistema um conjunto de soluções de Fe(III) foram processadas e os respectivos registros são mostrados na Figura 14.

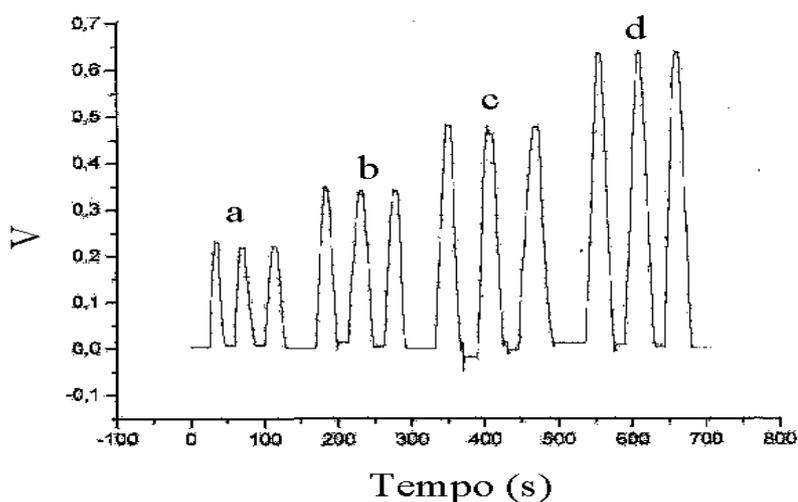


Figura 14. Sinais transientes referentes às soluções de referência de Fe(III): (a) 0,5 mg L⁻¹; (b) 2,0 mg L⁻¹; (c) 4,0 mg L⁻¹ e (d) 6,0 mg L⁻¹.

Esses sinais correspondem à diferença entre a leitura do branco e a leitura da amostra, ambas feitas a 530 nm. Observa-se que 12 determinações foram realizadas em 700 s, o que corresponde a uma determinação a cada 58 s, então a partir destes resultados podemos deduzir que seriam possível fazer 60 determinações por hora

Na Figura 15 são mostrados os registros dos sinais transientes referentes às determinações de nitrato, onde se pode observar que a estabilidade da linha de base e os perfis dos registros são semelhante aos obtidos para a determinação de Fe(III). Este dado é interessante, pois além do meio reacional ser diferente, parte do percurso analítico também é distinto. Então, podemos interpretar estes resultados como um bom indicativo da estabilidade do sistema como um todo. Deduz-se, também, que a frequência de amostragem estimada seria a mesma observada para Fe(III).

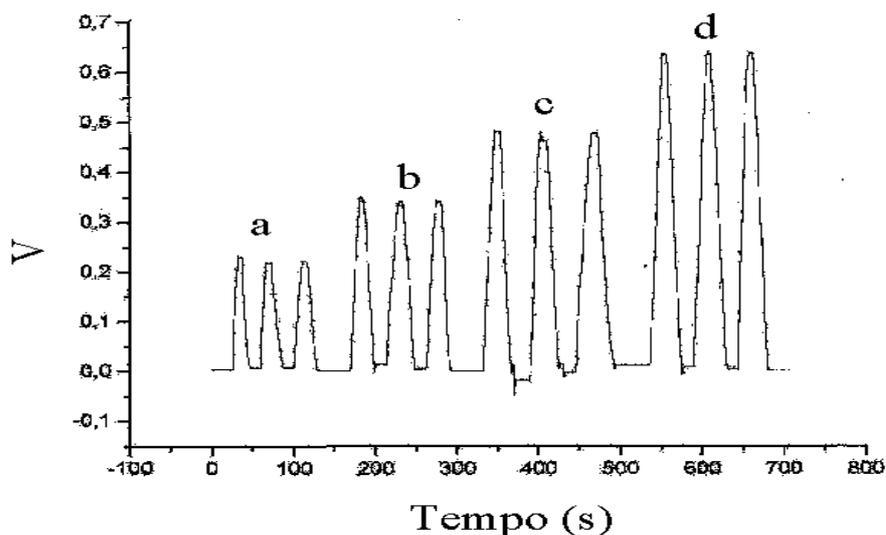


Figura 15. Sinais transientes referentes às soluções de referência de nitrito. (a) 50 µg L⁻¹; (b) 100 µg L⁻¹; (c) 200 µg L⁻¹ e (d) 300 µg L⁻¹.

O comportamento sistema pode ser esperado ser o mesmo para os outros dois analitos, tendo em vista que exceto as reações de conversão de nitrito para nitrito e de Fe(III) para Fe(II) as demais etapas são idênticas.

4.1.7 Análise das amostras

Após a otimização dos parâmetros físicos do sistema, amostras de água dos Rios Piracicaba e Corumbataí foram analisadas. Os resultados para a determinação de Fe(II)/Fe(III) são mostrados na Tabela 2, apresentados como média de quatro sinais analíticos. Observa-se que os valores de concentração dos íons Fe(II) variam entre 0,14 e 0,91 mg L⁻¹ com desvio padrão relativo entre 0,1 e 0,6 %. Para os íons Fe(III) os valores de concentração variaram entre 1,20 e 1,94 mg L⁻¹ com desvio padrão relativo entre 0,1 e 0,6 %. Aplicando-se o teste-*t* (comparação entre médias) não foi

observada diferença significativa entre os resultados em nível de confiança de 95%.

Tabela 2 - Resultados referentes às determinações de Fe(II) e Fe(III), em amostras de águas.

Amostra	Fe ²⁺ (mg L ⁻¹)		Fe ³⁺ (mg L ⁻¹)	
	Método Proposto	Método de referência	Método Proposto	Método de referência
1	0,61 ± 0,03	0,56 ± 0,01	1,20 ± 0,03	1,17 ± 0,01
2	0,34 ± 0,03	0,34 ± 0,01	1,35 ± 0,03	1,36 ± 0,01
3	0,45 ± 0,03	0,44 ± 0,03	1,37 ± 0,03	1,37 ± 0,06
4	0,51 ± 0,08	0,50 ± 0,01	1,37 ± 0,06	1,37 ± 0,01
5	0,91 ± 0,01	0,90 ± 0,01	1,37 ± 0,08	1,34 ± 0,01
6	0,14 ± 0,01	0,13 ± 0,02	1,37 ± 0,01	1,37 ± 0,02
7	0,45 ± 0,01	0,44 ± 0,02	1,37 ± 0,01	1,37 ± 0,03
8	0,22 ± 0,02	0,22 ± 0,01	1,56 ± 0,02	1,57 ± 0,01
9	0,36 ± 0,01	0,36 ± 0,02	1,94 ± 0,01	1,92 ± 0,02
10	0,55 ± 0,06	0,50 ± 0,05	1,37 ± 0,06	1,31 ± 0,05

Os resultados referentes às determinações de nitrato e nitrito são mostrados na Tabela 3, onde podemos verificar que concentrações variaram entre 110,9 e 86,1 µg L⁻¹ de nitrito com desvio padrão relativo variando entre 0,1 e 0,2 %. Para nitrato os valores de concentração variaram entre 64,1 e

67,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ com desvio padrão entre 0,1 e 0,2 %. Aplicando-se o teste-*t* (comparação entre médias) não foi observada diferença significativa entre os resultados em nível de confiança de 95%.

Tabela 3 - Resultados obtidos nas determinações de nitrato e nitrito em amostras de águas.

Amostra	NO_2^- ($\mu\text{g L}^{-1}$)		NO_3^- ($\mu\text{g L}^{-1}$)	
	Método Proposto	Método de referência	Método Proposto	Método de referência
1	110,9 \pm 0,1	110,8 \pm 0,3	67,0 \pm 0,1	65,0 \pm 0,3
2	98,3 \pm 0,1	98,3 \pm 0,2	64,1 \pm 0,1	65,0 \pm 0,1
3	91,4 \pm 0,2	91,4 \pm 0,1	64,1 \pm 0,1	63,8 \pm 0,1
4	87,1 \pm 0,1	86,0 \pm 0,1	64,1 \pm 0,1	64,1 \pm 0,2
5	86,1 \pm 0,1	85,6 \pm 0,1	65,6 \pm 0,1	66,0 \pm 0,1
6	90,7 \pm 0,1	92,1 \pm 0,1	64,1 \pm 0,1	63,9 \pm 0,1
7	90,7 \pm 0,1	86,9 \pm 0,1	64,1 \pm 0,2	63,8 \pm 0,3
8	92,3 \pm 0,1	92,1 \pm 0,1	64,1 \pm 0,1	64,2 \pm 0,2
9	96,2 \pm 0,2	96,2 \pm 0,1	64,1 \pm 0,1	64,0 \pm 0,3
10	98,1 \pm 0,2	98,2 \pm 0,3	64,1 \pm 0,2	64,1 \pm 0,3

4.1.8 Figuras de mérito

Testes adicionais foram realizados visando verificar o desempenho global do sistema para os quatro analitos e os resultado são mostrados na

Tabela 4. Estes resultados permitem concluir que o sistema apresentou um ótimo desempenho, sendo comparável aos procedimentos encontrados na literatura empregando equipamento comercial de custo bem mais elevado,.

Tabela 4 - Figuras de mérito do sistema de determinação de Fe(II)/Fe(III) e nitrato/nitrito.

Parâmetros	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻	Fe ²⁺	Fe ³⁺
Faixa linear	50 – 400 (µg L ⁻¹)	50 – 400 (µg L ⁻¹)	2 –10 (mg L ⁻¹)	2 –10 (mg L ⁻¹)
Coefficiente de regressão	R ² = 0,9941	R ² = 0,9986	R ² = 0,9986	R ² = 0,9986
Desvio padrão relativo	0,5	0,7	0,2	0,2
Limite de detecção	8 µg L ⁻¹	15 µg L ⁻¹	0,1 mg L ⁻¹	0,3 µg L ⁻¹

4.2 Estudo dos parâmetros físicos do sistema determinação de Fosfato.

4.2.1 Avaliação do efeito dos volumes das alíquotas das soluções de ácido ascórbico, molibdato de amônio e da amostra.

Nesse estudo, o tempo de inserção da solução de ácido ascórbico foi variado entre 0,1 e 1,2 s, sendo amostra e reagentes fixados em 0,5 s. Então, o volume das alíquotas da solução de ácido ascórbico variou de 1,7 a 20,4 µL e os volumes da amostra e da solução de molibdato de amônio foram mantidos em 8,5 µL, e o tempo de leitura fixado em 40 s. Após a leitura, o injetor era deslocado para a posição de amostragem e o fluxo de Cs

deslocava a solução da amostra da cela de fluxo para o descarte. Os resultados podem ser vistos na Figura 16, onde podemos observar que a melhor condição foi obtida com um tempo de inserção de 0,2 s, portanto o volume da solução era de 3,4 μL .

No estudo relacionado à inserção da solução de molibdato de amônio, o tempo de acionamento da válvula foi variado entre 0,1 e 1,2 s. Os tempos para inserção da amostra e da solução de ácido ascórbico foram mantidos em 0,5 s e 0,2 s, respectivamente. Portanto, o volume das alíquotas da solução de molibdato de amônio variou de 1,7 até 20,4 μL , enquanto que os volumes das alíquotas da amostra e da solução de ácido ascórbico foram mantidos em 8,5 e 3,4 μL , respectivamente. Os resultados mostrados Figura 16 indicam que entre os volumes de 3,4 e 10,2 μL não possuem diferença significativa, portanto o volume de 6,8 μL pode ser selecionado com boa margem de segurança para o desenvolvimento da reação.

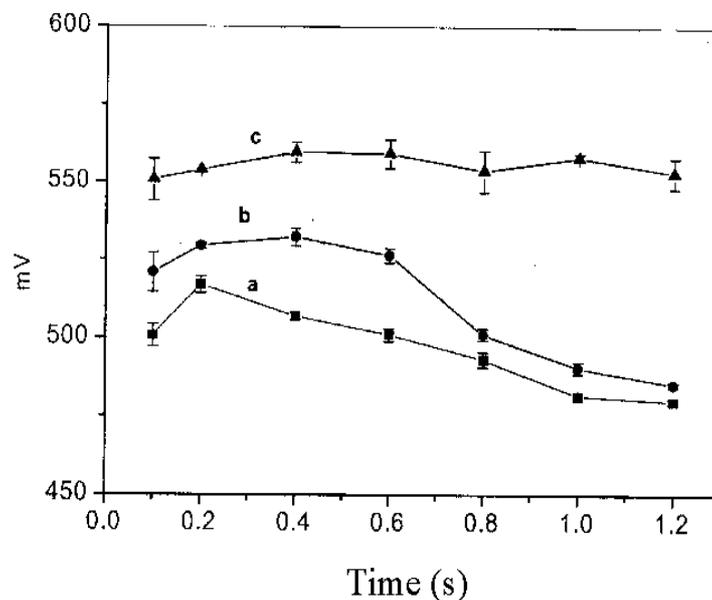


Figura 16. Estudo dos tempos de inserção das soluções de amostra e reagentes: (a) Ácido ascórbico, (b) Molibdato de amônio, (c) Amostra.

No estudo referente à inserção da amostra o tempo de acionamento da válvula foi variado entre 0,1 e 1,2 s. Os tempos de inserção das soluções de ácido ascórbico e de molibdato de amônio foram fixado em 0,2 e 0,4 s, respectivamente. Os resultados mostrados na Figura 16 indicam que a variação do volume das alíquotas da amostra não tem efeito significativo na magnitude do sinal analítico. Entretanto, considerando-se a barra de erro como parâmetro, verifica-se em termos de precisão e melhor resultado foi obtido com um tempo inserção de 0,4 s, o que corresponde ao volume de 6,8 μL .

Na Figura 17 são mostrados os registros dos sinais transientes obtidos processando um conjunto de soluções de referência de fosfato, os quais foram obtidos operando o sistema com os parâmetros selecionados em função dos resultados discutidos no texto precedente, sendo os volumes das

alíquotas das soluções de ácido ascórbico, molibdato de amônio e fosfato, 3,4; 6,8 e 10,2 μL , respectivamente.

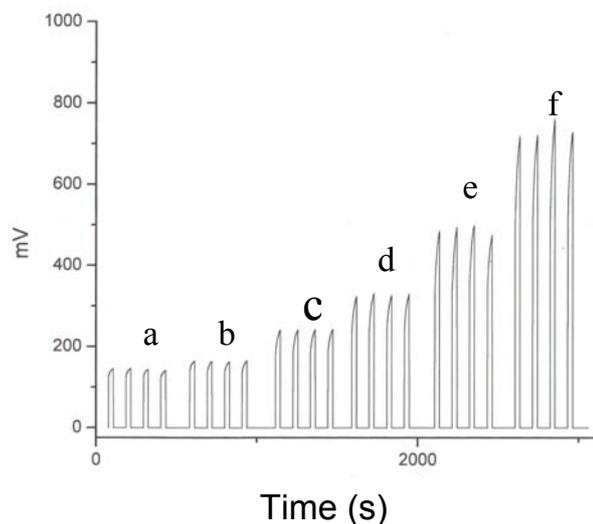


Figura 17. Registro dos sinais transientes referentes a soluções de referência de fosfato. (a) 0 mg L^{-1} ; (b) 0,5 mg L^{-1} ; (c) 1,0 mg L^{-1} ; (d) 2,0 mg L^{-1} ; (e) 3,0 mg L^{-1} e (f) 4,0 mg L^{-1} de fosfato.

Considerando a linha de base e repetibilidade dos registros, observa-se que sistema tem ótima estabilidade.

4.2.2 Determinação de fosfato em águas de rios

Dez amostras de águas naturais foram coletadas em pontos diferentes dos rios Piracicaba e Corumbataí. Após a coleta as amostras foram filtradas em filtro 0,42 μm para a remoção de sólidos em suspensão, e acondicionadas em frasco contendo 0,014 mol L^{-1} de HNO_3 . As amostras foram guardadas sobre refrigeração a 4 $^{\circ}\text{C}$ e alíquotas de 25 mL foram usadas para as análises, após equilíbrio térmico com o ambiente de trabalho.

Amostras de água coletadas em pontos diferentes dos rios Piracicaba e Corumbataí foram analisadas e os resultados analíticos podem ser vistos na Tabela 5. Os resultados obtidos foram comparados com os obtidos empregando método espectrofotométrico convencional. Aplicando-se o teste-*t* (comparação entre médias) não foi observada diferença significativa entre os resultados em nível de confiança de 95%.

Tabela 5 - Resultados obtidos nas determinações fosfato em amostras de águas.

Amostra	PO ₄ ³⁻ (mg L ⁻¹)	
	Método de referência	Método Proposto
1	4,43 ± 0,03	4,65 ± 0,02
2	4,81 ± 0,03	4,50 ± 0,01
3	1,96 ± 0,02	2,09 ± 0,03
4	1,40 ± 0,03	1,32 ± 0,04
5	1,25 ± 0,03	1,41 ± 0,05
6	2,70 ± 0,03	2,76 ± 0,05
7	3,86 ± 0,08	3,93 ± 0,06
8	2,41 ± 0,04	2,33 ± 0,06
9	2,33 ± 0,02	2,43 ± 0,03
10	1,35 ± 0,02	1,22 ± 0,01

Os resultados apresentados foram calculados a partir de uma média de quatro sinais analíticos. Podemos verificar que para as 10 amostras de águas os valores da concentração de fosfato variaram entre 1,25 e 4,81 $\mu\text{g L}^{-1}$, portanto estavam abaixo do limite superior recomendado pelo CONAMA. Então, podemos inferir que o sistema proposto pode ser empregado em situações onde monitoramento é requisito primordial. Além disso, observa-se que a precisão dos resultados é muito boa, apresentando desvio padrão relativo entre 0,1 e 0,2 %.

4.2.3 Figuras de mérito

Na Tabela 6 são apresentados os parâmetros relativos a performance do sistema proposto para determinação de fosfato. Podemos ressaltar que são comparáveis aos existentes na literatura, entretanto no quesito volume de efluente gerado, se desempenho é superior a maioria dos artigos publicados. A combinação entre os processos de multicomutação e multisite possibilitou que volume de efluente gerado por determinação, seja função somente do volume da cela de fluxo. Este arranjo, está sendo empregado pela primeira vez neste trabalho.

Tabela 6 - Figuras de mérito para o sistema de determinação de fosfato utilizando multisite.

Parâmetros	Método proposto
Faixa linear (mg L ⁻¹)	0.1 - 5.0
Coeficiente linear (R)	0.999
Desvio padrão (%)	0.9
Limite de detecção (µg L ⁻¹)	20
Consumo de amostra (µL)*	104
Ácido ascórbico (mg)*	0.53
Molibdato de amônio (mg)*	0.2
Geração de efluente (µL)*	212
Freqüência analítica (h ⁻¹)	70

* Valores encontrados por determinação

4.3 Estudo dos parâmetros físicos do sistema para determinação de amônio.

4.3.1 Avaliação do efeito do volume da alíquota da solução de hipoclorito de sódio

Nesse estudo, o tempo de inserção da solução de hipoclorito foi variado entre 0,1 e 1,2 s. Os tempos de inserção das alíquotas da amostra e da solução ácido salicílico foram fixados em 0,5. O tempo de leitura foi fixado em 40 s.e os resultados obtidos podem ser vistos na Figura 18.

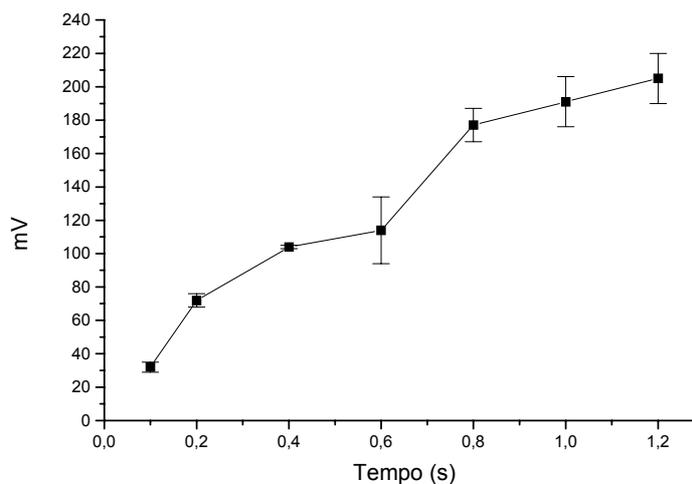


Figura 18. Efeito do volume das alíquotas da solução de hipoclorito de sódio.

Observa-se que o volume hipoclorito tem um efeito significativo na magnitude do sinal analítico. Nota-se um aumento gradativo da magnitude dos sinais analítico com o aumento do volume de solução inserida, porém ocorreu aumento do erro, prejudicando de maneira significativa a precisão dos resultados. O tempo de inserção correspondente a 0,4 s (volume da alíquota 6,8 μL) apresentou boa resposta analítica aceitável com baixo erro nas leituras, sendo, portanto utilizado nos testes seguintes.

4.3.2 Avaliação do efeito do volume da alíquota da solução de ácido salicílico

Nesse estudo, o tempo de inserção da solução de ácido salicílico foi variado entre 0,1 e 1,4 s. Os tempos de inserção da amostra e da solução de hipoclorito de sódio foram fixados em 0,5 e 0,4 s, respectivamente.

Os resultados da Figura 18 mostram uma grande incremento do sinal para os tempos de inserção entre 1,0 e 1,4 s, que corresponde à variação do

volume da alíquota entre 17,0 e 23,8 μL . Observa-se também um aumento significativo do erro. Em vista disso foi selecionado o tempo de 0,8 s, que corresponde a um volume de 13,8 μL .

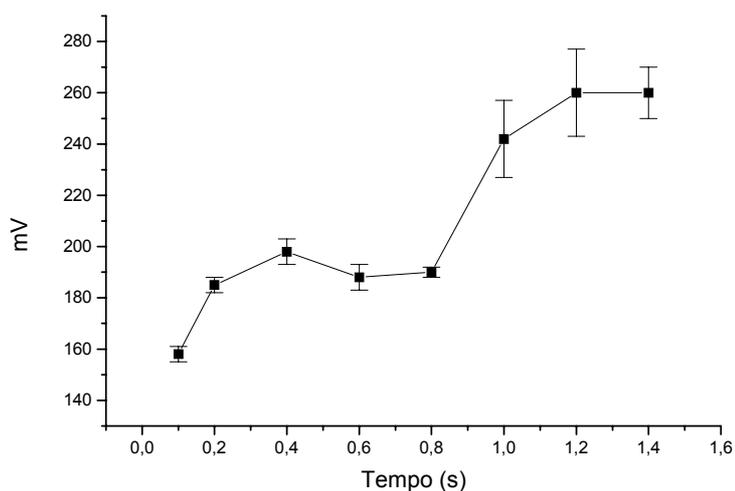


Figura 19. Efeito do volume das alíquotas da solução de ácido salicílico.

4.3.3 Avaliação do efeito do volume da amostra

Nesse estudo, o tempo de inserção da amostra foi variado entre 0,1 e 1,2 s. Os tempos de inserção das soluções de hipoclorito de sódio e ácido salicílico foram fixados em 0,4 s e 0,8 s, respectivamente. Os resultados podem ser vistos na Figura 20. Tomando-se como um parâmetro primordial a precisão, observa-se que o melhor resultado foi obtido com o tempo de inserção de 0,4 s. Neste caso, o volume da alíquota da amostra inserida era de 6,8 μL .

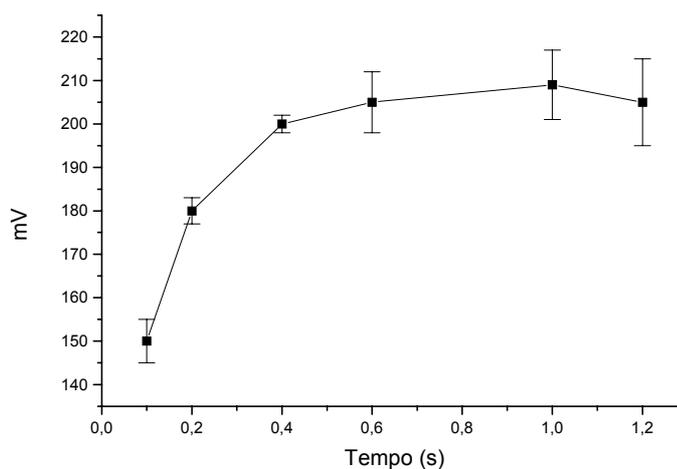


Figura 20. Efeito do volume das alíquotas amostra.

Comparando as três últimas figuras observa-se em termos de aumento do erro com os volumes das alíquotas inseridas, todas apresentam tendência semelhante. As leituras foram feitas na condição “*stopped flow*”, ou seja, a amostra parada dentro da cela de fluxo, portanto era esperado boa precisão de leitura em todas condições. Entretanto, os resultados não corresponderam às expectativas. Podemos pensar que o aumento do volume de alíquota de uma das soluções, chegava um limite que impossibilitava a mistura em toda extensão. Mas como, como todas as etapas da execução era idêntica, não fica claro porque as condições de leitura não se repetiam, como foi observado no caso dos estudos com para a determinação de fosfato

4.3.4 Análise das amostras

Após estabelecer as condições operacionais, amostras de água de rios foram analisadas e os resultados analíticos podem ser vistos na Tabela 6. Comparando com os resultados obtidos empregando metodologia padrão

(método Kjeldahl), não foi observada diferença significativa em nível de confiança de 95 %.

Tabela 7 - Resultados obtidos nas determinações amônio em amostras de águas.

Amostra	NH ₄ ⁺ (mg L ⁻¹)	
	Método Proposto	Método de referência
1	1,192 ± 0,01	1,18 ± 0,3
2	1,068 ± 0,01	1,08 ± 0,2
3	1,138 ± 0,02	1,13 ± 0,1
4	1,294 ± 0,01	1,29 ± 0,1
5	1,238 ± 0,01	1,24 ± 0,1
6	1,030 ± 0,01	1,02 ± 0,1
7	1,078 ± 0,01	1,08 ± 0,1
8	0,973 ± 0,01	0,97 ± 0,1
9	1,035 ± 0,02	1,02 ± 0,1
10	0,968 ± 0,02	1,02 ± 0,3

4.3.5 Figuras de mérito do sistema

Os resultados da Tabela 8 mostram que operando o sistema nas condições estabelecidas, o desempenho é muito bom, sendo comparável aos procedimentos encontrados na literatura e com vantagem em relação ao volume de efluente gerado.

Tabela 8 - Figuras de mérito do sistema multisite para determinação de amônio em águas.

Parâmetro	Método proposto
Faixa linear ($\mu\text{g L}^{-1}$)	0,25 – 2,0
Coeficiente linear (R)	0,999
Desvio padrão relativo (%)	0,5
Limite de detecção ($\mu\text{g L}^{-1}$)	50
Consumo de hipoclorito (mg)*	1,1
Salicilato (mg)*	0,4
Nitroprussiato de sódio (mg)*	0,5
Frequência analítica (Det h^{-1})	80
Geração de efluente (μL)*	206

* Valores encontrados por determinação.

4.4 Estudo dos parâmetros físicos do sistema determinação de cloreto

4.4.1 Avaliação do efeito do volume da alíquota da amostra.

Nesse estudo, o tempo de inserção da amostra foi variado entre 0,2 e 1,2 s, sendo o tempo de inserção do reagente fixado em 0,5 s. Estes experimentos foram feitos usando uma solução de cloreto com concentração de 5 mg L^{-1} . O tempo de leitura foi fixado em 40 s. Os resultados obtidos podem ser vistos na Figura 21.

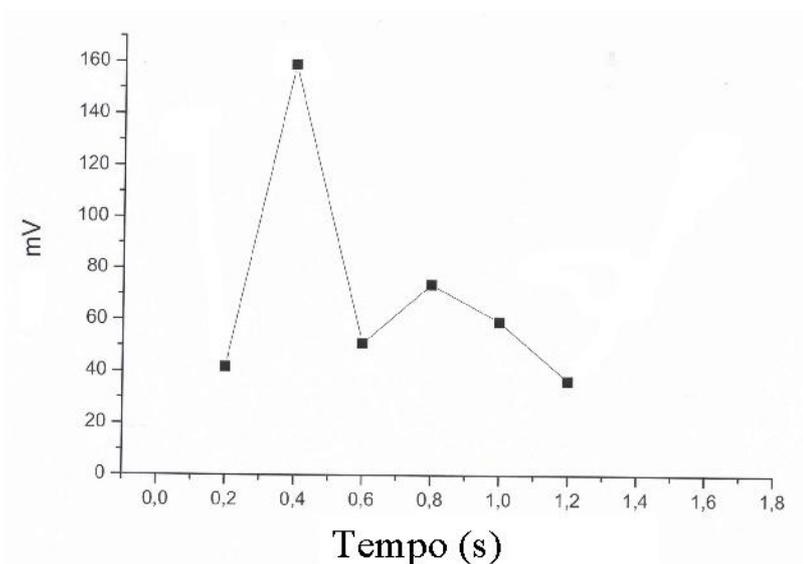


Figura 21. Efeito do tempo de inserção da amostra.

Observa-se, que em termos ganho de sinal o melhor resultado foi obtido para o tempo de inserção de 0,4 s, o qual corresponde a um volume de 6,8 μL . Em oposição ao caso anterior, o erro das medidas não apresentou variação significativa com o aumento do volume das alíquotas.

4.4.2 Avaliação do volume de nitrato de prata

Nesse estudo o tempo de inserção da solução de nitrato de prata foi variado entre 0,2 e 1,2 s, sendo o tempo de inserção da amostra fixado em 0,4 s (6,8 μL). Os resultados obtidos podem ser vistos na Figura 22.

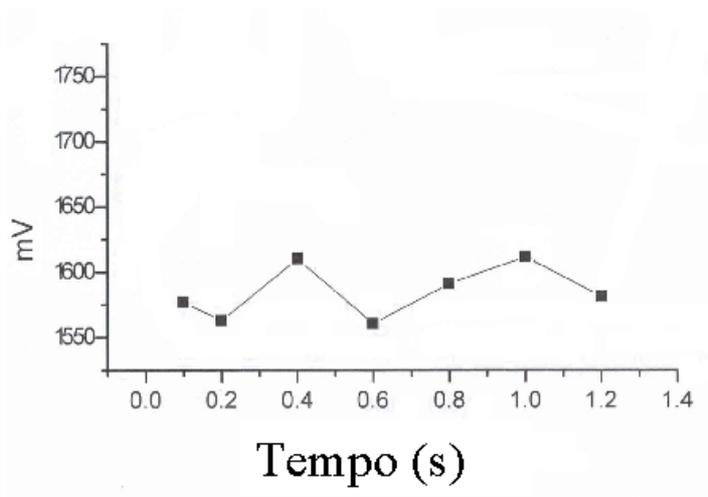


Figura 22. Efeito do tempo de inserção da solução de nitrato de prata.

Analisando esta curva da Figura 22, que para os volumes de 3,4 e 10,2 μL ocorreu uma diminuição do sinal em torno de 4 % e não encontramos uma resposta apropriada para este efeito. Entretanto, o erro das medidas não foi afetado, o que facilita a escolha do volume a ser usado. Então, optou-se pelo volume de 17,0 μL que corresponde ao tempo de inserção de 1,0 s, tendo em vista que se trata de uma reação turbidimétrica e um excesso de reagente deve ser garantido. Na figura 23 são mostrados os registros dos sinais de um conjunto de soluções de referência, os quais foram obtidos inserindo alíquotas da amostra e da solução de nitrato de prata de 6,8 e 17 μL , respectivamente.

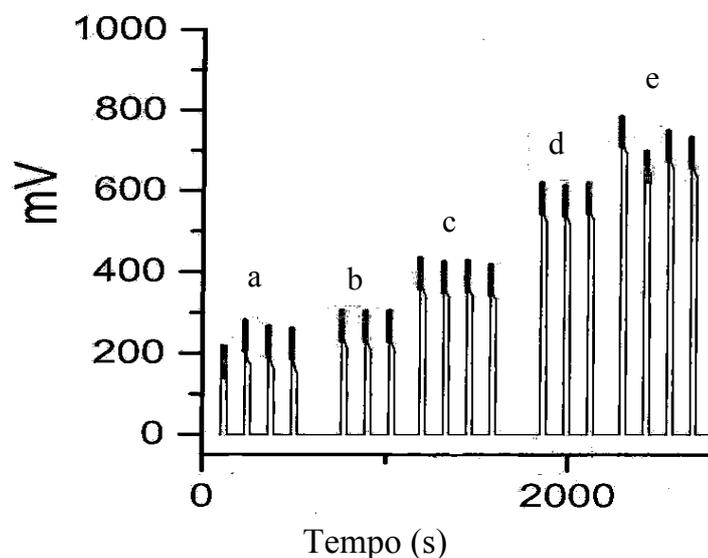


Figura 23. Registro dos sinais transientes referentes a soluções de referência. (a) 0; (b) 0,5 mg L⁻¹; (c) 1,0 mg L⁻¹; (d) 2,0 mg L⁻¹ (e) 3,0 mg L⁻¹ de cloreto.

Observa-se que a repetibilidade é boa, e além disso, a linha de base não apresenta declive significativo, o que é muito raro de se obter em sistema onde ocorre reação de precipitação.

4.4.3 Determinação de cloreto em amostras de água de rios.

As amostras foram processadas empregando o sistema proposto e o método espectrofotométrico baseado na reação com tiocianato de mercúrio, o qual foi adotado como método de referência para verificar a exatidão do procedimento proposto. Os resultados analíticos podem ser vistos na Tabela 9. Aplicando-se o teste-*t* (comparação entre médias) não foi observada diferença significativa entre os resultados em nível de confiança de 95 %.

A concentração cloreto nas 10 amostras de águas analisadas variou entre 0,69 e 1,03 mg L⁻¹. Destes resultados podemos deduzir que o desvio

padrão relativo variando entre 0,1 e 0,2 %, o que indica que sistema como um todo apresentou boa performance.

Tabela 9 - Resultados referente a determinação de cloreto em amostras de águas.

Amostra	Cl ⁻ (mg L ⁻¹)	
	Método Proposto	Método de referência
1	0,7720 ± 0,01	0,7740 ± 0,03
2	0,7085 ± 0,01	0,7082 ± 0,02
3	0,8169 ± 0,02	0,8092 ± 0,01
4	1,0342 ± 0,01	0,9905 ± 0,01
5	0,6985 ± 0,01	0,7301 ± 0,01
6	0,7260 ± 0,01	0,7108 ± 0,01
7	0,7239 ± 0,01	0,7220 ± 0,01
8	0,8538 ± 0,01	0,8637 ± 0,01
9	0,8119 ± 0,02	0,8094 ± 0,01
10	0,8733 ± 0,02	0,8575 ± 0,03

Resultados obtidos a partir da média de 4 determinações consecutivas.

4.4.4 Figuras de mérito

Na tabela 10 podemos verificar as características do sistema proposto para determinação de cloreto em águas. Onde a baixa produção de efluente é um aspecto comum do sistema proposto.

Tabela 10 - Características do sistema para determinação de cloreto em águas.

Parâmetro	Método proposto
Faixa linear (mg L^{-1})	0,5 – 3,0
Coefficiente linear (R)	0,991
Desvio padrão relativo (%)	0,5
Limite de detecção (mg L^{-1})	0,01
Consumo de AgNO_3 (μL) [*]	6,0
Cloreto (μL) [*]	2,4
Frequência analítica (Det h^{-1})	80
Geração de efluente (μL) [*]	206

* Valores encontrados por determinação.

5 CONCLUSÕES

Os conceitos de multicomutação em fluxo propostos para a construção de procedimentos analíticos empregando válvulas solenóides e válvulas de estrangulamento foram eficientes para a determinação de cátions e ânions em águas.

O sistema proposto para determinação de Fe(II)/Fe(III) apresentou excelente estabilidade e baixo, podendo ser aplicado em determinações de várias espécies apenas com a mudança dos LEDs acoplados à cela de fluxo.

Os resultados analíticos estão dentro do esperado para os níveis de concentração estabelecidos pelo CONAMA, estando as águas dos rios Corumbataí e Piracicaba em boas condições de uso, no período das análises.

A cela de fluxo com arranjo de detectores para a soma dos sinais se mostrou viável trazendo um acréscimo na sensibilidade do sistema, podendo ser explorada em situações onde celas de passo ótico longo não são viáveis.

O emprego de instrumentos de baixo custo como interface de aquisição de dados se mostrou promissor, abrindo um novo leque de aplicações aos sistemas automatizados onde velocidade e boa taxa de resposta são requeridas.

O uso do sistema empregando a técnica multisite apresentou inúmeras vantagens como boa frequência analítica, baixo consumo de reagentes e baixa geração de efluentes, limitado a 200 μ L que corresponde ao volume da cela de fluxo empregada.

O arranjo dos LEDs emissores torna o sistema muito robusto, uma vez que o monitoramento da variação do sinal da interface ar-líquido pode ser invertido garantindo assim a determinação de duas espécies químicas sem a alteração da configuração do diagrama de fluxo.

O sistema multisite provê interface simples e adaptável a várias condições de trabalho em campo. A unidade é portátil e de baixo custo, apresentando uma eletrônica simples e de alta eficiência.

O software de controle foi configurado de modo a apresentar uma interface simples e eficiente, tornando o uso do sistema simples e intuitivo, garantindo boa velocidade nas análises sem necessidade da reconfiguração do programa.

As reações clássicas para a determinação das espécies químicas Fe(II)/Fe(III), nitrato/nitrito, fosfato, amônio e cloreto foram empregadas por serem de fácil execução e rápida resposta analítica, sendo o interesse maior a adaptação destas técnicas clássicas em sistemas aplicados a determinações mais eficientes e que possuam pouca necessidade de manipulação de soluções.

O uso de LEDs em sistemas de detecção mais uma vez se mostrou promissor pois o crescente uso destes dispositivos tem garantido um grande avanço nas pesquisas em pastilhas eletroluminescentes o que garante o atual leque de opções desses dispositivos nos mais variados comprimentos de onda, tornando-os assim dispositivos de grande aplicabilidade em sistema como os descritos nesse trabalho.

O uso de componentes eletrônicos aliados a válvulas solenóides de três vias juntamente com as válvulas de estrangulamento, permite a montagem de sistemas de análises miniaturizados para aplicações específicas como os instrumentos dedicados, o que os torna importantes no monitoramento de parâmetros químicos e físicos em águas destinadas ao abastecimento.

O acoplamento das duas unidades propostas pode ser feito de maneira a integrar as tecnologias utilizadas, sendo a proposta de dois sistemas importante no que tange o aprendizado dos procedimentos automatizados como programação, montagem eletrônica aplicação em amostras reais.

REFERÊNCIAS

AHMED, M.J.; STALIKAS, C.D.; TZOUWARAKARAYANNI, S.M.; KARAYANNIS, M.I. Simultaneous spectrophotometric determination of nitrite nitrate by flow-injection analysis. **Talanta**, Amsterdam, v. 43, n. 7, p. 1009-1018, 1996.

ARAUJO, A.N.; LIMA, J.L.F.C.; REIS, B.F.; ZAGATTO, E.A.G. Multicommutation in flow analysis. 3. Spectrophotometric kinetic determination of creatinine in urine exploiting a novel zone sampling approach. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 310, n. 3, p. 447-452, 1995.

BALLESTEROS, E.; RIOS, A.; VALCARCEL, M. Integrated automatic determination of nitrate, ammonium and organic carbon in soil samples. **Analyst**, Cambridge, v. 122, n. 4, p. 309-313, 1997.

BEADEL, S.F.; LOVECCHI, F.V.; MINOT, M.C.; MACERO, D.J. An operational amplifier-controlled chemical coulometer for determining N-values. **Journal of Chemical Education**, Easton, v. 47, n. 6, p. 483-484, 1970.

BIBLIOMED, Inc. **Biblioteca médica**. Disponível em: <www.boasaude.uol.com.br>. Acesso em: 03 nov. 2006.

BORGES, S.S.; FRIZZARIN, R.M.; REIS, B.F. Automatic flow injection analysis procedure for photometric determination of ethanol in red wine without using a chromogenic reagent. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, Heidelberg, v. 385, n. 1, p. 197-202, 2006.

BOYLESTAD, R.L.; NASHELSKY, L. **Electronic devices and circuits theory**. Englewood Cliffs: Prentice-Hall, 1972. 794 p.

BUCUR, B.; ICARDO, M.C.; CALATAYUD, J.M. Spectrophotometric determination of ammonium by an rFIA assembly. **Revue Roumaine de Chimie**, Bucharest, v. 51, n. 2, p. 101-108, 2006.

CALDERA, A.; GOMEZ, E.; ESTELA, J.M.; CERDA, V. Determination of iron by flow-injection based on the catalytic effect of the iron(III) ethylenediaminetetraacetic acid complex on the oxidation of hydroxylamine by dissolved-oxygen. **Analyst**, Cambridge, v. 116, n. 9, p. 913-917, 1991.

CERDA, A.; OMS, M.T.; FORTEZA, R.; CERDA, V. Evaluation of flow-injection methods for ammonium determination in waste-water samples. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 311, n. 2, p. 165-173, 1995.

CERDA, V.; ESTELA, J.M.; FORTEZA, R.; CLADERA, A.; BECERRA, E.; ALTIMIR, P.; SITJAR, P.; Flow techniques in water analysis. **Talanta**, Amsterdam, v. 50, n. 4, p. 695-705, 1999.

CHEN, H.; FANG, Y.J.; ZHU, K.; LU, J.R. Simultaneous spectrophotometric determination of nitrite and nitrate in water samples by flow-injection analysis. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, Berks, v. 76, n. 2, p. 89-98, 2000.

CHEREGI, M.; DANET, A.F. Flow injection determination of chloride ions with spectrophotometric detection. **Analytical Letters**, New York, v. 30, n. 15, p. 2847-2858, 1997.

CIRELLOEGAMINO, J.; BRINDLE, I.D. Determination of chloride-ions by reaction with mercury thiocyanate in the absence of iron(III) using a uv-photometric, flow-injection method. **Analyst**, Cambridge, v. 120, n. 1, p. 183-186, 1995.

COMITRE, A.L.D.; REIS, B.F. Liquid-liquid extraction procedure exploiting multicommutation in flow system for the determination of molybdenum in plants. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 479, n. 2, p. 185-190, 2003.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL – CETESB. **Rios e reservatórios**. Variáveis de qualidade das águas. Disponível em: <www.cetesb.sp.gov.br/agua/rios/variaveis.asp>. Acesso em: 27 nov. 2006.

CONSELHO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE – CONAMA. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Resolução nº 357, 17 de março de 2005. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 18 mar. 2005. p.58.

COUTO, C.M.C.M.; LIMA, J.L.F.C.; MONTENEGRO, M.C.B.S.M. Construction and evaluation of a crystalline silver doubled-membrane tubular potentiometric detector for flow injection analysis. Application to chloride determination in wine. **Analusis**, Paris, v. 26, n. 4, p. 182-186, 1998.

DASGUPTA, P.K.; BELLAMY, H.S.; LIU, H.H.; LOPEZ, J.L.; LOREE, E.L.; MORRIS, K.; PETERSEN, K.; MIR, K.A. Light-emitting diode based flow-through optical-absorption detectors. **Talanta**, Amsterdam, v. 40, n. 1, p. 53-74, 1993.

DINIZ, M.C.T.; FATIBELLO, O.; DE AQUINO, E.V.; ROHWEDDER, J.J.R. Determination of phosphate in natural water employing a monosegmented flow system with simultaneous multiple injection. **Talanta**, Amsterdam, v. 62, n. 3, p. 469-475, 2004.

FENG, S.L.; GUO, Z.J.; FAN, J.; CHEN, X.G.; SUN, J.Y. Kinect spectrophotometric determination of total iron in natural water by flow injection analysis using on-line preconcentration. **Mikrochimica Acta**, Wien, v. 149, n. 1-2, p. 61-65, 2005.

FERNANDES, R.N.; REIS, B.F. Flow system exploiting multicommutation to increase sample residence time for improved sensitivity. Simultaneous determination of ammonium and ortho-phosphate in natural water. **Talanta**, Amsterdam, v. 58, n. 4, p. 729-737, 2002.

FERNANDES, R.N.; REIS, B.F. Automatic spectrophotometric procedure for the determination of tartaric acid in wine employing multicommutation flow analysis process. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 557, n. 1-2, p. 380-386, 2006.

FERNANDES, R.N.; REIS, B.F. Flow system exploiting multicommutation to increase sample residence time for improved sensitivity. Simultaneous determination of ammonium and ortho-phosphate in natural water. **Talanta**, Amsterdam, v. 58, n. 4, p. 729-737, 2002.

FERNANDES, R.N.; REIS, B.F.; CAMPOS, L.F.P. Automatic flow system for simultaneous determination of iron and chromium in steel alloys employing photometers based on LEDs as radiation source. **Journal of Automated Methods & Management in Chemistry**, London, v. 25, n. 1, p. 1-5, 2003.

FERREIRA, I.M.P.L.V.O.; LIMA, J.L.F.C.; MONTENEGRO, M.C.B.S.M.; OLMOS, R.P.; RIOS, A. Simultaneous assay of nitrate and chloride in meat products by flow injection. **Analyst**, Cambridge, v. 121, n. 10, p. 1393-1396, 1996.

FLORENCE, T.M.; FARRAR, Y.J. Spectrophotometric determination of chloride at parts-per-billion level by mercury(II) thiocyanate method. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 54, n. 2, p. 373-377, 1971.

GRACE, M.; UDNAN, Y.; MCKELVIE, I.; JAKMUNEE, J.; GRUDPAN, K. On-line removal of sulfide interference in phosphate determination by flow injection analysis. **Environmental Chemistry**, Victoria, v. 3, n. 1, p. 19-25, 2005.

GRUDPAN, K.; AMPAN, P.; UDNAN, Y.; JAYASVATI, S.; LAPANANTNOPPAKHUN, S.; JAKMUNEE, J.; CHRISTIAN, G.D.; RUZICKA, J. Stopped-flow injection simultaneous determination of phosphate and silicate using molybdenum blue. **Talanta**, Amsterdam, v. 58, n. 6, p. 1319-1326, 2002.

GUERRERO, R.S.; BENITO, C.G.; CALATAYUD, J.M. Flow-injection analysis spectrophotometric determination of nitrite and nitrate in water samples by reaction with proflavin. **Talanta**, Amsterdam, v. 43, n. 2, p. 239-246, 1996.

HAJHUSSEIN, A.T. Ultraviolet determination of chloride in water by flow injection analysis. **Analytical Letters**, New York, v. 29, n. 5, p. 793-806, 1996.

HERRERO, A.; ATIENZA, J.; MAQUIEIRA, A.; PUCHADES, R. Flow-injection spectrophotometric determination of calcium, phosphate and chloride-ions in milk. **Analyst**, Cambridge, v. 117, n. 6, p. 1019-1024, 1992.

HIGUCHI, K.; INOUE, A.; TSUBOI, T.; MOTOMIZU, S. Development of a new gas-permeation system and its application to the spectrophotometric determination of ammonium ion by fia. **Bunseki Kagaku**, Tokyo, v. 48, n. 2, p. 253-259, 1999.

ICARDO, M.C.; TORRO, I.G.; ZAMORA, L.L.; CALATAYUD, J.M. Flow spectrophotometric determination of ammonium ion. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 398, n. 2-3, p. 311-318, 1999.

IWASAKI, I.; UTSUMI, S.; HAGINO, K.; OZAWA, T. A new spectrophotometric method for the determination of small amounts of chloride using the mercuric thiocyanate method. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, Tokyo, v. 29, n. 8, p. 860-864, 1956.

JERONIMO, P.C.A.; ARAUJO, A.N.; MONTENEGRO, M.C.B.S.M.; PASQUINI, C.; RAIMUNDO, I.M. Direct determination of copper in urine a sol-gel optical sensor coupled to a multicommutated flow system. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, Heidelberg, v. 380, n. 1, p. 108-114, 2004.

KAMAYA, M.; NAGASHIMA, K.; ISHII, E. Determination of sulfate and phosphate by flow-injection analysis using a barium chloranilate packed-column. **Fresenius Journal of Analytical Chemistry**, Berlin, v. 347, n. 10-11, p. 409-412, 1993.

KARTHIKEYAN, S.; HASHIGAYA, S.; KAJIYA, T.; HIRATA, S. Determination of trace amounts of phosphate by flow-injection photometry. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, Heidelberg, v. 378, n. 7, p. 1842-1846, 2004.

KAWAKUBO, S.; HAGIHARA, Y.; HONDA, Y.; IWATSUKI, M. Speciation of iron in river and tap waters by catalytic spectrophotometry using oxidation of o-phenylenediamine with hydrogen peroxide. **Analytica Chimica Acta**, v. 388, n. 1-2, p. 35-43, 1999.

KAZEMZADEH, A.; ENSAFI, A.A. Simultaneous determination of nitrite and nitrate in various samples using flow-injection spectrophotometric detection. **Microchemical Journal**, Amsterdam, v. 69, n. 2, p. 159-166, 2001.

KOJLO, A.; GORODKIEWICZ, E. Simultaneous spectrophotometric determination of nitrite and nitrate in a flow-injection system. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 302, n. 2-3, p. 283-287, 1995.

KRAMER, D.; ROSENBERG, E.; KRUG, A.; KELLNER, R.; HUTTER, W.; HAMPEL, W. Quantitative-determination of chloride by means of flow-injection analysis with spectrophotometric detection in the uv-vis range. **Mikrochimica Acta**, Wien, v. 116, n. 4, p. 183-189, 1994.

KRONKA, E.A.M.; REIS, B.F.; KORN, M.; BERGAMIN, H. Multicommutation in flow analysis .5. Binary Sampling for sequential spectrophotometric determination of ammonium and phosphate in plant digests. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 334, n. 3, p. 287-293, 1996.

KRONKA, E.A.M.; DOSREIS, B.F.; VIEIRA, J.A.; BLANCO, T.; GERVASIO, A.P.G. Multicommutation and binary sampling in a chemical flow analysis. **Química Nova**, São Paulo, v. 20, n. 4, p. 372-376, 1997.

LAPA, R.A.S.; LIMA, J.L.F.C.; REIS, B.F.; SANTOS, J.L.M.; ZAGATTO E.A.G. Photochemical-fluorimetric determination of folic acid in multicommutated flow system. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 351, n. 1-3, p. 223-228, 1997.

LI, Y.S.; MUO, Y.; XIE, H.M. Simultaneous determination of silicate and phosphate in boiler water at power plants based on series flow cells by using flow injection spectrophotometry. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 455, n. 2, p. 315-325, 2002.

LUCA, G.C.; REIS, B.F. Simultaneous photometric determination of albumin and total protein in animal blood plasma employing a multicommutated flow

system to carried out on line dilution and reagents solutions handling. **Spectrochimica Acta Part A – Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 60, n. 3, p. 579-583, 2004.

LUNVONGSA, S.; OSHIMA, M.; MOTOMIZU, S. Determination of total and dissolved amount of iron in water samples using catalytic spectrophotometric flow injection analysis. **Talanta**, Amsterdam, v. 68, n. 3, p. 969-973, 2006.

MARTELLI, P.B.; REIS, B.F.; KORN, M.; LIMA, J.L.F.C. Automatic potentiometric titration in monosegmented flow system exploiting binary search. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 387, n. 2, p. 165-173, 1999.

MARTELLI, P.B.; BOAVENTURA, F.R.; KRONKA, E.A.M.; BERGAMIN, H.; KORN, M.; ZAGATTO, E.A.G.; LIMA, J.L.F.C.; ARAUJO, A.N. Multicommutation in flow analysis. 2. Binary sampling – Concepts, instrumentation and spectrophotometric determination of nickel, iron and chromium in steel alloys. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 308, n. 1-3, p. 397-405, 1995.

MASTORRES, F.; MUNOZ, A.; ESTELA, J.M.; CERDA, V. Simultaneous determination of phosphate and silicate in water by sequential injection analysis. **Analyst**, Cambridge, v. 122, n. 10, p. 1033-1038, 1997.

MELCHERT, W.R.; ROCHA, F.R.P. A green analytical procedure for flow-injection determination of nitrate in natural waters. **Talanta**, Amsterdam, v. 65, n. 2, p. 461-465, 2005.

MESQUITA, R.B.R.; FERNANDES, S.M.V.; RANGEL, A.O.S.S. Turbidimetric determination of chloride in different types of water using a single sequential injection analysis system. **Journal of Environmental Monitoring**, Cambridge, v.4, n. 3, p. 458-461, 2002.

NAGAI, M.; SUGIYAMA, M.; HORI, T. Sensitive spectrophotometric determination of phosphate using sílica-gel collectors. **Analytical Sciences**, Tokyo, v. 20, n. 2, p. 341-344, 2004.

NOBREGA, J.S.; BRIENZA, S.M.B.; ZAGATTO, E.A.G.; LIMA, J.L.F.C.; ARAUJO, A.N. Multisite detection in flow-analysis. 2. Monossegmente systems with relocating detectors for the spectrophotometric determination of boron in plants. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 276, n. 1, p. 121-125, 1993.

NOBREGA, J.A.; MOZETO A.A.; ALBERICI, R.M.; GUIMARAES, J.L. A flow-injection spectrophotometric determination of ammonium in natural-water. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, São Paulo, v. 6, n. 4, p. 327-330, 1995.

OGUMA, K.; KOZUKA, S.; KITADA, K.; KURODA, R. Simultaneous determination of iron(II), iron(III), and titanium(IV) by flow-injection analysis using kinetic spectrophotometry with tiron. **Fresenius Journal of Analytical Chemistry**, Berlin, v. 341, n. 9, p. 545-549, 1991.

OHZEKI, K.; TATEHAMA, M.; NUKATSUKA, I.; ISHIDA, R. Determination of humic-acid and iron(III) by solid-state spectrophotometry to study their interactions. **Analyst**, Cambridge, v. 116, n. 2, p. 199-205, 1991.

OKUMURA, M.; TONG, L.; FUJINAGA, K.; SEIKE, Y. A simple and rapid in situ preconcentration method for the determination of phosphate in environmental waters by use of solid-phase extraction, and its applications to brackish lake waters. **Fresenius Journal of Analytical Chemistry**, Berlin, v. 370, n. 1, p. 104-107, 2001.

OLIVEIRA, C.C.; SARTINI, R.P.; REIS, B.F.; ZAGATTO, E.A.G. Multicommutation in flow analysis. 4. Computer-assisted splitting for spectrophotometric determination of copper and zinc in plants. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 332, n. 2-3, p. 173-178, 1996.

OLIVEIRA, S.M.; LOPES, T.I.M.S.; RANGEL, A.O.S.S. Spectrophotometric determination of nitrite and nitrate in cured meat by sequential injection analysis. **Journal of Food Science**, Chicago, v. 69, n. 9, p. C690-C695, 2004.

PARHAM, H.; MOBARAKZADEH, M. Solvent extraction-spectrophotometric determination of trace amounts of ammonium, barium and potassium in a mixture by dicyclohexyl-18-crown-6 and orange II. **Talanta**, Amsterdam, v. 58, n. 2, p. 281-287, 2002.

PASQUALREGUERA, M.I.; ORTEGACARMONA, I.; MOLINADIAZ, A. Spectrophotometric determination of iron with ferrozine by flow-injection analysis. **Talanta**, Amsterdam, v. 44, n. 10, p. 1793-1801, 1997.

PEIXOTO, E.M.A. Elemento químico cloro. **Química Nova na Escola**, São Paulo, n. 17, p. 51, 2003.

PERTENCE, A. **Eletrônica analógica**: Amplificadores operacionais e filtros ativos. 6. ed. São Paulo: Bookman, 2003. 304 p.

QIU, X.C.; ZHU, Y.Q.; LI, C.S. Sensitive spectrophotometric determination of nitrate-N and nitrite-N in surface-water based on the n-phenyl-anthranilic acid (n-paa) nitrate or nitrite system. **Analusis**, Paris, v. 21, n. 4, p. 211-214, 1993.

REIS, B.F.; BERGAMIN FILHO, H.; Evolução dos injetores empregados em sistemas de análise química por injeção em fluxo. **Química Nova**, São Paulo, v. 16, n. 6, p. 570-573, 1993.

REIS, B.F.; GINE, M.F.; ZAGATTO, E.A.G.; LIMA, J.L.F.C.; LAPA, R.A. Multicommutation in flow analysis .1. Binary sampling – Concepts, instrumentation and spectrophotometric determination of iron in plants digests. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 293, n. 1-2, p. 129-138, 1994.

ROCHA, F.R.P.; REIS, B.F. A flow system exploiting multicommutation for speciation of inorganic nitrogen in waters. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 409, n. 1-2, p. 227-235, 2000.

ROCHA, F.R.P.; MARTELLI, P.B.; REIS, B.F. Simultaneous in-line concentration for spectrophotometric determination of cations and anions. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, São Paulo, v. 15, n. 1, p. 38-42, 2004.

ROCHA, F.R.P.; MARTELLI, P.B.; FRIZZARIN, R.M.; REIS, B.F. Automatic multicommutation flow system for wide range spectrophotometric calcium determination. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 366, n. 1-3, p. 45-53, 1998.

RUZICKA, J.; HANSEN, E.H. Flow injection analysis. Part 1. New concept of fast continuous-flow analysis. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 78, n. 1, p. 145-147, 1975.

SAGARA, F.; TSUJI, T.; YOSHIDA, I.; ISHII, D.; UENO, K. Determination of chloride-ion concentration in natural and waste-waters by flow-injection analysis with a silver chloranilate reaction column. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 270, n. 1, p. 217-221, 1992.

SALEM, F.B. Determination of phosphate in water samples. **Reviews in Analytical Chemistry**, Mansoura, v. 15, n. 3, p. 225-236, 1996.

SANTO, S.R.B.; ARAUJO, M.C.U.; HONORATO, R.S.; ZAGATTO, E.A.G.; LIMA, J.F.C.; LAPA, R.A.S. An improved leaping detector for flow analysis applied to iron speciation in drugs. **Journal of Automated Methods & Management in Chemistry**, London, v. 22, n. 3, p. 83-88, 2000.

SANTOS, M.M.; DOSREIS, B.F.; BERGAMIN, H.; BACCAN, N. Flow-injection determination of low-levels of ammonium-ions in natural-waters employing preconcentration with a cation-exchange resin. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 261, n. 1-2, p. 339-343, 1992.

SILVA, C.R.; VIEIRA, H.J.; CANAES, L.S.; NOBREGA, J.A.; FATIBELLO-FILHO, O. Flow injection spectrophotometric method for chloride determination in natural waters using Hg(SCN)₂ immobilized in epoxy resin. **Talanta**, Amsterdam, v. 65, n. 4, p. 965-970, 2005.

SMIDERLE, M.; REIS, B.F.; ROCHA, F.R.P. Monosegmented flow system exploiting multicommutation applied to spectrophotometric determination of manganese in soybean digests. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 386, n. 1-2, p. 139-135, 1999.

SZCZEPANIAK, W.; WOJCIECHOWSKA, M.; OLEJNICZAK, I. Spectrophotometric determination of trace amounts of nitrates and nitrites by the modified griess-ilosvay method – Application in analysis of hard cheese. **Chemia Analityczna**, Warsaw, v. 46, n. 3, p. 337-350, 2001.

TAKEDA, K.; FUJIWARA, K. Determination of nitrate in natural-waters with the photoinduced conversion of nitrate to nitrite. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 276, n. 1, p. 25-32, 1993.

TAMARI, Y. Spectrophotometric determination of phosphate in land water by a filter collection method using molybdophosphate-rodamine B. **Bunseki Kagaku**, Tokyo, v. 50, n. 10, p. 713-717, 2001.

TORRADES, F.; CASTELLVI, M. Spectrophotometric determination of chloride in barium-sulfate precipitates following isolation of the analyte. **Fresenius Journal Analytical Chemistry**, Berlin, v. 349, n. 10-11, p. 734-737, 1994.

TOVAR, A.; MORENO, C.; MANUEL-VEZ, M.P.; GARCIA-VARGAS, M. Simultaneous determination of nutrients (ammonium and phosphate) in marine aquaculture effluents by flow analysis. **Química Analítica**, Barcelona, v. 20, n. 1, p. 37-45, 2001.

TUMANG, C.D.; DE LUCA, G.C.; FERNANDES, R.N.; REIS, B.F.; KRUG, F.J. Multicommutation in flow analysis exploiting a multizone trapping approach: spectrophotometric determination of boron in plants. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 374, n. 1, p. 53-59, 1998.

UNIAGUA - **Universidade da água**. Disponível em: <<http://www.uniagua.org.br/website/default.asp>>. Acesso em: 25 nov. 2006.

VAN STADEN, J.F.; MULAUDZI, L.V. On-site monitoring of chloride in milk a dialyser/uv/vis spectrophotometric/flow injection system. **South African Journal of Chemical**, Pretoria, v. 52, n. 4, p. 145-149, 1999.

VIEIRA, J.A.; REIS, B.F.; KRONKA, E.A.M.; PAIM, A.P.S.; GINE, M.F. Multicommutation in flow analysis. Part 6. Binary sampling for wide concentration range turbidimetric determination of sulphate in plant digest. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 366, n. 1-3, p. 251-255, 1998.

WEBER, G. Speciation of iron using HPLC with electrochemical and flame-AAS detection. **Fresenius Journal of Analytical Chemistry**, Berlin, v. 340, n. 3, p. 161-165, 1991.

WU, C.H.; RUZICKA, J. Micro sequential injection: Environmental monitoring of nitrogen and phosphate in water using a "lab-on-valve" system furnished with a microcolumn. **Analyst**, Cambridge, v. 136, n. 11, p. 1947-1952, 2001.

YAGOOB, M.; NABI, A.; WAHAB, A.; KASI, I. Spectrophotometric determination of ammonium ion in soil and water by flow injection analysis. **Journal of the Society of Pakistan**, Karachi, v. 19, n. 4, p. 313-316, 1997.

YAQOOB, M.; ANWAR, M.; NABI, A. Determination of phosphate in freshwaters by flow injection with immobilized enzyme and chemiluminescence detection. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, Oxon, v. 85, n. 7, p. 451-459, 2005.

YUE, X.F.; ZHANG, Z.Q.; YAN, H.T. Flow injection catalytic spectrophotometric simultaneous determination of nitrite and nitrate. **Talanta**, Amsterdam, v. 62, n. 1, p. 97-101, 2004.

ZHI-QI, Z.; LOU-JUN, G.; HAN-YING, Z.; QIAN-GUANG, L. Catalytic simultaneous spectrophotometric determination of nitrite and nitrate with flow injection system. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 370, n. 1, p. 59-63, 1998.