Universidade de São Paulo Centro de Energia Nuclear na Agricultura

Jeová Correia Miranda

Desenvolvimento de um equipamento portátil e de sistema de análises em fluxo empregando multicomutação. Determinação fotométrica de ferro em águas de rios

Piracicaba

2011

JEOVÁ CORREIA MIRANDA

Desenvolvimento de um equipamento portátil e de sistema de análises em fluxo empregando multicomutação. Determinação fotométrica de ferro em águas de rios

Dissertação apresentada ao Centro de Energia Nuclear na Agricultura da Universidade de São Paulo para obtenção de título de Mestre em Ciências

Área de Concentração: Química na Agricultura e no Ambiente

Orientador: Prof. Dr. Boaventura Freire dos Reis

Piracicaba

2011

AUTORIZO A 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

Miranda, Jeová Correia

Desenvolvimento de um equipamento portátil e de sistema de análises em fluxo empregando multicomutação. Determinação fotométrica de ferro em águas de rios / Jeová Correia Miranda; orientador Boaventura Freire dos Reis. - Piracicaba, 2011.

79 p.: il.

Dissertação (Mestrado – 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. Água fluvial 2. Análise fotométrica 3. Química ambiental 4. Química analítica instrumental I. Título

CDU (54.08+543.067.5):546.72

Dedico

À Deus por mais essa conquista, sem ele nada teria sido possível.

À toda minha família! Aos meus queridos pais, pela compreensão, confiança e amor incondicional. Francisco exemplo de determinação para mim e Maria Dalva que sempre me apoiou.

Ao meu irmão Jefferson pelo

apoio e cumplicidade.

Amo vocês!

AGRADECIMENTOS

Ao professor-orientador Boaventura Freire dos Reis pela confiança, compreensão e principalmente pelos valiosos ensinamentos científicos, políticos, culturais e de vida;

A Universidade de São Paulo pela estrutura física e pessoal de grande importância para conclusão deste trabalho;

Ao CENA e ao Programa de Pós-graduação em Ciências, pela oportunidade oferecida;

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pelo apoio financeiro desde a iniciação científica;

Aos professores pesquisadores do Laboratório de Química Analítica "Henrique Bergamim Filho" do CENA: Elias A. G. Zagatto, Francisco J. Krug, Maria Fernanda Guiné, Fábio R. P. Rocha, pelo profissionalismo, ensinamentos e convivência agradável;

Ao professor Zé Santista pelas amostras concedidas e sugestões;

As Professoras Elizabeth Nunes Fernandes e Vera Lúcia Neves Dias (UEMA-Imperatriz) pelos apoio, incentivo e oportunidade proporcionada;

Ao grupo pesquisa de Hidrogeoquímica do CENA, pela ajuda na coleta das amostra;

A Marília pelo o auxílio na correção das referências;

Ao João Geraldo, pelo excelente trabalho na confecção das figuras dos módulos de análise;

Ao Dário, Isabella e o pequeno João Pedro pela acolhida em sua casa no início do mestrado;

Aos amigos de passagem por Piracicaba, Néstor e Idôia (Espanha), Sofia (Portugal), Marcelo Farias (Pernambuco), pelos bons momentos que passamos juntos;

Aos amigos Alessandra, Felisberto e Tuanne, pelo companheirismo, amizade e pelas aventuras e risadas que ajudam amenizar a saudade da família;

A todos do Hand-Esalq, pelo apoio;

Aos amigos de Piracicaba: Carla, Marcos Kamogawa, Lucas e Alice; Gláucia, Fábio Vieira, Felipe e Geovane; Alexssandra, Alfredo, Diogo, Tatiana Marsola, Rejane, Milton Sssaki, Mário, Claudinéia, Taciana, Tatiana Senra, Iracema, Lidiane, pela amizade e pela convivência;

A Andréia, pelo amor, amizade e sinceridade por todos esses anos;

A Sheila Roberta, pela disposição de todas as horas, auxílio na preparação das soluções e pela amizade;

Aos técnicos Fátima, Tatinha e Milão por estarem sempre dispostas a ajudar;

A todos os alunos de pós-graduação e estagiários da Química Analítica, pelo apoio, boa convivência, sobretudo, pelos momentos de descontração que passamos no café;

Aos membros da banca de defesa de mestrado pela disponibilidade.

Muito obrigado

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1 Fórmula estrutural do 1,10 Fenantrolina e o complexo formado por 18 ligação com o átomo de ferro (Ferroína).
- Figura 2 Etapas de uma análise química.

20

Figura 3 - Mini-bomba solenoide.

- 23
- Figura 4 Válvula solenoide de três vias e (b) Válvulas de estrangulamento (*Pinch*). 24
- Figura 5 Amostragem binária. A) volumes de amostra e reagente intercalados (T 26 solução transportadora; A solução de amostra; R solução de reagente) b) dois ciclos de amostragem c) três ciclos de amostragem d) homogeneização da zona de amostra.
- Figura 6 Gráfico da evolução dos trabalhos científicos empregando LED em 30 fotometria ou espectrofotometria nos últimos 20 anos.
- Figura 7 Esquema circuito eletrônico da interface de controle. CI = ULN2803A; P₁, 34 P₂, P₃, P₄ = mini-bombas solenóide; d₀, d₁, d₂, d₃ = linhas de controle conectadas às linhas correspondentes da porta de impressora; V₁ = válvula solenóide de três vias; B₁ e B₂ = baterias de 6 V.
- Figura 8 Membranas de acetato celulose após separação das fases das amostras. 38 Descrição: a - Rio Passa Cinco (cachoeira do saltão, Itirapina-SP); b – Rio Piracicaba (Piracicaba-SP); c – Ribeirão Guamium (Piracicaba-SP); d – Rio Sorocaba (Sorocaba-SP); e – Rio Sorocaba (Votorantim-SP); f - Rio Sorocaba (Ibiúna-SP); g - Rio Tocantins (Imperatriz-MA); Riacho Capivara (Imperatriz-MA).
- Figura 9 Diagrama de blocos do sistema proposto utilizando as mini-bombas 39 solenóide.
- Figura 10 -Diagrama de fluxo utilizado. A= amostra ou solução de referência; Cs = 41 solução transportadora; $R_1 = K_2O_8S_2$; R_2 : KSCN; $P_1 - P_4 = mini-bombas$ solenoide; V= válvula solenoide; X₁ e X₂ = pontos de confluência; B₁ e B₂= reatores helicoidais; Br= removedor de bolha; D= fotômetro ; W = Descarte; Inset: detalhe do dispositivo de remoção de bolha. Ac = placas de acrílico, comprimento, largura e espessura de 40, 30 e 10 mm, respectivamente; Rs = tira de borracha de 0,2 mm de espessura; cn = canal com comprimento de 20 mm e largura de 2,0 mm; h= orifícios para difusão gasosa; Sw = furos para os parafusos, diâmetro de 2,0 mm. Uma fita de teflon (não mostrada) foi colocada no canal cn, presa as placas de acrílico (Ac); Diagrama de tempo: T1, T2, T3 e T4 = tempo padrão de comutação (ON/OFF) para as mini-bombas P1, P2, P3 e P4, respectivamente; Ss = etapa de inserção das soluções; Rs = etapa de aquisição de dados.

- Figura 11 Diagrama do fotômetro. Tr = transistor, BC547; LED = diodo emissor de 43 luz, λ = 470 nm; I e II = feixe de radiação incidente e emergente à cela de fluxo, respectivamente; Cv = cilindro de vidro, 1,2 mm diâmetro e 20 mm de comprimento; Sd = ponto de fusão; Tv = tubo de vidro de borosilicato; d = diâmetro interno, 1,2 mm; x = comprimento de 50 mm; Det = fotodetector, OPT301; resistores de ¼ W; Vs = sinal de saída (mV).
- Figura 12 Fotômetro portátil.

44

- Figura 13 Diagrama de fluxo do método comparativo para determinação de ferro 48 total em águas de rios. P = Bomba peristáltica; $R_1 = 1,10$ -fenantrolina; $R_2 = tampão$ acetato pH 4,0; $R_3 = ácido$ ascórbico; Ca: solução transportadora (H₂O); A = amostra ou solução de referência de Fe³⁺; I = injetor proporcional; L = alça de amostragem (100 cm); x₁ e x₂ = confluências; 25 e 50 = correspondem a reatores helicoidais, cm; Des = descarte; Det = detecção a 512 nm (espectrofotômetro FEMTO, modelo 432).
- Figura 14 Curva analítica obtida com água deionizada como transportador. As 50 condições analíticas de estudo: 1,0 % KSCN (m/v); proporção de 20 μ L de amostra para 10 μ L de reagente; 10 ciclos de amostragem; 8 μ L de solução 0,5 % K₂O₈S₂ (m/v).
- Figura 15 Curva analítica obtida utilizando 0,014 mol L⁻¹ HNO₃ como transportador. 51 As condições analíticas de estudo: 1,0 % KSCN (m/v); proporção de 20 μ L de amostra para 10 μ L de reagente; 10 ciclos de amostragem; 8 μ L de solução 0,5 % K₂O₈S₂ (m/v).
- Figura 16 Efeito da concentração do tiocianato de potássio. Foram estudadas as 52 soluções de 0,2; 0,4; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 4,5; 5,0; 6,0 % de KSCN (m/v). A figura refere-se à solução de referência (a) 1,0 mg L⁻¹ Fe(III) + 0,014 mol L⁻¹ HNO₃ e (b) solução do branco 0,014 mol L⁻¹ HNO₃; 10 μL de amostra; 10 μL, KSCN; 8 μL de solução 0,5 % K₂O₈S₂ (m/v); 10 ciclos de amostragem.
- Figura 17 Estudo da influência do volume da amostra. Os volumes inseridos foram 53 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80 μL. Sinais obtidos com solução de referência (a) 1,0 mg L⁻¹ Fe³⁺em meio 0,014 mol L⁻¹ HNO₃ e (b) branco 0,014 mol L⁻¹ HNO₃; 10 μL de solução 4,0 % KSCN (m/v); 8 μL de solução 0,5 % K₂O₈S₂ (m/v); 10 ciclos de amostragem.
- Figura 18 A influência do número de ciclos de amostragem. Sinais obtidos com 55 solução de referência (a) 1,0 mg L⁻¹ Fe³⁺ em meio 0,014 mol L⁻¹ HNO₃ e (b) branco 0,014 mol L⁻¹ HNO₃; 60 μ L de amostra ou solução de referência; 10 μ L de solução 4,0 % KSCN (m/v); 8 μ L de solução 0,5 % K₂O₈S₂ (m/v).
- Figura 19 Efeito da variação do comprimento do reator. Foram variados os 56 comprimentos do reator, B, em 0, 15, 30 e 50 cm. Sinais obtidos com solução de referência (a) 1,0 mg L⁻¹ Fe²⁺+ 0,02 mol L⁻¹ H₂SO₄ e (b) solução do branco 0,02 mol L⁻¹ H₂SO₄; 60 μL de amostra ou solução de referência; 10 μL de solução 4,0 % KSCN (m/v); 8 μL de solução 0,5 % K₂O₈S₂ (m/v); 10 ciclos de amostragem.

- Figura 20 Efeito da concentração do agente oxidante. Estudou-se a variação da 58 concentração do persulfato de potássio nas concentrações de, 0; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0 % (m/v). Sinais obtidos com de referência (a) 1,0 mg L⁻¹ Fe²⁺ + 0,02 mol L⁻¹ H₂SO₄ e (b) solução do branco 0,02 mol L⁻¹ H₂SO₄; 60 μL de amostra ou solução de referência; 10 μL de solução 4,0 % KSCN (m/v); 10 ciclos de amostragem; B = 30 cm.
- Figura 21 Figura 21 Baterias de 6 V associadas em série.

59

- Figura 22 Sinais transientes e curva analítica para avaliação de interferentes. A 60 partir da esquerda os registros representam os sinais gerados com as soluções referência de concentrações (mg L⁻¹): 0,25; 0,5; 1,0; 1,5; 3,0 e 4,0 de Fe³⁺seguido por soluções de molibdênio (VI), cobalto (II) e cobre (II), na faixa de concentração entre 5-20 mg L⁻¹, respectivamente para cada interferente.
- Figura 23 Registros dos sinais transientes de 15 determinações sucessivas de 62 ferro. Condições: 0,014 mol L⁻¹HNO₃ transportador; solução 1,5 mg L⁻¹
 Fe³⁺; 10 μL de solução 4,0 % KSCN (m/v); 6 pulsos de amostra (60 μL); 10 ciclos de amostragem; reator de 30 cm; 8 μL de solução 0,5 % K₂O₈S₂ (m/v).
- Figura 24 Curva analítica para determinação de ferro total. Obtida para 63 determinação de ferro em águas de rios, utilizando 4,0 % KSCN (m/v); 6 pulsos de amostra (60 μL); 10 ciclos de amostragem; reator de 30 cm; 0,5 % K₂O₈S₂ (m/v).
- Figura 25 Sinais transientes das soluções referência e amostras. Da esquerda para 64 direita, replicatas da leitura do sinal do branco; e soluções de referência com concentrações de 0,25; 0,5; 1,0; 1,5; 3,0; 4,0 mg L⁻¹ Fe³⁺, respectivamente; a-h = amostras de águas de rios; x = replicatas descartadas; Os números indicam as concentrações de Fe³⁺em mg L⁻¹.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Parâmetros indicadores de qualidade de águas.	14
Tabela 2 -	Características de LEDs encontrados comercialmente.	29
Tabela 3 -	Aplicação de espectrofotometria de LED em multicomutação.	32
Tabela 4 -	Características das curvas analíticas do teste de vida útil do reagente KSCN.	49
Tabela 5 -	Características das curvas analíticas.	51
Tabela 6 -	Condições experimentais obtidas.	58
Tabela 7 -	Resultados obtidos pela determinação de ferro total em águas de rios.	65
Tabela 8 -	Figuras de mérito do sistema em fluxo proposto.	66
Tabela 9 -	Características analíticas do sistema proposto e do método de referência para determinação de ferro total em águas de rios.	67

RESUMO

MIRANDA, J. C. Desenvolvimento de um equipamento portátil e de sistema de análises em fluxo empregando multicomutação. Determinação fotométrica de ferro em águas de rios. 2011. 79 p. Dissertação (Mestrado) - Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2011.

O ferro é o elemento mais abundante na Terra e tem importante papel em ciclos biogeoquímicos Neste trabalho foi desenvolvido um procedimento analítico automático para a determinação fotométrica de ferro em águas de rios, empregando um fotômetro baseado em LED e mini-bombas solenoide para o gerenciamento de soluções. O procedimento proposto foi baseado na reação do Fe³⁺ com o tiocianato de potássio formando um complexo avermelhado com máximo de absorção em 470 nm. Para a determinação de ferro total foi incluída uma etapa de oxidação em linha, usando uma solução de persulfato (S₂O₈²⁻) como oxidante. O módulo de análises foi constituído por quatro mini-bombas solenoide e uma válvula solenoide de três vias. Para a obtenção de sinais foi construído um fotômetro composto por uma cela de fluxo com caminho óptico de 50 mm, um LED azul (λ =470 nm) e um fotodetector. Visando utilizar este equipamento portátil para medidas em campo, foram empregadas duas baterias de 6 V para alimentar os dispositivos ativos. Os ensaios em laboratório mostraram que as baterias permitem uma autonomia de mais de 50 horas de trabalho sem recarregá-las. O procedimento desenvolvido apresentou as seguintes características analíticas: resposta linear entre as concentrações de 0,25 e 4,0 mg L⁻¹, segundo a equação Y = $(0,0183 \pm 0,003) + (0,15326 \pm 0,002)X$ (r=0,9997); limite de detecção 0,013 mg L⁻¹ Fe (III) estimado com 99,7 % de confiança; desvio padrão relativo estimado em 0,95 % (n=15) obtido com uma solução de concentração de 1,5 mg L⁻¹ Fe (III); frequência de amostragem de 50 determinações por hora. Os resultados obtidos pelo procedimento proposto e pelo de referência não apresentaram diferenças significativas com nível de confiança de 95 %.

Palavras-chave: Ferro. águas naturais. Multicomutação. Análises em fluxo. Minibombas solenóide. Fotômetro de LED. Espectrofotomeria.

ABSTRACT

MIRANDA, J. C. Development of a portable equipment and a flow analysis system employing multicommutation. Photometric determination of iron in river waters. 2011. 79 p. Dissertação (Mestrado) - Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2011.

Iron is the most abundant element on Earth and plays an important role in biogeochemical cycles. In this work, an automatic analytical procedure was developed for the photometric determination of iron in river waters, employing a LED-based photometer and solenoid mini-pumps for solution handling. The proposed procedure was based on the reaction between iron (III) and potassium thiocyanate, vielding a red complex with maximum absorption at 470 nm. For the determination of total iron, an in line oxidation step was included, employing a persulfate solution $(S_2O_8^{2-})$ as oxidant. The module was constructed with four solenoid mini-pumps and a three-way solenoid valve. For data acquisition a photometer was constructed with a 50 mm optical path flow cell, a blue LED (λ = 470 nm) and a photodetector. Envisioning the use of this portable equipment in field, two 6-Volt batteries were employed to supply energy to the active devices. Laboratory tests showed that the batteries provide more than 50 hours of operation without recharging. The proposed procedure showed the following analytical features: linear response between 0.25 and 4.0 mg L⁻¹, according to the equation Y = $(0.0183 \pm 0.003) + (0.15326 \pm 0.002)$ X (r = 0.9997); detection limit of 0.013 mg L^{-1} Fe (III), estimated with 99.7 % of confidence; relative standard deviation estimated as 0.95% (n = 15), obtained with a 1.5 mg L⁻¹ Fe (III) solution; sampling rate of 50 determinations per hour. The results obtained with the proposed and reference procedure did not show significative differences at a 95% confidence level.

Keywords: Iron. Natural waters. Multicommutation. Flow analysis. Solenoid mini-pumps. LED photometer. Spectrophotometry.

1. INTRODUÇÃO	13
2. FERRO – ASPECTOS GERAIS	14
3. MÉTODOS DE DETERMINAÇÃO	17
4. ANÁLISES EM TEMPO REAL	20
5. ANÁLISE POR INJEÇÃO EM FLUXO	22
5.1 Multicomutação em fluxo	23
5.2 Fluxo pulsado	26
6. LEDS E ALGUMAS APLICAÇÕES	28
7. OBJETIVO	33
8. PARTE EXPERIMENTAL	33
8. 1 Equipamentos e acessórios	33
8. 2 Reagentes e soluções	35
8. 2.1 Soluções de trabalho	36
8.3 Amostras	37
8.4 Descrição do sistema	
8.5 Módulo de análises	40
8.6 Descrição do fotômetro	43
8.7 Fotômetro portátil desenvolvido	44
8.8 Metodologia	44
8.9 Otimização dos parâmetros	45
8.9.1 Estudo da vida útil do reagente Tiocianato de potássio	45
8.9.2 Influência da solução transportadora na reação	45
8.9.3 Efeito da concentração do tiocianato de potássio	45
8.9.4 Estudo da influência do volume de amostra	46
8.9.5 Influência do número ciclos de amostragem	46
8.9.6 Influência do comprimento do reator	46
8.9.7 Estudo da concentração do Persulfato de Potássio	46
8.9.8 Tempo de uso das baterias sem recarregar	47
8.10 Método de referência	47
9 RESULTADOS E DISCUSSÃO	49
9.1 Estudo preliminar	49
9.1.1 Estudo da vida útil do reagente Tiocianato de potássio	49

SUMÁRIO

9.2 Influência da solução transportadora na reação	50
9.3 Efeito da concentração do Tiocianato de potássio	52
9.4 Influência do volume de amostra	53
9.5 Influência do número de ciclos de amostragem	54
9.6 Influência do comprimento do reator	55
9.7 Estudo da concentração do Persulfato de potássio	57
9.8 Desempenho das baterias	59
9.9 Avaliação de interferentes	59
9.10 Estudo da repetibilidade	62
10 CARACTERÍSTICAS ANALÍTICAS OBTIDAS	62
11 DETERMINAÇÃO DE FERRO TOTAL EM AMOSTRAS DE ÁGUAS DE RIOS	S65
11.1 Figuras de mérito	66
12 CONCLUSÕES	68
REFERÊNCIAS	70

1. INTRODUÇÃO

A água participa de diversos ciclos na natureza (biológicos, geológicos e químicos) estabelecendo equilíbrio entre os ecossistemas. Além disso, é indispensável na indústria, nas hidrelétricas e na agricultura demonstrando assim, sua importância tanto ecológica como econômica e social [1-2].

De toda água existente no planeta Terra apenas 3% corresponde à água doce, sendo 2% constituído de rios, lagos e águas subterrâneas e 1% de neve e geleiras permanentes, portanto 97% da água existente no planeta é salgada [3]

A água é um recurso fundamental para a existência da vida, entretanto sofre constante poluição advinda de processos geológicos (longos períodos chuvosos e atividade vulcânica) e principalmente de atividades antropogênicas.

As fontes de poluição da água podem ser classificadas em: i) **pontuais**: efluentes domésticos e industriais, atividades de mineração, derramamentos acidentais, etc. ii) **não-pontuais**: deposições atmosféricas, enxurradas em solos, práticas agrícolas, etc iii) **lineares**: enxurradas em autoestradas.

Devido à diversidade de poluentes que podem contaminar os corpos d`água, a Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB), estabeleceu os parâmetros físicos, químicos e microbiológicos para a classificação da qualidade da água destinada para o abastecimento público [1]. A concentração de ferro total constitui um dos parâmetros relevantes, conforme mostra a tabela 1. Sua determinação, também, é um parâmetro de interesse ambiental [4], sendo evidente a importância da presença deste elemento em águas naturais.

No Brasil, o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) [5], a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) [6] e o Ministério da Saúde (portaria n. 518) [7] estabelecem um teor máximo de 0,3 mg L⁻¹ de Fe como padrão de potabilidade para águas destinadas ao abastecimento doméstico e consumo humano.

Tabela 1 - Parâmetros indicadores de qualidade de águas

Temperatura da água	Coloração da água		
Temperatura do ar	Surfactantes		
pH e oxigênio dissolvido	Fenol		
Demanda bioquímica de O_2 (DBO)	Cloretos		
Demanda química de oxigênio (DQO)	Ferro total		
Coliformes totais	Manganês		
Coliformes fecais	Turbidez		
Nitrato	Cádmio		
Nitrito	Chumbo		
Nitrogênio amoniacal	Cobre		
Nitrogênio Kjeldahl (total)	Crômio total		
Fosfato total	Níquel		
Ortofosfato solúvel	Zinco		
Mercúrio	Resíduo não-filtrável		
Resíduo total	Condutividade		
Fonto: [1]			

Fonte: [1]

Devido a escassez de fontes de água doce de boa qualidade no mundo, hoje mais de 40 países sofrem estresse hídrico moderado a elevado. Isso tem alertado muitos países ao monitoramento da qualidade de água de suas fontes naturais e de seus reservatórios [8-10].

O monitoramento da qualidade das águas constitui um dos segmentos da Química Verde [11] no que diz respeito à preocupação ambiental. A maioria dos métodos analíticos empregados para o monitoramento ambiental geram efluentes químicos, que as vezes são mais tóxicos que os reagentes e podem provocar sérios impactos ambientais. Nesse sentido sistemas de análises em fluxo estabelecem uma estratégia analítica limpa, reduzindo o consumo de reagentes e o volume de efluentes gerados, os quais constituem parte dos requisitos da Química limpa [12].

2. FERRO – ASPECTOS GERAIS

O ferro é o elemento mais abundante na terra e o segundo na crosta terrestre perdendo somente para o alumínio. É o mais usado entre os metais e devido a sua alta reatividade, pode ser corroído em ar úmido e pode reagir com ácidos que possuem ânions não oxidantes formando sais de ferro (II), e sua cor varia de amarelo pálido a verde marron escuro. Estes sais podem ser rapidamente oxidados a sais de ferro (III) eq. (1), e dependendo do meio em que estiver, ácido ou básico, a oxidação pode ser lenta ou rápida.

$$4Fe_{(s)} + 3O_{2(g)} \to 2Fe_2O_{3(S)}$$
(1)

O Ferro é encontrado na natureza na forma de minério de ferro e os principais são: a hematita, Fe₂O₃, a magnetita, Fe₃O₄, a limonita, FeO(OH), a siderita, FeCO₃, a pirita, FeS₂ e a ilmenita, FeTiO₃. O sulfeto pirita, FeS₂, não é usado na fabricação de aço devido a dificuldade na remoção do enxofre, que torna o metal quebradiço ou mole, características indesejáveis na maioria das utilizações. A maioria do ferro presente na crosta da terra está no estado ferroso (Fe²⁺), no entanto, em contato com a superfície terrestre é oxidado ao estado férrico (Fe³⁺) que não é solúvel em água [13-15]

Na indústria, é utilizado na fabricação de ligas metálicas sendo o aço a mais importante liga de ferro (0,15-2% de carbono). Quando misturado ao perclorato de potássio (KClO₄), produz calor suficiente para ser utilizado na soldagem de metais. Pode também ser adicionado a fluidos utilizados em perfurações de poços de petróleo para aumentar sua densidade ou ainda pode ser usado na fabricação de tintas, imãs e abrasivos, etc. [16]

O ferro é um oligoelemento, ou seja, elemento químico essencial para a vida dos seres vivos, não sintetizado pelo organismo e está presente em concentrações inferiores a 0,01 % do peso corporal. Participa da formação de enzimas vitais de processos bioquímicos, por exemplo, a fotossíntese. Apesar de ser um micromineral amplamente distribuído, encontra-se em quantidades muito baixas nos alimentos e na água em relação às necessidades humanas [17].

Um adulto saudável possui em torno de 3 g de ferro, principalmente como hemoglobina. Todavia ocorre perdas diárias de aproximadamente 1 mg, através do suor, fezes e cabelo. Nas mulheres, a perda chega até 20 mg durante a menstruação, devendo ser ingerido todos os dias [13].

A ingestão diária mínima recomendável é de 10 mg para os homens e 18 mg para a mulheres, podendo ser ingeridos pela água e alimentos de origem animal e vegetal como peixes, galinha, carnes vermelhas, feijão, ervilha, lentilha, couve, cheiro verde, nozes, castanhas e uvas passa, etc [18].

O ferro desempenha numerosas e variadas funções no organismo de muitos seres vivos como o transporte e armazenamento do oxigênio, através de proteínas (hemoglobina e mioglobina). Esssa proteínas contêm o grupo hemo, que consiste na ligação da porfirina com um átomo de ferro e participam de processos de transferência de elétrons, proteínas ferro/enxofre.

O excesso de ferro no organismo pode provocar a hemocromatose, doença caracterizada pelo depósito de ferro nos tecidos podendo causar anorexia, tontura, fadiga e dores de cabeça. Além disso pode levar a formação de radicais livres [19].

Sua carência pode desencadear a anemia ferropriva, doença que causar anorexia, sensibilidade óssea e a clima frio, prisão de ventre, tontura, fadiga, problemas de crescimento em crianças, inflamação da língua, vitiligo, estomatite, etc [20].

Na natureza o ferro pode ser encontrado com manganês em virtude de afinidades geoquímicas em águas naturais por causa da dissolução de compostos de ferro presentes em solos, por exemplo, solos arenosos. Nesses solos, a matéria orgânica é decomposta, consome o oxigênio e produz gás carbônico, tornando solúvel os compostos de ferro e manganês [21].

O ferro em altas concentrações confere problemas para águas de abastecimento público. Influencia a cor e o sabor das águas, manchando roupas e utensílios domésticos e ao se oxidar, pode precipitar na forma de hidróxido férrico. Prejudica a preparação de alimentos e interfere em processos industriais como a fabricação de papel, tecidos e cerveja. E ainda pode causar depósitos e incrustações, produto da atividade de bactérias ferruginosas, o que resulta na contaminação das águas na rede de distribuição [22].

Apresenta-se em níveis muito reduzidos nas águas dos oceanos (3-112 ng L⁻¹), e a variação de sua concentração pode afetar o ciclo do carbono, implicando em alterações climáticas. Além disso, pode afetar o crescimento do fitoplâncton,

limitando a produção de oxigênio para a atmosfera e a diminuindo a transferência de energia e nutrientes, uma vez que o fitoplâncton é responsável pela produção de cerca de 98% do oxigênio da atmosfera e faz parte do nível trófico dos produtores dos ecossistemas aquáticos [19, 23].

A função do ferro nos ciclos geoquímicos destaca a importância de sua determinação em aplicações ambientais, por meio de amostras de águas, solos e sedimentos. Para melhor compreender a importância do ferro nos ciclos biogeoquímicos faz se necessário a obtenção de resultados mais seguros por meio de medições precisas e consistentes de íons ferro [24-25].

3. MÉTODOS DE DETERMINAÇÃO

A Organização Mundial de Saúde (WHO – *World Health Organization*) recomenda a concentração máxima de 0,3 mg L⁻¹ de ferro para água de consumo [4]. Diante disso, as técnicas clássicas de volumetria e gravimetria, foram aos poucos substituídas por técnicas instrumentais mais sensíveis para determinação de ferro [26]. Dentre essas técnicas as mais utilizadas são espectrofotometria UV-Vis [27-28] e espectrometria de absorção atômica [29].

Segundo o Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater [30], a espectrofotometria de absorção atômica (AAS), a espectrometria de emissão óptica com plasma induzido (ICP-OES) e o método espectrofotométrico baseado na reação da 1,10-fenatrolina são métodos padrão para a determinação de íons ferro. Porém, somente com o método espectrofotométrico da 1,10-fenantrolina é possível fazer especiação entre os íons ferro, empregando um agente redutor [31].

Entre os reagentes cromogênicos, o mais estudado faz parte de uma classe de compostos orgânicos onde o composto original possui um par de átomos de nitrogênio (-N=C-C=N-), que possibilita aos dois formar ligação covalente com o ferro, formando um complexo estável conhecido como ferroína, formulado como $[Fe(o-fenantrolina)_3]^{2+}$ de coloração vermelha (Figura 1). Dentre esses compostos destacam-se a 1,10-fenantrolina que forma um composto químico estável com o Fe²⁺ [32].



Figura 1 – Fórmula estrutural do 1,10 – Fenantrolina e o complexo formado por ligação com o átomo de ferro (Ferroína).

Atualmente existem vários métodos instrumentais para determinação de íons ferro, no entanto são poucos os métodos que fazem determinação simultânea, permitindo determinar dois estados de oxidação. Nesse sentido os métodos espectrofotométricos se destacam por permitirem a especiação entre os íons ferrosos (Fe²⁺) e férricos (Fe³⁺) [18].

De modo geral, os reagentes empregados para complexar íons ferro em diferentes estados oxidação são específicos, sendo necessário o uso de agentes redutores e oxidantes para realizar a especiação de ferro. Entre os agentes redutores mais utilizados estão o cloreto de hidroxilamina [33] e o ácido ascórbico [31] e como agentes oxidantes, o peróxido de hidrogênio e o persulfato de potássio [34-35]. Em contrapartida, o composto 1,10-fenantrolina e o tiocianato (SCN⁻) vêm sendo usados para determinação específica de cada íon do ferro, sem a necessidade de utilizar agentes redutores ou oxidantes, pela injeção simultânea de fluxos paralelos em sistemas de análises por injeção em fluxo [34].

O uso do tiocianato em determinações de íons metálicos, especialmente o íon ferro, tem como vantagem o preço reduzido e a possibilidade de ser utilizado em meio com concentrações elevadas de ácido. A reação do Fe³⁺ com o íon tiocianato (SCN⁻) eq. (2) é considerada uma reação clássica [36-37], descrita pela primeira vez para indicar o ponto final da titulação de prata (Ag⁺) em uma solução de HNO₃ proposto por Volhard (1874) [32].

$$Fe^{3+} + SCN^{-} \rightarrow [FeSCN]^{2+}$$
 (2)

Nos estudos que envolvem a formação de complexos, o tiocianato têm recebido uma atenção especial, pois este íon pode ligar-se ao metal tanto pelo átomo de enxofre (SCN⁻), formando complexos de tiocianato quanto pelo átomo de nitrogênio (NCS⁻), resultando em isotiocianato, ambos complexos de grande estabilidade [38].

Um problema em comum entre os métodos espectrofotométricos utilizados para determinação de ferro é a baixa seletividade e sensibilidade, quando aplicados às amostras com matrizes complexas ou que contenham baixas concentrações de ferro [39]. Nesses métodos, é frequente o uso de reagentes colorimétricos para que as espécies que pouco absorvem sejam convertidas em compostos com maior absortividade molar, o que torna o método mais sensível [40].

Atualmente, a determinação de ferro em baixas concentrações vem sendo executadas por procedimentos analíticos automáticos e de baixo custo [41]. O método baseado em FIA (Flow Injection Analysis) com detecção espectrofotométrica de Fe³⁺ e ferro total em amostras de água naturais apresenta boa reprodutibilidade, simplicidade, seletividade e alta sensibilidade [42].

4. ANÁLISES EM TEMPO REAL

Os métodos tradicionais de coleta de amostras consistem, de forma geral, no recolhimento da mesma e transporte até o laboratório de análises. Esses procedimentos, na maioria das vezes são de alto custo e necessitam de tempo elevado, além de comprometer a integridade da amostra durante a coleta, transporte, armazenamento e análise se executados de forma inadequada [43]. A análise química em batelada é completada após submeter a amostra a uma sequência de etapas (Figura 2), independente do número de substâncias que serão analisadas [44]. A amostragem é conceituada como obtenção de uma pequena porção de material, que possa ser analisado e que represente de forma exata o todo. Na maioria dos processos é a etapa mais complexa e limitante da exatidão [32]. Dentre as etapas que precedem a detecção da espécie química de interesse, o pré-tratamento de amostra é a etapa mais crítica, pois grande parte dos erros, o tempo de análise e custo do procedimento está relacionado a essa etapa.



Figura 2 - Etapas de uma análise química

Atualmente, muitos métodos analíticos necessitam menos, ou não necessitam de pré-tratamento de amostra em contraposição aos métodos clássicos. Nesse segmento, pode-se citar a espectrometria de fluorescência de raios-X (XRF), análise por ativação neutrônica instrumental (INAA), espectrometria de absorção atômica em forno de grafite com amostragem direta de sólidos (SS-GFAAS) [45], todavia são técnicas de alto custo.

O ideal seria que a determinação química fosse efetuada diretamente no local de coleta das amostras (*in situ*) e em tempo real, seja para o monitoramento ou para o estudo ambiental [1]. No entanto, a análise em campo requer equipamentos portáteis, capazes de trabalhar em ambientes adversos, que permitam implementar procedimentos analíticos robustos e a obtenção de resultados mais rápidos com baixo custo. O processamento da amostra em campo diminuiria o risco de contaminação com a eliminação da etapa de transporte das amostras, como mostrado na Figura 2 [46].

Para contornar isso, laboratórios de pesquisa e/ou ensino de poucos recursos, buscam o desenvolvimento técnicas alternativas que tenham custo reduzido e apresentem boa resposta analítica. Nesse contexto, os sistemas de análises em fluxo podem suprir essas necessidades, pois permite a execução de quase todas as etapas em análises química incluindo amostragem, separação, diluição, em um único módulo de análise [47]. Essa técnica possibilita o desenvolvimento de sistemas economicamente viáveis, robustos, compactos e viabiliza a construção de sistemas portáteis [48].

No âmbito de desenvolvimento de novas metodologias analíticas, o menor consumo de energia e geração de efluentes são parâmetros tão importantes quanto os parâmetros de validação analítica [49].

5. ANÁLISE POR INJEÇÃO EM FLUXO

Skeggs (1957) deu o primeiro passo na automação das análises químicas, quando propôs um sistema em fluxo segmentado por bolhas de ar [50], chamado de análise em fluxo segmentado (SFA – *Analysis Flow Segmented*). Cerca de duas décadas mais tarde surgiu o conceito de análise por injeção em fluxo (FIA – *Flow Injection Analysis*), proposto por Ruzicka e Hansen (1975) [51].

O sistema de análise em fluxo (FIA), consiste na introdução de alíquotas de amostras em um fluido carregador de vazão constante, onde alíquotas sofrem dispersão e formam gradientes de concentração na zona da amostra e são transportadas em direção ao detector. No decorrer do percurso, se necessário, reagentes podem ser introduzidos e a amostra podem ser submetida a etapas de separação e pré-concentração, entre outras. Isso resulta em sinais transientes diretamente proporcionais às concentrações da espécie química de interesse. Além disso, as etapas citadas ocorrem em sistemas fechados, reduzindo os riscos de contaminação [47, 52].

No início, os primeiros trabalhos com FIA utilizavam seringas hipodérmicas com agulhas para inserir as alíquotas de amostras, usando um dispositivo que foi chamado de injetor. No entanto, esses injetores apresentavam pouca durabilidade, devido o desgaste causado pelas agulhas no septo de borracha contido no injetor. Esse incoveniente foi superado com injetores que dispensavam o uso de agulhas, e usavam o septo como válvula que cedia o canal de acesso ao percurso analítico ao sofrer pressão externa. Porém, a boa reprodutibilidade das medidas dependia da precisão e da vazão constante exercida pela seringa, operada manualmente, exigindo uma boa experiência do operador [53].

Com o surgimento da válvula rotatória [51] e o injetor proporcional [54-56], maior estabilidade e flexibilidade foram agregadas aos sistemas FIA. Ademais, a repetibilidade das medidas deixou de ser dependente do operador. O injetor proporcional, desenvolvido por pesquisadores no Centro de Energia Nuclear na Agricultura (CENA) destaca-se pela versatitlidade e simplicidade. Este dispositivo, desenvolvido há 32 anos, ainda é utilizado em muitos laboratórios no Brasil. Em sistemas de análises por injeção em fluxo, a propulsão contínua dos fluidos tem sido desempenhada pelas bombas peristáltica [57], bombas de seringa [58-59] pela gravidade [60-61] e mini-bomba solenoide [62]. Contudo, as bombas peristálticas são mais difundidas e utilizadas, pois promovem a propulsão dos fluidos em vazão constante [47].

5.1 Multicomutação em fluxo

Visando o desenvolvimento da instrumentação analítica por meio da análise por injeção em fluxo, Reis et al. (1994), porpôs o uso de dispositivos discretos de inserção de amostras e reagentes independentes e em tempos distintos, empregando válvulas solenoide (Figura 3), controlados por microcomputador [63]. O princípio básico de funcionamento da válvula consiste na aplicação de uma diferença de potencial de alguns volts, abrindo canal alternativo, o qual é fechado logo após o interrompimento da corrente elétrica [64]. Estes dispositivos podem ser arranjados para controlar o fluxo de amostras e de reagentes em procedimentos analíticos, selecionando adequadamente o intervalo de tempo para ligar e desligar cada dispositivo. Com o emprego desses dispositivos em sistemas de análise por injeção em fluxo surgiu o conceito de multicomutação [65].



Figura 3. (a) Válvula solenoide de três vias e (b) Válvulas de estrangulamento (Pinch)

Esse processo permite automatizar os procedimentos analíticos através do controle na inserção das alíquotas das amostras e das soluções no percurso analítico de forma intercalada, denominada amostragem binária (Figura 4). Essa

estratégia facilita a homogeneização da zona da amostra com a solução de reagente até o detector.

O primeiro trabalho publicado sobre multicomutação, visava a determinação de ferro em digeridos de plantas por espectrofotometria. O sistema era composto de uma bomba peristáltica, válvulas solenoide de três vias, controladas individualmente pelo computador por meio de um software escrito em linguagem Quick Basic 4.5. O sistema apresentou uma frequência analítica de 220 determinações por hora e o consumo de 35 µL de reagente por determinação [63].

A grande vantagem do uso da multicomutação e amostragem binária é o consumo mínimo de reagente e consequente redução na geração de resíduos. Essa característica faz da multicomutação uma alternativa aos sistemas FIA clássicos, através de processos químicos limpos [66-67], que respondem aos princípios da Química Verde.



Figura 4. Amostragem binária. a) volumes de amostra e reagente intercalados (T – solução transportadora; A – solução de amostra; R – solução de reagente) b) dois ciclos de amostragem c) três ciclos de amostragem d) homogeneização da zona de amostra.

Kronka et al. (1997), desenvolveram um módulo de análise para determinação de ortofosfato em águas de rios em comparação ao sistema FIA usual [68]. O sistema desenvolvido permiteu ajustar o tempo de permanência da amostra no percurso analítico por meio de um "software". Utilizando a multicomutação e amostragem binária e todos os recursos inerentes a esse processo, obteve-se as seguintes respostas: 60 determinações por hora; consumo de 200 µL de molibdato de amônio e 80 µL de ácido ascórbico por determinação; RSD = 2,0%.

Atualmente, a multicomutação é utilizada com sucesso para a análise de diversos tipos de amostras [69-73]. Além disso, esses sistemas podem ser empregados para o monitoramento ambiental, que é uma tendência atual na química analítica [74].

Um sistema de análises em fluxo explorando o processo de multicomutação foi desenvolvido por Rocha et al. (2004) para determinação paralela de amônio e fosfato em águas naturais, no mesmo módulo de análise por meio de válvulas solenoide de três vias, introduzindo os reagentes de forma intermitente [75].

Um sistema de multicomutação em fluxo foi proposto para determinar alumínio (III) em extratos de frutas cristalizadas por meio da reação do alumínio espectrofotométrica cromo S. azurol е detecção [76]. A determinação espectrofotométrica de manganês em plantas digeridas baseado na oxidação do manganês pelo periodato em meio ácido (H₃PO₄), também foi efetuada empregando o processo de multicomutação. Tendo em vista que é uma reação dependente da temperatura, foi utilizado um micro-aquecedor como parte integrante do sistema de análise em fluxo. Os resultados alcançados foram: desvio padrão relativo de 1,3%, consumo baixo de reagente 12 mg de NaIO₄, 22 determinações por hora e limite de detecção de 1,2 mg L⁻¹ [77].

No trabalho desenvolvido por LLORENT-MARTÍNEZ et al. (2006) foi proposto o acoplamento da multicomutação com um optosensor de fluorescência para determinação simultânea de dois pesticidas (furidazol e o-fenilfenol) em amostras de águas, empregando suporte sólido (C18). O sistema proposto apresentou capacidade para o monitoramento destes pesticidas apresentando como características analíticas: limites de detecção de 0,18 ng mL⁻¹ e 6,1 ng mL⁻¹ para o furidazol e o-fenilfenol respectivamente e freqüência analítica de 12 determinações por hora [78].

O processo de multicomutação viabilizou o desenvolvimento de um procedimento analítico limpo para o monitoramento da turbidez em águas, minimizando o consumo de reagentes e reduzindo drasticamente a geração de efluentes (RÓDENAS-TORRALBA et al., 2007) [79].

5.2 Fluxo pulsado

Os sistemas de análises em fluxo empregando as mini-bombas solenoide (Figura 5) como unidade de propulsão das soluções, são chamados sistemas de multi-impulsão, MPFS (*Multi-Pumping Flow Systems*). Constituem uma alternativa em fluxo simples, rápida, precisa e exibem um alto grau de automação [80]. Além de robustos, apresentam porte pequeno e custo reduzido. Em geral, as mini-bombas são arranjadas para operar individualmente, mas a operação simultânea também é possível [81], sendo que em ambos os casos, diminui o consumo de reagente [74].



Figura 5. Mini-bomba solenoide

Em alguns procedimentos a propulsão dos fluidos e a comutação são realizados por unidades diferentes enquanto que, as mini-bombas solenoide executam as duas funções e têm sido utilizadas como alternativa ao uso de bombas peristálticas (LAPA et al., 2002) [82].

O fluxo pulsado proveniente das mini-bombas solenóide proporciona uma boa mistura entre as soluções da amostra e do reagente, dessa forma possibilita a diminuição do comprimento dos reatores. Esses dispositivos permitem variar a vazão de bombeamento por *software* mudando a frequência de pulsos, através da variação do tempo de permanência de cada mini-bomba liga/desliga (on/off). A estrutura física

(*hardware*) necessária, incluindo a interface eletrônica é similar à usada com as válvulas solenoide [83-86].

Torralba et al. (2006), visando reduzir o consumo de amostra e reagente e geração de efluentes, utilizou mini-bombas solenoide em um sistema de fluxo baseado em multicomutação para determinação fotométrica de nitrito em pequenos volumes de ar condensado, empregando procedimento baseado na reação de griess. O procedimento proposto apresentou resposta linear até 500 ng L⁻¹ de nitrito; coeficiente de variação de 0,7%; consumo de reagente de 678,4 µg por determinação; geração de resíduos de 1,184 mL por determinação e freqüência de amostragem de 144 determinações por hora [87].

Em um trabalho recente, foi realizado a determinação espectrofotométrica de tiocianato (SCN⁻) em saliva humana, visando distinguir fumantes de não fumantes. O procedimento analítico baseado no processo de multicomutação, foi implementado empregando mini-bombas solenoide como unidade de propulsão de fluidos. O sistema apresentou uma frequência de amostragem de 60 determinações por hora, R= 0,9991, consumo de 0,02 mg de reagente e 1,6 ml de resíduo por determinação [88].

Silva e Rocha (2010) relataram a determinação de glicerol livre, em biodiesel empregando um sistema em fluxo implementado com mini-bombas solenoide. O analito sofre oxidação pelo periodato (IO_4^-) formando formaldeído que reagia com acetil-acetona na presença de acetato de amônio (pH=4,5) e resulta em um produto amarelo (3,5-diacetil-1,4-dihidrolutidina) detectado por espectrofotometria ou fluorimetria. O procedimento proposto apresentou limite de detecção de 1,0 mg L⁻¹ (99,7% de confiança), frequência analítica de 34 determinações hora, consumo de KIO₄ estimado em 345 µg e de 15 mg de acetil-acetona [89].

As mini-bombas solenoide permitem a miniatuarização de procedimentos analíticos baseados em sistemas de análise em fluxo, agregando simplicidade e rapidez, sem comprometer a precisão e a sensibilidade do método. A associação desses dispositivos com fotômetros baseados em LEDs, construídos em laboratório, tornam-se uma atrativa e eficiente estratégia para automação de procedimentos analíticos [90].

6. LEDs E ALGUMAS APLICAÇÕES

Os diodos emissores de luz (LEDs) surgiram no final na década de 60, e atualmente, são facilmente encontrados no comércio. Em geral, os LEDs comerciais são aplicados em iluminação, por exemplo, como luz traseira de automóveis, semáforos, iluminação arquitetônica e indicadores em equipamentos eletrônicos [91]. Em 1970, foi empregado pela primeira vez como fonte de radiação em medidas fotométricas [92]. Atualmente, apresenta inúmeras aplicações em diferentes áreas, incluindo química, biologia e medicina clínica [93-95].

A radiação proveniente dos LEDs apresenta-se como uma boa alternativa às fontes tradicionais (lâmpadas incandescentes) em espectroscopia, pois apresentam vida mais longa, alta luminosidade e baixo consumo de energia. Esses diodos emitem radiação com largura espetral entre 25 e 50 nm, apresentando máximo de emissão em quase todas as regiões de espectro eletromagnético [96]. Os LEDs comerciais de alta luminosidade abrangem o comprimento de onda desde a faixa do azul a partir 400 nm até a região do infravermelho próximo, indo além dos 2000 nm (NIR) [97].

Recentemente, um semáforo de LED foi desenvolvido para resolver problemas ocasionados pela reflexão dos raios solares, o "falso aceso" e as quedas de energia em dias chuvosos, ambos podendo causar acidentes. Os LEDs apresentam boa eficiência óptica, consomem pouca energia que pemite sua alimentação por meio de energia solar e/ou por baterias. A longa vida útil permite permanecerem ligados ininterruptamente por mais de 50 mil horas [98].

Diodos emissores de luz são semicondutores onde os processos de recombinação elétron-lacuna na junções p-n promovem a transformação de energia elétrica em energia luminosa (Boylestad; Nashelsky, 1972) [99]. Fenômeno conhecido como eletroluminescência, em que o comprimento de onda da radiação emitida é relacionado à diferença de energia as bandas de condução e a de valência do semicondutor. No entanto, a composição do material semicondutor no processo de dopagem pode variar o comprimento de onda de emissão dos LEDs.

Essa característica minimiza a principal limitação ao seu emprego como fonte de radição, que consiste em encontrar um dispositivo com emissão na região, ao qual ocorre o processo de absorção pela espécie a ser determinada. Na Tabela 2, são descritos alguns LEDs encontrados no comércio e suas características.

LED	composição	λ _{max} (nm)	largura espectral/ nm	
Azul	GaN	482, 435	90	
Verde	GaP	565	28	
Amarelo	GaAsP/ GaP	583	36	
Vermelho	GaAsP	655	42	
Infravermelho	GaAs	940	20-50	

Tabela 2 - Características de LEDs encontrados comercialmente.

Fonte: [91]

O emprego de LEDs, embora não sejam fontes de luz monocromática, simplificam significativamente os dispositivos fotométricos, pois dispensa o uso de seletores de comprimento de onda baseados em redes de difração ou prisma. Isso possibilita a construção de sistemas simples para determinação de analitos específicos, que absorvem radiação eletromagnética ou são excitados no comprimento de onda da radiação emitida pelo LED escolhido [100].

Os dispositivos mais utilizados como fotodetector em fotômetros que usam LEDs como fonte de radiação eletromagnética são os fotodiodos e fototransistores. Os fotodiodos apresentam melhor performance, pois apresentam menor tempo de resposta e maior faixa linear (TROJANOWICZ; WORSFOLD; CLINCH, 1988) [101]. Esses fotodetectores são comumente conectados a amplificadores de sinal (transistores ou amplificadores operacionais), possibilitando medidas em transmitância, a qual pode ser convertida em absorbância usando uma equação matemática apropriada [102].

Há pouco mais de três décadas, Betteridge et al. (1978) iniciou o uso de LEDs em fotometria na região do visível. Nesse trabalho foi utilizado um LED de composição GaP (Gap-*Gallium Phosphide* e λ = 565 nm) como fotodiodo alimentado por uma fonte constante de 15 V. O espectro de luz emitido pelo LED mostrou-se constante, reprodutível e estável, tornando uma alternativa à fonte de luz [103].

Um levantamento bibliográfico realizado na base de dados *Web of Science*, em maio de 2011 utilizando as palavras-chave "LEDs and photometry or LEDs and spectrophotometry" é mostrado na Figura 6. Conforme é apresentado no gráfico, o número de trabalhos publicados utilizando LEDs como fonte de radiação eletromagnética vem crescendo de forma notória. Nesse sentido, os LEDs vêm tornando-se um importante componente na automação de procedimentos analíticos baseados em fotometria.



Figura 6 – Gráfico da evolução dos trabalhos científicos empregando LED em fotometria ou espectrofotometria nos últimos 20 anos.

São facilmente encontrados no mercado e trabalham com tensões baixas na faixa de 1 a 5 V, dependendo do tipo de LED e do fabricante, permitindo o uso de baterias para sua alimentação [97, 104]. Outra característica relevante é a possibilidade de miniaturização do sistema, que permite a construção de equipamentos portáteis, robustos, precisos e de baixo custo para análises em campo [105]. Essas características são uma abertura para aplicação analítica desses dispositivos, sobretudo no desenvolvimento de processos baseados em sistemas automatizados de análise química – análise em fluxo [106].

Tian e Dasgupta (1999) desenvolveram um procedimento automático baseado em injeção em fluxo para determinação de hidroperóxidos lipídicos em amostras de óleos e gorduras. O método foi baseado na reação de oxidação do Fe²⁺ para Fe³⁺ e na formação do complexo com o íon tiocianato que foi determinado empregando um detector fotométrico equipado com LED (λ = 555 nm) [107].

Fernandes e Reis (2002) usaram dois LEDs vermelhos com máximo de emissão em 660 nm como fonte de radiação em um sistema de análises em fluxo, para determinação simultânea de fosfato e amônio em amostras de água de rios e lagos. Nesse sistema dois fotodiodos foram usados como detectores [108].

Fotômetros empregando LEDs como fonte de radiação eletromagnética em combinação com módulo de análises baseados em multicomutação permitem a implementação de procedimentos analíticos simplificados e eficientes com desempenho analítico comparável com procedimentos citados na literatura. Na tabela 3 são mostrados algumas aplicações de LEDs comerciais na determinação de analitos em amostras de águas, plantas, urina, entre outros. Essa combinação, sobretudo, o uso de mini-bombas solenoide como unidades de propulsão e fotodiodos baseados em LEDs, contribui consideravelmente para automatização e aplicação da espectrofotometria em campo [109-110].

O uso desses dispositivos permitem a construção de equipamentos portáteis e de baixo custo em aplicações de análises química de rotina para fins de pesquisa e/ou ensino. Gaião et al. propuseram um fotômetro multi-LED para análises *"in situ",* controlado por um microcontrolador PIC, dispensando o uso de microcomputador. No equipamento foram utilizados seis LEDs para determinação de Fe²⁺ em xaropes e de parâmetros bioquímicos clínicos em amostras de soro sanguíneo. Foi alcançado as seguintes características: coeficiente de correlação 0,99960, LD = 1,9 x 10^{-2} mg L⁻¹ e LQ = 5,7 x 10^{-2} mg L⁻¹ [111].

Analito	LED (nm)	RSD (%)	LD
Fe	Azul (470)	2,3	22 ng/ L
Ferro(II)/Ferro(III)	Verde (540)	1	-
Cr (VI) Cr (total)	Verde (548)	2,0 (n=20)	2,0 μg/ L 1,0 μg/ L
Turbidimetria	Azul (464)	1,6 (1 cm)	1 NTU
Amônio Ortofosfato	Vermelho (660)	1,1 (n=6) 0,7 (n=6)	7,0 μg/ L 17,0 μg/ L
Carbaril	Laranjado (596)	0,8	60 ng/ L
Cloro	Verde (515)	2,5 mg/ L	4,5 mg/ L
Мо	Azul (475)	2,5 (n=10)	4,6 µg/ L
Cu	Verde/ Vermelho (550/ 660)	3,0 µg/ L	-
	Analito Fe Ferro(II)/Ferro(III) Cr (VI) Cr (total) Turbidimetria Amônio Ortofosfato Carbaril Cloro Mo Cu	AnalitoLED (nm)FeAzul (470)Ferro(II)/Ferro(III)Verde (540)Cr (VI) Cr (total)Verde (548)TurbidimetriaAzul (464)Amônio OrtofosfatoVermelho (660)OrtofosfatoLaranjado (596)CloroVerde (515)MoAzul (475)CuVerde/Vermelho (550/ 660)	AnalitoLED (nm)RSD (%)FeAzul (470)2,3Ferro(II)/Ferro(III)Verde (540)1Cr (VI) Cr (total)Verde (548)2,0 (n=20)TurbidimetriaAzul (464)1,6 (1 cm)Amônio OrtofosfatoVermelho (660)1,1 (n=6) 0,7 (n=6)CarbarilLaranjado (596)0,8CloroVerde (515)2,5 mg/ L 2,5 (n=10)MoAzul (475)2,5 (n=10)CuVerde/Vermelho (550/ 660)3,0 µg/ L

Tabela 3 - Aplicação de espectrofotometria de LED em multicomutação

Fonte: [100]

Um sistema em fluxo constituído por quatro mini-bombas solenoide, um fotômetro constituído por um LED verde (λ =548 nm), fotodiodo integrado à malha de transdução de sinal e cela de fluxo de 100 mm de comprimento e 2 mm de diâmetro interno, foi proposto por Pires et al. (2007). Esse protótipo foi empregado para a especiação de cromo em águas naturais, usando a reação do cromo (IV) com 1,5 difenilcarbazida. As características obtidas incluem: limites de detecção de 2,05 e 1,0 µg L⁻¹ para Cr(III) e Cr(VI), respectivamente; RSD inferior a 2,0 % (n=20); frequência de amostragem de 67 e 105 determinações por hora de Cr total e Cr(VI), respectivamente. [112].

Feres, Lavorante e Reis (2010), construíram um fotômetro baseado em LEDs, o qual era associado a um módulo de análises para determinação de fosfato e ferro total em águas, empregando as reações molibdato de amônio e do 1,10-fenantrolina, respectivamente. O sistema proposto apresentou baixos limites de detecção, 20 μ g L⁻¹ PO₄³⁻ e 50 μ g L⁻¹ Fe³⁺ e a frequência analítica obtida foi de 76 determinações por hora [113].

7. OBJETIVO

O objetivo deste trabalho inclui o desenvolvimento de um equipamento automático portátil para uso em campo, destinado a determinação fotométrica de ferro em águas de rios. O equipamento baseia-se no conceito de multicomutação em análise em fluxo (MCFA), utilizando mini-bombas solenoide, como unidade de propulsão de fluidos e de comutação. O procedimento fotométrico escolhido é baseado na reação do Fe³⁺ com o tiocianato (SCN⁻) e detecção por fotometria utilizando LED azul (λ =470 nm) como fonte de radiação.

8. PARTE EXPERIMENTAL

8. 1 Equipamentos e acessórios

O módulo de análise proposto consiste em quatro mini-bombas solenoide (BIO-CHEM Valve Inc., Boston, USA) com volume nominal de 8 μ L (P₂ e P₃) e 10 μ L (P₁ e P₄), uma válvula solenoide de três vias (NResearch, modelo 161T03, New Jersey, USA). As mini-bombas foram acionadas mantendo uma frequência de 5 Hz, correspondente aos intervalos de tempo de acionamento (ligado/ desligado) de 0,1 s/ 0,1 s.

Um microcomputador foi utilizado para o controle dos dispositivos de comutação, equipado com uma interface eletrônica, utilizando o circuito integrado ULN2803A [37], acoplada à saída da impressora, disponível no endereço &H378 (&H indica que o endereço é expresso em base hexadecimal – 16 bits) responsável pela aquisição dos sinais. Um circuito eletrônico com 5 linhas de entrada (d₀, d₁, ..., d₅) e 5 linhas de saída. As linhas de entrada foram ativadas com sinal de nível TTL através da porta de impressora. Na configuração usada neste trabalho cada linha de saída controlava uma diferença de potencial de 12 V e uma intensidade de corrente máxima de 0,4 A. O esquema da interface é mostrado na Figura 7.



Figura 7 - Esquema circuito eletrônico da interface de controle. CI = ULN2803A; P₁, P₂, P₃, P₄ = mini-bombas solenóide; d₀, d₁, d₂, d₃ = linhas de controle conectadas às linhas correspondentes da porta de impressora; V₁ = válvula solenóide de três vias; B₁ e B₂ = baterias de 6 V.

Para conversão de sinal analógico para digital, foi utilizado um multímetro digital modelo ET-2210 (Minipa) com resolução de 0,1 mV e saída serial. Para detecção fotométrica foi utilizada uma cela de fluxo construída com um tubo de vidro de borosilicato, tendo comprimento de 50 mm e diâmetro interno de 1,2 mm. Foram utilizados na construção do sistema de detecção: um fotodetector de estado sólido (fotodiodo, OPT301) [112] e um LED de alto brilho (intensidade > 10000 mcd) azul com máximo de emissão em $\lambda = 472$ nm.

O software utilizado para aquisição de dados e controle de variáveis foi escrito em linguagem de programação QUICK BASIC 4.5. Para testes em campo, empregou-se duas baterias de 6 V (RONTEK, RT 6V4) para alimentação das minibombas solenoide e do fotodetector. Foi utilizado PVC, na construção do módulo de análise portátil e para confeccionar o suporte da cela de fluxo. Um dispositivo de difusão gasosa (Br) foi utilizado para remover bolhas [81]. Para coleta das amostras foi empregado o amostrador pontual de estágio simples (pistolão) e para filtrá-las usou-se um bomba de vácuo manual.
Para o método comparativo foi usado uma bomba peristáltica Ismatec IPC8 para propulsão dos fluidos, equipada com tubos de Tygon de diferentes vazões (1,0 mL min⁻¹; 2,0 mL min⁻¹; 4,0 mL min⁻¹) e um injetor proporcional para inserção das amostras e soluções de referência de Fe³⁺. As linhas de fluxo, reatores helicoidais e alça de amostragem, foram constituídos de tubos de polietileno (0,8 mm d.i.) e as confluências feitas de acrílico. Para detecção foi empregado um espectrofotômetro FEMTO, modelo 432 equipado com cela de fluxo de vidro com volume de 100 µL e caminho óptico de 10 mm.

8. 2 Reagentes e soluções

Água purificada com condutividade elétrica menor que 0,1 μS cm⁻¹ foi utilizada para lavagem e preparo das soluções. Utilizaram-se reagentes de grau analítico de procedência Merck, com exceção do ácido ascórbico fornecido pela Quimex.

Solução estoque de Fe²⁺, 1000 mg L⁻¹, foi preparada pesando-se 7,02 g do reagente sólido (NH₄)₂Fe(SO₄)₂.6H₂O em ácido (H₂SO₄, 0,2 mol L⁻¹).

Solução estoque de Fe³⁺, 1000 mg L⁻¹, Fe₂(SO₄)₃.xH₂O. Foi pesado 3,58 g do reagente, dissolveu-se em quantidade apropriada de água. Após a transferência para balão volumétrico de 1L, foi adicionado em seguida 5 mL de H₂SO₄ concentrado, completando-se o volume com água.

Solução estoque de Mo^{6+} , 1000 mg L⁻¹, (NH₄)₆Mo₇O₂₄.4H₂O. Pesou-se 0,92 g do sal, e foi dissolvido em quantidade apropriada de água, então foi adicionado 5 mL de HNO₃ concentrado e o volume foi completado para 500 mL com água.

Solução estoque de Co²⁺, 1000 mg L⁻¹, CoSO₄.7H₂O. Pesou-se 2,3848 g do sal, dissolvendo-o em quantidade apropriada de água deionizada e transferindo o volume para um balão volumétrico de 500 mL. Logo após adicionou-se 5 mL de HNO₃ concentrado, completando o volume com água.

Solução estoque de Cu²⁺, 1000 mg L⁻¹, Cu(NO₃)₂.3H₂O. Foi pesado 1,90 g do sal, e dissolvido em quantidade apropriada de água e posteriormente transferido

para um balão volumétrico de 500 mL. Finalizando com a adição de 5 mL de HNO₃ concentrado, completando o volume com água.

Solução de Tiocianato de potássio (KSCN) 10 % (m/v). Foi pesado 10 g do sal, dissolvendo-o em água, 100 mL.

Solução de Persulfato de potássio ($K_2O_8S_2$) 5 % (m/v). Foi preparada pesando-se 5 g do reagente, dissolvendo-se em quantidade apropriada de água, completando-se o volume para 100 mL.

Solução de 1,10-fenantrolina monohidratado ($C_{12}H_8N_2.H_2O$) 0,25 %. Foi preparada pesando 0,25 g do reagente, dissolvendo em água. Após a dissolução foi transferido para balão volumétrico de 100 mL, completando o volume com água.

Solução de ácido ascórbico ($C_6H_8O_6$) 0,5 % (m/v). Foi preparada pesando 0,5 g do reagente, dissolvendo-o em quantidade apropriada de água, e completando o volume para 100 mL com água.

Solução Tampão acetato 0,5 mol L⁻¹, pH 4,0. Obtida dissolvendo 6,56 g de acetato de sódio (CH₃COONa), em quantidade apropriada água. Após a dissolução, foi adicionado 16 mL de ácido acético glacial (CH₃COOH), completou-se o volume para 200 mL com água. Ajustando o pH com ácido acético glacial.

8. 2.1 Soluções de trabalho

Solução de Fe (II), 1,0 mg L⁻¹, foi preparada a partir da solução estoque, por diluição em meio ácido (H₂SO₄, 0,02 mol L⁻¹).

Solução referência Fe (III) em concentrações de 0,25; 0,5; 1,0; 1,5; 3,0; 4,0 mg L⁻¹ em meio ácido 0,014 mol L⁻¹ HNO₃, preparadas semanalmente, por diluição da solução de 100 mg L⁻¹, previamente preparada a partir de uma solução estoque de 1000 mg L⁻¹ Fe (III).

Soluções de tiocianato de potássio foram preparadas (0,2; 0,4; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 4,5 %) a partir de diluições com água deionizada, da solução estoque de 10 % (m/v) KSCN.

Soluções de persulfato de potássio (0,5; 1,0; 1,5; 2,0 %) foram preparadas a partir de uma solução estoque 5 % (m/v), por meio de diluições com água.

Soluções para avaliação de interferentes.

Solução de referência Mo (V), 5,0; 10,0; 20,0 mg L⁻¹, preparadas por diluição da solução de 1000 mg L⁻¹.

Solução de referência de Co (II), 5,0; 10,0; 20,0 mg L⁻¹, preparadas por diluição da solução de 1000 mg L⁻¹.

Solução de referência de Cu (II), 5,0; 10,0; 20,0 mg L^{-1} , preparadas por diluição da solução de 1000 mg L^{-1} .

8.3 Amostras

As amostras de água naturais foram coletadas em rios e riachos, nos estados de São Paulo e Maranhão: Rio Passa cinco, Rio Piracicaba, Ribeirão Guamium (afluente do Piracicaba), Rio Sorocaba, Rio Tocantins, Riacho Capivara (afluente do Tocantins). A profundidade das coletas variou de superficial até 1,60 m coletadas em frascos de polietileno de 500 mL, em seguida, acidificadas com ácido nítrico (HNO₃) concentrado na razão de 1,0 mL para 1000 mL de amostra. A amostragem no Rio Sorocaba foi realizada empregando o amostrador pontual de estágio simples (pistolão), devido ao difícil acesso e a maior profundidade dos pontos de coletas. As demais amostras foram coletadas de forma manual, posicionando o frasco de polietileno contra a correnteza, cerca de 30 cm abaixo do nível da água. As amostras foram transportadas até o laboratório, sob refrigeração. Em seguida as mesmas foram filtradas usando membranas de 0,45 µm (Micronsep) de acetato de celulose para remoção dos sólidos em suspensão, empregando bomba de vácuo manual. Depois foram transferidas para tubos de falcon de 50 mL (Corning) e estocadas sob refrigeração (4º C). A Figura 8 mostra as membranas com matéria orgânica das amostras de rios após separação das fases.



Figura 8 – Membranas de acetato celulose após separação das fases das amostras. Descrição: a - Rio Passa Cinco (cachoeira do saltão, Itirapina-SP); b – Rio Piracicaba (Piracicaba-SP); c – Ribeirão Guamium (Piracicaba-SP); d – Rio Sorocaba (Sorocaba-SP); e – Rio Sorocaba (Votorantim-SP); f - Rio Sorocaba (Ibiúna-SP); g - Rio Tocantins (Imperatriz-MA); Riacho Capivara (Imperatriz-MA).

8.4 Descrição do sistema

O sistema FIA empregado para determinação fotométrica de ferro em águas de rios está representado no diagrama de blocos, mostrado na Figura 9, e o diagrama de fluxo é mostrado na Figura 10. Um microcomputador foi usado para desenvolver um programa escrito em linguagem QUICK BASIC 4.5, para o controle das variáveis e aquisição de dados. No módulo de análise foi empregado minibombas solenoide, com o intuito de promover a propulsão e inserção das alíquotas das soluções de amostra e reagente.

Utilizou-se uma válvula solenoide de três vias com a finalidade de limpar o percurso analítico durante a troca da solução de amostra, instalada logo após a conexão das linhas de fluxo das mini-bombas P₁, P₂ e P₃. Assim, na etapa de amostragem esta válvula era acionada para desviar o fluxo para o descarte. Esses dispositivos foram controlados pelo microcomputador através interface mostrada Figura 7.

A interface de potência pode ser alternada em uma interface de 12 V retificada e intensidade de corrente de 1 A, ou com duas baterias recarregáveis de 6 V (RONTEK, RT 6V4) para o uso em campo. Desta forma, as mini-bombas, a válvula solenóide e o fotodetector com a energia necessária. A detecção foi efetuada por fotômetro portátil, constituído por cela de fluxo, um LED azul (λ = 470 nm) e fotodetector (OPT301). Um multímetro digital foi acoplado ao fotômetro para aquisição de dados e conversão analógica/digital, o qual era enviado para o microcomputador através da interface serial 232.



Figura 9 - Diagrama de blocos do sistema proposto utilizando as mini-bombas.

8.5 Módulo de análises

O módulo de análises utilizado no desenvolvimento do procedimento analítico é apresentado na figura 10. O princípio de funcionamento das mini-bombas envolve a aplicação de um pulso elétrico (12 V) durante um pequeno intervalo de tempo. Em cada pulso, independente da duração, ela libera uma alíquota da solução correspondente. Assim, ligando e desligando sequencialmente pode-se gerar um fluxo de solução com vazão controlada pelo número de pulsos por segundo. Neste trabalho, foram usados intervalos de tempos 0,1 s/ 0,1 s (ligado/ desligado), que corresponde a uma freqüência de 5 hz.

Quando o software de controle era colocado em operação, as mini-bombas P_3 e P_4 eram acionadas sequencialmente 100 vezes para encher as linhas de fluxo com as respectivas soluções. Em seguida, a mini-bomba P_2 era acionada 100 vezes, inserindo 100 pulsos da solução transportadora para limpar o percurso analítico. No final desta etapa, o computador solicitava que o LED fosse apagado para efetuar a leitura no escuro (Ve) e em seguida pedia para ajustar a leitura para \approx 3000 mV (V0), o que era feito usando o resistor variável acoplado a base do transistor. Os valores de Ve e V0 eram salvos e usados para calcular a absorbância, usando a seguinte equação: Absorbância = $-\log(Vs-Ve)/(V0-Ve)$, onde Vs é o sinal gerado pelo fotômetro em função da concentração de Fe (III) presente na amostra ou na solução de referência.

Previamente à etapa de amostragem, a válvula solenoide V era mantida acionada e a mini-bomba P₁ era acionada 100 vezes para encher a linha de fluxo com a amostra ou solução de referência, direcionando o excesso para o descarte, e dessa forma evitando a contaminação da cela de fluxo. Essa etapa era completada acionando a mini-bomba P₂ 20 vezes.



Figura 10 - Diagrama de fluxo utilizado. A= amostra ou solução de referência; Cs = solução transportadora; $R_1 = K_2O_8S_2$; R_2 : KSCN; $P_1 - P_4$ = mini-bombas solenoide; V= válvula solenoide; X₁ e X₂ = pontos de confluência; B₁ e B₂= reatores helicoidais; Br= removedor de bolha; D= fotômetro ; W = Descarte; Inset: detalhe do dispositivo de remoção de bolha. Ac = placas de acrílico, comprimento, largura e espessura de 40, 30 e 10 mm, respectivamente; Rs = tira de borracha de 0,2 mm de espessura; cn = canal com comprimento de 20 mm e largura de 2,0 mm; h= orifícios para difusão gasosa; Sw = furos para os parafusos, diâmetro de 2,0 mm. Uma fita de teflon (não mostrada) foi colocada no canal cn, presa as placas de acrílico (Ac); Diagrama de tempo: T₁, T₂, T₃ e T₄ = tempo padrão de comutação (ON/OFF) para as mini-bombas P₁, P₂, P₃ e P₄, respectivamente; Ss = etapa de inserção das soluções; Rs = etapa de aquisição de dados.

As etapas de amostragem e de detecção fotométrica foram executadas de acordo com o diagrama de tempo mostrado na Figura 10. A etapa de amostragem compreende o acionamento (liga/desliga) da mini-bomba P₁, seguido do acionamento simultâneo (liga/desliga) das mini-bombas P₃ e P₄. Nesta seqüência, para cada alíquota da amostra (µL) inserida no percurso analítico, era inserida uma alíquota de cada solução de reagentes R₁ e R₂. Na etapa seguinte, aquisição de dados, as mini-bombas P₁, P₃ e P₄ eram mantidas desligadas, e 60 pulsos de acionamento eram aplicados à mini-bomba P₂ para transportar a zona da amostra do reator (B) para o detector (Det). Durante essa etapa o computador realizava a aquisição dos dados, lendo o sinal enviado pelo multímetro através da interface

serial 232. Após a leitura do sinal, a absorbância era calculada pelo computador usando a eq.(3).

Absorbância =
$$-\log (Vs-Ve)/(V0-Ve)$$
 (3)

Onde: A = absorbância; Vs = sinal gerado (mV); V0 = sinal gerado com solução transportadora (mV); Ve = sinal gerado com o LED apagado (mV).

Para a troca de amostra ou solução de referência, P_1 era acionada 100 vezes, mantendo a válvula solenoide (V) acionada, lavando a linha de fluxo até a confluência x_1 com a nova solução. Ao término dessa etapa, a mini-bomba P_2 era acionada 20 vezes para completar o processo de limpeza.

8.6 Descrição do fotômetro

Na Figura 11 é mostrado em detalhes a estrutura física do fotômetro. A cela de fluxo é constituída por um tubo de vidro sendo que nas extremidades foram fundidos dois cilindros de vidro, os quais funcionam como guia de onda, constituindo o acoplamento óptico entre a fonte de radiação (LED) e do fotodetector (Det), para conduzir o feixe de radiação do LED (λ = 470 nm) até a cela de fluxo e desta para o fotodetector.



Figura 11 – Diagrama do fotômetro. Tr = transistor, BC547; LED = diodo emissor de luz, $\lambda = 470$ nm; l e II = feixe de radiação incidente e emergente à cela de fluxo, respectivamente; Cv = cilindro de vidro, 1,2 mm diâmetro e 20 mm de comprimento; Sd = ponto de fusão; Tv = tubo de vidro de borosilicato; d = diâmetro interno, 1,2 mm; x = comprimento de 50 mm; Det = fotodetector, OPT301; resistores de ¼ W; Vs = sinal de saída (mV).

Os componentes eletrônicos utilizados incluindo os resistores e o transistor formam a malha de alimentação do LED. O resistor variável acoplado à base do transistor permite ajustar a intensidade de corrente através do LED, sendo que este recurso foi utilizado para ajustar a intensidade de emissão do LED. O resistor de 470 Ω funciona como limitador de corrente para evitar que uma corrente em excesso danifique o LED. O resistor de 20 MΩ acoplado externamente ao fotodetector, segue recomendação do fabricante para melhor ganho de sinal. A saída em mV apresenta uma relação linear com a intensidade do feixe de radiação incidente à janela de observação do detector. A intensidade luminosa do LED foi ajustada por meio do resistor variável para obter-se um fundo de escala desejado (≈ 3000 mV). Embora, não tenha sido mostrada no diagrama desta figura, a cela de fluxo em formato de Z,

o LED e o fotodetector foram montados em um suporte de PVC, formando uma unidade compacta de pequena dimensão.

8.7 Fotômetro portátil desenvolvido

O sistema completo pesa em torno de 3 kg e para facilitar o transporte e a instalação foi acondicionado em uma caixa de placas de PVC (5 mm de espessura) e com as seguintes dimensões: 14 x 14 x 20 cm, referentes a largura, altura e profundidade, respectivamente. O fotômetro portátil custou ao todo em torno de R\$ 3200,00, valor que inclui as quatro mini-bombas solenoide, a válvula solenoide de três vias, o fotodetector, as duas baterias recarregáveis de 6 V (RONTEK, RT 6V4), o multímetro digital e componentes eletrônicos como, LEDs, resistores, capacitores, entre outros. Na Figura 12 é mostrado fotos do equipamento montado.



Figura 12 – Fotômetro portátil.

8.8 Metodologia

O procedimento analítico para determinação de ferro em águas de rios é baseado na reação do tiocianato (SCN⁻) com os íons Fe³⁺, que forma um complexo marrom-avermelhado [FeSCN]_n³⁻ⁿ [32, 44] com máximo de absorção com torno de 470 nm. Tendo em vista que a reação ocorre com o íon férrico, uma etapa prévia para oxidação foi estabelecida, e no presente trabalho foi usada uma solução de persulfato (S₂O₈²⁻) oxidante.

8.9 Otimização dos parâmetros

8.9.1 Estudo da vida útil do reagente Tiocianato de potássio

Para determinar ferro total em águas de rios no local de amostragem, faz-se necessário o uso de reagentes que mantenham vida útil mesmo em condições adversas às condições laboratório, ou seja, em campo (*in situ*). Por isso foram realizados experimentos com o sistema em fluxo proposto, utilizando a solução de 0,2 % (m/v) de tiocianato de potássio (KSCN), mantido em temperatura ambiente.

8.9.2 Influência da solução transportadora na reação

O estudo da solução transportadora foi realizado para avaliar em que meio reacional o sistema empregado para determinação de ferro total apresenta melhor resposta analítica. Para tanto foi empregado como fluidos transportadores: água purificada e solução 0,014 mol L⁻¹ de HNO_{3.}

8.9.3 Efeito da concentração do tiocianato de potássio

Em sistemas de análise em fluxo o baixo consumo de reagente é uma característica intrínseca. Nesse sentido, foi realizado o estudo da concentração do

reagente KSCN. Mantendo o volume fixo de 10 μ L (1 pulso) referente a vazão da mini-bomba (P₄), a concentração do reagente foi variada de 0,2 a 4,5 % (m/v).

8.9.4 Estudo da influência do volume de amostra

Este estudo foi realizado variando-se o número de pulsos, aplicados à minibomba P₁, com objetivo de aumentar o sinal analítico. O número de pulsos para inserção de amostra foi variado de 1 a 8 pulsos, que correspondem aos volumes de 10 a 80 µL.

8.9.5 Influência do número de ciclos de amostragem

O número de ciclos de amostragem define o volume da zona de amostra, que afeta o sinal analítico. Por isso foi avaliado o número de ciclos de amostragem para determinação de ferro total. O número de ciclos de amostragem neste estudo foi variado em 5, 10, 15, 20 e 30 ciclos.

8.9.6 Influência do comprimento do reator

A influência do comprimento do reator para a formação do complexo monitorado foi avaliado, empregando os reatores de 15, 30 e 50 cm de comprimento e 0,8 mm de diâmetro interno. Para este teste foi utilizado solução de referência de Fe^{2+} 1,0 mg L⁻¹ e branco 0,02 mol L⁻¹ H₂SO₄, pois o comprimento do reator influencia na sensibilidade.

8.9.7 Estudo da concentração do Persulfato de Potássio

Para conversão do Fe (II) para Fe (III), as soluções de 0,5; 1,0; 1,5; 2,0 % (m/v) foram avaliadas. Foi utilizado um volume fixo de oxidante (8 μ L, 1 pulso) correspondente a vazão da mini-bomba (P₃) por ciclo de amostragem. Para este

teste foi utilizado solução de referência de Fe^{2+} 1,0 mg L⁻¹ e branco 0,02 mol L⁻¹ H₂SO₄, para avaliar a axidação do método.

8.9.8 Tempo de uso das baterias sem recarregar

Foi feito o estudo para avaliar o tempo que as baterias de 6 V poderiam alimentar os dispositivos de comutação/ propulsão e o fotodetector sem a necessidade de recarregá-las. Para isso experimentos foram realizados usando-as em substituição a fonte convencional -12 e +12 V, para investigar sua possível aplicação em campo.

8.10 Método de referência

Como método de referência foi empregado o procedimento em fluxo para determinação de ferro em águas naturais e plantas, que é baseado na reação do íon Fe²⁺ com 1,10 fenantrolina [114]. O método baseia-se na formação do complexo chamado ferroína, [Fe(o-fenantrolina)₃]²⁺ mostrado na Figura 1. De forma contínua, ocorre a propulsão dos reagentes, 1,10-fenantrolina 0,25 % (1,0 mL min⁻¹), tampão acetato 0,5 mol L⁻¹, pH 4,0 (1,0 mL min⁻¹), ácido ascórbico 0,5 % (1,0 mL min⁻¹) e o transportador (água deionizada, 4,0 mL min⁻¹). A amostra ou a solução de referência de Fe³⁺ (2,0 mL min⁻¹) é inserida na solução transportadora, através da alça de amostragem L (500 µL) contida no injetor proporcional, quando a barra deste é deslocada, a solução é transportada até a confluência (x_1) pela qual é introduzido o ácido ascórbico (R_3) para a redução do Fe^{3+} , e posteriormente até (x_2) onde o reagente cromogênico 1,10-fenantrolina (R1) é inserido. Lembrando que a solução tampão acetato 0,5 mol L⁻¹, pH 4,0 foi empregada para controlar a acidez da reação, uma vez que o complexo é formado instantaneamente na faixa de pH 2-9. A zona de amostra formada é transportada em direção a cela de fluxo do espectrofotômetro para ser monitorada a 512 nm. O módulo de análise do método de referência é apresentado na Figura 13.



Figura 13 - Diagrama de fluxo do método comparativo para determinação de ferro total em águas de rios. P = Bomba peristáltica; R₁ = 1,10-fenantrolina; R₂ = tampão acetato pH 4,0; R₃ = ácido ascórbico; Ca: solução transportadora (H₂O); A = amostra ou solução de referência de Fe³⁺; I = injetor proporcional; L = alça de amostragem (100 cm); x₁ e x₂ = confluências; 25 e 50 = correspondem a reatores helicoidais, cm; Des = descarte; Det = detecção a 512 nm (espectrofotômetro FEMTO, modelo 432).

9 RESULTADOS E DISCUSSÃO

9.1 Estudo preliminar

9.1.1 Estudo da vida útil do reagente Tiocianato de potássio (KSCN)

Como o foco deste trabalho é a análise em campo (*in situ*), foi necessário verificar a vida útil da solução do reagente empregado. Foram realizados experimentos no laboratório, sem o controle da temperatura, simulando uma condição de campo, pois a temperatura é um parâmetro que afeta a longevidade dos reagentes. No período da realização dos experimentos, a temperatura variou de 22 a 35 °C durante o dia. Neste estudo, foi usada solução 0,2 % (m/v) de tiocianato de potássio (KSCN) e um conjunto de soluções referência com concentração 0,25; 0,5; 1,0; 1,5; 3,0 e 4,0 mg L⁻¹ Fe (III). A avaliação foi feita a partir de curvas analíticas obtidas por regressão linear, sendo que os respectivos parâmetros são mostrados na Tabela 4.

Data	N٥	R	В
29/10/2009	1	0,99955	0,1356
30/10/2009	2	0,99975	0,1364
31/10/2009	3	0,99981	0,1413
01/11/2009	4	0,99991	0,1395
02/11/2009	5	0,99988	0,1388
03/11/2009	6	0,9981	0,11505
04/11/2009	7	0,99975	0,14164
05/11/2009	8	0,99975	0,14188
06/11/2009	9	0,99939	0,14222
07/11/2009	10	0,99899	0,14324
08/11/2009	11	0,99928	0,14793
09/11/2009	12	0,9981	0,1368
10/11/2009	13	0,99772	0,13972

Tabela 4 - Características das curvas analíticas do teste de vida útil do reagente KSCN.

R – coeficiente de correlação linear; B – coeficiente angular;

Os resultados obtidos demonstram que mesmo após dez dias o coeficiente de correlação (R) não apresentou variação significativa. Além disso, o coeficiente

angular (B) apresentou erro relativo de 5,6 % indicando que a solução de KSCN apresenta boa estabilidade mesmo em ambientes onde há variação de temperatura. Assim, a solução de KSCN pode ser usada em campo para determinação de Fe total. A pequena variação do coeficiente angular é uma informação de grande importância, pois mantém a sensibilidade do procedimento ao longo do tempo.

9.2 Influência da solução transportadora na reação

A influência da solução transportadora na reação do Fe³⁺ com o íon tiocianato (SCN⁻) foi avaliada realizando experimentos, com água purificada (condutividade elétrica em torno de 0,1 μ S cm⁻¹) e com solução de ácido nítrico com concentração de 0,014 mol L⁻¹. As curvas analíticas são mostradas nas Figura 14 e 15, respectivamente.



Figura 14 - Curva analítica obtida com água deionizada como transportador. As condições analíticas de estudo: 1,0 % KSCN (m/v); proporção de 20 μ L de amostra para 10 μ L de reagente; 10 ciclos de amostragem; 8 μ L de solução 0,5 % K₂O₈S₂ (m/v).



Figura 15 - Curva analítica obtida utilizando 0,014 mol L⁻¹ HNO₃ como transportador. As condições analíticas de estudo: 1,0 % KSCN (m/v); proporção de 20 μ L de amostra para 10 μ L de reagente; 10 ciclos de amostragem; 8 μ L de solução 0,5 % K₂O₈S₂ (m/v).

Tabela 5 - Características das curvas analíticas

CARACTERÍSTICAS	ÁGUA	HNO ₃
Coeficiente linear (A)	0,00914	0,00253
Coeficiente angular (B)	0,06439	0,06677
Coef. Correlação (R) ^a	0,9969	0,99985

a = coeficiente de correlação linear

Analisando as características das duas curvas analíticas mostradas na tabela 5, verifica-se que o uso da solução de ácido nítrico como solução transportadora, apresentou-se melhor, com destaque para o coeficiente de correlação linear. Adicionalmente, o uso da solução de HNO₃ como solução transportadora previne o procedimento contra possíveis problemas relacionados com a hidrólise do ferro e sua deposição nas paredes dos reatores, no removedor de bolhas (Br) ou na cela de fluxo. A deposição de ferro nas paredes da cela de fluxo teria como consequência desfavorável o aumento da leitura da linha de base e a necessidade de

periodicamente ser implementada uma etapa de limpeza bombeando uma solução ácida.

9.3 Efeito da concentração do Tiocianato de potássio

A concentração do reagente é um parâmetro relevante que deve ser estudado, pois a deficiência afeta a desempenho do procedimento analítico e o excesso constitui desperdício. Na busca para estabelecer as melhores condições do procedimento analítico, experimentos foram realizados variando a concentração da solução de tiocianato de potássio entre 0,2 a 4,5 % (m/v), sendo os resultados apresentados na Figura 16. Observa-se uma queda do sinal analítico na concentração acima de 4,0 %, devido ao excesso de reagente necessário para reagir com o Fe (III). Dessa forma a solução de 4,0 % (m/v) de tiocianato de potássio com desvio padrão ± 0,002 foi escolhida como solução de trabalho, pois apresentou maior sensibilidade.



Figura 16 - Efeito da concentração do tiocianato de potássio. Foram estudadas as soluções de 0,2; 0,4; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 4,5; 5,0; 6,0 % de KSCN (m/v). A figura refere-se à solução de referência (a) 1,0 mg L⁻¹ Fe(III) + 0,014 mol L⁻¹ HNO₃ e (b) solução do branco 0,014 mol L⁻¹ HNO₃; 10 μ L de amostra; 10 μ L, KSCN; 8 μ L de solução 0,5 % K₂O₈S₂ (m/v); 10 ciclos de amostragem.

9.4 Influência do volume de amostra

Em sistemas de análise em fluxo, o volume da amostra tem efeito significativo na magnitude do sinal gerado, podendo afetar inclusive a sensibilidade do método, portanto um parâmetro que deve ser investigado. No módulo de análise proposto (Figura 10), o volume de amostra inserido no percurso analítico, está relacionado ao número de pulsos aplicados pela mini-bomba P₁, sendo que cada pulso corresponde a 10 µL. O volume da amostra foi avaliado com as soluções de 1 mg L⁻¹ Fe (III) e do branco 0,014 mol L⁻¹ HNO₃. Foi fixado um pulso para cada reagente (P₃ = 10 µL e P₄ = 8 µL), e variou-se o número de pulsos de amostra entre 1 a 8, correspondendo aos volumes de 10 a 80 µL inseridos no percurso analítico. Os resultados são mostrados na Figura 17.



Figura 17 - Estudo da influência do volume da amostra. Os volumes inseridos foram 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80 µL. Sinais obtidos com solução de referência (a) 1,0 mg L⁻¹ Fe³⁺ em meio 0,014 mol L⁻¹ HNO₃ e (b) branco 0,014 mol L⁻¹ HNO₃; 10 µL de solução 4,0 % (m/v) KSCN; 8 µL de solução 0,5 % (m/v) K₂O₈S₂; 10 ciclos de amostragem.

Observa-se que não houve variação significativa do sinal do branco, entretanto o resultado obtido com a solução de referência 1 mg L⁻¹ Fe (III) apresentou um aumento no sinal analítico quando inseridos 6 pulsos de amostra. Volumes maiores apresentaram ínfimo aumento na magnitude do sinal com tendência à estabilização, que é um efeito conhecido em sistemas de análises em fluxo. Dessa forma, selecionou-se 6 pulsos que corresponde a 60 μ L de amostra para cada ciclo de amostragem.

9.5 Influência do número de ciclos de amostragem

Os resultados discutidos no item anterior foram obtidos, variando o número de pulso de inserção de amostra e mantendo um pulso para inserção dos reagentes cromogênico e oxidante. Como mencionado anteriormente para cada 6 pulsos (60 µL) de amostra inserida no percurso analítico, 1 pulso (10 µL) de reagente era inserido. Esse processo (amostra + reagente) é comumente chamado de ciclo de amostragem, e neste experimento cada ciclo de amostragem correspondia a uma determinação. Então, para verificar o efeito causado pelo número de ciclos de amostragem na magnitude do sinal gerado, os experimentos foram realizados utilizando os parâmetros já fixados: 4,0 % KSCN e 6 pulsos de amostra e 1 pulso para cada solução de reagente.



Figura 18 - A influência do número de ciclos de amostragem. Sinais obtidos com solução de referência (a) 1,0 mg L⁻¹ Fe³⁺ em meio 0,014 mol L⁻¹ HNO₃ e (b) branco 0,014 mol L⁻¹ HNO₃; 60 μ L de amostra ou solução de referência; 10 μ L de solução 4,0 % (m/v) KSCN; 8 μ L de solução 0,5 % (m/v) K₂O₈S₂.

Os resultados mostrados na Figura 18 revelam que a alteração do número de ciclos de amostragem, apresentou um ganho significativo na magnitude do sinal até 10 ciclos. Para valores maiores, houve uma estabilidade, optando-se então por 10 ciclos de amostragem, que corresponde ao volume de amostra de 600 µL e 100 µL da solução do reagente por determinação.

9.6 Influência do comprimento do reator

O comprimento do reator pode afetar a dispersão e o tempo de residência da zona de amostra, podendo comprometer a magnitude do sinal analítico, então este parâmetro foi avaliado usando reatores com comprimentos: 15, 30 e 50 cm. Neste estudo foram usadas todas as condições otimizadas até o momento e solução de 1,0 mg L⁻¹ de Fe²⁺ e solução do branco, 0,02 mol L⁻¹ H₂SO₄. Inicialmente foi realizado o experimento sem o reator, conectando as minibombas diretamente à entrada da cela de fluxo. Em seguida, os testes foram realizados com os reatores de 15, 30 e 50 cm, respectivamente. Para evitar perda do sinal, o tempo de leitura de sinal para aquisição de dados foi aumentado, e os resultados obtidos são mostrados na Figura 19.



Figura 19 – Efeito da variação do comprimento do reator. Foram variados os comprimentos do reator, B, em 0, 15, 30 e 50 cm. Sinais obtidos com solução de referência (a) 1,0 mg L⁻¹ Fe²⁺ + 0,02 mol L⁻¹ H₂SO₄ e (b) solução do branco 0,02 mol L⁻¹ H₂SO₄; 60 µL de amostra ou solução de referência; 10 µL de solução 4,0 % KSCN (m/v); 8 µL de solução 0,5 % K₂O₈S₂ (m/v); 10 ciclos de amostragem.

Observa-se na Figura 19 que não houve diferença significativa no sinal analítico referente ao branco, enquanto que para solução de referência não houve variação perceptível até com o reator de 30 cm. Levando em conta estes resultados, o reator de 30 cm foi escolhido, pois um reator mais longo favorece a mistura entre amostra e reagente, o que pode melhorar a precisão dos resultados. O decréscimo observado para o reator de 50 cm pode ser atribuído a dispersão da zona de amostra, efeito conhecido quando o volume do reator aumenta e não é compensado pelo desenvolvimento da reação, que neste caso é muito rápida. Haja vista que, os dados desta figura mostram que o sinal gerado conectando a entrada da amostra e

dos reagentes diretamente na cela de fluxo, o sinal gerado apresentou a mesma magnitude dos obtidos com o reator.

9.7 Efeito da concentração da solução de Persulfato de potássio

Nas amostras de águas de rios o elemento ferro pode ser encontrado em dois estados de oxidação, Fe²⁺ e Fe³⁺ O reagente cromogênico empregado forma complexo estável apenas com o íon férrico, portanto é necessário o uso do agente oxidante, para conversão do Fe²⁺ para Fe³⁺, possibilitando a determinação de ferro total.

Como no estudo anterior, usou-se a solução de referência contendo 1,0 mg L⁻¹ de Fe²⁺, solução do branco e os parâmetros fixados pelos estudos discutidos nos itens anteriores. Primeiramente, a mini-bomba (P₄) responsável pela inserção do agente oxidante foi desativada, dessa forma não houve oxidação. A solução referência usada foi preparada a partir de um sal de ferro (II), não ocorrendo a reação com o tiocianato. Esta foi usada para obter o registro assinalado, na Figura 20, com a letra W, onde se observa que o sinal gerado é muito pequeno comparado com o relacionado com a concentração de 0,5 % de persulfato.

Outra sequência do experimento foi executada acionando a mini-bomba solenóide (P₃) usando soluções de persulfato de potássio com concentrações de 0,5; 1,0; 1,5; 2,0 % (m/v). Os resultados mostrados na Figura 20 mostram que o persulfato é um oxidante adequado para oxidar Fe²⁺ a Fe³⁺, sendo que para as concentrações entre 1 e 1,5 % (m/v) não há diferença significativa. O valor mais baixo observado para a concentração de 0,5 % indica que o reagente não foi suficiente, entretanto o decréscimo observado para a concentração de 2 % necessita interpretação. Portanto foi escolhida a solução de 1,0 % de persulfato de potássio.



Figura 20 - Efeito da concentração do agente oxidante. Estudou-se a variação da concentração do persulfato de potássio nas concentrações de, 0; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0 %. Sinais obtidos com solução (a) 1,0 mg L⁻¹ Fe²⁺ + 0,02 mol L⁻¹ H₂SO₄ e (b) solução do branco 0,02 mol L⁻¹ H₂SO₄; 60 µL de amostra ou solução de referência; 10 µL de solução 4,0 % (m/v) KSCN; 10 ciclos de amostragem; B = 30 cm.

A tabela 6 mostra um resumo das condições analíticas otimizadas para a determinação de ferro total em amostras de águas de rios.

Tabela 6 - Condições experimentais de trabalho obtidas

ESTUDO EXPERIMENTAL	PARÂMETROS OBTIDOS
Concentração do reagente, % KSCN.	4,0
Número de pulsos por ciclo de	
amostragem.	6
Volume de amostra por ciclo de	
amostragem (µL).	60
Número de ciclos de amostragem	10
Comprimento do reator B (cm).	30
Concentração do agente oxidante (%).	1,0

9.8 Desempenho das baterias

Os estudos anteriormente citados foram realizados utilizando baterias de 6 V (RONTEK, RT 6V4) associadas em série, mostrada na Figura 21. Para saber por quanto tempo elas poderiam alimentar as mini-bombas solenoide sem a necessidade de recarga, o sistema foi operado até que as baterias descarregassem completamente. Cada mini-bomba consome, aproximadamente, 300 mA por pulso. Segundo o fabricante, o fotodetector tem um consumo de 400 µA. O consumo do LED é em torno de 20 mA, portanto o consumo do fotômetro é praticamente desprezível. Os testes foram realizados durante um período de 10 dias e as baterias conseguiram alimentar o equipamento durante 50 h de trabalho. Este teste indica que o equipamento tem potencial para ser usado em campo, pois as baterias pesam menos de 1 kg e o fotômetro e as mini-bombas pesam em torno de 2 kg. Os sinais gerados pelo fotômetro mantiveram o mesmo padrão observado usando fonte convencional de -12 e + 12 V. O tempo de recarga das baterias é de 6 horas.



Figura 21 – Baterias de 6 V associadas em série.

9.9 Avaliação de interferentes

Além do analito em questão, na amostra há espécies concomitantes como molibdênio (VI), cobalto (II) e cobre (II) que podem causar interferência. O molibdênio (V) reage com o tiocianato, formando o complexo $[MoO(SNC)_5]^{2-}$ [115]. O

cobalto pertence à chamada tríade do ferro (ferro, cobalto e níquel), pois apresenta semelhanças químicas bastante acentuadas com esses elementos [116]. O tiocianato (SCN⁻) forma complexos estáveis com alguns metais e tem sido usado como ligante aniônico para determinação de cobalto, devido à intensa coloração do composto formado [38]. Íons Cu²⁺ reagem com o tiocianato de acordo com a equação abaixo, formando um produto escuro eq. (4), podendo afetar a formação do complexo com o íon férrico [117].

$$Cu^{2+}_{(aq)} + 2SCN_{(aq)} \rightarrow Cu(SCN)_{2(s)}$$
(4)

Nesse sentido, foi realizado um estudo no qual avaliou-se a interferência causada por esses concomitantes e os resultados são mostrados na Figura 22.



Figura 22 – Sinais transientes e curva analítica para avaliação de interferentes. A partir da esquerda os registros representam os sinais gerados com as soluções referência de concentrações (mg L⁻¹): 0,25; 0,5; 1,0; 1,5; 3,0 e 4,0 de Fe³⁺ seguido por soluções de molibidênio (VI), cobalto (II) e cobre (II), na faixa de concentração entre 5-20 mg L⁻¹, respectivamente para cada interferente.

Observa-se na Figura 22 que o molibdênio (VI) não causou interferência significativa na faixa estudada, provavelmente devido ao meio reacional ser oxidante, evitando a formação do complexo citado.

Os registros referentes ao Co^{2+} mostrados na Figura 22 indicam que, para uma concentração de 10 mg L⁻¹, o sinal gerado é superior ao do branco e o referente a solução de 20 mg L⁻¹ é equivalente ao de 0,25 mg L⁻¹ Fe (III). Estas concentrações são bem mais altas do que a encontrada em águas naturais, que é da ordem de 10 µg L⁻¹ [30], portanto podemos considerar que este cátion não causa interferência significativa no procedimento proposto.

O mesmo pode ser dito com relação ao cobre (II), pois os resultados mostrados na Figura 22 não acusaram registros de sinais, ainda que a concentração estudada foi mais alta do que a concentração permitida para águas potáveis, que é 0,02 mg L⁻¹ [5].

9.10 Estudo da repetibilidade

Para averiguar o desempenho do sistema em fluxo proposto foi realizado o estudo de repetibilidade. Os registros de sinais mostrados na Figura 23, são referentes a 15 determinações sucessivas, obtida usando solução contendo 1,5 mg L⁻¹ Fe³⁺ empregando os parâmetros otimizados, listados na Tabela 6.



Figura 23 - Registros dos sinais transientes de 15 determinações sucessivas de ferro. Condições: 0,014 mol L⁻¹HNO₃ transportador; solução 1,5 mg L⁻¹ Fe³⁺; 10 µL de solução 4,0 % KSCN (m/v); 6 pulsos de amostra (60 µL); 10 ciclos de amostragem; reator de 30 cm; 8 µL de solução 0,5 % $K_2O_8S_2$ (m/v).

Os resultados apresentaram perfis com excelente repetibilidade, frequência analítica de 58 determinações por hora e desvio padrão relativo de 0,95 %. Estes dados indicam a boa performance do sistema como um todo.

10 CARACTERÍSTICAS ANALÍTICAS OBTIDAS

Após a otimização das variáveis envolvidas no procedimento analítico, foi processado um conjunto de soluções referência para avaliar as respostas do sistema proposto. Na Figura 24 é mostrada a curva analítica obtida, descrita pela equação: Y = $(0,0183 \pm 0,003) + (0,15326 \pm 0,002)X$, onde Y e X representam a absorbância e a concentração em mg L⁻¹, respectivamente. O coeficiente de

regressão linear R = 0,9997 indica uma ótima resposta linear na faixa de concentração 0,25 a 4,0 mg L⁻¹ Fe³⁺, portanto, o procedimento proposto obedece a Lei de Beer nesta faixa de concentração. Nestas condições, o limite de detecção de 0,013 mg L⁻¹ Fe³⁺ foi estimado considerando 3 vezes o desvio padrão do branco dividido pelo coeficiente angular da curva analítica.



Figura 24 - Curva analítica para determinação de ferro total. Obtida para determinação de ferro em águas de rios, utilizando 4,0 % KSCN (m/v); 6 pulsos de amostra (60 μ L); 10 ciclos de amostragem; reator de 30 cm; 0,5 % K₂O₈S₂ (m/v).

Visando confirmar que efetivamente o procedimento proposto é adequado para efetuar a determinação de ferro em águas de rios, foram processadas soluções de referência de Fe³⁺ e um conjunto de amostras de águas de rios, respectivamente. Na Figura 25 são mostrados os correspondentes sinais transientes gerado pelo fotômetro.



Figura 25 - Sinais transientes das soluções referência e amostras. Da esquerda para direita, replicatas da leitura do sinal do branco; e soluções de referência com concentrações de 0,25; 0,5; 1,0; 1,5; 3,0; 4,0 mg L⁻¹ Fe³⁺, respectivamente; a-h = amostras de águas de rios; x = replicatas descartadas; Os números indicam as concentrações de Fe³⁺ em mg L⁻¹.

Os registros mostrados na Figura 25 apresentam uma boa repetibilidade e estabilidade da linha de base, indicando um bom desempenho íntegro do sistema, incluindo o módulo de análise, o fotômetro e o software de controle e aquisição de dados, com frequência analítica de 50 determinações por hora.

11 DETERMINAÇÃO DE FERRO TOTAL EM AMOSTRAS DE ÁGUAS DE RIOS

Visando verificar a exatidão dos resultados obtidos com o procedimento proposto, amostras de águas de rios foram processadas empregando o método espectrofotométrico 1,10-fenantrolina utilizando o procedimento FIA usual. Os resultados são mostrados na tabela 7.

	*Ferro total mg L ⁻¹	*Ferro total mg L ⁻¹
Amostra	Método proposto	Método de referência
a ⁱ	5,06 ± 0,01	6,56 ± 0,01
b	$1,69 \pm 0,00$	1,39 ± 0,01
С	0,45 ± 0,01	$0,53 \pm 0,00$
d	$1,50 \pm 0,00$	1,11 ± 0,00
е	$0,47 \pm 0,01$	$0,49 \pm 0,00$
f	$1,84 \pm 0,00$	$1,79 \pm 0,00$
g	1,06 ± 0,01	$0,89 \pm 0,00$
h ⁱ	$3,77 \pm 0,00$	3,57±0,00

Tabela 7 – Resultados obtidos pela determinação de ferro total em águas de rios.

Valores das médias das concentrações e incertezas

*Resultados de quatro medições consecutivas

¹Amostra com valores multiplicados pelo fator de diluição

Aplicando-se o teste-*t* pareado entre os dados com 99,7 % de confiança, o valor encontrado foi 2,12 e o valor tabelado 2,36. Tendo em vista que o valor encontrado é menor, o procedimento proposto apresentou concordância com o método de referência.

Os valores das concentrações das amostras variaram entre 0,45 e 5,06 mg L⁻¹, como desvio padrão relativo entre as amostras na faixa de 0,03 a 0,16 %. Os resultados conotam concordância ao esperado, indicando o bom desempenho do sistema proposto comparável ao encontrado na literatura [114].

11.1 Figuras de mérito

Na Tabela 8 são mostradas as características do sistema em fluxo proposto para determinação de ferro em águas, destacando-se o baixo consumo de reagente por determinação.

Parâmetro Método proposto Faixa linear (mg L^{-1}) 0,25 - 4,0 0,9997 Coeficiente linear (R) Limite de detecção (mg L^{-1}) 0.013 Limite de quantificação (mg L^{-1}) 0,043 Desvio padrão relativo (%) 0,95 Frequência analítica (Det h⁻¹) 50 Consumo de amostra (µL)* 600 Consumo do KSCN (mg)* 4,0 Consumo do K₂O₈S₂ (mg)* 0,8 Geração de efluente (µL/det.)* 1000

Tabela 8 - Figuras de mérito do sistema em fluxo proposto

*Valores obtidos por determinação

Os parâmetros analíticos dos dois métodos foram comparados e mostrados na Tabela 9. Ambos os métodos apresentam boa linearidade, com relação ao consumo de reagentes, a metodologia proposta reduziu em aproximadamente 9 vezes o consumo de agente oxidante e reduziu a geração de efluentes em 5 vezes.

Parâmetros	Método proposto	Método de referência
Faixa linear (mg L⁻¹)	0,25-4,0	0,25-4,0
Curva analítica	Y=0,0183 + 0,15326X	Y=8,62154E-4 + 0,09919X
Coeficiente de correlação (r)	0,9997	0,9998
Limite de detecção	0,013	-
Limite de quantificação	0,043	-
RSD (%) ⁱ	0,95	0,35
Frequência analítica (h ⁻¹)	50	90
Consumo de ácido ascórbico (mg) ⁱⁱ	-	7
Consumo de persulfato de potássio (mg) ⁱⁱ	0,8	-
Consumo do reagente cromogênico (mg) ⁱⁱ	4	1,75
Geração de efluente (µL) ⁱⁱⁱ	1000	6000

Tabela 9 - Características analíticas do sistema proposto e do método de referência para determinação de ferro total em águas de rios

RSD (%) desvio padrão relativo correspondente a 15 medições

valores obtidos por determinação
 volume de efluente gerado por determinação

Diante disso, o procedimento proposto apresenta características adequadas para a determinação fotométrica de ferro em campo (análise in situ).

12 CONCLUSÕES

O sistema proposto para determinação de ferro total em águas de rios, apresenta boa resposta analítica para faixa de concentração estudada 0,25-4,0 mg L⁻¹, baixo consumo de reagentes, boa freqüência analítica e mínima geração de efluentes.

De fácil operação e implementação as mini-bombas solenóide trabalharam praticamente durante 6 meses sem apresentarem falha de funcionamento com baixo consumo de reagente (4,8 mg por determinação). Também, a redução do volume de efluente gerado é um atributo que permite classificar o procedimento como ambientalmente benigno.

O reagente empregado no procedimento proposto (KSCN) apresentou estabilidade na formação do complexo em ambientes sem o controle de temperatura, durante mais de 10 dias, comprovado pelo teste de vida útil. Mostrando ser adequado para o uso em campo.

A freqüência de amostragem de 50 h⁻¹ e boa precisão e exatidão dos resultados são parâmetros que indicam que apesar de ser um protótipo de laboratório, o sistema apresentou ótimo desempenho.

As baterias de 6 V podem ser usadas para alimentar os dispositivos de comutação/propulsão por mais de 50 h⁻¹ de trabalho sem recarregar, podendo também ser empregadas para alimentar o fotômetro.

A aplicação do fluxo pulsado, proveniente das mini-bombas solenoide associadas a um fotômetro baseado em LED e fotodetector, permitiu a miniaturização do sistema e montagem de um equipamento portátil de custo reduzido, para determinação de ferro total em águas naturais. Os dados adquiridos mostram que o equipamento pode gerar resultados de qualidade idêntica aos encontrados na literatura.

A quantidade de ferro total das amostras está acima da concentração limite estabelecida pelo Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) de 0,3 mg L⁻¹. Isso pode ser explicado porque as coletas das amostras foram feitas durante o

período de cheia dos rios, estações chuvosas, e nesse período o nível de ferro nas águas superficiais aumenta.

A exatidão do método proposto foi averiguada pelo método FIA usual não apresentando diferença significativa entre os dois métodos estimado com 99,7 % de confiança.

O sistema proposto apresentou desempenho analítico comparável a procedimentos citados literatura, entretanto, apresenta tamanho reduzido e pode ser alimentado com baterias recarregáveis, características que possibilita sua aplicação em análises em campo.

REFERÊNCIAS

1. ROCHA, J. C.; ROSA, A. H.; CARDOSO, A. A. Introdução à química ambiental. 2. ed. Porto Alegre: Bookman, 2009.

2. ROCHA, Z. M. **Microlaboratórios autônomos para o monitoramento de parâmetros de qualidade de água.** 2009. 171 f. Tese (Doutorado em Engenharia Elétrica) - Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Universidade de São Paulo, 2009.

3. WEBER, R. Sistemas costeiros e oceânicos. **Química Nova**, São Paulo, v. 15, p. 137-143, 1992.

4. WHO. **Iron in drinking water**. Geneva, 2003. (WHO/SDE/WSH/03.04/8). Disponível em: http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/chemicals/iron.pdf>. Acesso em 21 abr. 2011.

5. BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Resolução CONAMA nº 20, de 18 de junho de 1986. Estabelece a classificação das águas doces, salobras e salinas do território nacional. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 30 jul 1986. Disponível em: http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=43. Acesso em: 16 fev. 2011.

6. BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária – ANVISA. Resolução CNNPA Nº 12, de 1978, revogada pela Portaria Nº 1.469, de 29 de dezembro de 2000. Aprova as seguintes normas técnicas especiais, do Estado de São Paulo, revistas pela CNNPA, relativas a alimentos e bebidas, para efeito em todo território brasileiro. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 24 jul. 1978. Disponível em: http://www.anvisa.gov.br/legis/resol/12_78_aguas.htm. Acesso em: 16 fev. 2011.

7. BRASIL. Ministério da Saúde. Portaria n. 518, de 25 de março de 2004. Estabelece os procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, e dá outras providências. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 26 mar. 2004. Disponível em: http://portal.saude.gov.br/portal/arquivos/pdf/portaria_518.pdf>. Acesso em: 16 fev. 2010.

8. MIHELCIC, J. R.; ZIMMERMAN, J. B.; RAMASWAMI, A. Integrating Developed and Developing World Knowledge into Global Discussions and Strategies for Sustainability. 1. Science and Technology. **Environmental Science & Technology**, Easton, v. 41, n. 10, p. 3415-3421, 2007.

9. YANG, W.; NAN, J.; SUN, D. An online water quality monitoring and management system developed for the Liming River basin in Daqing, China. **Journal of Environmental Management**, New York, v. 88, p. 318-325, 2008.

10. STOREY, M. V.; VAN DER GAAG, B.; BURNS, B. P. Advances in on-line drinking water quality monitoring and early warning systems. **Water Research**, New York, v. 45, n. 2, p. 741-747, 2011.

11. US ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Disponível em: http://www.epa.gov/gcc/. Acesso em: 22 fev. 2011.
12. RODRIGUES, G. D.; SILVA, L. H. M.; SILVA, M. C. H. Alternativas verdes para o preparo de amostras e determinação de poluentes fenólicos em água. **Química Nova**, São Paulo, v. 33, p. 1-9, 2010.

13. ATKINS, P.; JONES, L. **Princípios de química**: questionando a vida moderna e o meio ambiente. Porto Alegre, Bookman, 2001.

14. KOTZ, J. C.; TREICHEL JUNIOR, P. M. **Química geral e reações químicas**. Tradução de F. M. VICHI. 5. ed. São Paulo: Thonson Learning, 2007.

15. COX, P. A. **The elements on earth**. Oxford: Oxford University Press, 1997.

16. INTERNATIONAL LABOUR OFFICE. **Encyclopeadia of Occupational Health and Safety**. Geneve, 1997, v. 3. p. 63.1-63.8.

17. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE MEDICINA BIOMOLECULAR. Disponível em: http://www.medicinacomplementar.com.br/tema031005.asp. Acesso em: 27 abr. 2011.

18. PRADA, S. M. Caracterização estrutural do complexo Cu(II)/ DPKBH e desenvolvimento/aplicação de método espectrofotométrico em fluxo, empregando multicomutação e amostragem binária, para determinação de Cu(II), Fe(II) e Fe(III). 2001. 270 f. Tese (Doutorado) – Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2001.

19. LIEU, P. T. et al. The roles of iron in health and disease. **Molecular Aspects** of Medicine, Oxford, v. 22, n. 1-2, p. 1-87, 2001.

20. SAHIN, Ç. A.; TOKGÖZ, I.; BEKTAS, S. Preconcentration and determination of iron and copper in spice samples by cloud point extraction and flow injection flame atomic absorption spectrometry. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 181, n. 1-3, p. 359-365, 2010.

21. UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ - UFPA. Disponível em: http://www.ufpa.br/ccen/quimica/laboratorio%20de%20qanalmoderna_arquivos/pag e0012.htm>. Acesso em: 24 mar. 2010.

22. COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO - CETESB. Disponível em: http://www.cetesb.sp.gov.br/userfiles/file/agua/aguas-superficiais/variaveis.pdf>. Acesso em: 16 fev. 2010.

23. PÁSCOA, R. N. M. J.; TÓTH, I. V.; RANGEL, A. O. S. S. A multi-syringe flow injection system for the spectrophotometric determination of trace levels of iron in waters using a liquid waveguide capillary cell and different chelating resins and reaction chemistries. **Microchemical Journal**, New York, v. 93, n. 2, p. 153-158, 2009.

24. USSHER, S. J. et al. Investigation of iron(III) reduction and trace metal interferences in the determination of dissolved iron in seawater using flow injection with luminol chemiluminescence detection. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 652, n. 1-2, p. 259-265, 2009.

25. AREIAS, M. C. D. C. et al. A new simultaneous spectrophotometric method for determination of iron(ii) and iron(iii) in natural waters. **Spectroscopy Letters**, New York, v. 34, n. 3, p. 289-300, 2001.

26. WARD, N. I. Trace elements In: FIFIELD, F. W.; HAINES, P. J. (Ed.). **Environmental analytical chemistry**. Cambridge: Blackwell Publishing, 1995. p. 360-392.

27. DA CONCEIÇÃO, A. C. L.; et al. Flow injection-assisted optical sensor for determination of iron(II) and iron(III) in natural water. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 343, n. 3, p. 191-197, 1997.

28. YAMINI, Y.; HEJAZI, L. MOHAMMADI, D. E. Solid Phase Extraction and Simultaneous Spectrophotometric Determination of Trace Amounts of Copper and Iron Using Mixture of Ligands. **Microchimica Acta**, Heidelberg, v. 142, n. 1, p. 21-25, 2003.

29. BAG, H. et al. Determination of Fe(II) and Fe(III) in water by flame atomic absorption spectrophotometry after their separation with *aspergilus niger* immobilized on sepiolite. **Analytical Sciences**, Tokyo, v. 17, n. 7, p. 901-904, 2001.

30. EATON, A. D.; CLESCERI, L. S.; GREENBERG, A. E. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 20. ed. Washington: APHA, 1999.

31. FERES, M. A.; REIS, B. F. A downsized flow set up based on multicommutation for the sequential photometric determination of iron (II)/iron (III) and nitrite/nitrate in surface water. **Talanta**, London, v. 68, n. 2, p. 422-428, 2005.

32. SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Fundamentos de química analítica**. Tradução Marco Tadeu Grassi. 8. ed. São Paulo: Thomson Learning, 2007. 999 p.

33. VIEIRA, J. A. Estudo comparativo de sistemas de análise química em fluxo empregando FIA com multicomutação e amostragem binária, FIA com amostragem sanduíche, fluxo monossegmentado e injeção seqüencial. 2001.
96 f. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2001.

34. KASS, M.; IVASKA, A. Spectrophotometric determination of iron(III) and total iron by sequential injection analysis technique. **Talanta**, London, v. 58, n. 6, p. 1131-1137, 2002.

35. VIEIRA, J. A. et al. A versatile set up for implementing different flow analysis approaches: Spectrophotometric determination of nickel in steel alloys. **Microchemical Journal**, New York, v. 82, n. 1, p. 56-60, 2006.

36. OGUMA, K.; YOSHIOKA, O. Flow-injection simultaneous determination of iron(III) and copper(II) and of iron(III) and palladium(II) based on photochemical reactions of thiocyanato-complexes. **Talanta**, London, v. 58, n. 6, p. 1077-1087, 2002.

37. RÓDENAS-TORRALBA, E. et al. Evaluation of a multicommuted flow system for photometric environmental measurements. **Journal of Automated Methods and Management in Chemistry**, New York, v. 2006, p. 1-9, 2006.

38. SADER, A. P. O. Estudo espectrofotométrico do sistema cobalto (II) / tiocianato e seu aproveitamento analítico. 2002. 91 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2002.

39. TEIXEIRA, L. S. G.; ROCHA, F. R. P. A green analytical procedure for sensitive and selective determination of iron in water samples by flow-injection solid-phase spectrophotometry. **Talanta**, London, v. 71, n. 4, p. 1507-1511, 2007.

40. ROCHA, F. R. P.; TEIXEIRA, L. S. G. Estratégias para aumento de sensibilidade em espectrofotometria UV-VIS. **Química Nova**, São Paulo, v. 27, p. 807-812, 2004.

41. PONS, C.; FORTEZA, R.; CERDÀ, V. The use of anion-exchange disks in an optrode coupled to a multi-syringe flow-injection system for the determination and speciation analysis of iron in natural water samples. **Talanta**, London, v. 66, n. 1, p. 210-217, 2005.

42. ASAN, A. et al. Flow injection spectrophotometric determination of iron(III) using diphenylamine-4-sulfonic acid sodium salt. **Chemical Papers**, Bratislava, v. 62, n. 4, p. 345-349, 2008.

43. HO, C. K. et al. Overview of sensors and needs for environmental monitoring. **Sensors**, Basel, v. 5, n. 1, p. 4-37, 2005.

44. VOGEL, A. I. **Análise química quantitativa**. Tradução Júlio Carlos Afonso. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002. 462 p.

45. KRUG, F. J. (Ed.). **Métodos de preparo de amostras**: fundamentos sobre preparo de amostras orgânicas e inorgânicas para análise elementar. 1. ed. rev. Piracicaba: Copiadora Luiz de Queiroz, 2010. 340 p.

46. MARLE, L.; GREENWAY, G. M. Microfluidic devices for environmental monitoring. **Trends in Analytical Chemistry**, Amsterdam, v. 24, p. 795-802, 2005.

47. ROCHA, F. R. P.; MARTELLI, P. B.; REIS, B. F. Experimentos didáticos utilizando sistemas de análise por injeção em fluxo. **Química Nova**, São Paulo, v. 23, p. 119-125, 2000.

48. 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 o uso doméstico e industrial. 2006. 127 f. Tese (Doutorado em Ciências) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2006.

49. PRADO, A. G. S. Química verde, os desafios da química no novo milênio. **Química Nova**, São Paulo, v. 26, p. 738-744, 2003.

50. SKEGGS, L. T. An automatic method for colorimetric analysis. **Technical Bulletin of the Registry of Medical Technologists**, Baltimore, v. 28, n. 3, p. 171-182, 1957.

51. RUZICKA, J.; HANSEN, E. H. Flow injection analyses: Part I. A new concept of fast continuous flow analysis. **Analytica Chimica Acta,** Amsterdam, v. 78, n. 1, p. 145-157, 1975.

52. REIS, B. F.; GINÉ, M. F.; KRONKA, E. A. M. A análise química por injeção em fluxo contínuo. **Química Nova**, São Paulo, v. 12, p. 82-91, 1989.

53. 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, p. 570-573, 1993.

54. BERGAMIN FILHO, H. et al. Solvent extraction in continuous flow injection analysis: Determination of molybdenum in plant material. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 101, n. 1, p. 9-16, 1978.

55. REIS, B. F. et al. Merging zones in flow injection analysis: Part 3. Spectrophotometric determination of aluminium in plant and soil materials with sequential addition of pulsed reagents. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 107, p. 309-317, 1979.

56. GINÉ, M. F. et al. Simultaneous determination of nitrate and nitrite by flow injection analysis. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 114, p. 191-197, 1980.

57. KARLBERG, B.; PACEY, G. E. **Flow injection analysis**. A practical guide. 1. ed. Amsterdam: Elsevier, 1989. 372 p.

58. MIRÓ, M.; CERDÁ, V.; ESTELA, J. M. Multisyringe flow injection analysis: characterization and applications. **Trends in Analytical Chemistry**, Amsterdam, v. 21, n. 3, p. 199-210, 2002.

59. OLIVEIRA, H. M. et al. Multisyringe flow injection system for solid-phase extraction coupled to liquid chromatography using monolithic column for screening of phenolic pollutants. **Talanta**, London, v. 77, n. 4, p. 1466-1472, 2009.

60. VIEIRA, J. A.; RAIMUNDO, I. M.; REIS, B. F. Turbidimetric determination of sulphate employing gravity flow-based systems. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 438, n. 1-2, p. 75-81, 2001.

61. ANDRADE, J. C.; FERREIRA, M.; BACCAN, N. Sistema gravitacional de alimentação de líquidos com vazão constante para uso em análise por injeção em fluxo. **Química Nova**, São Paulo, v. 9, p. 123-128, 1986.

62. ROCHA, F. R.; INFANTE, C. M. C.; MELCHERT, W. R. A multi-purpose Flow System Based on Multi-commutation. **Spectroscopy Letters**, New York, v. 39, n. 6, p. 651-668, 2006.

63. REIS, B. F. et al. Multicommutation in flow analysis. Part 1. Binary sampling: concepts, instrumentation and spectrophotometric determination of iron in plant digests. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 293, n. 1-2, p. 129-138, 1994.

64. DA SILVA, J. A. F.; LAGO, C. L. Módulo eletrônico de controle para válvulas solenóide. **Química Nova**, São Paulo, v. 25, p. 842-843, 2002.

65. MARTELLI, P. B. et al. Muticommutation in flow analysis. Part 2. Binary sampling for spectrophotometric determination of nickel, iron and chromium in steel alloys. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 308, p. 397-404, 1995.

66. LENARDÃO, E. J. et al. "GREEN CHEMISTRY" - Os 12 princípios da química verde e sua inserção nas atividades de ensino e pesquisa. **Química Nova**, São Paulo, v. 26, p. 123-129, 2003.

67. SILVA, F. M.; LACERDA, P. S. B.; JUNIOR, J. J. Desenvolvimento sustentável e química verde. **Química Nova**, São Paulo, v. 28, p. 103-110, 2005.

68. KRONKA, E. A. M. et al. Multicomutação e amostragem binária em análise química em fluxo. Determinação espectrofotométrica de ortofosfato em águas naturais. **Química Nova**, São Paulo, v. 20, p. 372-376, 1997.

69. DE ARMAS, G. et al. Time-based multisyringe flow injection system for the spectrofluorimetric determination of aluminium. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 455, n. 1, p. 149-157, 2002.

70. GOMES, D. M. C. et al. Spectrophotometric determination of iron and boron in soil extracts using a multi-syringe flow injection system. **Talanta**, London, v. 66, n. 3, p. 703-711, 2005.

71. 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.

72. MORAIS, I. P. A. et al. Flow-through solid-phase based optical sensor for the multisyringe flow injection trace determination of orthophosphate in waters with chemiluminescence detection. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 506, n. 1, p. 17-24, 2004.

73. ALMEIDA, M. I. G. S. et al. Multi-syringe flow injection system with in-line microwave digestion for the determination of phosphorus. **Talanta**, London, v. 64, n. 5, p. 1283-1289, 2004.

74. PONS, C. et al. The application of multicommutated flow techniques to the determination of iron. **Trends in Analytical Chemistry**, Amsterdam, v. 25, n. 6, p. 583-588, 2006.

75. ROCHA, F. R. P. et al. Simultaneous In-Line Concentration for Spectrophotometric Determination of Cations and Anions. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, São Paulo, v. 15, p. 38-42, 2004.

76. TÓTH, I. V. et al. Determination of Aluminum(III) in crystallized fruit samples using a multicommutated flow system. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 52, n. 9, p. 2450-2454, 2004.

77. SMIRDELE, M. et al. Desenvolvimento de um micro-aquecedor para sistemas de análise química em fluxo. Determinação espectrofotométrica de manganês em plantas. **Química Nova**, São Paulo, v. 27, p. 50-54, 2004.

78. LLORENT-MARTÍNEZ, E. J. et al. Multi-commutated Flow-through Multioptosensing: A Tool for Environmental Analysis. **Spectroscopy Letters**, New York, v. 39, n. 6, p. 619-629, 2006.

79. RODENAS-TORRALBA, E. et al. Micropumping multicommutation turbidimetric analysis of waters. **Talanta**, London, v. 73, n. 4, p. 742-747, 2007.

80. LIMA, J. L. F. C. et al. Multi-pumping flow systems: an automation tool. **Talanta**, London, v. 64, n. 5, p. 1091-1098, 2004.

81. BORGES, S. S. et al. Downscaling a multicommuted flow injection analysis system for the photometric determination of iodate in table salt. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 668, p. 3-7, 2010.

82. LAPA, R. A. S. et al. Multi-pumping in flow analysis: concepts, instrumentation, potentialities. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 466, n. 1, p. 125-132, 2002.

83. SANTOS, J. L. M. et al. Multi-pumping flow systems: The potential of simplicity. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 600, n. 1-2, p. 21-28, 2007.

84. DIAS, A. C. B. et al. A critical comparison of analytical flow systems exploiting streamlined and pulsed flows. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, Heidelberg, v. 388, n. 5, p. 1303-1310, 2007.

85. PONS, C.; FORTEZA, R.; CERDÀ, V. Multi-pumping flow system for the determination, solid-phase extraction and speciation analysis of iron. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 550, n. 1-2, p. 33-39, 2005.

86. FERNANDES, R. N. et al. Multi-pumping mechanised determination of selenium in natural waters by light emitting diode (LED) spectrometry. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, São Paulo, v. 20, n. 7, p. 1242-1248, 2009.

87. RÓDENAS-TORRALBA, E. et al. Multipumping nitrite determination in exhaled breath condensate. **Spectroscopy Letters**, New York, v. 39, n. 6, p. 683-697, 2006.

88. SILVA JÚNIOR, J. J. et al. Spectrophotometric determination of thiocyanate in human saliva employing micropumping multicommutation flow system. **Spectroscopy Letters**, New York, v. 43, n. 3, p. 213-219, 2010.

89. SILVA, S. G.; ROCHA, F. R. P. A flow injection procedure based on solenoid micro-pumps for spectrophotometric determination of free glycerol in biodiesel. **Talanta**, London, v. 83, n. 2, p. 559-564, 2010.

90. RÓDENAS-TORRALBA, E. et al. Evaluation of a multicommuted flow system

for photometric environmental measurements. **Journal of Automated Methods and Management in Chemistry**, New York, v. 2006, p. 1-9, 2006.

91. DASGUPTA, P. K. et al. Light emitting diode based flow-through optical absorption detectors. **Talanta**, London, v. 40, n. 1, p. 53-74, 1993.

92. FLASCHKA, H. et al. Light Emitting Diodes and Phototransistors in Photometric Modules. **Analytical Letters**, New York, v. 6, n. 7, p. 585-594, 1973.

93. LU, Q.; COLLINS, G. E. Microchip separations of transition metal ions via LED absorbance detection of their PAR complexes. **The Analyst**, London, v. 126, p. 429-432, 2001.

94. KOCH, S. Optical flow-cell multichannel immunosensor for the detection of biological warfare agents. **Biosensors and Bioelectronics**, Barking, v. 14, n. 10-11, p. 779-784, 2000.

95. CIORTEA, L. New optoelectronic device for real time monitoring of human blood sedimentation. **Instrumentation Science & Technology**, Monticello, v. 29, n. 4, p. 267-281, 2001.

96. CHAGAS, I. P. Desenvolvimento de um fotômetro portátil NIR para determinação do teor de água no álcool combustível e do teor de etanol na gasolina. 2006. 150 f. Tese (Doutorado) - Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006.

97. MALINEN, J. LED-based NIR spectrometer module for hand-held and process analyser applications. **Sensors and Actuators B: Chemical**, Lausanne, v. 51, n. 1-3, p. 220-226, 1998.

98. FUNDAÇÃO DE AMPARO À PESQUISA DO ESTADO DE SÃO PAULO. Disponível em: http://www.agencia.fapesp.br/materia/13432/semaforo-de-led.htm. Acesso em: 10 fev. 2011.

BOYLESTAD, R. L.; NASHELSKY, L. Electronic devices and circuit theory.ed. New Jersey: Pearson Prentice Hall, 1996.

100. MORALES-RUBIO, A.; REIS, B. F.; DE LA GUARDIA, M. Multi-commutation in spectrometry. **Trends in Analytical Chemistry**, Amsterdam, v. 28, n. 7, p. 903-913, 2009.

101. TROJANOWICZ, M.; WORSFOLD, P. J.; CLINCH, J. R. Solid-state photometric detectors for flow injection analysis. **Trends in Analytical Chemistry**, Amsterdam, v. 7, n. 8, p. 301-305, 1988.

102. RAIMUNDO, I. M.; PASQUINI, C. Espectrofotometria multicanal e arranjos de fotodiodos. **Química Nova**, São Paulo, v. 20, p. 83-88, 1997.

103. BETTERIDGE, D.; et al. A highly sensitive flow-through phototransducer for unsegmented continuous-flow analysis demonstrating high-speed spectrophotometry at the parts per 109 level and a new method of refractometric determinations. **The Analyst**, London, v. 103, n. 1230, p. 897-908, 1978.

104. PASQUINI, C.; RAIMUNDO, I. M. Um fotômetro simples para análise por injeção em fluxo. **Química Nova**, São Paulo, v. 7, p. 24-28, 1984.

105. O' TOOLE, M. DIAMOND, D. Absorbance based light emitting diode optical sensors and sensing devices. **Sensors**, Basel, v. 8, p. 2453-2479, 2008.

106. 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.

107. TIAN, K.; DASGUPTA, P. K. Automated Measurement of Lipid Hydroperoxides in Oil and Fat Samples by Flow Injection Photometry. **Analytical Chemistry**, Washington, DC, v. 71, n. 10, p. 2053-2058, 1999.

108. 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**, London, v. 58, n. 4, p. 729-737, 2002.

109. LAVORANTE, A. F. Desenvolvimento de instrumentação e procedimentos analíticos automáticos para a determinação espectrofotométrica de tensoativos em água. 2006. 171 f. Tese (Doutorado em Ciências) - Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2006.

110. SILVA, M. B. Desenvolvimento de um fotômetro portátil usando LED como fotodetector e de procedimentos analíticos automáticos empregando multicomutação em fluxo. 2008. 83 f. Tese (Doutorado em Ciências) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2008.

111. GAIÃO, E. N. et al. Um fotômetro multi-led microcontrolado, portátil e de baixo custo. **Química Nova**, São Paulo, v. 28, p. 1102-1105, 2005.

112. PIRES, C. K. et al. Speciation of chromium in natural waters by micropumping multicommutated light emitting diode photometry. **Talanta**, London, v. 72, n. 4, p. 1370-1377, 2007.

113. FERES, M. A.; LAVORANTE, A. F.; REIS, B. F. Development of environmentally sustainable procedures for the determination of orthophosphate and total iron in fresh water, employing a homemade LED-based photometer and a multicommuted approach. **Brazilian Journal of Analytical Chemistry**, Campinas, v. 1, n. 1, p. 42-48, 2010.

114. MORTATTI, J. et al. Determination of iron in natural-waters and plant-material with 1,10-phenanthroline by flow-injection analysis. **The Analyst**, London, v. 107, n. 1275, p. 659-663, 1982.

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

116. RUSSEL, J. B. **Química geral**. Tradução Márcia Guekesian et al. 2. ed. São Paulo: Makron Books, 1994. v. 2.

117. CURI, D. Colorimetria – Determinação de Fe³⁺ em água. **Química Nova na Escola**, São Paulo, n. 24, 2006. Disponível em: http://qnesc.sbq.org.br/online/qnesc24/eeq3.pdf. Acesso em: 11 fev. 2011.