INSTITUTO DE QUÍMICA

DESENVOLVIMENTO DE METODOLOGIA ANALÍTICA PARA METAIS PESADOS EM ÁGUAS, BASEADA EM SISTEMA INTEGRADO DE FOTOMINERALIZAÇÃO, DESOXIGENAÇÃO E DETERMINAÇÃO VOLTAMÉTRICA EM FLUXO

Andrea Cavicchioli

(Tese de Doutorado)

ORIENTADOR: Prof. Dr. Ivano Gebhardt Rolf Gutz

SÃO PAULO
07/10/2002

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

C382d Cavicchioli, Andrea
Desenvolvimento de metodologia analítica para metais pesados em águas, baseada em sistema integrado de fotomineralização, desoxigenação e determinação voltamétrica em fluxo / Andrea Cavicchioli. -- São Paulo, 2002.
156p.

Tese (doutorado) – Instituto de Química da Universidade de São Paulo. Departamento de Química Fundamental.
Orientador: Gutz, Ivano Gebhardt Rolf

1. Química ambiental 2. Análise por injeção em fluxo : Química 3. Preparação de amostras : Química analítica
I. T. II. Gutz, Ivano Gebhardt Rolf, orientador.

540amb CDD

***“Desenvolvimento de Metodologia Analítica para Metais
Pesados em Águas, Baseada em Sistema Integrado de
Fotomineralização, Desoxigenação e Determinação
Voltamétrica em Fluxo”***

ANDREA CAVICCHIOLI

Tese de Doutorado submetida ao Instituto de Química da
Universidade de São Paulo como parte dos requisitos necessários à
obtenção do grau de Doutor em Química – Área: Química Analítica.

Aprovada por:

Prof. Dr. IVANO GÉBHARDT ROLF GUTZ
IQ – USP
(Orientador e Presidente)

Prof. Dr. JORGE CÉSAR MASINI
IQ – USP

Prof. Dr. PEDRO VITORIANO DE OLIVEIRA
IQ – USP

Prof. Dr. ORLANDO FATIBELLO FILHO
UFSCar

Profa. Dra. MARIA INÊS COSTA GANTAGALLO
IPEN – SP

SÃO PAULO
07 DE OUTUBRO 2002

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer o INSTITUTO DE QUÍMICA da USP e a FAPESP que forneceram a estrutura e as condições financeiras para eu realizar este trabalho, assim como todas as pessoas desta Universidade, do Instituto e do Laboratório de Automação e Instrumentação Analítica que conviveram comigo nestes quatro anos.

Em particular, quero lembrar de maneira especial, os que disponibilizaram seu tempo e suas energias sugerindo idéias e propondo soluções para esta pesquisa: Adriana Paolucci, Carlos, Claudimir, Eduardo, Fabiano, Fernando, Flavio, Gilberto, Jairo, José Alberto, José Geraldo, Luis Marcelo, Marco Antonio, Marcos Amendola, Maria Ines, Pedro, Perola e Ricardo.

Além disso, quero manifestar meu carinho e meus agradecimentos para os amigos que viveram ao meu lado o dia-dia desta fase de minha vida, uma fase de crescimento profissional, de descobertas e de amadurecimento, pessoas que compartilharam comigo pequenos e grandes prazeres como o gosto pelas artes, o convívio amistoso e as viagens, mas também as frustrações e as lutas para uma vida digna e um mundo mais justo: Adalgiza, Adriana, André, Angela, Daniela, Ismenia, José Roberto, Luis, Marcelo, Mauro. Ederson.

AOS MEUS PAIS que aceitaram de bom grau que eu seguisse um caminho que talvez não fosse o que eles tinham planejado quando investiram esforços e sacrifícios na educação e no preparo psicológico e moral que me permitiram crescer como pessoa e como pesquisador. A eles do quais, sem que o saibam, herdei aquele certo espírito aventureiro que acabou me levando tão longe deles e da minha terra natal;

À FAMÍLIA DA SILVA: Almerinda, Valdivino, Rosania, Regiane, Roselane e Ederson que, com aquele espírito autenticamente hospitaleiro que caracteriza tão fortemente o povo mineiro, abriram as portas de seu lar, se tornando para mim uma segunda família. Eder, muito obrigado, entre muitas outras coisas, por ter compartilhado comigo sua família;

A IVANO GUTZ, um pesquisador de extraordinária criatividade e inteligência, educador infatigável e humanista, que me honrou com sua confiança e me incorporou a seu grupo de pesquisa, inspirando constantemente meu trabalho com idéias novas e discussões preciosas;

a estas pessoas dedico este modesto tributo de minha admiração e gratidão.

POR TODA PARTE O SEDENTARISMO PARECE TER VENCIDO, MAS O VELHO NÔMADE QUE REPOUSA DENTRO DE NÓS NÃO MORRE JAMAIS E, QUANDO MENOS ESPERAMOS, SEU ÍMPETO NEURÓTICO SE LEVANTA DO SONO E NOS IMPELE A VIAJAR.

O VILAREJO E O PORTO CONVIVEM E LUTAM DENTRO DE NÓS, COMO NECESSIDADES BIOLÓGICAS HERDADAS DA PRÉ-HISTÓRIA, AMBAS INDISPENSÁVEIS PARA O CAMINHO DA CIVILIZAÇÃO. NOS PORTOS E NOS VALES O HOMEM REALIZOU SEU PROGRESSO, MAS FOI PELAS PLANÍCIES E PELOS MARES QUE TAL PROGRESSO SE ESPALHOU PELO MUNDO...

OS NÔMADES NUNCA CONSTRUÍRAM AS OBRAS PRIMAS DA ARQUITETURA QUE REQUEREM ANOS DE VIDA ESTÁVEL, MAS CONSTRUÍRAM AS GRANDES RELIGIÕES, APERFEIÇOARAM NOSSO CONHECIMENTO DO UNIVERSO ESTRELADO E ELABORARAM MODELOS DE VIDA QUE SE TORNARAM IMPRESSOS PARA SEMPRE EM NOSSO IMAGINÁRIO COLETIVO E NOS AGITAM...

VIAGEM É SEMPRE ANSIEDADE E CURIOSIDADE: A RAÍZ DA PALAVRA *TRAVEL* É A MESMA QUE TRABALHO, QUE EM ITALIANO É USADA PARA INDICAR ÀS DORES DO PARTO, AO SOFRIMENTO EM VISTA DE UMA VIDA NOVA...

O NÔMADE, SEGUNDO O QUE DIZEM, AINDA GUARDA O SEGREDO DA FELICIDADE QUE O MORADOR DA CIDADE PERDEU E ÀQUELE SEGREDO IMOLA O CONFORTO E A SEGURANÇA. A VIAGEM TEM MÚLTIPLOS FRUTOS, ÁLIBIS E SENTIMENTOS, MAS SOMENTE UM ÚNICO MOTIVO INTERIOR QUE O DETERMINA: A BUSCA DE UMA FELICIDADE REMOTA...

(Domenico De Masi, *O ÓCIO CREATIVO*)

RESUMO, p.1

ABSTRACT, p. 2

1. INTRODUÇÃO, p. 3

1.1 Metais pesados no meio ambiente, p. 3

1.2 Especiação dos metais, p. 6

1.3 Técnicas eletroquímicas para determinação de metais, p. 9

1.4 Análise em fluxo, p. 15

1.4.1 Transferência de gases em sistemas líquidos em fluxo, p. 18

1.4.2 Análise em fluxo monosegmentado: introdução e eliminação de bolhas em linha, p. 19

1.4.3 Detectores voltamétricos para sistemas em fluxo, p. 21

1.5 Pré-tratamento de amostra, p. 24

1.5.1 Pré-tratamento por irradiação UV, p. 28

1.5.2 Aspectos práticos e teóricos dos processos de fotodegradação de substratos orgânicos, p. 31

1.6 Fotocatálise heterogênea, p. 38

1.7 Finalidades deste trabalho, p. 46

2. PARTE EXPERIMENTAL, p. 52

2.1 Equipamentos eletroanalíticos, p. 52

2.2 Materiais utilizados para a construção do Sistema I de pré-tratamento e determinação em *batch*, p. 55

2.3 Materiais utilizados para a construção do primeiro protótipo de fotodigestor (*Protótipo I*), p. 55

2.4 Materiais químicos, p. 57

2.5 Materiais utilizados para a construção do primeiro protótipo de fotodigestor (*Protótipo II*), p. 58

2.6 Materiais utilizados para a construção do primeiro protótipo de fotodigestor (*Protótipo III*), p. 59

2.7 Materiais utilizados para a construção dos Sistemas II e III de pré-tratamento e determinação em fluxo, p. 59

2.8 Adaptadores FIA/EGPM, p. 62

2.9 Materiais utilizados para a construção do sistema mecanizado de injeção, fotodigestão, desoxigenação, acumulação e determinação em fluxo, p. 64

2.9.1 Sistema de injeção, p. 64

2.9.2 Drivers, p. 64

2.9.3 Fotodigestor, p. 64

2.9.4 Módulo integrado e mecanizado de injeção e irradiação, p. 64

3. DESENVOLVIMENTO, RESULTADOS E DISCUSSÃO, p. 66

3.1 Sistema de fotodigestão e determinação polarográfica, p. 66

3.2 Digestor fotoquímico, p. 67

3.3 Amostras-modelo, p. 69

3.4 Fotodigestão de EDTA, p. 72

3.4.1 Controle do pH, p. 72

3.4.2 Digestão fotocatalítica: efeito do uso de bobinas de quartzo, p. 74

3.4.3 Acompanhamento do sinal polarográfico do EDTA durante a fotodegradação, p. 75

3.4.4 Efeito da temperatura na digestão fotocatalítica de EDTA

3.4.5 Efeito da quantidade TiO_2 , p. 78

3.4.6 Efeito de scavengers na digestão fotocatalítica, p. 82

3.4.7 Inconvenientes do uso de TiO_2 , p. 88

3.5 Modelos alternativos de fotodigestores, p. 93

3.6 Apreciação parcial dos resultados e concepção de sistema integrado de fotodigestão, desoxigenação, acumulação e determinação em fluxo, p. 98

3.6.1 Avaliação do Sistema III para a determinação de Cd(II) em níveis de traço, p. 103

3.6.2 Adaptadores FIA para eletrodos de gota pendente de mercúrio, p. 110

3.6.3 Interferência do TiO_2 no sistema tipo III na determinação de Cd(II) em baixos níveis, p. 120

3.6.4 Sistema III para a determinação de Cd(II) em níveis de traço com fotodigestão de EDTA, p. 123

3.6.5 Troca de eletrólito. Determinação de Cd(II) em amostras semi-reais/matrizes reais, p. 126

3.7 Desenvolvimento de sistema mecanizado de injeção, fotodigestão, desoxigenação, acumulação e determinação em fluxo, p. 130

3.7.1 Planejamento do sistema de injeção, p. 130

3.7.2 Drivers para interfaceamento com microcomputador, p. 132

3.7.3 Software de controle do sistema de injeção, p. 135

3.7.4 Aperfeiçoamento do digestor fotoquímico, p. 139

3.7.5 Planejamento do modulo injeção-digestão em fluxo, p. 141

4. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS, p. 143

5. BIBLIOGRAFIA, p. 147

RESUMO

Neste trabalho foram desenvolvidos e avaliados sistemas integrados de fotodegradação de material orgânico precedendo a determinação voltamétrica, em *batch* e em fluxo, de metais pesados em níveis de traço, em amostras de água e outras matrizes. Em particular, pela primeira vez, foi proposto, para a abertura das amostras, o método da degradação fotocatalítica mediada por TiO_2 (Degussa P-25, via de regra 0,1% em peso) em suspensão. O quelato Cd(II)-EDTA atuou como sistema modelo nesta investigação baseada na recuperação do sinal voltamétrico do metal, inicialmente suprimido, através da parcial ou total destruição do ligante orgânico. Mostrou-se que a degradação fotocatalítica permite acelerar significativamente o processo, especialmente na presença de *scavengers* de elétrons, como O_2 e a temperaturas acima da ambiente. Além disso, o maior aproveitamento da região próxima ao visível do espectro de emissão das lâmpadas, proporciona uma série de vantagens práticas, como o uso de bobinas de PTFE, no lugar das de quartzo, para a exposição das amostras à radiação ou o emprego de lâmpadas de fluorescência no lugar das de vapor de mercúrio.

Observou-se que a presença de partículas de TiO_2 não afeta significativamente o sinal polarográfico (NPP) e voltamétrico (ASV) do Cd(II) , apesar da deposição de certa quantidade deste óxido na superfície do eletrodo, ocasionando redução na sobretensão de H_2 em meio ácido. Para metais com potencial redox menor que o Cd(II) , a troca de eletrólito (em fluxo) representa uma elegante solução para contornar o problema. Já, fenômenos de adsorção do analito na superfície do TiO_2 , observado com Pb(II) mas não com Cd(II) , puderam ser prevenidos no caso do Pb(II) com o uso de eletrólitos com $\text{pH} < 2$.

Examinou-se amplamente a operação em fluxo monosegmentado (MSFA), em sistemas integrados de injeção, fotodigestão, remoção de bolhas, desoxigenação, pré-concentração na superfície do EGPM e determinação, após eventual troca do eletrólito até níveis de Cd(II) da ordem de $\mu\text{g L}^{-1}$ e excessos de EDTA de até 1:500. Em particular, avaliou-se sistematicamente o uso de adaptadores FIA-EGPM. Estes estudos serviram de base para a idealização e a montagem de um sistema mecanizado prático e compacto, com operação de rotina controlado por software.

Aplicações iniciais a alguns tipos de amostras ou matrizes reais (enriquecidas com padrão de Cd(II) e outros metais) que se seguiram ao aprofundado estudo do siste-

ma modelo demonstraram a potencialidade da técnica, que passa a constituir atraente alternativa a ser considerada num leque de aplicações reais.

ABSTRACT

The present work aimed to develop and assess integrated devices for the photo-degradation of organic matter prior to the voltammetric determination of trace heavy metals in water samples as well as in other matrixes, in batch and flowing systems. In particular, for the first time, for the sample digestion step a TiO_2 -mediated photocatalytic degradation method is proposed. This is based on the use of suspensions of Degussa P-25 TiO_2 , usually 0.1% w/w in the samples to be treated. The chelate Cd(II)-EDTA acted as a model system in investigations in which the voltammetric signal, suppressed at first, was recovered upon partial or total destruction of the organic ligand. Significant process enhancement speed is obtained with the photocatalytic degradation, especially in the presence of electron scavengers, such as dissolved O_2 , and at temperature above ambient values. In addition to this, thanks to this UV- TiO_2 -mediated method, it is possible not only to make use of a broader portion of the radiation but also to benefit from other advantages, such as the use of PTFE rather than quartz for the manufacture of the reactor coil and the utilisation of fluorescent lamps instead of mercury ones.

It was observed that the presence of colloidal particles of TiO_2 does not significantly affect the polarographic (NPP) nor the voltammetric (ASV) Cd(II) signal, even if a small amount is deposited onto the electrode surface. This causes the reduction of the H_2 overvoltage in acidic medium. For metals with redox potential lower than cadmium's, the electrolyte exchange under flowing conditions represents an elegant way to overcome the problem. Phenomena of analyte adsorption on TiO_2 , observed for Pb(II) but not for Cd(II) , were prevented in the case of Pb(II) by operating at pH lower than 2.

Monosegmented Flow Analysis systems (MSFA), integrating the injection, photodigestion, bubbles removal, degassing, preconcentration on the HMDE, determination and electrolyte exchange (as needed) steps, were thoroughly examined for Cd(II) levels of as little as few $\mu\text{g L}^{-1}$ in the presence of EDTA 1:500 (w/w). More notably, a number of FIA-MDE adaptors were systematically assessed. The investigations resulted in the design and construction of a practical and compact mechanised system, controlled by software, for routine analysis. Some applications on real samples or spiked real matrixes have shown the potentials of the technique which seems to represent an attractive alternative for a wider range of real applications.

1 INTRODUÇÃO

1.1 Metais pesados no meio ambiente

Os metais pesados são encontrados naturalmente no ecossistema aquático até nos locais mais remotos e menos sujeitos a fontes poluidoras, com níveis variando em função do tipo de solo, de rochas presentes e outros fatores como, por exemplo, as deposições secas e úmidas de substâncias lançadas da atmosfera durante incêndios e atividades vulcânicas (Vandecasteele et al., 1993; Novotny, 1995; Patterson, et al., 1998). Ciclos físicos, químicos e bioquímicos de absorção, combinação e transporte controlam sua distribuição e amenizam seus efeitos através, eventualmente, de sua parcial sedimentação na forma de compostos insolúveis (Buffle, 1988; Batley, 1989). Assim, em condições normais, suas concentrações são da ordem de até alguns mg por litro, o que justifica o uso da expressão inglesa *trace metals* (Vandecasteele et al., 1993) que às vezes em português é traduzida como “metais em níveis traço”. Já alguns destes metais e metalóides, em particular Ag, As, Cd, Cu, Hg, Ni, Pb, Sb, Sn, e Zn, são mobilizados pelo homem a uma velocidade muito superior à dos processos geológicos naturais, através de sua extração, introdução nos ciclos produtivos, utilização e descarte (Novotny, 1995). Da lista elaborada pela Agência Americana de Proteção Ambiental (EPA) dos 129 poluentes que impõem uma atenção prioritária, os metais pesados (13 itens) representam uma minoria; entretanto 5 destes fazem parte dos 16 poluentes com maior taxa de emissão no meio ambiente (Novotny, 1995).

O aumento generalizado e, por vezes, descontrolado das emissões de metais pesados tem se tornado uma ameaça ecotoxicológica (Freedman, 1989; Vandecasteele et al., 1993). Uma estimativa de 1979, baseada em dados da década de 1970, mostra que as razões entre emissões antropogênicas e naturais de Cd, Cu, Ni, Pb e Zn na atmosfera se colocam entre 2 (Ni) e 18 (Pb) (Nriagu, 1979). A mesma referência indica os seguintes aumentos das quantidades totais (taxa anual) dos mesmos metais lançados no ar entre a época pré-industrial e os anos setenta: 17% (Cd), 83% (Cu), 76% (Pb) e 16% (Zn). Os dados referentes às emissões de metais de tipo traço na hidrosfera, dependendo da região geográfica, são até mais exacerbados, sendo que as principais fontes poluidoras das águas são os efluentes domésticos diretos e de tratamento de esgoto, usinas termoe-

létricas a carvão, mineração, siderurgia e metalurgia (Nriagu et al., 1988). Em alguns casos, tais como Pb e V, a principal via de ingresso na hidrosfera é a deposição atmosférica (Veron et al., 1987). Com base na quantidade de água necessária para diluir os resíduos até obter níveis de poluentes comparáveis aos da água potável, em 1988 calculou-se que o impacto ambiental do descarte anual e global de metais pesados na biosfera, superava o da soma dos resíduos radioativos e orgânicos (Nriagu et al., 1988).

Apesar de tais avaliações sobre os fluxos de metais serem imprecisas e desacompanhadas por uma estimativa de seus erros, elas traçam um cenário muito verossímil visto que o crescimento da introdução de metais pesados no meio ambiente esteve estreitamente ligada – pelo menos até recentemente – à atividade produtiva, ao aumento demográfico e ao desenvolvimento tecnológico (Freedman, 1989). Dados experimentais trazem amplas evidências de efeitos ligados às mudanças globais ocorridas nos últimos dois séculos. Por exemplo, na comparação de material biológico do início e do final do século XX, achou-se um incremento do conteúdo médio de Hg bioacumulado (Furness et al., 1990). É também muito significativa a observação que indica que o conteúdo médio de chumbo no corpo de um adulto de hoje é cerca de 10 vezes superior àquele encontrado nos corpos mumificados dos antigos egípcios (Bersier et al., 1994).

Assim, parece evidente que um rigoroso programa de monitoramento dos metais é de vital importância para um progresso sustentável da atual sociedade, tendo como objetivo fornecer informações para: melhor entender o comportamento e o destino dos metais uma vez inseridos no meio ambiente; delinear ciclos de conversão e redistribuição; fiscalizar a observação das normas e incentivar e suportar decisões destinadas à introdução de medidas de proteção ambiental (Stoeppler, 1991).

Neste contexto, o químico analítico desempenha um papel chave em garantir a qualidade deste processo, procurando sempre metodologias de análise apropriadas que apresentem os requisitos evidenciados por Kalvoda (Kalvoda, 1994), ou seja, elevada sensibilidade, baixo limite de detecção, boa seletividade e resolução, precisão e exatidão suficientes, rapidez, ampla gama de aplicações, possibilidade de determinações simultâneas, simplicidade na abertura de amostras de pequeno volume, possibilidade de automação, trabalho no campo e custos razoáveis.

Com a exigência de um monitoramento mais amplo e freqüente dos metais pesados, não menos importante é aumentar o foco em métodos analíticos de baixo impacto ambiental. Num recente artigo (Rocha et al., 2001), realizou-se revisão de publicações anteriores e, ao se indagar o assunto, apontou-se o paradoxo do uso de métodos analíti-

cos de impacto ambiental para investigar os próprios problemas ambientais e, em determinados casos, a geração de resíduos mais tóxicos do que a substância analisada. Em favor da química analítica, de qualquer forma, está a escala reduzida de consumo de reagentes em comparação com os processos produtivos. Assim mesmo, são válidas as diretrizes em favor do desenvolvimento de metodologias de análise limpas que, em ordem de prioridade são (Rocha et al., 2001): i) a não geração de resíduos; ii) a geração de resíduos não tóxicos; iii) a geração de quantidades mínimas de resíduos; iv) a reciclagem de resíduos tóxicos e v) o tratamento apropriado para o descarte de resíduos tóxicos. No mesmo artigo, entre as alternativas para o tratamento de resíduos orgânicos tóxicos, é mencionada a proposta de Escuriola (Escuriola et al., 1999) de degradação fotocatalítica na presença de TiO_2 de compostos fenólicos gerados durante a análise espectrofotométrica de formetanato, um carbamato utilizado em formulações de pesticidas.

1.2 Especiação dos metais

A especiação de um metal indica as diferentes formas atômicas ou moleculares ou configurações em que o elemento se encontra num determinado composto ou matriz (Buffle, 1988). Mais especificamente, a IUPAC define a especiação como o processo [analítico] que permite comprovar/evidenciar esta ocorrência (de la Guardia et al., 1999). A questão da especiação dos metais é particularmente importante no caso de amostras ambientais, biológicas e alimentícias, devido às evidentes implicações toxicológicas envolvidas.

Em águas naturais, diversos metais podem ser encontrados, antes de mais nada, em diferentes estados de oxidação, o que corresponde ao mais antigo e restrito conceito de especiação. Ademais, podem estar presentes como íons hidratados ($\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$), complexos inorgânicos (CdCl^+), complexos orgânicos (Cu-ácidos fúlvicos) ou mistos, adsorvidos em colóides inorgânicos ($\text{Pb}^{2+}\text{-Fe}_2\text{O}_3$), adsorvidos em colóides orgânicos (Cu^{2+} -ácidos húmicos) ou em forma de material particulado (Buffle, 1988; Batley, 1989). Estes componentes, cuja soma representa o conteúdo total de metal, coexistem no mesmo meio e podem ou não estar em equilíbrio entre si. A especiação desempenha um papel fundamental em processos de transporte, na (bio)acumulação, nos ciclos geoquímicos, na (bio)disponibilidade e portanto na toxicidade dos metais pesados, sendo

que estes são, via de regra, menos tóxicos quando estavelmente associados a ligantes para formar quelatos (**Bartley, 1989**). Por exemplo, é sabido que o conteúdo de Cu de muitos sistemas hídricos seria inviável para a vida aquática se o metal não se encontrasse ligado a partículas coloidais (**Florence, 1986**). Isto entretanto não representa uma norma pois, como é sabido, existem vários casos de compostos e complexos organometálicos que apresentam toxicidade mais aguda do que o próprio íon metálico livre. Basta lembrar os complexos de cobre com xantatos e os compostos de alquil-estanho e alquil-mercúrio (**Florence, 1986**).

A identificação de espécies químicas individuais geralmente não é possível sendo que a abordagem adotada normalmente é a de separar classes de compostos apresentando propriedades físico-químicas ou comportamento biológico parecidos (**Morrison, 1989**). A aproximação mais praticada consiste em reunir no mesmo grupo espécies com semelhante tendência/inércia a disponibilizar o metal e surgiram assim as distinções entre complexos fracos e fortes ou lábeis (reativos) e inertes (**Florence 1986; Buffle, 1988; Batley, 1989; Morrison, 1989**). Trata-se de termos aparentemente equivalentes, mas que na realidade, estritamente falando, devem ser utilizados, respectivamente, para indicar a propensão termodinâmica e cinética de um complexo à dissociação. Contudo, esta diferenciação não é rigorosamente respeitada na literatura. O enfoque cinético é mais usual, pois o conceito de estabilidade de um complexo é um tanto quanto relativo à presença, em seu contorno, de espécies com maior ou menor propensão a se associar com o mesmo metal. A labilidade, por um outro lado, é uma propriedade do próprio complexo que, dependendo mais especificamente de fatores estruturais e de configuração, pode ser vista como o fator limitante na conversão de um tipo de complexo para outro ou na cessão do metal livre para a membrana biológica de uma célula.

Para fracionar as diferentes formas químicas de metais pesados em amostras de água, foram propostos vários métodos analíticos baseados em técnicas de separação prévia como filtração e ultrafiltração, centrifugação, diálise, filtração em gel, troca iônica e extração (**Batley, 1989**). Métodos cromatográficos também receberam uma certa atenção (**Batley et al., 1989; Chau et al., 1989**), em determinados casos combinados com processos de decomposição fotoquímica de espécies organo-metálicas (§ 1.5.1.) antes da etapa de detecção (**Florence, 1986**).

Entre as técnicas de detecção, no entanto, as eletroanalíticas se tornaram privilegiadas em estudos de especiação por elas serem particularmente sensíveis à efetiva espécie presente na superfície do eletrodo, ao passo que as espectroscópicas – especial-

mente de emissão ou absorção atômica – por serem inerentemente mais destrutivas conduzem à concentração total (quando não acopladas a oportunas técnicas de pré-tratamento, obviamente).

A associação entre estudos de especiação e técnicas eletroanalíticas tornou-se tão usual, ao ponto de, em alguns casos, o conceito de labilidade de complexos metálicos ser identificado com o de labilidade eletroquímica, via de regra voltamétrica. Num trabalho de Florence de 1986 (**Florence, 1986**) define-se de lábil “o metal ou íon metálico que se dissocia de complexos ou partículas coloidais na dupla camada elétrica” [de um eletrodo de gota de mercúrio ao mesmo potencial que o mesmo íon metálico livre em solução]. Esta sobreposição dos conceitos de labilidade e labilidade voltamétrica é justificada pelo fato de haver evidências de que existe razoável correlação entre a labilidade de metais como Zn, Cu, Cd e Pb e sua biodisponibilidade, isto é sua toxicidade, sendo que em determinadas condições a transferência de metais da solução ao interior das células através das biomembranas pode ser assimilado ao processo de migração pela dupla camada elétrica de um eletrodo de trabalho (**Morrison, 1989**). No entanto, é preciso tratar a questão com a devida cautela, pois esta definição operacional de labilidade não pode ser identificada, mas somente correlacionada com o conceito de biodisponibilidade. Da mesma maneira, todas as técnicas físico-químicas que pretendam estimar a porção tóxica/biodisponível de um metal, precisam ser calibradas mediante oportunos ensaios biológicos (**Florence, 1986; Buffle, 1988; Morrison, 1986**). É evidente que a labilidade voltamétrica depende de vários parâmetros operacionais, especialmente do potencial de redução, do tipo de eletrólito, da temperatura e da espessura da dupla camada elétrica, que por sua vez depende do tamanho da gota de mercúrio (quando este é o eletrodo de trabalho) ou da velocidade de rotação de eletrodos giratórios (**Florence, 1986**).

A mencionada característica discriminatória dos métodos eletroanalíticos pode ser potencializada por meio de pré-tratamentos da amostra, já mencionados acima, e para a determinação do conteúdo total de metal precisam ser acoplados a uma etapa prévia durante a qual o analito é extraído dos complexos inertes. No caso de complexos orgânicos não lábeis, isto pode ser dar muito convenientemente mediante foto-oxidação (**Florence, 1986; Batley, 1989; van den Berg, 1994a,b**).

Ainda no que diz respeito à especiação de metais em sistemas hídricos naturais, é relevante mencionar o uso da capacidade de complexação (*complexing capacity*) para medir a tolerância de um corpo aquático à introdução de metais pesados. Esta proprie-

dade pode ser comensurada por meio da quantidade de cobre que é preciso adicionar a uma amostra da água até formação de Cu(II) livre e reflete, portanto, a concentração de substâncias orgânicas e inorgânicas capazes de ligar-se estavelmente ao metal. O cobre é geralmente utilizado como titulante de referência por sua elevada toxicidade e forte afinidade para ligantes naturais (Florence, 1984).

Assinale-se que em estudos de especiação, a preservação das espécies durante a coleta, o armazenamento e pré-tratamento das amostras é crucial para a obtenção de resultados significativos, uma questão especialmente delicada no caso de águas de origem natural (Batley, 1989). Nesta situação, recomenda-se a restrição de todas as etapas intermediárias, até eventualmente a realização da análise *em situ*, quando viável. Novamente, as técnicas eletroanalíticas se revelam a melhor opção pois são as que requerem, equipamentos menos sofisticados. No caso de água de mar, por exemplo, o elevado conteúdo de sais não interfere, em geral, na determinação voltamétrica de metais pesados, mesmo para concentrações muito baixas.

1.3 Técnicas eletroquímicas para determinação de metais

No atual panorama da química analítica, a determinação de metais pesados em níveis de traço e, em particular, em amostras de água pode ser efetuada por espectroscopia molecular e atômica, ativação de nêutrons, técnicas de raios X, (Vandecasteele et al., 1993) ou ainda recorrendo-se a toda gama de metodologias eletroanalíticas, das quais as principais são listadas na Tabela 1.1 (Brainina, 1987; Bersier et al., 1994).

Ademais, deve-se citar os sistemas que acoplam etapas de separação (p.ex. HPLC e/ou Eletroforese Capilar) e pré-acumulação (p.ex. eletroquímica) com a de determinação, por via tanto espectrofotométrica como eletroquímica. Em particular, nesta categoria, a eletroforese capilar, EC, vem se destacando decididamente, uma vez que combina elevado poder de resolução, potencialidades para estudos de especiação, baixo consumo de reagentes e de amostras, assim como limites de detecção razoavelmente baixos (Liu et al, 1999).

Tabela 1.1 Algumas técnicas eletroanalíticas propostas para a análise de metais

•	Polarografia (DC, DC _{tast} , em pulso normal/reverso/diferencial)
•	Voltametria (DC, DC _{tast} , em pulso normal/reverso/diferencial)
•	Voltametria e polarografia de onda quadrada (com ou sem pré-concentração)
•	Voltametria de pré-concentração anódica/catódica
•	Voltametria de pré-concentração por adsorção
•	Amperometria e titulações amperométricas
•	Redissolução potenciométrica (química ou a corrente constante)
•	Cronocoulometria
•	Cronoamperometria

Efetivamente, um número relativamente restrito de técnicas é utilizado rotineiramente sendo que, entre as técnicas eletroanalíticas não acopladas com outras metodologias, predomina a voltametria de pré-acumulação (**van den Berg, 1991**).

As técnicas eletroanalíticas de fato são, por suas características, particularmente indicadas também para estudos mais aprofundados do que a mera determinação quantitativa dos metais (cinética, especiação) e algumas vantagens de sua instrumentação como baixos custos, dimensões reduzidas e – em alguns casos – excelente sensibilidade, são dificilmente encontradas, em conjunto, em outras técnicas (**Bersier et al., 1994**). Segue uma lista de afirmações freqüentemente encontradas em literatura sobre as vantagens e os benefícios das técnicas eletroanalíticas (**Brainina, 1987; van den Berg, 1991; Kalvoda R, 1994; Bersier et al., 1994; Kheifets et al., 1996; Kalvoda, 2002**)

- i. *São realizadas por meio de dispositivos comparativamente econômicos, compactos, portáteis e de fácil manutenção.*
- ii. *Sua aplicação não é restrita à determinação de metais pesados, sendo técnicas aptas para a detecção de compostos inorgânicos, de complexos, de substâncias orgânicas e organometálicas, inclusive de moléculas de interesse biológico e farmacêutico.*
- iii. *Têm potencialidade para alcançar, em função do analito e do tipo de amostra, um elevado grau de sensibilidade, especialmente aproveitam a acumulação por amalgamação, ou adsorção, ligação química covalente (complexação) e/ou quando lançam mão de processos catalíticos. Prestam-se particularmente bem*

não só como técnicas meramente quantitativas, como também para estudos cinéticos e especiação.

- iv. *Além de serem já amplamente realizadas com equipamentos miniaturizados, não têm substancialmente restrições para serem implementadas em sistemas microscópicos.*
- v. *Seletividade suficiente para possibilitar análise simultânea de 2 a 6 analitos.*
- vi. *Têm boa compatibilidade com hifenização a outras técnicas, seja de separação (HPLC, EC), de pré-tratamento em fluxo (FIA, BIA, SIA etc.) ou como etapa anterior de sucessivos processos de detecção (AAS, ICP, MS).*

Os avanços da eletrônica analógica a partir da década de 1970 (especialmente, amplificadores operacionais para correntes na região de pA), unidos aos recentes progressos da eletrônica digital (microprocessadores) simplificaram e tornaram acessíveis instrumentos eletroanalíticos oferecendo amplo repertório de técnicas, selecionáveis a partir do *software* de controle (Bersier et al., 1994; Wang, 1994). Características como simplicidade, robustez, reduzida dimensão e o baixo consumo de energia torna tais técnicas não só acessíveis aos laboratórios como bem adaptadas ao trabalho de campo. Um exemplo marcante são os monitores amperométricos ou coulométricos de glicose, com dimensões de uma caneta. Existem ainda exemplos de equipamentos instalados em navios para campanhas de monitoramento de águas do mar (van den Berg, 1994; Whitworth, 1998). Uma outra aplicação é no controle virtualmente em tempo real e *in situ* de processos industriais (Bond, 1999). Ademais, não é incomum sua construção no próprio laboratório (Gutz, 1985; Matos et al, 1998).

Em geral, as técnicas eletroanalíticas, especialmente as voltamétricas, permitem “sintonizar” diferentes fatores tais como o meio, a hidrodinâmica, a escala de tempo ou frequência e o material, dimensão e modificação superficial do eletrodo, para focalizar a resposta para o analito alvo (Florence, 1984; van den Berg, 1989; Bersier, 1994; van Staden, 2000). Essa riqueza de opções da voltametria também pode ser vista como complexidade que dificulta o ajuste das condições operacionais para otimizar a análise em função do tipo de informação desejada, assim como a interpretação dos resultados por técnicos sem o conhecimento teórico necessário e domínio do funcionamento da instrumentação.

É claro que laboratórios com pessoal mais especializado tendem a produzir análises potencialmente mais precisas e resultados mais confiáveis (**Bersier et al., 1994**). Todavia, provavelmente pelos fatores apontados e particularmente na determinação de metais, as técnicas eletroanalíticas têm perdido espaço para as de espectroscopia atômica, sejam de emissão (como ICP) ou de absorção (AAAET), que apresentam seletividades superiores, sensibilidade comparável (dependendo do elemento) e facilidade de análise multielementar ao menos no caso do ICP-AES ou ICP-MS. Se, por um lado, essas técnicas proporcionam resultados rápidos de concentração total de metais, mesmo com operadores com menor conhecimento teórico dos processos envolvidos, o investimento inicial e o custo de manutenção é mais elevado e a dificuldade de fazer especiação é maior.

Ainda, as metodologias de pré-concentração nos eletrodos voltamétricos e potenciométricos tornaram possível o alcance de limites de detecção comparáveis, em alguns casos, com os obtidos por meio de instrumentos de elevados custos, como ICP-MS (**Bersier, 1994**). Na **Tabela 1.2**, são mostrados (dados da Metrohm) vários limites de detecção para metais pesados alcançáveis mediante técnicas voltamétricas.

Como já foi dito, entre os métodos eletroanalíticos, assumem particular importância os voltamétricos. Estes receberam um forte impulso na década de 1970 (**Florence, 1984**) com introdução das técnicas de pré-concentração no eletrodo de trabalho, (*Anodic Stripping Voltammetry*, **Copeland et al., 1974**), ganhando, na análise de metais, um papel-chave que se mantém até hoje. Nestas técnicas, o tradicional eletrodo gotejante de mercúrio (EGM) da polarografia cedeu lugar ao eletrodo de gota pendente de mercúrio (EGPM), quando não a eletrodos sólidos recobertos ou não por um filme de mercúrio.

Na literatura, é dado certo destaque às tentativas de substituição do mercúrio por questões de toxicidade e de políticas ambientais, apesar de “os eletrodos de mercúrio serem amplamente superiores aos eletrodos sólidos [...]” (**Bond, 1999**). O mesmo autor continua sua reflexão sobre a situação da voltametria na mudança do milênio observando que “[...] considerações de saúde ocupacional levarão a restringir drasticamente o uso de mercúrio elementar como material para eletrodos mas, até hoje, não surgiu uma alternativa verdadeiramente competitiva [...]”.

Tabela 1.2 Limites voltamétricos de detecção de alguns metais pesados e metalóides

Antimônio 500 ng L ⁻¹	Mercurio 100 ng L ⁻¹
Arsênio 100 ng L ⁻¹	Molibdênio 50 ng L ⁻¹
Bismuto 500 ng L ⁻¹	Níque 150 ng L ⁻¹
Cádmio 50 ng L ⁻¹	Platina 0,1 ng L ⁻¹
Cromo 25 ng L ⁻¹	Ródio 0,1 ng L ⁻¹
Cobalto 50 ng L ⁻¹	Tálio 50 ng L ⁻¹
Cobre 50 ng L ⁻¹	Tungstênio 200 ng L ⁻¹
Ferro 200 ng L ⁻¹	Urânio 25 ng L ⁻¹
Chumbo 50 ng L ⁻¹	

Vale a pena lembrar neste contexto as propriedades do EGPM: a elevada sobretensão frente à redução do H⁺, possibilitando ampla penetração na região negativa de potencial; sua superfície lisa e uniforme; a formação de amálgama com vários metais chave, inclusive de interesse ambiental; a rápida obtenção de correntes reprodutíveis independentemente da direção de varredura do potencial e a facilidade de renovação da gota, qualidade única e especialmente valiosa quando ocorrem passivação da superfície do eletrodo ou efeitos de memória, (p.ex. a título exemplificativo, se veja a determinação de xantatos em efluentes da indústria de mineração, **Hidalgo et al., 2001**). Como se sabe, os equipamentos modernos, providos de micro-válvulas dispensam, de forma reprodutível, gotas de Hg com volume de 1 µL ou menor e efetuam a troca da gota com dispositivo eletromecânico ou pneumático acoplado ao capilar de vidro em que a mesma está suspensa. Até hoje, nenhum outro modelo de eletrodo de trabalho mostrou-se tão versátil, embora somente na região negativa de potencial. Já os eletrodos de filme de mercúrio, apesar de compartilharem com os EGM os benefícios do uso do Hg como material, não apresentam a excepcional facilidade na renovação mecânica da superfície (embora haja exemplos de técnicas de renovação química da superfície dos eletrodos de Hg ou de grafite, **Brainina et al., 1997; Tryk et al., 2000**).

Contudo, o eletrodo de mercúrio não vive hoje seu melhor momento de popularidade, isso porque às resistências que sempre sofreu por conta das dificuldades no manuseio de um eletrodo de um material líquido em forma de gota pendente sujeito a problemas de entupimento do capilar, de derramamentos e de instabilidade, vieram se somar de maneira mais forte as já mencionadas hostilidades ligadas à toxicidade do mercúrio. Entretanto, é importante observar, no contexto do presente projeto e em seu su-

porte, que com a citada transição do EGM para o EGPM, ao invés de uma gota a cada 2 a 5 segundos, utiliza-se uma única gota para cada voltamograma completo. Desta forma, com 1 mL de Hg é possível realizar mais de mil determinações. Na amperometria em fluxo, por vezes, a mesma gota pode ser utilizada para várias determinações, reduzindo o consumo.

Uma vez destacadas, as gotas são recolhidas e guardadas em recipientes vedados para posterior reciclagem completa mediante purificação química e destilação sob vácuo em sistema fechado. Assim, o descarte gerado é virtualmente nulo, sendo a dispersão no meio ambiente decorrente exclusivamente de acidentes e descuido. Os detratores dos eletrodos de mercúrio esquecem que as alternativas espectrofotométricas da voltametria com EGM dependem, às vezes, do uso de reagentes tóxicos (p.ex. o uso de azul de indofenol para a determinação de amônio) ou sistemas de alto risco que requerem tecnologias de ponta ou ainda, de gases explosivos como na espectroscopia atômica.

De qualquer maneira, no que diz respeito aos eletrodos de trabalho para determinações voltamétricas de metais pesados, as alternativas atualmente mais bem sucedidas são as dos eletrodos de grafite, de ouro e de filme de mercúrio, além de toda a gama de eletrodos modificados (Wang, 1994). Encontra-se em estudo, eletrodos de diamante dopado com boro (Fujishima, 2000).

Constant M. G. Van den Berg observa, numa revisão do estado da arte em 1991 [van den Berg, 1991], como os progressos na voltametria, foram devidos, durante os anos 80, menos ao aperfeiçoamento dos equipamentos disponíveis do que a uma melhor compreensão da química envolvida nos métodos eletroquímicos. Esta tendência foi confirmada também nestes últimos tempos (com exceção dos esforços relacionados à manufatura de microeletrodos) e as linhas de desenvolvimento que vêm dando o maior impulso às pesquisas desta década são (Wang, 1994; Khieftets et al, 1996):

1. a ampliação do leque de aplicação da voltametria, e da polarografia em particular, no que diz respeito ao número de elementos que podem ser analisados, através, principalmente, de técnicas de adsorção induzida por moléculas orgânicas complexantes (frequentemente designada de Voltametria de Stripping Catódico - CSV) ;
2. a exploração de sistemas catalíticos para aumentar a sensibilidade;

3. maior aproveitamento de várias modalidades de aplicação do potencial nas técnicas potenciostáticas (onda quadrática, voltagem AC) ou de técnicas alternativas não voltamétricas como a cronocoulometria e a cronoamperometria (diferencial ou não);
4. os estudos de especiação;
5. desenvolvimento de sistemas automáticos e em fluxo.

1.4 Análise em fluxo

Os princípios e as modalidades da análise em fluxo têm sido objeto de vários compêndios bibliográficos (Valcarcel, 1987; Ruzicka et al., 1988; Karlberg et al, 1989; Fang, 1993; Trojanowicz, 1999); e, por já terem alcançado os livros-texto, não serão reapresentados nesta introdução. No entanto, cabe observar que esta área da química analítica vem se expandindo e ganhando cada vez mais reconhecimento porque nela se encontram alguns requisitos esperados dos procedimentos analíticos e resumidos na lista da **Tabela 1.3** (Karlberg et al., 1989; Trojanowicz, 1999).

Tabela 1.3 Propriedades da análise em fluxo

➤	<u><i>Mecanização e automação das operações analíticas, permitindo:</i></u> <ul style="list-style-type: none">• redução do manuseio das amostras por parte do operador;• a limitação de erros experimentais sistemáticos (maior exatidão);• melhor repetibilidade (precisão);• facilidade de automação com economia na mão-de-obra;• maior frequência analítica;• execução de técnicas de pré-tratamento de amostra dificilmente implementáveis em sistemas estáticos (p.ex., permeação de gases, diálise)
➤	<u><i>Miniaturização do sistema analítico, procedimentos convencionais da análise clássica foram transferidos das bancadas dos laboratórios para sistemas de análise em fluxo com canais de dimensões sub-milimétricas, levando a:</i></u> <ul style="list-style-type: none">• redução do consumo de amostra e reagentes, com menor requerimento em termos de volume de material coletado, abatimento dos custos para aquisição de reagentes e, não último, como já mencionado o menor volume de resíduos;• maior praticidade no manuseio de sistemas menores e compactos, particularmente adequados para análise em campo (para a qual a automação também é muito valiosa);• potencialidade de produção em massa de sistemas de grande demanda, com canais de dimensões reduzidas, se conveniente, à escala micrométrica.
➤	<u><i>Operação em sistema fechado, o que tem as evidentes vantagens de:</i></u> <ul style="list-style-type: none">• minimizar problemas de contaminação provindo do ambiente externo;• minimizar perdas e poluição do ambiente externo com substâncias usadas na análise.

De um ponto de vista cronológico, a primeira abordagem foi a da análise em fluxo segmentado, onde as amostras eram admitidas no sistema entre bolhas de ar, mas a partir da década de 1970 começou a se impor a Análise por Injeção em Fluxo (FIA), destinada a dominar até o presente o cenário da análise em fluxo. Agora este termo, devido à supremacia da técnica, é freqüentemente utilizado para indicar a análise em fluxo de um modo geral. Porém, deve-se lembrar que um papel relevante é desempenhado também por outras versões como a Análise por Injeção em Banho (BIA, Wang et

al, 1991), a Análise em Fluxo Monosegmentado (MSFA, **Pasquina et al., 1985**), a Análise por Injeção Seqüencial (SIA, **Ruzicka et al., 1990**) e a análise em fluxo com multi-comutação (**Reis et al., 1994**) que nos últimos anos têm recebido cada vez mais atenção.

A evolução da análise em fluxo no passado entrelaçou-se com frequência com a da cromatografia líquida em coluna, seja no desenvolvimento de detetores em fluxo similares, baseados em diversos princípios físico-químicos, seja alguns dos dispositivos de injeção de amostras e comutação de fluxos (**Karlberg et al., 1989**). Além disso, há quem identifique as mesmas raízes históricas para as duas metodologias na necessidade de monitoramentos contínuos de parâmetros físico-químicos em instalações industriais (**Trojanowicz, 1999**). Sem se aprofundar na polêmica, a distinção entre HPLC e FIA se faz atribuindo à primeira a separação dos componentes de amostra constituídas de misturas complexas, enquanto na segunda predominam operações em fluxo de pré-tratamento de amostra e/ou reações químicas que favoreçam a detecção seletiva de um componente ou um número pequeno destes. Parafraseando as palavras de Fang (**Fang, 1993**), que observava no prefácio de sua monografia como os ainda lentos e trabalhosos procedimentos da química analítica destoavam dos avanços na instrumentação, pode-se dizer que a finalidade da análise em fluxo é “[...] desenvolver técnicas em linha de pré-tratamento eficiente e automático de amostras” para adequar os “processos básicos da prática analítica [...] às exigências da era do microcomputador”.

Dentre as operações realizadas em fluxo, as mais comuns são resumidas na **Tabela 1.4**.

Alguns destes aspectos são relacionados ao trabalho em exame e serão, portanto, abordados separadamente.

Tabela 1.4 Operações usualmente praticadas em FLA

➤	<u>Misturas de reagentes:</u> <ul style="list-style-type: none">• injeção na linha de fluidos e sua homogeneização;• introdução de elementos em fase heterogênea (bolhas de gases, suspensões);
➤	<u>Reações químicas:</u> <ul style="list-style-type: none">• ácido-base;• óxido-redução;• complexação;• decomposição;• precipitação
➤	<u>Separações:</u> <ul style="list-style-type: none">• extração líquido-líquido;• permeação de gases através de membranas;• diálise;• retenção de componentes em fase sólida (colunas de troca iônica);
➤	<u>Diluições</u>
➤	<u>Pré-concentrações:</u> <ul style="list-style-type: none">• em coluna;• eletroquímica.

1.4.1 Transferência de gases em sistemas líquidos em fluxo

Processos de transferência em fluxo de gases por membranas permeáveis visam via de regra deslocar analitos diretamente do ar ou mais usualmente de amostras em fase líquida para um fluxo carregador onde se realiza a determinação.

Assim, é possível não só analisar gases e espécies voláteis dissolvidos numa fase líquida, mas também substâncias não voláteis presentes numa solução mediante sua conversão em substâncias gasosas, separação da matriz original e redissolução numa segunda fase líquida. Isto possibilita otimizar as condições de determinação e, em parti-

cular, escolher o melhor solvente para pré-concentrar o analito, efetuar a determinação ou eliminar interferências. Utilizam-se membranas de PTFE, polipropileno, tubos de silicone e reatores tubulares ou planares, que podem se assemelhar, geometricamente, aos usados na diálise. Os parâmetros operacionais chave são vazão do fluxo doador (se houver) e receptor, suas pressões, geometria do reator, tipo, espessura, área exposta e porosidade da membrana (Trojanowicz, 1999 e Karlberg et al., 1989).

Pode-se utilizar o mesmo princípio também para realizar a eliminação de interferentes voláteis. Trata-se de um procedimento incomum, mas essencial em voltametria em potenciais negativos para eliminar a interferência de O_2 , pois este causa o surgimento de duas ondas catódicas e distorce amiúde o sinal analítico ou a linha base. Sua ocorrência se dá em faixas de potencial influenciadas pelo pH. Pedrotti (Pedrotti et al., 1994) observou que a permeação de gases atmosféricos para o interior dos tubos plásticos usados em FIA através de suas paredes, responsável pela contaminação por O_2 de soluções desgaseificadas, poderia ser aproveitado para implementar o processo oposto. Desenvolveu portanto um dispositivo constituído por um tubo de silicone de 0,5 mm de diâmetro interno, 3 m de comprimento e 0,2 mm de espessura das paredes, enrolado num suporte e inserido num frasco de vidro de 100 mL adequadamente vedado e mantido sob corrente de N_2 em pressão reduzida. Obteve 99,97% de eficiência com vazão de $1,0 \text{ mL min}^{-1}$, e 34 s de tempo de residência, mantendo atmosfera de N_2 no frasco, com pressão reduzida a 1600 Pa, demonstrando que tal desgaseificador é mais simples e prático que outros métodos de remoção, sejam eles físicos, químicos, fotoquímicos e eletroquímicos resumidos no artigo.

Num estudo posterior (Colombo et al., 1998) foi investigado o uso de tubos permeáveis de outros materiais (Porephon, PVC, politeno e Teflon), inclusive substituindo a corrente de N_2 por soluções de removedores (*scavengers*) químicos de O_2 como Na_2SO_3 , ácido ascórbico, $NaBH_4$ e $Mn(OH)_2$. Não foi, porém, registrada marcante vantagem em relação ao sistema original, a não ser a eliminação do uso de N_2 .

1.4.2 Análise em fluxo monosegmentado: introdução e eliminação de bolhas em linha

A análise em fluxo monosegmentado (MSFA) é uma versão da análise em fluxo, proposta em 1985 (Pasquini et al., 1985), na qual a amostra é introduzida no sistema em fluxo de uma maneira parecida à FLA mas delimitada por duas bolhas de ar. A for-

mação e injeção do monosegmento são normalmente efetuadas mediante um esquema de 3 alças montadas numa válvula injetora apropriada. A primeira e a terceira são para o ar, ao passo que a segunda é destinada à amostra. Uma vez na posição de injeção, as três alças são postas, através de apropriadas conexões, seqüencialmente na linha principal do carregador de maneira a posicionar a amostra diretamente intercalada entre as bolhas de ar. Alternativamente, esta operação se efetua através de conjuntos de válvulas, preferencialmente acionadas por *software*, controlando o tempo de abertura para vazões determinadas dos vários fluidos.

A MSFA se aplica a casos em que é preciso minimizar a dispersão da amostra em sistemas com longos percursos e/ou longos tempos de permanência, p.ex. quando ocorrem reações químicas lentas. Tal sistema bifásico permite também localizar a posição da amostra no caminho analítico seja visualmente ou por meio de acopladores ópticos interligados a um microcomputador para sincronizar os sinais lógicos de um dispositivo em fluxo mecanizado (**Raimundo et al., 1997**).

Em muitos casos, antes do monosegmento alcançar o detector é preciso remover as bolhas. Sua presença é prejudicial especialmente em células e cubetas em fluxo miniaturizadas onde podem causar sinais irregulares, a ruptura da continuidade do eletrólito (e da condutibilidade da solução, essencial em detectores eletroquímicos) e, em detectores envolvendo o EGPM, a queda da gota. O problema da eliminação das bolhas ou, pelo menos, de sua interferência, foi abordado de várias maneiras. Ressalva-se, no entanto, que esta não é unicamente uma questão ligada à MSFA, mas também à mais antiga análise em fluxo segmentado ou mesmo à FIA, pois o indesejável surgimento de bolhas pode se dar por outras causas, como permeação de ar pelos tubos plásticos, atrito na bomba peristáltica liberando ar dissolvido, reações com produtos voláteis, elevação da temperatura, adição de solventes. Habig (**Habig et al., 1969**) propôs o método do chamado *bubble-gating*, também adotado por Neeley (**Neeley et al., 1975**) que consiste na interrupção programada da leitura do sinal analítico durante a passagem da bolha através o detector, sinalizada p. e. pela variação da condutância entre dois pontos adjacentes na região de detecção. Entretanto, esta estratégia somente contorna o problema e não o elimina efetivamente. Martin (**Martin et al., 1984**) e Tian (**Tian et al., 1990**) apresentam dois dispositivos separadores constituídos essencialmente por bifurcações nas quais, ao chegar do monosegmento, as bolhas passam para o conduto vertical, contrariamente à porção líquida, por efeito do molde do trevo e da diferença de densidade entre água e ar.

Numa outra abordagem (**Pasquini, 1986**), o monosegmento é levado a um segundo comutador, parecido com o usado para a injeção (quando não o mesmo, se houver canais disponíveis), onde sua parte central – ou seja a amostra sem as bolhas – é recolhida por meio de uma alça de volume um pouco inferior ao do monosegmento e enviada ao detector. Pasquini, em seu trabalho original sobre MSFA, propõe o uso de uma membrana porosa, talvez se inspirando no trabalho de Martin (**Martin et al., 1984**). Nestas propostas o ar é eliminado por permeação através das paredes de um tubo de PTFE (1 mm d.i. x 5 cm de comprimento, diâmetro dos poros=3,5 μm) aplicando-se pressão adequada ao monosegmento por meio de um estrangulamento parcial do conduto na saída. Entretanto, Pasquini alerta acerca do curto tempo de vida deste tipo de dispositivo (6h). Este mesmo princípio pode ser aproveitado nos dispositivos de degaseificação descritos acima.

Uma contribuição adicional para a questão da eliminação da interferência de bolhas se deve a Nogueira (**Nogueira et al., 1993**) que apresentou um método chamado de *detector relocation*, adequado para detecção por espectroscopia molecular ou de fluorescência e pelo qual somente uma bolha é utilizada para marginalizar a dispersão da amostra na direção oposta à do fluxo. Após ter-se registrado o pico do sinal e antes que a bolha entre no detector, o fluxo é desviado de maneira a não permitir a entrada de ar na cubeta de fluxo.

1.4.3 Detectores voltamétricos para sistemas em fluxo

Os detectores baseados em técnicas espectrofotométricas (principalmente a espectroscopia molecular UV e VIS, mas também a espectroscopia atômica, a fluorimetria, a quimioluminescência) e eletroquímicas (a potenciometria, a amperometria, a voltametria, a condutimetria e a coulometria) são os mais usados. Entre os requisitos a serem preenchidos pelo detector, além da indispensável sensibilidade e seletividade, figuram: i) pequeno volume morto e pouca perturbação da distribuição (dispersão) do analito; ii) resposta rápida, compatível com o período de trânsito do analito pelo detector; iii) resposta reversível (pode ser um problema com eletrodos sólidos).

No presente trabalho, ênfase foi dada ao interfaceamento de um sistema em fluxo com detecção voltamétrico utilizando o EGPM. Com esta escolha, junta-se os benefícios agora citados da análise em fluxo com as supra mencionadas potencialidades pe-

culiares dos eletrodos de gota de mercúrio na análise de metais pesados em níveis de traço. Ademais, existe, na execução em fluxo de técnicas voltamétricas de acumulação, uma vantagem adicional que consiste na possibilidade da troca de eletrólito entre a etapa de deposição do analito e a de detecção por varredura do potencial (Wang, 1984). A nítida separação entre estas duas fases permite melhorar a qualidade da curva voltamétrica, pois acarreta a eliminação prévia de interferentes eventualmente presentes na matriz e possibilita a escolha do eletrólito mais adequado para a redissolução do material depositado. Assim, não se faz necessário alterar o meio eletrolítico em que a amostra se encontra ao chegar ao detector já que o eletrólito pode ser trocado num segundo momento ou seja durante a fase crítica do registro do sinal analítico. Além disso, foi corretamente observado que os FIAGramas da voltametria de pré-acumulação, ao contrário dos amperométricos, são pouco afetados pela dispersão da amostra e pela duração da deposição, contanto que esta seja superior ao tempo de passagem do *plugue* de analito pelo detector (Wang, 1984).

É evidente que o interfaceamento de sistemas em fluxo com detectores voltamétricos, revisto por Stulik (Stulik et al., 1987) Wang (Wang, 1994) e Trojanowicz (Trojanowicz, 1999), é mais prático e direto com eletrodos sólidos (eletrodos de carbono vítreo, de pasta de carbono, de filme de mercúrio, de platina, além de todas as versões de eletrodos modificados) do que com eletrodos de gota (Fernandez-Bobes et al., 1998). Isto se dá, normalmente, por meio de células em fluxo que incorporam os eletrodos de trabalho (ET), referência (ER) e auxiliar (EA) miniaturizados. As configurações mais usuais são as de camada delgada (*thin layer*) e jato impingente (*wall-jet*). No primeiro caso, o líquido flui paralelamente ao plano do eletrodo de trabalho. No segundo, o fluxo é direcionado perpendicularmente sobre a superfície do eletrodo. Na concepção de células amperométricas/voltamétricas em fluxo é preciso minimizar o volume morto, prever condições hidrodinâmicas bem definidas e utilizar eletrodos miniaturizados. A disposição dos eletrodos deve ser tal que os produtos formados no EA não possam alcançar o ET. Os efeitos da queda de potencial devido à resistência ôhmica não compensada entre ET e ER, um problema que se manifesta para correntes elevadas, eletrólitos diluídos ou disposição inadequada dos eletrodos (EA entre ET e ER) também devem ser evitados (Stulik et al., 1987; Trojanowicz, 1999).

Estas restrições ditam os critérios para a configuração dos três eletrodos na célula, sendo usual que o EA fique sempre depois do ET no sentido do fluxo, enquanto o contato eletrolítico do ER é posicionada bem próximo ao ET (quer antes ou depois).

Merecem menção também as células usando como eletrodo de trabalho um pequeno poço de Hg. Estas têm porém poucas aplicações vez que compartilham com os eletrodos sólidos a dificuldade de renovação da superfície do eletrodo.

Células para operar eletrodos de gota de mercúrio em fluxo são conhecidas há décadas (**Stulik et al., 1987**) mas apresentam evidentemente dificuldades adicionais decorrentes: da instabilidade intrínseca da gota quando sujeita ao movimento do líquido circunstante; do problema do destino do mercúrio destacado após a renovação do eletrodo; das limitações físicas impostas pelo aparato que controla a formação do eletrodo, como a necessidade de não dificultar a troca mecânica das gotas e a restrição capilar em posição vertical com gota pendente, não imprescindível mas inevitavelmente encontrada em todos os equipamentos comerciais. Existe um número restrito de células em fluxo para EGM descritas na literatura, a maioria das quais originariamente desenvolvidas para detectores de HPLC (**Kemula et al., 1967; Stulik et al., 1981**). Prevalecem as células com fluxo perpendicular à coluna de mercúrio, seja horizontal (**Fleet et al., 1972; Janata et al. 1982; Colombo et al., 1997**) ou, raramente, vertical (**Wasa et al., 1975**). Os EGPMs mais estáveis para operação em fluxo trabalham com gota sésil (**Gutz et al., 1993; De Donato et al., 1999**), eventualmente com capilar de Teflon que, por ser hidrofóbico, elimina a penetração de água por vezes observada entre a coluna de mercúrio e o tubo capilar de vidro (**Gutz et al., 1993**). Todavia, nenhum destes adaptadores pode ser adquirido no mercado pelos pesquisadores interessados em usá-los, mas sem o tempo ou a habilidade necessária para construí-los.

Uma aproximação alternativa, mais acessível a todos, consistem em desenvolver interfaces FIA-EGPM constituídas de simples adaptadores para direcionar o fluido em saída de um sistema em fluxo sobre a gota de mercúrio de eletrodos comerciais, providos de célula e demais eletrodos para operação estacionária. Afora o adaptador, são aproveitados integralmente equipamentos voltamétricos comerciais, cujas células e circuitos de compensação eletrônica já foram projetados para contornar os problemas de queda de potencial por resistência ôhmica (**Stulik et al., 1987**). Poucos adaptadores deste tipo foram descritos na literatura e raros se tornaram disponíveis comercialmente durante algum tempo, como os EC&C PAR 310 e 420 (**Mrzljak et al., 1993; Mahoney et al., 1993**). Trata-se quase sempre de modelos tipo *wall-jet* que direcionam o fluxo verticalmente sobre a gota de mercúrio, permitindo a saída do fluido para o banho eletrolítico por aberturas laterais (**Mrzljak et al., 1993; Lloyd, 1983; Mahoney et al., 1993; Fursman, 1982**). Ainda cabe citar um protótipo constituído por um tubo de

PTFE fixado no capilar de vidro do eletrodo de mercúrio, direcionando o fluxo sobre a gota de mercúrio lateralmente, ou seja perpendicularmente à coluna de mercúrio (Stulik et al., 1983); neste modelo, um espaçador regulável permite controlar a distância entre a saída do fluido e a superfície do eletrodo. No laboratório do orientador, foram idealizados vários adaptadores deste tipo que serão discutidos na seção 3 (Pedrotti, 1993; Rocha et al., 1999; De Donato et al., 1999; Aguiar et al., 2000; Hidalgo et al., 2001)

1.5 Pré-tratamento de amostra

O pré-tratamento de amostra pode ser definido como o conjunto dos procedimentos necessários para converter física e quimicamente uma amostra em uma forma que permita efetuar a determinação do(s) analito(s) e alcançar os objetivos da análise (Bock, 1979; Anderson, 1991; Vandecasteele et al., 1993; Krug, 1996; Stoeppler, 1997; Arruda et al., 1997).

Considerando todo o panorama da química analítica, em particular a multiplicidade de tipos de amostras e toda a ampla gama de técnicas de detecção sem contar o número incalculável de analitos, a etapa de pré-tratamento da amostra pode incluir os mais diversos processos, freqüentemente vários deles em seqüência que, em muitos casos, dão origem a procedimentos integrais bastante demorados e complexos. De fato, porém, não é impróprio afirmar que as operações de preparo da amostra se restringem, na quase totalidade, a poucas classes de operações: solubilização, transferência de meio, purificação, pré-concentração/diluição, derivatização. Na situação específica da análise elementar, também se encontram as mesmas categorias de processos como, a título puramente exemplificativo, a solubilização de matrizes sólidas como alimentos, sedimentos, tecidos biológicos, solos, rochas, etc.; transferência de analitos entre solventes ou até fases diferentes; pré-concentração por partição líquido-sólido em colunas ou deposição eletroquímica; eliminação (separação ou decomposição) de interferentes; derivatização em compostos apropriados para a detecção como, por exemplo, a formação de complexos coloridos para espectrofotometria.

Entretanto, atualmente, na área da análise elementar, a expressão pré-tratamento ou preparo de amostra tem sido tomada como sinônimo de abertura (*digestion*/digestão) de amostra, um termo que indica os processos objetivando a solubilização de amostras sólidas e a eliminação dos interferentes em consideração das exigências da técnica de de-

terminação usadas, mediante a decomposição, geralmente em temperaturas elevadas, da matriz onde se encontra incorporado o elemento alvo. Esta identificação se explica pelo fato da abertura de amostra representar, muitas vezes e especialmente no caso de detecção por técnicas de espectroscopia atômica, a principal, quando não a única, e mais complexa etapa preliminar da análise.

Feita esta ressalva e passando a considerar exclusivamente os processos de abertura de amostra, cabe antes de tudo, lembrar que estes se classificam da maneira mostrada na **Tabela 1.5**.

Os chamados métodos térmicos representaram, no passado, a abordagem clássica para a abertura de amostras. Embora eles sejam ainda amplamente utilizados, as metodologias baseadas em fornos de microondas vieram a ser apontadas cada vez mais como a solução mais conveniente e versátil para a etapa de preparo da amostra. Trata-se sempre, de toda maneira, de métodos térmicos pois neles somente muda a modalidade de aquecimento da matriz e não o princípio de utilizar calor para a ruptura das ligações químicas nos substratos a serem decompostos. O incremento de temperatura se dá, de um modo rápido, eficaz, uniforme e reprodutível, pela migração de íons e rotação de dipolos (permanentes ou induzidos) presentes no meio de reação quando sujeitos ao campo eletromagnético gerado pelas microondas (**Begerow et al., 1994**). A digestão em fornos de microondas, também, é conduzida em sistemas abertos ou fechados e empregando-se equipamentos bastantes sofisticados dotados, muitas vezes, de avançados esquemas automáticos de controles de temperatura e pressão.

Tabela 1.5 Classificação das técnicas de abertura de amostra

➤	<u>Métodos térmicos:</u> <ul style="list-style-type: none">• decomposição por via úmida;• decomposição por via seca;• fusão;
➤	<u>Métodos radiantes:</u> <ul style="list-style-type: none">• microondas• ultravioleta• infravermelho• ultrasom• raios-X
➤	<u>Eletroquímicos</u>

Técnicas de mecanização da abertura em fornos de microondas e as modalidades para sua execução em regime de fluxo têm sido investigadas com interesse devido à importância de encurtar os tempos de realização desta – muitas vezes demorada – etapa e reduzir os riscos de contaminação e perdas que, como já afirmado (§ 1.4) representam uma limitação dos procedimentos em batelada. Burguera e Arruda (**Burguera et al., 1996; Arruda et al., 1997**) relatam as tentativas realizadas até então para integrar fornos de microondas em sistemas me fluxo, destacando a dificuldade de lidar com a excessiva pressão gasosa gerada pela mineralização de matéria orgânica na presença de ácidos concentrados e oxidantes fortes. Assim, tem-se a necessidade de suspender frequentemente a irradiação, ou condensar os vapores aquecidos mediante banhos de refrigeração colocados logo após a câmara de digestão ou ainda incorporar configurações que permitam a descompressão dos tubos mediante oportunas válvulas. Arruda (**Arruda et al., 1997**) propôs utilizar uma corrente de ar para transportar a amostra e o ácido para o forno de microondas e para coletar o material digerido, evitando desta maneira os problemas relativos às altas pressões.

Processos de abertura de amostra em fornos de microondas não são livres de riscos de explosão devido aos rápidos ciclos de aquecimento e subsequente pressurização decorrente da formação de produtos gasosos especialmente na presença de material orgânico. Estes eventos, que às vezes são difíceis de serem previstos ou – quando ocorrem

– mantidos sob controle, tornam-se ainda mais insidiosos uma vez que a amostra é quase invariavelmente misturada a substâncias agressivas, normalmente ácidos e oxidantes, em alguns casos extremamente lesivas (p.ex. HF, HClO₄). De qualquer maneira, equipamentos e sistemas para digestão em linha, apesar das dificuldades apresentadas, são já disponíveis comercialmente (**Arruda et al., 1997**) e a pesquisa nesta área se consolidou nos últimos anos produzindo várias soluções ao problema (inclusive, utilizando simples sistemas artesanais em fluxo, **Oliveira et al., 1999**).

Outras abordagens para digestão de amostras vêm recebendo crescente interesse por parte da comunidade científica, em parte como resultado de uma maior e generalizada atenção para as técnicas de pré-tratamento e, por um outro lado, devido à busca de alternativas às metodologias térmicas que podem vir a ser pouco viáveis por conta da dificuldade de serem implementadas em fluxo e da necessidade de reagentes adicionais. Deve-se ressaltar que a adição de ácidos e oxidantes, além de incorporar o risco de contaminação especialmente nas determinações de elementos de tipo traço, pode tornar o meio analítico incompatível com a técnica de detecção. Por exemplo, na voltametria, um meio extremamente ácido significa antecipação da descarga de hidrogênio (quando não a da oxidação do Hg com eletrodos deste metal) causando, possivelmente, a elevação da linha-base, enquanto o H₂O₂ – também amplamente utilizado em fornos de microondas – interfere no registro do voltamograma em potenciais negativos.

Além da abertura de amostras por irradiação ultravioleta que será discutida separadamente, cabe mencionar os métodos de ultra-som baseados no fenômeno da cavitação ou seja da formação de regiões microscópicas de elevadas temperaturas e pressões geradas por rápidos ciclos de rarefação e compressão do meio aquoso. Como mostrado numa revisão bibliográfica do assunto (**Chmilenko, 1994**), esta técnica promove, em combinação ou não com outras, processos de dissolução em ácidos e fusão alcalina, a extração de metais de solos, minerais e substratos orgânicos, a decomposição de materiais orgânicos e biológicos, sólidos e dissolvidos como p.ex. ácidos húmicos e fúlvicos.

Existem ainda exemplos de aberturas de amostra por eletrólise, como o método proposto por Brainina (**Brainina et al. 1995**) no qual se aproveita a geração eletroquímica de espécies oxidantes *in situ* na mesma célula em que é efetuada a determinação de Cu e Cd, e ainda por irradiação ultravermelha (**Gouveia et al., 1999**)

1.5.1 Pré-tratamento por irradiação UV

O uso do pré-tratamento por irradiação ultravioleta surgiu entre a década de 1960 e 1970. Golimowski, autor de uma ampla revisão bibliográfica sobre o assunto (**Golimowski et al., 1996**), aponta que a idéia pioneira de se valer deste meio para promover a decomposição de matéria orgânica em água de mar visando à determinação de elementos e compostos inorgânicos, se encontra num trabalho de 1966 (**Amstrong et al., 1966**). Nos anos seguintes, esta metodologia foi aplicada com uma grande frequência em amostras de águas naturais (rios, lagos, mar, chuva, neve, orvalho) para a determinação voltamétrica do conteúdo total de metais, havendo neste campo contribuições de destaque pelo grupo de Nürnberg e Valenta, na Alemanha (**Sipos et al., 1979**), os mesmos que desenvolveram um protótipo de fotodigestor, um dos primeiros descritos na literatura, automatizado e acoplado a um analisador voltamétrico (**Dorten et al., 1984**).

A técnica tornou-se assim quase padrão para a análise voltamétrica de metais como Zn, Cd, Pb e Cu (**Pfund et al., 1987**) e não só em águas de origem ambiental, bem como em efluentes domésticos e urbanos (**Saur et al., 1989**). Entretanto, nos casos mais drásticos, requer-se um tempo de exposição elevado e adição de H_2O_2 para possibilitar completa recuperação dos sinais analíticos. O uso de peróxido, embora muito valioso, nem sempre é viável pois sua presença na cela eletrolítica pode mascarar o sinal analítico (**Vega et al., 1994**). Outros oxidantes fortes como KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ e $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ foram sugeridos pois permitem estender o uso da fotoirradiação para a digestão de matrizes mais complexas do que as águas naturais (**Golimowski et al., 1996**). Num exemplo de acoplamento da abertura por via úmida de folhas de oliveiras ($\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$) com a irradiação UV (3 a 7 h), mostrou-se que esta última promove um efeito complementar, essencial para a correta quantificação de Zn, Pb e Cu (**Hertz et al., 1987**). A literatura relata determinação de metais pesados e metalóides em matrizes como vinho, extratos de solo, efluentes industriais, extratos de couro, bebidas alimentares e fluidos biológicos (**Golimowski et al., 1996**), registrando-se várias modalidades no tocante ao tipo e à potência da lâmpada, à presença de aditivos e temperatura. Devido à diferença nestes parâmetros, mesmo com matrizes do mesmo tipo a duração da exposição varia de poucos minutos até várias horas. Considere-se que a técnica de detecção influi sobre a extensão da digestão, sendo que os dispositivos de espectroscopia atômica são menos afetados pela presença de material parcialmente degradado.

A este respeito, cabe mencionar uma investigação de Brainina (**Brainina et al., 1985**) sobre a efetiva influência do material orgânico na detecção de metais por voltametria. Utilizando-se substâncias modelo de várias classes de compostos (hidrocarbonetos, tensoativos, fenóis, aminas, carboidratos, ácidos húmicos e fúlvicos, ácidos orgânicos e substâncias biologicamente ativas), distinguiu-se entre seu efeito complexante e passivante sobre o eletrodo de trabalho. Evidenciou-se que o efeito global na determinação pode se dar não somente na quantificação errada do conteúdo total de metal, mas também numa redução na sensibilidade e na intensidade absoluta do sinal analítico, com conseqüente diminuição na relação sinal/ruído. Os autores apontam a conveniência de utilizar digestão por irradiação UV ou por tratamento eletroquímico para a eliminação das interferências. Em outros estudos, mais especificamente, no caso de ácidos húmicos, observou-se alteração no potencial de meia onda e na largura dos picos voltamétricos de Zn, Cd, Pb e Cu (em meio moderadamente alcalino), o que sugere que neste meio o material orgânico afeta tanto a etapa de redução/pré-concentração do metal, como a da determinação/*stripping* (**Labuda et al., 1994**). Em HCl 0,01 mol L⁻¹, o comportamento depende do tempo de acumulação. Após curtas microeletrólises, de deposição de cada metal resultam dois máximos voltamétricos na reoxidação, atribuídos à presença concomitante de íon hidratado e do complexo entre o metal e os ácidos húmicos. Após longos tempos de acumulação, ocorre um alargamento dos picos de Zn e Cu e um deslocamento para potenciais mais positivos dos máximos de Cd e Pb, efeito supostamente devido à adsorção de ácidos húmicos que dificulta a reoxidação do metal. Neste trabalho, estes desvios foram eliminados para a determinação voltamétrica dos mesmos metais mediante digestão fotoquímica com lâmpada de Hg de alta pressão, a 50°C e com tempos de exposição de 2 ou 10 min, respectivamente na presença ou ausência de 10 µL de H₂O₂/20 mL de amostra.

Já, se a amostra contiver material orgânico que não influencie o funcionamento do eletrodo de trabalho e não for eletroativo na região de interesse, é possível conduzir estudos de especiação, medindo o sinal do metal antes e depois da digestão para evidenciar a razão porção biodisponível/contéudo total (**Helmers, 1994**) ou discriminando entre diferentes estados de oxidação (**Boussemart et al., 1994; Mattsson et al., 1995**).

Uma outra área de aplicação é representada por sistema de determinação total principalmente de C, N e P orgânicos, mas também S e halogênios. Via de regra, estes processos requerem a presença de oxidantes para garantir conversão quantitativa (**Golimowski, 1996**). Houve, neste setor, os primeiros exemplos de dispositivos automáti-

cos com a irradiação em fluxo. Haja vista, por exemplo, o sistema para especiação de N (nitrato, nitrito e N total) baseado na mineralização fotoquímica – em fluxo e em presença de $K_2S_2O_8$ – de substâncias orgânicas na qual os grupos funcionais nitrogenados são oxidados a NO_3^- , que em seguida é reduzido a nitrito, por sua vez determinado espectrofotometricamente (Cerdà et al., 1996). Em outro trabalho, a redução de nitrato para nitrito por I^- na presença de UV em fluxo, serve para especiação de NO_3^- e NO_2^- mediante determinação biamperométrica (Gil-Torró et al., 1998). Na década de 1990, as metodologias em fluxo começaram a ser aplicadas para a fotodigestão de amostras visando à análise de metais pesados. Acheterberg (Achterberg et al., 1994a) descreveu em sistema de digestão UV em linha compreendendo lâmpada de mercúrio de média pressão de 100W e uma serpentina de sílica envolvida ao redor da fonte e comparou seu desempenho com aquele de um digestor convencional. Utilizando amostras modelo de ácidos húmicos e amostras reais para a determinação de Cu, Ni e Cr, concluiu que o sistema em fluxo é mais conveniente por conta não somente do menor volume de amostra tratado, como também da melhor eficiência da irradiação, dada a maior intensidade de radiação por unidade de volume de amostra e tempo. A determinação de Ni impôs o uso de H_2O_2 , que no mesmo sistema poderia ser usado também para “níveis de substância orgânica particularmente elevados”.

O ingresso de esquemas de fotodegradação em fluxo e sua comprovada eficiência para águas naturais e seu conteúdo de substâncias húmicas, impulsionou o desenvolvimento de sistemas integrados para análise de amostras reais, como o já citado navio-laboratório parcial ou completamente automatizados para a realização de campanhas de monitoramento de curto ou longo alcance de metais pesados (§ 1.3).

Uma outra tendência que se desenvolveu a partir do renovado interesse por sistemas de irradiação em fluxo, foi o acoplamento com etapas de separação por cromatografia líquida. Buldini (Buldini et al., 1996) propôs um procedimento para determinar Cl, Br, P (como PO_4^{3-}), S (como SO_4^{2-}), Pb, Cd, Fe, Cu, Ni, Zn e Co totais em folhas por cromatografia de íons após digestão UV (lâmpada de 500 W, 85 °C) em batelada. Tsalev apresentou um método automático para estudar e quantificar a especiação em urina de As (Tsalev et al., 1998) e Sn (Tsalev et al., 2000) através de um sistema integrado de separação em colunas HPLC, destruição em digestor UV (na presença de $K_2S_2O_8$), geração de hidretos e detecção por AAS. Falter (Falter et al., 1994) desenvolveu um equipamento parecido para a determinação de compostos de alquil-mercúrio,

acoplando separação por HPLC, destruição dos compostos (já separados) e detecção como Hg elementar por geração de vapor frio e quantificação por AAS.

Ademais, sistemas de irradiação pós-coluna são utilizados em cromatografia líquida para converter fotoquimicamente analitos em produtos com coeficiente de absorvidade molar mais alto, melhorando a sensibilidade da detecção espectrofotométrica (Scholten et al., 1980).

Uma contribuição mais recente (Florian et al., 2001) destaca-se como proposta pioneira de realizar a abertura de amostra por irradiação simultânea de ultravioleta e microondas. Neste trabalho, uma bulbo contendo cádmio, cujo vapor produz emissão monocromática em $\lambda=228$ nm, é posicionada no fundo de um tubo de ensaio de quartzo juntamente com a solução ou suspensão a ser tratada e este conjunto é inserido na cavidade de um apropriado forno de microondas. A fonte de radiação é desprovida de eletrodo pois as próprias microondas desempenham o duplo papel de fornecer energia à amostra e de iniciar e manter o processo de excitação dos átomos de Cd, responsável pela emissão de ultravioletas. Esta nova abordagem foi testada com sucesso em uma amostra de material certificado de leite desnatado possibilitando 99% de decomposição do material orgânico em 30 min de tratamento.

1.5.2 Aspectos práticos e teóricos dos processos de fotodegradação de substratos orgânicos

As fontes mais comuns de radiação ultravioleta para aplicações industriais e analíticas são as lâmpadas de vapor de mercúrio (Braun et al., 1991). Trata-se de lâmpadas de arco de descarga onde a irradiação é o resultado do relaxamento luminescente de átomos de mercúrios excitados por uma corrente de elétrons e íons entre os eletrodos do arco montado no interior de um bulbo de quartzo contendo, além de uma determinada quantidade do metal, um gás nobre – normalmente Ar. O espectro de emissão depende fortemente da quantidade (pressão) dos vapores de mercúrio havendo, por este motivo, a distinção entre lâmpadas de baixa, média e alta pressão. Note-se que o metal, que pode estar parcialmente condensado à temperatura ambiente, é completamente vaporizado tão logo a temperatura se eleva por efeito das colisões dentro do bulbo, até alcançar um valor de equilíbrio. As propriedades destes três tipos são resumidas na **Tabela 1.6**

As lâmpadas de baixa pressão são utilizadas para aplicações na região do UV-B (315-280 nm) e UV-C (280-100 nm). Sua eficiência de conversão da potência em radiação UV é melhor do que as lâmpadas de média e alta pressão que, apesar de apresentar potência nominal aproximadamente 1 ordem de grandeza maior, convertem somente cerca de 30% desta potência em luz UV. No entanto, as fontes de média e alta pressão aproveitam a faixa do UV-A (400-315 nm) e tem incursão na região visível, emitindo também uma grande quantidade de calor, que, em equipamentos analíticos, pode ser, segundo exigido, utilizado para aquecer as amostras tratadas. É relevante observar também que o eventual resfriamento forçado do bulbo da lâmpada se reflete na concomitante redução da intensidade de emissão, conforme a dependência deste parâmetro da quantidade de mercúrio vaporizado e da energia cinética dos átomos responsáveis das colisões internas.

Tabela 1.6 Características das lâmpadas de vapor de mercúrio

Tipo de lâmpada	Pressão interna (mmHg)	Potência máxima (W)	Espectro de emissão	Características
Baixa Pressão	10^{-3} - 10^1	60	Duas bandas estreitas em 253,7nm (80%) e 189,9nm (normalmente filtrada pelas paredes da lâmpada). Elevada taxa de conversão da potência elétrica consumida em radiação UV	<ul style="list-style-type: none"> • Tempo de vida relativamente longo • Precisam de maior comprimento para proporcionar aumento do fluxo luminoso. • Temperatura típica: 40-60 °C
Média Pressão	$\sim 10^3$	500	Apresentam várias bandas alargadas na região UV, sendo que os picos mais intensos são em 365 nm. (média pressão) e em 436 e 546 nm (alta pressão). Emissão no visível (15%) e no infravermelho (35%)	<ul style="list-style-type: none"> • Tempo de vida inferior ao das de baixa pressão • Elevado fluxo radiante, portanto podem ter dimensões contidas (10-40 cm)
Alta Pressão	$\sim 8 \times 10^4$	1000		<ul style="list-style-type: none"> • Podem atingir temperaturas elevadas (600-900 °C)

Na construção dos fotoreatores, os fatores chave são o melhor aproveitamento da radiação com otimização de esquemas de reflexão e focalização, e a questão da termotatização do conjunto. Este requisito se impõe para controlar não somente o calor absorvido pelas amostras que, como é de se esperar, contribui para o processo de degradação, mas também a temperatura da lâmpada da qual depende sua intensidade e seu espectro de emissão. A geometria de reator mais comum é a que prevê uma fonte tubular em posição axial a um invólucro externo usado tanto para bloquear a radiação e refleti-la para o interior, quanto para guiar um fluxo de ar, que, originado na base do dispositivo, permite remover o excesso de calor e manter controlada a temperatura interna. Para tanto, utiliza-se uma ventoinha de potência adequada. Um fluxo de água, em contato com a parede dos recipientes da amostra, também pode ser empregado para otimizar a troca de calor. Para tratamento em batelada, a amostra é geralmente colocada em um ou vários tubos de quartzo tampado(s) dispostos ao redor da fonte. Já para equipamentos acoplados com/ ou integrados em sistemas de fluxo, uma bobina envolvida em torno da lâmpada é a solução mais comum. Geralmente, para isso utiliza-se também quartzo, porém em outros setores da fotoquímica, vem se impondo o uso de serpentinas de PTFE (**Scholten et al., 1980; Ciccioli et al., 1981; Batley, 1984; Gil-Torró et al., 1998**) pois se mostrou que a perda em eficiência devida à menor transparência deste material à radiação UV (em relação ao quartzo, mas de qualquer maneira maior que a do vidro, **Batley, 1984**) é compensada pelo seu melhor aproveitamento. Isso se deve ao chamado fenômeno de *light-tube*, decorrente do índice de refração baixo do PTFE, ocasionando a reflexão múltipla da radiação no interior do tubo antes de ser transmitida para fora. A vantagem de se substituir quartzo por PTFE é evidente, pois assim se eliminam os inconvenientes de custos mais elevados do material e dificuldade de manufatura, menor flexibilidade na escolha da geometria da bobina e fragilidade relacionada ao uso do quartzo (**Scholten et al., 1980**).

O mecanismo de degradação fotoquímica de substâncias orgânicas envolve várias etapas que podem ser distintas em processos primários e secundários. Nos processos primários, ocorre interação direta entre a radiação e espécies químicas presentes no meio, sejam estes alvos da degradação ou outras substâncias adicionadas ou presentes naturalmente (como O₂). O resultado é uma transição eletrônica ou seja a passagem para um estado excitado. A reatividade de espécies excitadas eletronicamente é evidentemente bem diferente daquela de moléculas no estado fundamental e portanto sua subsequente evolução as leva a formar produtos que seria impossível alcançar mediante reações

térmicas convencionais. As espécies excitadas (AB^*) logo evoluem de várias maneiras (Wayne, 1988):

Dissociação

Ionização

Reação com outras espécies

Isomerização

Transferência de energia intra ou intermolecular

Luminescência (fluorescência ou fosforescência)

Quenching

(a energia é dissipada por M na forma de energia vibracional ou translacional)

Os processos secundários são reações térmicas convencionais que envolvem espécies intermediárias geradas durante a primeira etapa e são fotoquímicos somente no sentido de que não surgiriam na ausência de irradiação. Tais intermediários incluem espécies típicas das reações fotoquímicas como átomos e radicais livres, que apresentam

uma reatividade rápida e peculiar, gerando reações em cadeia. Por exemplo (**Achterberg et al., 1994**):

Neste contexto, destaca-se o papel do O_2 na degradação oxidativa de substratos orgânicos através da formação de espécies altamente reativas como o oxigênio singlete (1O_2) (**Achterberg et al. 1994a, Golimowski et al., 1996**):

o radical hidroxila $HO^{\bullet}$, apontado como o maior responsável no processo de destruição de moléculas orgânicas (**Golimowski et al., 1996**):

ou, ainda, o radical superóxido $O_2^{\bullet-}$ (**Achterberg et al., 1994a; Golimowski et al., 1996**):

Observe-se a formação intermediária de oxidantes característicos como H_2O_2 e O_3 .

Foram evidenciados diversos esquemas de ação envolvendo $HO^{\bullet}$, seja de propagação radicalar (**Achterberg et al., 1994a**):

ou ainda adição ou substituição (O'Shea et al, 1997) como no caso do fenol que, durante sua oxidação é gradativamente convertido em hidroquinona, catecol e pirogallol, antes de sofrer abertura do anel aromático e decarboxilação (Barbi et al, 1995). Possíveis mecanismos de degradação da anilina são mostrados na Figura 1.1 (Sanchez et al, 1997):

Figura 1.1 Mecanismo proposto para a fotodegradação da anilina

Interessantes investigações sistemáticas sobre o uso da fotodegradação por radiação ultravioleta para a destruição de matéria orgânica visando a determinação do conteúdo total de metais pesados foram realizadas utilizando soluções modelo de EDTA, ácido pícrico e Triton X-100 em mistura (Kolb et al., 1992) ou de ácidos húmicos comerciais (Achterberg et al.; 1994a; Yokoi et al., 1999; Campos et al., 2001). No primeiro trabalho, utilizou-se soluções aciduladas com HCl (pH 2) de Zn, Pb e Cu (10 µg L⁻¹), Cd, Ni e Co (2 µg L⁻¹), EDTA, ácido pícrico e Triton X-100 (10 mg L⁻¹) visando simular os diferentes efeitos de potenciais interferentes, ou seja, complexação estável de metais (EDTA), atividade eletroquímica no mesmo potencial que os íons metálicos hidratados (ácido pícrico) e passivação do eletrodo de trabalho (Triton X-100), na presença de metais pesados eletroativos em baixas concentrações. Comprovou-se a completa recuperação do sinal de Zn, Cd, Pb e Cu com 30 min de irradiação com lâmpada de mercúrio de alta pressão de 500 W a 65°C sem H₂O₂. Para Ni e Co, são necessárias 2,5 h à mesma temperatura. O método foi também testado com sucesso em soluções reais de água de rio e lago e efluentes urbanos com irradiações de 1h a 60°C com H₂O₂. Já com resíduos da indústria galvanoplástica e de usinas termoelétricas a carvão, prolongados tratamentos não foram suficientes para a completa recuperação dos metais. Além do efeito benéfico de temperatura elevada (até 90° C) e do H₂O₂, os autores observaram, interessantemente, a interferência do íon nitrito, formado fotoquimicamente, no sinal do

Zn. Do ponto de vista do mecanismo de fotodegradação, outros pesquisadores propuseram – em pH 4,5 porém através de estudos de complexos de EDTA com Fe(III) – a decarboxilação progressiva do esqueleto etilênico do ácido com formação dos ácidos diaminoacéticos tri-, di- e mono-substituídos, de glicina, ácido iminodiacético e finalmente formaldeído e CO₂ (Lockhart et al., 1975). À luz destas observações, cabe notar que do ponto de vista meramente analítico, o que importa não é, necessariamente, a completa mineralização dos compostos orgânicos, mas sim a perda da capacidade complexante perante os íons metálicos ou, pelo menos, a formação de adutos lábeis quando se visa a determinação eletroanalítica.

Nos trabalhos de Achterberg (Achterberg et al., 1994b) e Campos (Campos et al., 2001), a destruição de ácidos húmicos comerciais foi acompanhada mediante detecção fluorimétrica, portanto também sem confirmação da completa mineralização. Porém, em ambos os casos, os resultados foram subseqüentemente sustentados por ensaios em amostras reais. Achterberg realizou digestão de amostras sintéticas de ácidos húmicos em água de mar e água bidestilada, observando que nesta última o substrato decompõe mais facilmente. Ele comparou também processos em batelada e em fluxo chegando a afirmar a superioridade da segunda abordagem, atribuindo-a à mais elevada razão superfície/volume da serpentina utilizada para a digestão em fluxo, em relação aos tubos de ensaio utilizados no digestor tipo *batch*. Acrescenta-se aqui, no entanto, que o volume tratado também é muito diferente, assim como a geometria dos dois dispositivos utilizados e a potência da lâmpada (4,7 mL e 100W no sistema em fluxo vs. 30 mL e 1000 W no sistema em *batch*), tornando toda comparação pouco confiável. De toda maneira, amostras reais de mar foram satisfatoriamente analisadas após fototratamento em fluxo para a determinação voltamétrica de Cu, Ni e Cu, com tempos de irradiação de 150-175 s a 70°C e em presença de H₂O₂.

Campos (Campos et al., 2001) também testou soluções de ácidos húmicos comerciais nas concentrações de 4, 6, 8 e mg C L⁻¹ conseguindo com todas uma concentração <0,01 mg C L⁻¹ após irradiações de 30, 60, >60, >60 min, respectivamente. Cu foi determinado voltametricamente em amostras reais de água doce e salgada após fotodigestão por 3 h. Neste trabalho utilizou-se um dispositivo artesanal provido de lâmpada de alta pressão de 125 W (porém, julgando pela potência, acredita tratar-se de lâmpada de média pressão), no qual tubos de ensaio de quartzo com capacidade de 42,5 mL mantidos, durante os experimentos relatados, a 70°C.

A contribuição de Yokoi (**Yokoi et al., 1999**) se destaca por propor o uso de uma lâmpada de baixa pressão com 400 W de potência, portanto muito maior do que as lâmpadas normais. Mostrou-se que sua eficácia é nitidamente melhor do que lâmpadas de baixa pressão/baixa potência e média pressão/igual potência na fotodecomposição de várias substâncias orgânicas, inclusive ácidos húmicos. Esta pesquisa indicou também um melhor desempenho quando a fotodegradação é conduzida em meio ácido (pelo menos utilizando-se esta lâmpada e para os compostos tratados) e como, na presença de *scavengers* de radicais hidroxila como Cl^- , o processo vem a tornar-se predominantemente fotolítico, ou seja sem contribuição por parte de processos secundários.

1.6 Fotocatálise heterogênea

A degradação fotoquímica de substratos orgânicos, mediada por semicondutores em fase heterogênea (fotocatalítica), é um processo historicamente ligado a estudos de conversão fotovoltaica, de armazenamento de energia solar ou sua direta exploração para o tratamento de efluentes industriais e para a potabilização de recursos hídricos (**Matthews, 1987; Al-Ekabi et al., 1993; Rajeshwar, 1995; Nogueira et al., 1996; Peill et al., 1999**). Segundo Litter (**Litter, 1999**) mais de 2000 artigos foram publicados sobre o assunto nas décadas de 80 e 90, sendo que a média mensal de contribuições subiu de 0,7 para 23 entre o começo e o final da época citada, significando marcante aumento de interesse do mundo científico pela matéria (**Tryk et al, 2000**). Mais recentemente, no entanto, no tocante aos processos de degradação fotocatalítica, o enfoque deslocou-se da área de aproveitamento da energia solar para o uso de lâmpadas UV devido à dificuldade prática de depender da disponibilidade de uma fonte natural de energia e à estrita janela de sobreposição entre o espectro solar e a região de absorção dos semicondutores utilizados, notadamente o TiO_2 (aprox 5%, **Fernandez-Ibañez, 1999**). Ademais, com o uso de radiação ultravioleta é possível aproveitar, além do efeito fotocatalítico, a ação destrutiva promovida pelas ondas de baixo λ sobre as substâncias orgânicas (fotólise convencional em fase homogênea, **Rajeshwar, 1995**). Contudo, as pesquisas sobre a exploração de energia solar, longe de serem abandonadas, continuam (**Nogueira et al., 1995; Malati, 1995; Fernandez-Ibañez, 1999**) e, além de estar em auge no setor das células solares, vêm dando resultados interessantes também na detoxificação e desinfecção do ar. Digna de menção é a aplicação de técnicas de degradação

fotocatalítica para a eliminação de microorganismos e outras toxinas do ar mediante a irradiação solar ou artificial (de lâmpadas de fluorescência comerciais com baixa emissão de UV-A) do fotocatalizador depositado nas superfícies das construções civis (paredes, pisos etc., **Fujishima et al., 2000**).

Na fotocatalise heterogênea, utiliza-se semicondutores sólidos caracterizados por uma estrutura de bandas eletrônicas. A banda ocupada de energia mais elevada é chamada de banda de valência (*Valence Band*, VB), enquanto a banda não ocupada de energia mais baixa é a banda de condução (*Conduction Band*, CB). Contrariamente aos metais condutores, nos semicondutores a banda de condução não é diretamente acessível por elétrons da banda de valência a temperatura ambiente, pois existe uma região de energias proibidas (*bandgap*) que separa os dois níveis. Nos fotocatalisadores, entretanto, a incidência de fótons com energia igual ou superior à diferença entre VB e CB permite promover um elétron do nível inferior para o superior (e^-_{CB}), com concomitante formação de uma lacuna positiva na banda de valência (h^+_{VB}):

Se não houver recombinação entre e^-_{CB} e h^+_{VB} diretamente no cristal, dentro de poucos nanossegundos e com dissipação da energia como calor, estas duas espécies podem ter tempo de reagir com substâncias adsorvidas no semicondutor ou presentes em suas imediações. Assim, podem iniciar reações de oxidação e redução que serão responsáveis, direta ou indiretamente, pela decomposição progressiva das substâncias orgânicas e, eventualmente, de sua completa mineralização a CO_2 , motivo pelo qual este processo faz parte das chamadas tecnologias de oxidação avançada (*Advanced Oxidative Technologies*, AOT). Há quem veja no cristal de semicondutor irradiado uma microcélula eletroquímica atuando contemporaneamente como ânodo e cátodo (desde que o par elétron-lacuna tenha um tempo de vida não desprezível), o que leva a falar em processos fotoeletroquímicos (**Bard, 1980**), um termo sobre o qual não há, porém, consenso unânime.

Do ponto de vista termodinâmico, são sujeitas a redução por parte de e^-_{CB} na interface semicondutor-eletrólito as espécies que tem um potencial redox mais positivo que o potencial de redução dos fotoelétrons, assim como os h^+_{VB} somente podem oxidar espécies com potencial redox mais negativo que o potencial de oxidação das fotolacunas.

A oxidação de moléculas orgânicas em meio aquoso, pode ocorrer de duas maneiras. Ou por oxidação direta por parte das lacunas:

ou ainda e mais provavelmente, por intermédio de radicais hidroxila $OH^\bullet$:

formados por oxidação de água ou OH^- :

Existem várias evidências que comprovam o papel-chave do radical hidroxila na degradação de substratos orgânicos (**Barni et al., 1995a**) como a formação dos mesmos intermediários obtidos com fontes reconhecidas de radicais hidroxila, detecção de $HO^\bullet$ mediante estudos de ressonância de spin de elétron e, ainda, o efeito isotópico observado substituindo H_2O por D_2O .

É evidente que a eficiência da fotocatalise depende da competição entre processos de transferência na interfase e a desativação do par elétron-lacuna por recombinação e, portanto, da remoção (*scavenging*) de uma das duas espécies quando é preciso disponibilizar a outra para os fins do processo. Notadamente, se o objetivo é a oxidação de substratos orgânicos, torna-se prioritário promover a acumulação de h^+_{CB} mediante a remoção de e^-_{VB} por mecanismos oportunos, por exemplo (**Rajeshwar, 1995**):

Vê-se, inclusive, que é possível chegar aos $HO^\bullet$ também através de reações de redução do oxigênio molecular passando pela formação do radical superóxido $O_2^{\bullet-}$. O

processo de *scavenging* dos elétrons pode dar-se também por outras espécies inorgânicas como Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , HCO_3^- e PO_4^{3-} (**Rajeshwar, 1995**), peróxidos como $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, IO_4^- e ClO_4^- (**Pelizzetti, 1991**), $\text{C}(\text{NO}_2)_4$ (**Boarini, 1998**). Os íons metálicos também desempenham um papel importante nos processos fotocatalíticos que foi discutido em um recente artigo (**Litter, 1999**). Na maioria dos casos eles têm demonstrado uma tendência a favorecer a destruição de substâncias orgânicas, através de mecanismos em fase homogênea (reações tipo foto-Fenton) ou heterogênea (remoção de elétrons), mas quase sempre em baixas quantidades e na ausência de O_2 (**Litter, 1999; Prairie et al., 1993**). Porém, somente os íons metálicos com potencial redox mais positivo que o potencial dos e^-_{CB} em um determinado pH (p.ex., -0,5 V em pH 7) são sujeitos à redução fotocatalítica por parte dos e^-_{CB} (**Rajeshware, 1995; Prairie et al., 1993**), induzindo a crer que a ação dos outros metais, quando houver, seja exercida em fase homogênea, em solução. Existe ainda a possibilidade de afastar elétrons para prevenir sua recombinação com as lacunas mediante extração para um circuito elétrico externo (**Rajeshwar, 1995; Fernandez-Ibañez, 1999**). Isto é possível, por exemplo, imobilizando o semiconductor numa superfície condutora e aplicando a esta uma apropriada diferença de potencial que sirva como força motora para a geração da corrente, cujo valor, além do mais, permite avaliar a eficiência do processo fotocatalítico.

Na literatura são reportados exemplos de substâncias com comprovada ação de *scavenger* de lacunas, ou seja com elevada propensão para consumir h^+_{VB} , particularmente úteis quando se objetiva o emprego de e^-_{CB} . Os mais citados são: metanol, etanol e 2-propanol, ácido acético, ácido salicílico e EDTA (**Prairie et al., 1993; Choi et al., 1997; Kraeutler et al., 1978**).

Como fotocatalisadores, vários semicondutores, como ZnO, ZnS, CdS e óxidos de Fe, foram testados (**Litter, 1999**). Porém, nenhum deles conseguiu ofuscar a supremacia que o TiO_2 conquistou ao longo do tempo por conta de um conjunto de vantagens tais como: suas propriedades óticas e eletrônicas, a maior inércia química, o baixo custo e a não toxicidade (**Litter, 1999; Rajeshwar, 1997**). O dióxido de titânio existe em duas principais formas cristalográficas: anatase e rutilo que apresentam energias de transição de 3,23 eV (384 nm) e 3,02 eV (411 nm), respectivamente. A anatase é privilegiada em aplicações fotocatalíticas, até porque sua energia de excitação é muito próxima à de um dos picos de emissão das lâmpadas de mercúrio de média e alta pressão (365 nm), mas na prática, utiliza-se freqüentemente um produto comercial conhecido como Degussa P25, produzido pela homônima indústria alemã e contendo 80% de anatase e 20%

de rutilo. Com este pó, é possível obter, por dispersão direta, suspensões aquosas de TiO_2 de aspecto leitoso nas quais o tamanho das partículas coloidais se situa na faixa de 20 a 200 μm (Huang et al., 1996). Sua estabilidade depende da eficiência com a qual se inibe a aglomeração das micropartículas, seja por meios eletrostáticos utilizando-se oportunos estabilizantes ou ajustando a acidez do meio, favorecendo a protonação da superfície dos cristais (Varga et al., 1996). Como potenciais estabilizantes de suspensões inorgânicas são freqüentemente indicados Triton X-100, polietileno glicol (PEG) (Varga et al., 1996) e polifosfatos (Rashchi et al., 2000).

Além da composição da solução tratada, um fator que influencia claramente a eficiência da degradação fotocatalítica, é a concentração hidrogeniônica, que afeta tanto o grau de protonação da superfície do semicondutor com evidentes conseqüências na sua acessibilidade por parte das espécies em solução, como a especiação das substâncias em solução (Litter, 1999; Davis et al., 1999). Em geral, com as devidas ressalvas a serem feitas caso por caso, o meio ácido favorece a degradação (Litter, 1999), assim como temperaturas crescentes pois estas aumentam a freqüência de colisões entre os substratos e as partículas de TiO_2 . Já um excessivo fluxo de fótons, ou seja, o incremento da intensidade da lâmpada, pode não ser vantajoso na medida em que aumenta a proporção de pares elétron-lacuna perdidos por recombinação. Fujishima (Fujishima et al., 2000) aponta uma dependência inversamente proporcional entre rendimento quântico e intensidade luminosa para baixas concentrações de substrato, sem especificar porém para que tipo de lâmpada.

A cinética da decomposição dos substratos depende geralmente da concentração do substrato, amiúde segundo o modelo de Langmuir-Hinshelwood (Al-Ekabi et al., 1993; Rajeshwar, 1995; Barni et al., 1995a), que foi originalmente formulado pressupondo um mecanismo combinado de adsorção do substrato no fotocatalisador e de reação na sua superfície, de aparente ordem zero. Entretanto, foi observado (Turchi et al., 1990) que a correlação de dados experimentais pela equação de Langmuir-Hinshelwood pode se dar mesmo na ocorrência de outros mecanismos de reação, inclusive o que prevê a dessorção dos radicais hidroxila e seu ataque no substrato em fase homogênea. Portanto, tal ajuste não garante de maneira alguma que o processo ocorra entre espécies adsorvidas.

Um aspecto crucial para as aplicações industriais é a questão do uso de suspensões ou TiO_2 imobilizado (Matthews, 1987; Barni et al., 1995b). O uso de reatores com o material particulado fixado num suporte permite dispensar a etapa de filtração e

recuperação do catalisador, um problema que em pequena escala não se apresenta, uma vez que, por seu preço acessível e impacto ambiental desprezível, o TiO_2 não precisa ser reciclado. Já a operação com suspensões livres, não só aumenta a eficiência do processo fotoquímico por ser a área exposta à radiação mais ampla, como minimiza as limitações de transporte de matéria para a superfície do semicondutor, disperso por todo o volume da solução, proporcionando contato mais íntimo. Vários suportes para imobilização do TiO_2 na forma de camadas de micropartículas porosas, foram propostos (**Matthews, 1987; Rajeshwar, 1995; Barni et al., 1995b; Nogueira et al., 1996; Peill et al., 1999; Fernandez-Ibañez, 1999**); por exemplo: vidro, lâ de vidro, fibras óticas, esferas de vidro, sílica gel, areia, titânio, membranas poliméricas.

O mecanismo de degradação fotocatalítica na presença de TiO_2 de numerosos substratos já foi investigado. O caso do EDTA foi examinado por Madden (**Madden et al., 1997**), Davies (**Davies et al., 1999**) e Babay (**Babay et al., 2001**) que chegaram às conclusões que estão destacadas na Tabela 1.7 por serem particularmente relevantes para os fins deste trabalho.

Tabela 1.7 Quadro resumido de estudos sobre a degradação fotocatalítica de EDTA

	Babay et al., 2001	Madden et al., 1997	Davis et al., 1999
Substâncias estudadas	EDTA, com e sem Fe(III)	EDTA e seus complexos com Cu(II), Pb(II), Ni(II), Cd(II), Zn(II), Cr(III) (1:1)	Complexo EDTA-Cd (1:1)
Condições experimentais	<ul style="list-style-type: none"> •Lâmpada de xenônio de alta pressão (87% de emissão em 360 nm; 150 W) •Reator em <i>batch</i> •Vol. amostra=10 mL •pH 3, T=25 °C 	<ul style="list-style-type: none"> •Lâmpada monocromática de mercúrio (368 nm, 15 W) •Reator <i>batch</i> em regime de recirculação •Vol. amostra=1300 mL •pH 4 ou 10, T=amb? 	<ul style="list-style-type: none"> •Lâmpada monocromática de mercúrio (365 nm, 30 W) •Reator em <i>batch</i> em regime de recirculação •Vol. amostra=100 mL •pH 3-10, T=25 °C
Resultados	<ul style="list-style-type: none"> •Uma porção não especificada de EDTA é adsorvida na superfície do TiO₂ antes da irradiação •A concentração de EDTA (C_i=5 mmol L⁻¹) cai 90% em 3 h na presença de O₂ (diminuição do TOC: 9%) •Na ausência de O₂, a degradação é de 15% após 3 h •Fe(III) reduz para 2 h o tempo para degradar 90% de EDTA (diminuição do TOC: 31%) •H₂O₂ não afeta muito a velocidade de degradação do EDTA •Ocorre variação espontânea de pH (pH 4 após 3 h). Mantendo o pH constante mediante adição de HClO₄, a performance melhora. •Na foi observada formação de NO₃⁻ e NO₂⁻ 	<ul style="list-style-type: none"> •Adsorção dos complexos M-EDTA (0,8 mmol L⁻¹) sem irradiação e em pH 4: Cu-EDTA=5% Pb-EDTA=12% Cr-EDTA=7% Demais metais<2% •A concentração de EDTA (C_i=0,8 mmol L⁻¹) cai para zero em 60min, quando na ausência de metais (pH 4/solução exposta ao ar) •Na presença de metais, a reatividade relativa é: (pH 4/ar) Cu≈Pb>>EDTA EDTA>>Zn≈Cd>Ni>>Cr •Ocorre diminuição da concentração de Pb (20%) após a degradação •A velocidade de degradação de EDTA e Ni-EDTA diminui ao se passar de pH 4 para pH 10 •Enriquecimento de O₂ não beneficia a degradação em relação à exposição ao ar •Adição de H₂O₂ nos experimentos com Cu e Ni resulta na aceleração da velocidade de degradação e diminuição do TOC (mais marcante no caso de Ni) 	<ul style="list-style-type: none"> •A adsorção do Cd(II) no TiO₂ (sem irradiação) é função do pH e da concentração, sendo desprezível em pH 3-4 e quase completa em pH>7 •A adsorção do complexo Cd-EDTA é função do pH e da concentração, sendo maior em meio ácido (aprox. 50% em pH 4 para 10⁻⁴ mol L⁻¹) •Os tempos totais de degradação de EDTA são independentes do pH (aprox. 30 min com enriquecimento de O₂, Cd-EDTA 10⁻⁴ mol L⁻¹ e NaClO₄ 10⁻³ mol L⁻¹) •Em pH 3-4, o Cd(II) é devolvido para a solução após a degradação do ligante

Intermediários	ácido fórmico, ácido iminodiacético (IMDA), glicina, ácido oxálico, ácido glioxálico, amônio, etilendiamina (EDA), NH_4^+	Somente formaldeído foi analisado	<p>• <u>pH 4, $t > 180$ min</u> formaldeído > a. fórmico >> a. acético > a. malônico + oxálico + glioxálico</p> <p>• <u>pH 7, $t > 180$ min</u> a. fórmico > formaldeído > a. fórmico > a. acético > a. oxálico $\approx$ a. malônico + glioxálico</p> <p>• Suposta a formação de aminas pela ausência de NO_3^-</p>
Mecanismo proposto	<p>• Ataque de h^+ ou $\text{HO}^\bullet$ nas ligações $\text{N}-\text{CH}_2\text{COOH}$ e $\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2$ com formação de IMDA e ácido diaminotriacético (ED3A)</p> <p>• IMDA é oxidado progressivamente para a glicina e os ácidos oxâmico, glioxálico, oxálico e fórmico</p> <p>• ED3A é decarboxilado progressivamente dando EDDA, EDMA, EDA</p> <p>• Fe(III) contribui através de mecanismos de tipo foto-Fenton</p>	<p>• O efeito da fotólise em fase homogênea é considerado mínimo</p> <p>• Os autores apóiam a hipótese de ataque no grupo carboxílico seguido por formação de CO_2 e HCHO</p> <p>• Os autores excluem que a maior velocidade de reação na presença de alguns metais seja devida simplesmente à sua adsorção na superfície do TiO_2.</p> <p>• A melhor performance do Cu-EDTA é explicada na base da habilidade do Cu de atingir diferentes estados de oxidação, ao passo que a do Pb é interpretada na base de sua eletro-redução e possível ação catalítica do metal depositado.</p> <p>• Acredita-se que o Cd favorece a degradação do EDTA frente Zn e Ni devido ao maior grau de adsorção do complexo Cd-EDTA</p>	<p>• Os autores somente apontam a influência do pH no diferente grau de importância das reações em fase sólida e líquida</p>

Os dados mais interessantes se referem aos seguintes aspectos:

- Efeito da presença de metais pesados e de como eles afetam o mecanismo e a velocidade de degradação fotocatalítica. Cu(II), Fe(III) e Pb(II) aceleram o processo enquanto Cd(II), Ni(II) e especialmente Cr(III) o retardam, nas condições operacionais específicas dos trabalhos em questão, mas via de regra em meio ácido. Au, Hg, Pt e Ag têm um efeito até mais marcante do que Cu(II), segundo pesquisas feitas com ácido salicílico e na ausência de O_2 (Prairie et al., 1993), que afeta inclusive a importância

relativa dos vários metais. Não foram apresentadas explicações finais e definitivas sobre o efeito dos metais, mas há consenso (inclusive em **Litter, 1999**) quanto à contribuição de reações de tipo foto-Fenton em fase homogênea na presença de Fe(III).

- Adsorção de íons metálicos, do EDTA e dos respectivos complexos. Parece apurado que em meio ácido, Cd(II) não é adsorvido nem eletrodepositado durante a irradiação na superfície do TiO₂; o que, pelo contrário, acontece com Pb(II) e, segundo Litter (**Litter, 1999**), com Cu(II) por eletrodeposição mas na ausência de O₂ (pH não indicado). EDTA também adsorve na superfície do semicondutor, mas não foi esclarecido qual é a extensão de tal comportamento nem o quanto isto depende de outros fatores como concentração e pH. Davies observa, entretanto, que a tendência do ligante interagir com a superfície polar do TiO₂ é proporcional ao grau da protonação (pH) e da neutralização por parte de metais. Os complexos M-EDTA já parecem ter maior propensão para adsorção na superfície do TiO₂, mas foi notada uma discrepância entre os dados sobre Cd-EDTA de Madden, que relata um valor < 2% e Davies que afirma haver, em pH 4, cerca de 50% de complexo adsorvido.
- Destaca-se também haver um consenso sobre o efeito benéfico de O₂, a vantagem em operar em meio ácido e sobre o mecanismo que, prevaleça ou não a reação na superfície do catalisador por h⁺ ou HO[•], envolve a decarboxilação progressiva dos ácidos diaminoacéticos e a oxidação dos relativos fragmentos (glicina, ácidos oxálico, iminodiacético e glioxálico) para ácidos fórmico e acético antes da, eventual e sempre parcial, mineralização. A este respeito, mas visando o tratamento de efluentes industriais, Madden considera crucial não tanto a destruição exaustiva de matéria orgânica, como a completa devolução do íon metálico não complexado que possa ser efetivamente removido mediante técnicas adequadas. Nitrogênio é encontrado, depois do tratamento, na forma de aminas e íon amônio e não como NO₃⁻ e NO₂⁻, o que justifica a tendência à diminuição da acidez do meio.

1.7 Finalidades do projeto

A determinação quantitativa de metais pesados em amostras das mais diversas origens e, em particular, nas águas do sistema hídrico natural, tem se tornado uma prática analítica muito importante. A química analítica tem prontamente atendido à exigên-

cia de métodos e equipamentos de detecção cada vez mais sensíveis, seletivos, precisos e confiáveis. Porém, hoje em dia, as questões cruciais já passaram a ser outras, como o tratamento prévio (pré-tratamento) de amostras reais; a identificação das efetivas formas químicas em que os metais estão presentes nos diferentes meios (especiação); a simplificação e aceleração dos procedimentos analíticos (automação), visando a obter informações em tempo real e com a menor alteração dos equilíbrios físicos e químicos nas amostras coletadas (análise em linha e monitoramento no campo). Estas tendências são confirmadas pelo crescimento percentual de publicações científicas nestes campos ocorrido na década de 1990, conforme observado na base de dados do ISI-Web of Science (**Figuras 1.2-1.5**).

Em tal contexto, esta pesquisa visou investigar e avaliar um novo método de abertura de amostra para a análise voltamétrica de metais pesados, eventualmente em níveis de traço, baseado na irradiação ultravioleta na presença de TiO_2 em fase heterogênea. Até o presente momento, se desconhecem aplicações da degradação fotocatalítica, ou qualquer outro tipo de processo de foto-oxidação avançada, para abertura de amostras e tem-se notícia de somente duas contribuições na área analítica. A primeira é uma proposta de tratamento de resíduos orgânicos tóxicos gerados por procedimentos analíticos (**Escuriola et al., 1999**), a segunda é um trabalho, apresentado em congresso mas ainda não publicado em revista científica, para a determinação de carbono orgânico total (TOC) com decomposição da matriz por via fotoquímica (**Campanella et al., 2000**).

Mesmo sem ser tão eficaz e versátil quanto as técnicas de abertura de amostra por via térmica e por irradiação por microondas, a digestão ultravioleta apresenta a vantagem de ser realizada em condições de temperatura e pressão mais brandas e de não exigir a adição de ácidos fortes e/ou oxidantes para ser realizada (se bem que isto se faça útil em alguns casos). Em virtude disso, esta opção de preparo de amostra, quando viável pelo tipo de matriz, simplifica os procedimentos operacionais e o manuseio da amostra, evita os problemas de segurança decorrentes do uso de sistemas fechados em altas pressões, minimiza o risco de contaminação por parte de reagentes adicionados e se presta a ser facilmente implementada em sistemas integrados de análise em fluxo, com marcante benefício no que diz respeito à possibilidade de acoplar em linha, mecanizar e automatizar as diversas etapas de uma seqüência analítica. A proposta deste projeto de utilizar, para os fins de pré-tratamento, uma suspensão de fotocatalisador misturada à amostra a ser tratada, visa potencializar os benefícios da digestão por ultravioleta

convencional, proporcionando maior eficácia e rapidez, com clara vantagem na ampliação do leque de sua aplicação.

Ao aplicar-se, pela primeira vez, a degradação fotocatalítica na área da química analítica para o pré-tratamento de amostra, procurou-se evidenciar eventuais efeitos do uso da suspensão. Em particular investigou-se não somente a tolerância às partículas coloidais de TiO_2 dos dispositivos empregados para a montagem de sistemas de pré-tratamento e determinação em *batch* ou em fluxo, como também eventuais perdas de analito por adsorção ou eletrodeposição na superfície do semicondutor.

Nas investigações conduzidas, examinou-se a possibilidade de determinar voltametricamente Cd(II) em amostras-modelo contendo ácido etilendiamonotetraacético (EDTA) como ligante, simulando o efeito da matéria orgânica presente naturalmente em amostras de água de origem ambiental. O EDTA, conhecido por formar com Cd(II) um quelato estável e voltametricamente inativo na região em que ocorre a redução dos complexos lábeis do metal, contém grupos carboxila e amina na mesma molécula, tal como as substâncias húmicas (mais complicadas, de massa molar maior e que podem conter adicionalmente grupos fenólicos com capacidade coordenante menor).

Os estudos abrangeram procedimentos de fotodegradação do EDTA em *batch* e em sistema de análise em fluxo, sendo que o monitoramento do processo foi realizado acompanhando a recuperação do sinal polarográfico/voltamétrico do Cd(II) medido antes e depois da adição de EDTA e durante a irradiação, possivelmente até se obter sua recuperação completa.

Neste contexto, buscou-se desenvolver dispositivos simples e eficientes de fototirradiação de amostras para uso analítico, funcionando em regime de fluxo contínuo ou intermitente, comparando fontes de radiação, material (PTFE, quartzo, vidro) das serpentinas, regime térmico, tipo de radiação e diferentes modelos de lâmpadas, efeitos de *scavengers*.

No desenvolvimento do sistema de análise em fluxo, visou-se realizar um esquema integrando as etapas de injeção de amostra e sua mistura com a suspensão fotocatalítica de TiO_2 , irradiação, desoxigenação em linha (requisito da análise voltamétrica na região do potencial de redução do cádmio), pré-acumulação do analito no eletrodo de gota pendente de mercúrio e determinação por *stripping* anódico. Ênfase foi dada a aspectos críticos ligados, por um lado, ao uso de uma suspensão coloidal misturado à amostra (contaminações, entupimentos, deposição nos componentes empregados), por

um outro ao interfaceamento do sistema em fluxo com o eletrodo de gota de mercúrio, visando estabelecer as condições para poder-se iniciar o processo de mecanização/automação do sistema.

Figura 1.2 Resultado de levantamento efetuado no banco de dados da Web of Science de publicações citando as expressões *sample pretreatment* ou *sample preparation*.

Figura 1.3 Resultado de levantamento efetuado no banco de dados da Web of Science de publicações citando a palavra *speciation*.

Figura 1.4 Resultado de levantamento efetuado no banco de dados da Web of Science de publicações citando as expressões *miniatur** e *anal** (no campo: *source title*, para restringir a pesquisa às revistas de química analítica). O símbolo * indica palavra truncada, conforme notação da Web of Science

Figura 1.5 Resultado de levantamento efetuado no banco de dados da Web of Science de publicações citando as expressões (*mechani** ou *automat**) e *anal** (no campo: *source title*, para restringir a pesquisa às revistas de química analítica). O símbolo * indica palavra truncada, conforme notação da Web of Science

2 PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Equipamentos eletroanalíticos

Todas as determinações eletroanalíticas foram realizadas utilizando-se ora um potenciostato EC&C PAR 384B acoplado a um eletrodo de gota de mercúrio PARC 303A, ora o 646 VA Processor (Metrohm) acoplado ao 647 VA Stand (Metrohm) (somente em alguns ensaios recorreu-se a um Metrohm Polarecord 626). A primeira máquina, que no texto será indicada simplesmente como PAR384, foi construída para efetuar diversas técnicas polarográficas e voltamétricas, mas devido ao fato de ser bastante antiga e já com alguns defeitos de funcionamento, verificou-se ser apropriada somente para determinações nos modos de pulso normal (*Normal Pulse Polarography*, NPP) e pulso diferencial (*Differential Pulse Polarography*, DPP) com Eletrodo de Gota Estática de Mercúrio (EGEM). Ademais, não se revelou capaz de registrar correntes muito baixas (<300 nA aproximadamente), pois seu nível de ruído é particularmente elevado e portanto foi somente possível utilizá-la para concentrações de Cd(II) da ordem de 1×10^{-5} a 10×10^{-5} mol L⁻¹, ou seja em condições de relação sinal/ruído ainda favoráveis. De qualquer maneiras, todas as determinações efetuadas com o PAR 384 foram feitas em triplicada e os valores encontrados no § 3 representam o valor mediano das três repetições.

Existindo a possibilidade de interfacear o PAR384 com um microprocessador externo mediante uma porta serial, chegou-se a desenvolver um simples programa de transferência de dados para um microcomputador visando agilizar a elaboração das informações analítica. Isso foi possível com a colaboração de outros pós-graduandos do mesmo grupo de pesquisa. Porém, esta possibilidade se concretizou em uma fase experimental em que já se estava abordando a determinação de baixas concentrações de analito com outro equipamento e, portanto, o programa não foi usado nos experimentos relatados nesta tese.

O VA Processor se mostrou muito adequado para o registro de correntes da ordem de até 1 nA. Este modelo apresenta a possibilidade de efetuar polarografia e voltametria em DC_{last}, pulso diferencial e pulso diferencial (DNP, na simbologia do equipamento) (Figura 2.1).

Figura 2.1 Esquema da modalidade de Pulso Normal-Diferencial (DNP) para polarografia e voltametria. Intervalo da primeira medição da corrente (1), intervalo da segunda medição da corrente (2), amplitude do pulso (3), tempo de vida da gota (4), duração do pulso (5), incremento de potencial (6).

A técnica voltamétrica de pré-acumulação do analito na superfície do eletrodo de mercúrio por formação de amálgama da espécie metálica após a sua redução em $E < E_{1/2}$ seguida pelo registro da corrente anódica de reoxidação durante varredura do potencial no sentido positivo, geralmente denominada de voltametria de *stripping* anódico ou ainda de *Anodic Stripping Voltammetry* (ASV), foi usada na análise em fluxo. Note-se que o VA Processor não efetua nenhum tipo de amperometria. Em particular, a combinação da ASV com a modalidade de varredura do potencial por DNP (DNPASV) apareceu ser a escolha mais apropriada para as determinações de níveis traço de metal.

Alguns parâmetros operacionais, mantidos substancialmente constantes em todas as determinações, são sumarizados na Tabela 2.1 (as raras exceções serão mencionadas no devido momento). Os demais, que foram alterados com mais frequência ao longo do desenvolvimento do projeto, serão reportados nas legendas dos gráficos no próximo capítulo por maior facilidade de leitura.

Tabela 2.1 Parâmetros operacionais dos equipamentos eletroanalíticos que foram mantidos constantes ao longo do projeto

Parâmetro	VA Processor	PAR384
Amplitude do pulso	50 mV	20 mV
Tempo de vida da gota (EGEM) e frequência de incremento do potencial (EGPM)	1 s	0,5 s
Incremento do potencial	10 mV	5 mV
Tamanho da gota	"5" (escala fabricante de 1-9)	<i>Medium</i> (escala fabricante)
Tempo de purga por N ₂ (somente determinações em <i>batch</i>)	400 s	600 s (Cd(II)) 420 s (EDTA)
Eletrodo de Referência (RE)	Ag/AgCl (KCl 3 mol L ⁻¹)	Ag/AgCl (KCl 3 mol L ⁻¹)
Eletrodo Auxiliar (AE)	Pt	Pt
Volume da célula	40 mL	20 mL

Faz-se necessário apontar que todos os polarogramas e voltamogramas que serão reproduzidos na parte de resultados, unicamente disponíveis em forma de impressos cartáceos, foram escanerizados e retocados mediante oportunos programas gráficos (PaintBrush, Gimp, Photoshop) para serem visualizados com maior clareza. Como parte desta operação de remanejamento gráfico, nos casos em que interessava exclusivamente reproduzir o perfil do sinal analítico, os eixos foram eliminados e deixou-se somente referências da amplitude de corrente e potencial.

Nos diagramas em que se mostrou o andamento dos sinais analíticos frente uma outra variável (p.e. tempo), o valor do sinal foi medido como altura do pico ou, nas curvas polarográficas DC, como diferença entre a corrente limite medida em -0,700 V (no caso do Cd(II)) e a linha-base. Nos experimentos de recuperação fotoquímica do sinal suprimido por complexação, tal valor foi, quase sempre, normalizado a 100% pelo valor do sinal registrado antes da adição do ligante.

2.2 Materiais utilizados para a construção do Sistema I de pré-tratamento e determinação em *batch*

Para a montagem de um sistema de fotoirradiação de volumes de amostra da ordem de 15-20 mL numa configuração tipo *batch* de recirculação, utilizou-se

- uma bomba peristáltica Ismatec SA (mod. 7331-10);
- tubos de polietileno de 1 mm de diâmetro interno para as conexões;
- duas válvulas de três vias para implementar um esquema para circular o fluxo no circuito de irradiação ou direcioná-lo à célula eletroanalítica.

Os tubos de propulsão da bomba foram confeccionadas artesanalmente a partir de mangueiras de Tygon ou silicone adquiridas por metro, a custo reduzido aplicando oportunamente uma trava tipo-Hellerman, de custo irrisório. Com a economia resultante, pôde-se fazer a troca mais freqüente dos tubos gastos e dispor de maior diversidade de escolha do material e do diâmetro.

2.3 Materiais utilizados para a construção do primeiro protótipo de fotodigestor (*Protótipo I*)

- Lâmpada de fluorescência marca OSRAM e 400 W de potência, modelo usualmente empregado na iluminação pública (**Figura 2.2**) da qual o bulbo externo (recoberto de material fluorescente era removido (de preferência com ponta de diamante) para expor a lâmpada de mercúrio que se encontra ao seu interior;
- Reator Philip (220V) para o funcionamento da lâmpada;
- Soquete de cerâmica para a montagem da lâmpada e ligação da alimentação;
- Ventoinha de 24 W/110 V (fabricante: Pamotor);

- Bobina de 8 cm de diâmetro feita enrolando tubo de quartzo de 2 mm (aprox.) de diâmetro interno e 1,9 m (aprox.) de comprimento (volume interno de 6 mL, aprox.) daqui em diante denominada bobina de quartzo;
- Bobina de 8 cm de diâmetro feita enrolando tubo de PTFE (adquirido da Cole-Palmer, Cat. Nº. 6417-23) de 1,6 mm de diâmetro interno e 3,0 m de comprimento (volume interno de 6 mL, aprox), daqui em diante denominado bobina de PTFE I;
- Bobina de 8 cm de diâmetro feita enrolando tubo de PTFE (adquirido da Cole-Palmer, Cat. Nº. 6417-21) de 1,0 mm de diâmetro interno e 0,7 m de comprimento (volume interno de 500 µL, aprox), daqui em diante denominado bobina de PTFE II
- Semicilindro de alumínio, internamente espelhado de 10 cm de comprimento x 8 cm de diâmetro para o suporte da bobina e a reflexão da radiação
- Cano de PVC de 4" de diâmetro (aprox. 10 cm), do tipo empregado no esgoto doméstico
- Componentes eletrônicos convencionais (resistores, amplificadores operacionais, capacitores, transistores, diodos, potenciômetro, transformador, relê, sensor de temperatura modelo National LM35) para a construção do circuito de termostatização.
- Tubo exaustor em alumínio de 10 cm de diâmetro.

Figura 2.2 Lâmpada de fluorescência, modelo usualmente empregado na iluminação pública. 12x29 cm; corrente da lâmpada=3,8 A; fluxo luminoso=32000 lm; eficiência luminosa=80 lm W⁻¹. Invólucro externo recoberto de material fluorescente (1), lâmpada de vapor de mercúrio de média pressão (2).

2.4 Materiais químicos

Água bidestilada (com condutância de $5,55 \times 10^{-8} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$) utilizada para o preparo de todas as soluções foi obtida com o sistema de purificação Barnstead Nanopure. O mercúrio usado nos aparelhos eletroanalíticos foi utilizado após purificação e destilação sob vácuo. As outras substâncias usadas foram (P.A.): CdSO_4 , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, HCl , HNO_3 , NaClO_4 , Na_2EDTA , $\text{CH}_3\text{COOH}_{\text{glac}}$, CH_3COONa , NH_4Cl , NH_3 , TiO_2 (Degussa P25), H_2O_2 , $\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7$, Triton X-100, Polietilenoglicol (PEG), NaNO_3 , CH_3OH , O_2 , N_2

As amostras de $\text{Cd}(\text{II})$ e EDTA foram preparadas no dia do experimento por diluição a partir de padrões mais concentrados que eram guardados em geladeira durante dois meses. Os eletrólitos e soluções transportadoras eram preparados diariamente assim como as suspensões de TiO_2 . Estas eram obtidas pesando uma exata quantidade de sólido, moendo-o com algumas gotas de eletrólito em um almofariz de cerâmica usado exclusivamente para esta finalidade, levando a volume e sonicando este preparado durante 30 min em banho de ultra-som. No processo de limpeza descrito em § 3.6.3, o sólido em suspensão era separado do sobrenadante por centrifugação a aprox. 8000 rpm.

Na medição do pH, utilizou-se um dispositivo portátil Corning, calibrado sempre antes de ser usado.

As amostras/matrizes reais usadas foram:

- uma amostra do Rio Pinheiros coletada à altura da ponte João Dias, à beira do Rio e a uma profundidade de 10 cm, guardada em uma geladeira em uma gar-

rafa de PE previamente lavada. Uma porção da amostra foi acidificada com 1 mL de $\text{HNO}_{3\text{conc.}}$, enquanto outra foi conservada sem alteração. Em § 3.6.5 empregou-se a porção não acidificada;

- uma loção marca “Clean & Clear” para limpeza de pele, adquirida em um supermercado, de coloração vermelha e pH 2,4 contendo (segundo o rótulo): ácido salicílico (20 mg g^{-1}), água, álcool etílico, óleo de eucalipto, ácido benzóico, cânfora, óleo de menta, óleo de cravo, EDTA tetrassódico e corante.

Nos experimentos conduzidos com amostras/matrizes reais, utilizou-se padrão certificado (Specpure No. 36739) com a composição indicada na Tabela 2.2.

Tabela 2.2 Composição (mg L^{-1}) do padrão certificado Specpure 36739

Ag 300	Al 0,07	As 1000 ± 5	B < 0,1	Ba 300
Be 100	Ca 0,24	Cd 300	Co 300	Cr 300
Cu 300	Fe < 0,02	Hg 50,0	K 20000 ± 100	Mg 0,04
Mn 200	Mo 0,04	Na 1,17	Ni 300	Pb 1000 ± 5
Sb < 0,2	Se 500	Si 0,59	Ti < 0,1	Tl 1000 ± 5
V 300	Zn 300			

2.5 Materiais utilizados para a construção do primeiro protótipo de fotodigestor (Protótipo II)

- Lâmpada de fluorescência marca OSRAM e 400 W de potência, modelo usualmente empregado na iluminação pública (Figura 2.2) sem remoção do bulbo externo recoberto de material fluorescente;
- Becker de vidro com capacidade de 2L recoberto externamente com uma folha de alumínio;
- Banho termostatizado PolyScience 9105 com sistema de bombeamento do líquido;
- Bobina de 11 cm de diâmetro feita enrolando tubo de PTFE (adquirido da Cole-Palmer, Cat. Nº. 6417-23) de 1,6 mm de diâmetro interno e 3,0 m de comprimento (volume interno de 6 mL, aprox.), daqui em diante denominado bobina de PTFE III.

2.6 Materiais utilizados para a construção do primeiro protótipo de fotodigestor (Protótipo III)

- Lâmpada halogênica de 300 W, 220 V;
- Invólucro de alumínio 30 cm de comprimento e 15 cm de diâmetro;
- Ventoinha de 24 W/110 V (fabricante: Pamotor);
- Bobina de PTFE I.

2.7 Materiais utilizados para a construção dos Sistemas II e III de pré-tratamento e determinação em fluxo

Na montagem dos dois sistemas integrados de pré-tratamento e determinação em fluxo, utilizou-se o mesmo sistema de propulsão e as mesmas conexões descritos em § 2.2, com a diferença que, entre o desgaseificador e a célula eletroanalítica, foi colocado um capilar de sílica fundida de 0,5 mm revestido por um filme de poliimida do mesmo tipo empregado em equipamentos de cromatografia gasosa. Esta medida se deve à necessidade de impedir a re-contaminação da amostra desoxigenada por O₂ atmosférico permeando pelas paredes de tubos de plástico convencionais.

Para a injeção, recorreu-se a um comutador manual de acrílico de quatro canais manufaturado no CENA de Piracicaba.

Para a etapa de remoção em linha e em fluxo do O₂ dissolvido, empregou-se o modelo de Pedrotti et al. (§ 1.4.1), ilustrado na Figura 2.3, que consiste de um recipiente de vidro de 100 mL com tampa de plástico mantido em pressão negativa. Uma mangueira de silicone de 3 m de comprimento e 0,5 mm de diâmetro interno, inserida no recipiente mas com a entrada e a saída fixadas na tampa de maneira a minimizar o vazamento de ar atmosférico para o interior do recipiente, serve como membrana para a permeação do O₂ do líquido que flui ao seu interior.

Figura 2.3 Desoxigenador em fluxo. Recipiente de vidro com tampa (1), entrada da solução/conexão de silicone (2), saída da solução/conexão de silicone (3), enrolamento de silicone (4), conexão para bomba de vácuo (5).

Figura 2.4 Esquema de "armazenamento de vácuo". Bomba de vácuo (1), botijão de 15L (2), desgaseificador (3), válvula de 3 vias (4), manômetro de vácuo (5). Posição de carregamento com bomba ligada (A), posição de bomba desligada (B)

A bomba de vácuo não precisa estar ligada constantemente desde que seja conectada, mediante uma válvula de 3 vias, a um botijão limpo de volume muito maior ao do desgaseificador (p.e. 15 L) que funciona como "reserva de vácuo" (Figura 2.4). Este esquema permitiu obter melhor racionalização do sistema, pois uma breve ativação da bomba de vácuo (1 min) permite "armazenar" vácuo suficiente para o funcionamento do desoxigenador durante cerca de 30 min, com economia de energia elétrica e redução

desoxigenador durante cerca de 30 min, com economia de energia elétrica e redução no ruído.

Figura 2.5 Desbolhador em fluxo desmontado. Blocos de acrílico (1), espaçador de borracha (2), membrana de celulose com lâmina de PTFE (3), entrada da solução (4), saída da solução (5), saída do ar (eventualmente ligado a pequena bomba de vácuo) (6)

Para a remoção de bolhas, empregou-se um dispositivo (desbolhador) baseado na permeação do ar por uma membrana porosa de celulose recoberta por uma lâmina hidrofóbica de PTFE (**Figura 2.5**) posicionada entre dois blocos de acrílicos. O desenho mostra que oportunos canais no bloco inferior permitem que o fluxo entre em contato com o lado hidrofóbico da membrana fluindo tangencialmente a esta. Ao permear pela membrana, o ar é retirado pelos furos no bloco superior e é expelido por um duto que pode ser, eventualmente, mantido em pequena pressão negativa mediante uma pequena bomba de aquário.

Os pontos de confluência foram realizados, no *Sistema II*, artesanalmente com discos de acrílico convenientemente furados a Y e adaptados para o encaixe de pequenos recortes de mangueiras de Tygon que serviam para a conexão com os tubos. Já, a

partir do *Sistema III*, utilizou-se confluências em T com diâmetro interno de 1 mm, adquiridos da Waters.

As alças de amostragem foram realizadas com tubos de PTFE de 1 mm de diâmetro interno.

2.8 Adaptadores FIA/EGPM

A seguir (**Figura 2.6**), serão descritos alguns modelos de adaptadores FIA-EGPM (§ 1.4.3), anteriormente construídos nos laboratórios onde foi realizado projeto e, em alguns casos, descritos em literatura (Rocha et al., 1999; De Donato et al., 1999; Aguiar et al., 2000).

Figura 2.6 Adaptadores FIA-EGPM.

O adaptador No. 1 consta de um corpo cônico de polipropileno, obtido de um tipo de ponteira de pipeta convencional (44 mm de comprimento total) e cortado nas duas extremidades de modo a ajustar o diâmetro ao do capilar de vidro do eletrodo de mercúrio (extremidade superior) e ao tubo de entrada do fluxo (capilar de sílica), embuchado com um pedaço de tubo de silicone (extremidade inferior). Duas janelas foram abertas nas laterais do suporte de plástico (3 mm de eixo vertical x 5 mm de eixo horizontal, aprox.), para contato eletrolítico e a saída do fluxo e das gotas de mercúrio. Geralmente o adaptador é preso no capilar de vidro a uma altura tal que o orifício de saída do capilar de sílica fica a uma distância de 1 mm da base da gota de Hg e a extremidade do capilar de vidro cobre cerca de 1/3 das aberturas laterais, deixando os restantes 2/3 para a saída do fluido. A distância da gota pode ser alterada sem mover o corpo do adaptador, deslocando-se verticalmente o capilar de sílica.

O adaptador 2 é constituído por um bloco de acrílico cilíndrico de cerca de 8,0 mm de altura que se encaixa no capilar de vidro por uma abertura na extremidade superior. Um orifício lateral (0,5 mm diâmetro) serve como entrada do fluido e um outro de 1 mm, na extremidade inferior do bloco, para a saída do líquido e das gotas de mercúrio destacadas.

O adaptador 3 foi confeccionado espetando-se a extremidade mais fina de um pedaço de 13 mm de uma ponteira de pipeta (p.e. modelo Eppendorf 10-200 μ L) num tubo de silicone de 15 mm (4,5 mm d.i.). Uma incisão em forma de V operada na lateral da ponteira é o ponto de apoio do capilar de vidro, o tubo de silicone é usado como suporte para prender o conjunto ao capilar, enquanto o orifício menor da peça serve como entrada do fluido. Na montagem, deve-se tomar cuidado no posicionamento para que a gota de mercúrio se coloque no eixo do funil e para que este fique ligeiramente inclinado com a abertura maior virada para baixo, de modo a facilitar a saída das gotas de mercúrio.

O adaptador 4 é simplesmente um tubo de PTFE (0,5 mm d.i.) no qual uma extremidade foi dobrada, por aquecimento, de um ângulo próximo a 90° de maneira a ser posicionada rente ao capilar, onde o tubo está firmemente fixado por meio de dois anéis de silicone. O orifício de saída foi cortado ligeiramente transversal, como na figura, de modo a direcionar o fluxo o mais próximo possível sobre a gota de mercúrio.

2.9 Materiais utilizados para a construção do sistema mecanizado de injeção, fotodigestão, desoxigenação, acumulação e determinação em fluxo

2.9.1 Sistema de injeção

- Bomba peristáltica REGLO Ismatec SA;
- Válvulas-solenoide Cole-Palmer 01367-02, 3 vias, 12VAC, canais em PTFE de 1mm de diâmetro interno;
- Tubos em PTFE, 0,5 mm de diâmetro interno para o fluxo;
- Mangueiras de tygon e silicone para conexões;

2.9.2 Drivers

- Componentes eletrônicos convencionais (resistores, capacitores, transistores, etc.);
- Capacitores tipo SMD;
- Chip DRV 103 (Texas);
- Fonte de tensão contínua de 12 e 5 V (modelo utilizado como fonte para microcomputadores);

2.9.3 Fotodigestor

Além dos mesmos materiais utilizados para a construção do *Protótipo I* (porém, o espelho foi realizado com uma chapa de alumínio). O circuito artesanal de termostatização foi substituído por um modelo comercial (*EveryControl*) com display digital e sensor de temperatura tipo NTC.

2.9.4 Módulo integrado e mecanizado de injeção e irradiação

- Suporte em metal;
- Chapas de acrílico de 0,6 cm de espessura;
- Interruptores, LEDs, tomadas, cabos elétricos;
- Ventoinhas 24 W, 110 VAC;

- Transformador 110/220 VDC;
- Válvula manual (*Reodyne*) de 3 vías.

3 DESENVOLVIMENTO, RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Sistema de fotodigestão e determinação polarográfica

Na fase inicial do trabalho, a fotodigestão foi estudada e avaliada mediante o sistema de pré-tratamento por irradiação e determinação ilustrado na **Figura 3.1** e denominado de *Sistema I*.

Figura 3.1 Sistema de irradiação por recirculação e determinação denominado *Sistema I*. Amostra injetada inicialmente (1), bomba peristáltica (2), *Protótipo I* (3), reservatório da amostra durante o foto tratamento (4), célula eletroquímica (5), potenciostato interfaciável com microcomputador (6), linha de recirculação (7), linha de envio/retorno para /de a célula eletroquímica (8), cilindro de O₂ (9), exaustor (10).

Para tratar volumes de amostras-modelo de 15 ou 20 mL, uma bomba peristáltica movimentava o fluido através do reator fotoquímico, a partir de um reservatório externo, num esquema de re-circulação e a uma vazão típica de 16 mL/min. Válvulas manuais permitiam, a determinados intervalos de tempo, enviar a solução para uma célula eletroquímica e, de lá, de volta para o circuito de fototratamento. O reservatório externo, de forma tubular e capacidade de 20 mL, servia para conter o excesso de líquido que não cabia no reator e circuito associado. Servia também para ajustar o nível de oxigênio, borbulhando O₂ puro (enriquecimento), ar ou ainda de N₂ (depauperação). As determinações do metal foram realizadas por polarografia de pulso reverso no PAR 384B/303A

ou de pulso normal-diferencial no VA Processor, cujas células tinham capacidades mínimas de 20 e 15 mL respectivamente.

Note-se que neste sistema, somente cerca de 1/3 do volume total da amostra que está sendo digerida encontra-se sob irradiação, o que explica os tempos relativamente longos de degradação registrados na primeira etapa do trabalho, o que permitiu evidenciar com maior clareza o efeito de diferentes parâmetros investigados na velocidade de decomposição do substrato.

3.2 Digestor fotoquímico

Para realizar a fotodigestão das soluções, foi idealizado e montado um digestor fotoquímico artesanal (denominado de *Protótipo I*, Figura 3.2) constituído de peças de baixo custo facilmente encontradas no comércio e listadas na seção anterior.

No *Protótipo I*, as amostras, entravam em contato com a radiação ao fluir pela bobina (serpentina) de quartzo ou PTFE (de 6 mL de capacidade), tendo ao centro a lâmpada de UV. Na idealização do modelo, prestou-se atenção especial nas questões da otimização no uso da radiação e da termostatização. Assim, para melhor aproveitar o fluxo radiante, o conjunto da lâmpada e serpentina foi montado no interior de um tubo cilíndrico de alumínio polido internamente, metade do qual feito de chapa – que também serviu para a fixação da serpentina – e a outra metade, formada por folha de papel de alumínio. Esta geometria, apesar de não proporcionar o máximo aproveitamento da radiação (p.ex., uma esfera refletora em sua superfície interna seria mais efetiva), representa um compromisso razoável entre este objetivo e facilidade de construção e de ventilação.

Figura 3.2 Fotodigestor denominado *Protótipo I*. Esquema do dispositivo (A) e sua secção (B). Invólucro externo (1), ventoinha (2), entrada da bobina para a passagem da amostra (3), saída da bobina (4), espelho semicilíndrico de alumínio (5), lâmpada de vapor de mercúrio de média pressão (6), reator de alimentação da lâmpada (7), circuito de termostatização (8), sensor de temperatura (9).

Figura 3.3 Circuito de termostatização do *Protótipo I*.

Neste protótipo de fotodigestor, a termostatização da região irradiada foi realizada com auxílio de ventoinha submetida a ciclos ligado/desligado controlados pelo cir-

cuito eletrônico esquematizado na Figura 3.3. Um transdutor LM35 monitora a temperatura nas paredes da bobina e a transforma em um sinal de tensão que, ao ser comparado com uma voltagem pré-ajustada em função da temperatura desejada, aciona o relé que ativa e desativa a ventoinha. A dissipação de calor resultou bastante eficiente, especialmente em baixas temperaturas, permitindo manter regimes térmicos constantes dentro de 1 °C (na faixa de 30 a 50 °C) ou de 2 a 3 graus (na faixa de 50 a 70 °C). No *Protótipo I*, o fluxo de ar gerado pela ventoinha era direcionado para a região da lâmpada por meio de um conduto tubular de PVC, concêntrico e de diâmetro superior ao do refletor cilíndrico. O tubo de PVC foi pintado externamente de preto, servindo para bloquear a radiação e proteger o ambiente de trabalho. É bem sabido que a incidência de radiação UV no ar leva à formação de ozônio. Para evitar que o mesmo se dispersasse pelo laboratório, um duto flexível de alumínio sanfonado, foi utilizado para conduzir o ar até a capela mais próxima (ou para fora, através de uma janela).

A termostatização da câmara de irradiação mediante fluxo de ar foi adotada por constituir a uma solução de compromisso entre simplicidade e eficiência. Alternativamente, poder-se-ia resfriar somente a serpentina imergindo-a num banho de água a temperatura constante. Haveria a vantagem de obter maior fluxo luminoso da lâmpada, vez que este se intensifica com a temperatura. Todavia, a construção e manutenção do sistema seria mais difícil, especialmente pelo fato de que, para estudos com aproveitamento de todo o espectro emitido pela lâmpada, na geometria usada, a câmara termostática teria que ser construída de quartzo.

3.3 Amostras-modelo

A avaliação do sistema acoplado de digestão UV e determinação eletroquímica foi realizada escolhendo, como amostras-modelo, soluções de Cd(II) e EDTA. Inicialmente usou-se, como eletrólito, HCl adicionado até pH 4 (aprox. 1×10^{-4} mol L⁻¹) e 1×10^{-2} mol L⁻¹ NaClO₄, depois um tampão CH₃COO⁻/CH₃COOH obtido adicionando CH₃COOH glacial a uma solução de 1×10^{-2} mol L⁻¹ CH₃COONa até obter pH 4,00±0,05.

A escolha de Cd(II) se deve à importância ambiental, conveniência de seu ótimo comportamento eletroquímico e facilidade de amalgamação no eletrodo de Hg. Além disso, o potencial de redução de seu íon hidratado (aprox. -0,550 V vs Ag/AgCl em

meio ácido) ocupa uma posição distante das regiões de potencial onde ocorrem a descarga de H_2 e a oxidação do Hg, eliminando, pelo menos durante este trabalho que tem um caráter piloto, preocupações com as interferências às quais são sujeitas as determinações de metais como $Zn(II)$, num extremo, e $Cu(II)$, no outro.

Como substrato orgânico, optou-se pelo uso de EDTA, como sugerido na literatura (Kolb et al., 1992), pois esta substância ao formar rapidamente quelatos estáveis com os metais, em particular $Cd(II)$, permite simular de forma nítida o efeito complexante da matéria orgânica. Este comportamento se deve, assim como em muitos compostos naturais, à presença de grupos amínicos e carboxílicos, ainda que em uma estrutura alifática, sendo que nos ácidos húmicos há grupos aromáticos presentes. Além disso, a fotodegradação de EDTA já foi investigada e amplamente descrita na literatura.

Figura 3.4 Polarogramas de soluções de 1×10^{-4} mol L⁻¹ de $Cd(II)$ (A-a e B-a). Efeito da adição de 0,01 (A-b); 0,04 (A-c); 0,08 (A-d); 0,16 (A-e); 0,20 (A-f e B-b) mmol L⁻¹ de EDTA e da recuperação do sinal após 15 min de irradiação UV (B-c). Volume da amostra=10 mL, eletrólito= 1×10^{-4} mol L⁻¹ de HCl + 1×10^{-2} mol L⁻¹ de $NaClO_4$, pH 4. Digestão fotoquímica: Sistema II/Protótipo I, (bobina de quartzo), T=30 °C. Determinação do $Cd(II)$: NPP (EGEM)/PAR384, $E_i=-0,400$ V, $E_f=-0,900$ V.

O efeito da adição de EDTA numa solução de 1×10^{-4} mol L⁻¹ $Cd(II)$ é mostrado na Figura 3.4-A. Foram adicionados volumes de uma solução 1×10^{-2} mol L⁻¹ de EDTA tais a obter concentrações de ligante, na célula eletroquímica, de 0,1-0,4-0,8-1,6-2,0 $\times 10^{-4}$ mol L⁻¹. O efeito da adição é evidente, assim como o surgimento, em $E < -0,800$ V, da onda de referente ao complexo $Cd(II)$ -EDTA (Bril et al., 1954).

A Figura 3.4-B mostra que é possível utilizar a fotodegradação do ligante para liberar o metal complexado e restabelecer o sinal original. O gráfico se refere a uma solução de $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} \text{ Cd(II)}$ e $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} \text{ EDTA}$ tratada no *Sistema I-Protótipo I* por 15 min, um tempo que permitiu a recuperação de cerca de 80% do sinal inicial, ou seja cerca de 75% da porção suprimida de sinal (desconsiderando a diluição). Concomitantemente, desaparece a onda em potencial mais negativo.

Tornou-se evidente então que o sistema modelo podia se prestar tanto para testar o sistema acoplado de digestão e determinação e suas futuras evoluções, como para investigar sistematicamente o processo de digestão. Cabe lembrar, no entanto, que a recuperação do sinal polarográfico inicial do Cd(II), adotada como indício da eficácia da fotoirradiação, não demonstra de maneira alguma a efetiva (e, pelo menos após tão curto prazo, improvável) mineralização total do substrato, mas sim a perda parcial ou total de seu poder complexante decorrente da fragmentação da molécula do ligante. Entretanto, este é o efeito necessário e suficiente para o propósito analítico em vista.

Para apresentar os resultados dos próximos capítulos, escolheu-se reportar a variação da corrente polarográfica limite registrada em $E = -0,700 \text{ V}$, normalizada pelo valor medido antes da adição de EDTA. Para conseguir completa supressão do sinal do Cd(II), utilizou-se excesso de 10 vezes na concentração molar de EDTA.

3.4 Fotodigestão de EDTA

3.4.1 Controle do pH

Figura 3.5 Variação do sinal analítico normalizado de $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ Cd(II) durante a fotodigestão de $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de EDTA. Volume da amostra=20 mL, eletrólito= $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de HCl + $1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ de NaClO₄ mas em $t=180 \text{ min}$ foi adicionado mais HCl até ajustar a acidez em pH 3, pH: mostrado na figura. Digestão fotoquímica: Sistema II/Protótipo I, (bobina de quartzo), $T=30 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Determinação do Cd(II): NPP (EGEM)/PAR384, $E_i=-0,300 \text{ V}$, $E_f=-0,900 \text{ V}$.

A escolha inicial de operar em meio não tamponado, revelou-se inapropriada, pois como mostrado na Figura 3.5, após uma primeira fase de recuperação do sinal, observava-se uma progressiva queda. O experimento foi repetido duas vezes e, na segunda, o pH foi medido antes e depois de cada período de irradiação, pois este efeito podia ser atribuído a fenômenos (p. ex. hidrólise) relacionados à possível variação do pH. De fato, a solução, inicialmente acidificada por simples adição de HCl, assumia rapidamente pH 6, sendo que adicionando-se de novo HCl até pH 2, boa parte do sinal referente ao Cd^{2+} era recuperado e o processo de degradação readquiria vigor.

A variação de pH poderia ser associada à formação de subprodutos de degradação do EDTA de tipo básico, como aminas, que, como relatado na introdução, foram detectadas em pesquisas anteriores.

Para superar o problema da variação de pH, passou-se a usar a solução tampão pH 4 como eletrólito suporte. O resultado da digestão fotoquímica é mostrado na Figura 3.6 (curva a).

Figura 3.6 Recuperação do sinal analítico normalizado de $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de Cd(II) durante a fotodigestão de $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de EDTA na ausência (a) e na presença (b) de TiO_2 (0,1% em peso) em suspensão. Volume da amostra=20mL, eletrólito=AcNa ($1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$)/AcH, pH 4. Digestão fotoquímica: Sistema II/Protótipo I, (bobina de quartzo), $T=30^\circ \text{C}$. Determinação do Cd(II) : NPP (EGEM)/PAR384, $E_i=-0,300 \text{ V}$, $E_f=-0,900 \text{ V}$.

Os valores de pH se mantiveram razoavelmente constantes na faixa 3,9-4,1 sendo possível proporcionar recuperação de cerca de 80% do sinal referente ao Cd^{2+} após 150 minutos de digestão. O perfil tempo-corrente normalizada mostra diferentes etapas no decorrer da reação, com um atraso inicial provavelmente devido ao consumo do excesso de ligante, seguido por uma fase intermediária aparentemente linear. Após recuperação de 50% do sinal, a inclinação da curva diminui novamente. Isto pode ser interpretado especulativamente como o resultado da maior inércia à fotodegradação de espécies intermediárias que apresentam certo poder complexante e/ou do menor rendimento quântico, sendo que à medida que aumenta o número de espécies em solução pela ruptura de uma única molécula em fragmentos menores, diminui a probabilidade estatística que um fóton seja utilizado para degradar um composto que atua como ligante do Cd(II) .

3.4.2 Digestão fotocatalítica: efeito do uso de bobinas de quartzo

A mesma ilustração (Figura 3.6, curva b) mostra o efeito da adição de TiO_2 à mesma solução-modelo. Mesmo sem enriquecimento de O_2 , ocorre uma redução significativa do tempo de fotodigestão, com recuperação de cerca de 100% do sinal do Cd(II) em 90 min. Este experimento foi efetuado em bobina de quartzo. A Figura 3.7 traz a repetição dos experimentos tanto em bobina de quartzo como em bobina de PTFE.

Figura 3.7 Recuperação do sinal analítico normalizado de $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ Cd(II) durante a fotodigestão de $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de EDTA na ausência (a e b) e na presença (c e d) de 0,1% (em peso) de TiO_2 utilizando-se bobina de quartzo (a e c) ou de PTFE (b e d). Volume da amostra=20 mL, eletrólito= AcNa ($1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$)/ AcH , pH 4. Digestão fotoquímica: Sistema II/Protótipo I, $T=30^\circ\text{C}$. Determinação do Cd(II) : NPP (EGEM)/PAR384, $E_i=-0,300 \text{ V}$, $E_f=-0,900 \text{ V}$.

Fica evidenciado que a troca de bobina, ao passo que não afeta o rendimento da degradação fotocatalítica, é fortemente deletério na destruição UV convencional. Isto se explica pela absorção de radiação com $\lambda < 300 \text{ nm}$ pelo PTFE, tornando a degradação do substrato orgânico por fotólise direta muito menos eficaz por esta requer a porção mais energética do espectro de emissão da lâmpada. Já a degradação fotocatalítica aproveita toda a região com $\lambda < 365 \text{ nm}$ e portanto uma boa parte da radiação que as paredes de PTFE deixam passar. Além disso, é provável que o rendimento quântico aparente seja maior pois, como visto na introdução, devido ao índice de refração do PTFE, este tipo

de bobina mantém em seu interior, por reflexão múltipla, um maior número de fótons. Aparentemente, o ganho obtido desta forma compensa eventuais perdas em eficiência associadas à menor penetração de UV-B e C.

3.4.3 Acompanhamento do sinal polarográfico do EDTA durante a fotodegradação

Na digestão fotocatalítica de EDTA, conforme as informações de literatura apresentadas na introdução, é esperada a formação das mesmas espécies intermediárias, que no processo de degradação UV na ausência de TiO_2 . Entre essas, é possível distinguir entre os produtos da decarboxilação do EDTA (ED3A, EDDA, EDMA) e fragmentos menores como ácidos acético, fórmico, oxálico etc. Os ácidos etilendiamínicos podem ainda preservar um certo poder complexante e este fato foi de certa forma confirmado através de um método para sua detecção polarográfica baseado na antecipação da curva de oxidação do Hg (Jackson et al., 1980; Stojek et al., 1981).

A presença de EDTA (na ausência de Cd(II)) é evidenciada por uma onda anódica em $E \approx 0,200$ V (Figura 3.8 A, obtida por DNP nas condições indicadas na legenda) que é logo suprimida após irradiação (com e sem TiO_2).

Figura 3.8 Polarograma de uma solução de $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de EDTA (A). Volume de amostra=20 mL, eletrólito AcNa ($1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$)/AcH, pH 4. Determinação do EDTA: DPP (EGEM)/PAR384, $E_i=0,000 \text{ V}$, $E_f=0,400 \text{ V}$.

Polarogramas de uma solução de $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de EDTA (B) antes (a) e depois (b) de 9 min de irradiação. As alíquotas analisadas foram diluída 1:100 no eletrólito suporte usado na determinação. Volume da amostra=15 mL, eletrólito AcNa ($1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$)/AcH, pH 4,0 (durante a fotodigestão) ou pH 5,8 (durante a determinação). Digestão fotoquímica: *Sistema II/Protótipo I*, (bobina de PTFE), $T=30^\circ \text{C}$, 0,1% (em peso) TiO_2 , na ausência de Cd(II) . Determinação do EDTA: DPP (EGEM)/PAR384, $E_i=-0,500 \text{ V}$, $E_f=0,500 \text{ V}$ velocidade de varredura= 2 mV s^{-1} .

De fato, este sinal é associado à reação (Niki et al., 1974):

e se desloca para potenciais mais negativos em pH 5,8, como mostrado pela curva *a* da Figura 3.8-B, onde seu perfil é mais delineado. A curva *b* (Figura 3.8), porém, mostra que à queda do sinal, é associado também o seu deslocamento para potenciais mais positivos, possivelmente por conta da formação de espécies que preservam ainda um certo poder complexante sobre Hg, ainda que menos forte que o do EDTA. O alargamento da banda pode representar a presença de vários quelantes com aproximadamente o mesmo poder complexante.

Figura 3.9 Variação percentual do sinal de $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de EDTA (a) e recuperação do sinal analítico normalizado de 1×10^{-4} de Cd(II) (adicionado depois da irradiação) nas mesmas amostras (b) durante a fotodigestão. Volume da amostra=15 mL, eletrólito=AcNa ($1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$)/AcH, pH 4,0 (durante a digestão e na determinação de Cd(II)) ou pH 5,8 (na determinação de EDTA). Digestão fotoquímica: *Sistema II/Protótipo I*, (bobina de PTFE), $T=30^\circ \text{C}$, TiO_2 (0,1% em peso), na ausência de Cd(II). Determinação do EDTA (alíquota diluída 1:100): DPP (EGEM)/PAR384, $E_i=-0,500 \text{ V}$, $E_f=0,500 \text{ V}$ velocidade de varredura= 2 mV s^{-1} . Determinação do Cd(II): NPP (EGEM)/PAR384, $E_i=-0,300 \text{ V}$, $E_f=-0,900 \text{ V}$.

A Figura 3.9 mostra que há uma boa correlação entre a diminuição deste pico (curva a, considerou-se também os picos deslocados) e a recuperação do sinal de Cd(II) (curva b), num experimento realizado sem Cd(II) durante a fotodecomposição, com $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ EDTA, na presença de TiO_2 e com detecção por DNP. Os diferentes pontos da Figura 3.9 se referem a diferentes porções da mesma solução-estoque tratadas por tempos progressivamente maiores. Depois de conduzir a fotodegradação de cada porção em pH 4, uma alíquota era separada e diluída 1:100 em uma solução de $\text{CH}_3\text{COO}^-/\text{CH}_3\text{COOH}$ em pH 5,8 para a determinação polarográfica de ED(T)A (pontos da curva a), enquanto ao restante se adicionava uma quantidade apropriada de Cd(II) para obter uma concentração de $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ (pontos da curva b).

3.4.4 Efeito da temperatura na digestão fotocatalítica de EDTA

O diagrama da Figura 3.10 mostra como é possível incrementar a velocidade de irradiação mediante o aumento da temperatura na câmara de irradiação.

Figura 3.10 Recuperação do sinal analítico normalizado de 1×10^{-4} mol L⁻¹ de Cd(II) durante a fotodigestão de 1×10^{-3} mol L⁻¹ de EDTA a 30 °C (a), 50 °C (b) e 70 °C (c). Volume da amostra=20 mL, eletrólito=AcNa (1×10^{-2} mol L⁻¹)/AcH, pH 4. Digestão fotoquímica: Sistema II/Protótipo I (bobina de PTFE), 0,1% (em peso) TiO₂. Determinação do Cd(II): NPP (EGEM)/PAR384, E_i=-0,300 V, E_f=-0,900 V.

Em particular, as curvas de recuperação se referem a experimentos realizados com soluções de 1×10^{-4} mol L⁻¹ Cd(II) e 1×10^{-3} mol L⁻¹ EDTA, na presença de TiO₂ e com enriquecimento de O₂, cujo efeito será discutido mais adiante neste capítulo. É suficiente observar, por enquanto, que esta modificação das condições operacionais utilizadas até este ponto, explica como já a 30 °C é possível alcançar uma recuperação quase completa do Cd(II) eletroativo (curva a). No entanto, a elevação do regime térmico para níveis de 50 e 70 °C (curvas b e c, respectivamente) acarreta um nítido incremento da inclinação da curva na fase linear, permitindo que a fração de Cd(II) liberado depois de 10 min aumente de cerca de 45% para aproximadamente 80 e 95 %, respectivamente.

Faz-se mais uma vez importante lembrar que o aumento da temperatura da região de irradiação implica não somente na elevação da temperatura da amostra, o que

provavelmente favorece a cinética de fotodegradação, mas também no aumento da intensidade de irradiação da lâmpada. Este efeito diminui, por um lado, o rendimento quântico do processo, como foi observado na literatura, ao abaixar a razão entre número de fótons emitidos pela lâmpada e número de efeitos fotoquímicos. Mas por um outro lado, leva certamente também a um aumento absoluto do número de pares elétrons-lacunas formados e, portanto, a uma maior rapidez da fotodegradação. Sem contar que o aumento da intensidade se dá predominantemente no visível e no UV-A e, destarte, na região de radiação que tem mais chances de alcançar o fotocatalizador através as paredes de PTFE.

Uma tentativa de separar os dois efeitos será apresentada numa seção sucessiva.

Figura 3.11 Recuperação do sinal analítico normalizado de 1×10^{-4} mol L⁻¹ de Cd(II) durante a fotodigestão de 1×10^{-3} mol L⁻¹ de EDTA com 0,1% (a), 0,5% (b), 3% (c) e 5% (d) (em peso) TiO₂. Volume da amostra=20 mL, eletrólito=AcNa (1×10^{-2} mol L⁻¹)/AcH, pH 4. Digestão fotoquímica: Sistema II/Protótipo I (bobina de PTFE), T=30 °C. Determinação do Cd(II): NPP (EGEM)/PAR384, E_i=-0,300 V, E_f=-0,900 V.

3.4.5 Efeito da quantidade TiO_2

Nos trabalhos de degradação fotocatalítica que foram examinados, é usual empregar suspensões contendo 0,1% em peso de TiO_2 . Esta mesma quantidade foi também utilizada nos experimentos apresentados anteriormente, mas julgou-se interessante verificar o efeito do aumento do conteúdo de catalisador em suspensão sobre a velocidade de degradação do EDTA. O resultado deste estudo é mostrado na **Figura 3.11**. Foram testadas suspensões contendo 0,1% (curva *a*); 0,5% (curva *b*); 3% (curva *c*) e 5 % (curva *d*) em peso de TiO_2 . Como era de esperar, inicialmente ocorre um gradual aumento da velocidade de degradação ao aumentar do teor do semiconductor. Para a suspensão de 5%, entretanto, se verifica uma queda em relação à curva *c* (a 3%), decorrente da predominância do efeito de espalhamento da radiação incidente pelas partículas na camada mais externa, atenuando a radiação que chega às camadas mais profundas.

Um outro aspecto abordado em relação ao preparo da suspensão foi a questão de sua estabilidade frente a sedimentação das partículas de semiconductor, que de um modo geral sempre apresentam uma maior ou menor tendência à agregação e subsequente precipitação. Portanto, foi realizado um estudo sobre possíveis medidas para retardar este efeito. Tratou-se de uma avaliação meramente qualitativa baseada na comparação visual, durante algumas horas (**Figura 3.12**), de suspensões de TiO_2 contendo diferentes quantidades de substâncias que, conforme dados da literatura, podem atuar como estabilizadores de colóides. Escolheu-se pirofosfato de sódio ($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$), polietileno glicol e Triton X-100. O efeito do pH também foi investigado. As conclusões são resumidas na **Tabela 3.1**.

Das substâncias testadas, somente $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ permitiu aumentar a estabilização da suspensão em relação ao tampão acetato pH 4,0. O aumento da acidez com HNO_3 para pH 2,0 proporcionou efeito parecido. No entanto, o uso de pirofosfato provocou uma queda da intensidade do metal pois este, como confirmado na literatura (**van Staden, 2000**), é sujeito a complexação por parte do estabilizador. Isto não significa que seu uso é completamente inviável, pois há casos de métodos voltamétricos (em eletrodo de grafite) em que se utiliza o mesmo ligante como eletrólito para favorecer a obtenção do sinal analítico. No presente trabalho, considerou-se que a estabilidade da suspensão em meio de tampão fosse aceitável para os tempos de irradiação usados.

Figura 3.12 Fotografia da suspensão de TiO_2 (0,1 % em peso) após 24h com Triton X-100 (0,1 % em peso, mas efeito análogo é observado com teores de Triton X-100 de 0,01% e 1%) (a) , com etileno glicol (0,1% em peso mas efeito análogo é observado com teores de 1% e 5%) (b) e com $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ (0,1% em peso e pH 4,0, mas efeito análogo é observado com solução sem estabilizador em pH 2 por adição de HNO_3) (c).

Tabela 3.1 Efeito de diferentes estabilizantes e do pH na estabilidade de uma suspensão de 0,1 % (em peso) de TiO_2 em tampão $\text{AcNa}(1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1})/\text{AcH}$.

Estabilizador	Condições testadas	Grau de estabilidade
nenhum	pH 4	razoável
	pH3 (por adição de HNO_3 conc. ou AcH glac.)	bom
	pH2 (por adição de HNO_3 conc. ou AcH glac.)	ótimo
$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$	0,01%, pH 4	ruim
	0,1%, pH 4	ótimo
	1%, pH 4	ruim
Etilenglycol	0,01%-0,1%-1%, pH 4	ruim
Triton X-100	0,01%-0,1%-1%, pH 4	ruim

3.4.6 Efeito de scavengers na digestão fotocatalítica

Para cogitar a extensão dos resultados da digestão mediada por TiO_2 obtidos com um sistema bastante ideal para amostras reais, é importante avaliar a influência, no mecanismo fotocatalítico, de outras espécies que podem estar presentes no meio. Tal mecanismo é baseado, como discutido na introdução, na formação fotoquímica de pares elétron-lacuna na superfície do semicondutor. No caso específico da decomposição oxidativa de substâncias orgânicas, a reação é iniciada pela ação direta ou indireta das lacunas h^+ que atuam como oxidantes sobre o substrato ou promovem a formação de espécies altamente reativas como $\text{HO}^\bullet$. É evidente, então, que é preciso haver, em solução, receptores de elétrons (*scavengers* de elétrons) capazes de beneficiar o processo de fotodegradação prevenindo a recombinação das lacunas. Por um outro lado, doadores de elétrons presentes no meio podem competir como removedores de lacunas (*scavengers* de lacunas). Cabe lembrar que, ao menos do ponto de vista termodinâmico, somente podem atuar como *scavengers* de elétrons ou de lacunas substâncias que apresentarem apropriados valores de potencial redox no meio de reação.

Para soluções aquosas, o oxigênio molecular é o principal consumidor de elétrons porque, geralmente sempre presente dissolvido em amostras de água, apresenta uma tendência elevada a ser adsorvido na superfície do TiO_2 e um potencial redox que o torna sujeito à reação com os fotoelétrons. A Figura 3.13 mostra o efeito do oxigênio na degradação de EDTA na presença de TiO_2 . As curvas se referem a ensaios realizados borbulhando O_2 , N_2 e sem borbulhamento, para proporcionar, respectivamente, enriquecimento em oxigênio dissolvido, sua eliminação ou ainda para manter a quantidade presente naturalmente pelo contato com o ar. A 25 °C e pressão atmosférica de 760 mmHg, a solubilidade de O_2 em água é de aproximadamente $2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.

A vantagem da presença de O_2 é evidente e proporciona uma redução do tempo para recuperação e 100% do sinal de cerca de 70% em relação à fotodegradação na solução desgaseificada e de cerca de 55% em relação à solução exposta ao ar.

Figura 3.13 Recuperação do sinal analítico normalizado de 1×10^{-4} mol L⁻¹ de Cd(II) durante a fotodigestão de 1×10^{-3} mol L⁻¹ de EDTA efetuada com borbulhamento contínuo de N₂ (a), de O₂ (c) ou expondo a solução ao ar (b) durante a irradiação. Volume da amostra=15 mL, eletrólito=AcNa (1×10^{-2} mol L⁻¹)/AcH, pH 4. Digestão fotoquímica: *Sistema II/Protótipo I* (bobina de PTFE) T=30 °C, 0,1% (em peso) TiO₂. Determinação do Cd(II): DNP(EGEM)/VAProcessor E_i=-0,300 V, E_f=-0,900 V.

Observe-se, na **Figura 3.14** uma comparação de polarogramas registrados sem borbulhamento de N₂ na célula, para avaliar a altura da onda polarográfica do oxigênio em soluções de tampão acetato resultante do borbulhamento prévio de ar, N₂ ou O₂ (10 e 80 s).

Como seria de esperar, o borbulhamento de O₂ puro leva a um enriquecimento neste gás, em comparação ao borbulhamento de ar, bastando poucos segundos para alcançar o efeito desejado. A curva **3.14-B** mostra em particular a recuperação do sinal de Cd(II) após fotodigestão do EDTA na presença de TiO₂ com borbulhamento de O₂ (a) e de ar (b).

Figura 3.14 Diagramas referentes ao estudo sobre o processo de enriquecimento da amostra a ser tratada por O_2 . Polarogramas de um "branco" (A) após 400 s de borbulhamento de N_2 (a), após 80 s de borbulhamento de ar (b) – em detalhe, as mesmas curvas em escala diferente –, após 10 s de borbulhamento de O_2 (c) e após 80 s de borbulhamento de O_2 (d). Polarogramas de 1×10^{-4} mol L $^{-1}$ de $Cd(II)$ (B) após foto-digestão de 1×10^{-3} mol L $^{-1}$ de EDTA realizada com borbulhamento de O_2 (a) ou com borbulhamento de ar (b). Volume da amostra=15 mL, eletrólito AcNa (1×10^{-2} mol L $^{-1}$)/AcH, pH 4,0. Digestão fotoquímica: Sistema II/Protótipo I, (bobina de PTFE), $T=30$ °C, 0,1% (em peso) TiO_2 . Voltametria: NPP (EGEM/PAR384), $E_i=-0,300$ V, $E_f=-0,900$ V (A) ou DNP (EGEM/VA Processor), $E_i=-0,300$ V, $E_f=-1,500$ V (B).

Em seguida, procurou-se evidenciar o efeito de *scavengers* de elétrons por parte de um íon inorgânico, como NO_3^- , na presença e na ausência de O_2 (Figura 3.15). Na ausência de oxigênio (Figura 3.15-A), tem-se uma nítida melhora na eficiência da fotodegradação de EDTA utilizando soluções de NO_3^- de 1×10^{-3} (curva b) e 1×10^{-2} (curva c) em relação ao mesmo processo realizado sem íon nitrato (curva a). Os resultados obtidos estão em consonância com os resultados apresentados na literatura (Litter, 1999) que mostraram que a degradação fotocatalítica em meio anaeróbico de alaranjado de metila é mais rápida na presença de nitratos de cobre e prata, do que com íons sulfato dos mesmos metais. Outros pesquisadores apresentaram evidências da formação fotocatalítica de íons amônio, atribuída à foto-redução de NO_3^- . Já na solução enriquecida de oxigênio, o efeito é muito menos significativo (Figura 3.15-B), indicando, muito provavelmente, que o oxigênio preenche totalmente a função de removedor de elétrons nas condições operacionais utilizadas, tornando insignificante a presença de nitrato. Note-se que a quantidade de O_2 , mesmo assumindo completa saturação, é inferior à dos íons NO_3^- nos dois casos. Ademais, convém mencionar que aspectos cinéticos possam ter

uma certa influência na competição para o consumo de e^-_{CB} , visto que o O_2 pode atuar como receptor de elétrons sem precisar de rearranjos moleculares.

Figura 3.15 Recuperação do sinal analítico normalizado de 1×10^{-4} mol L^{-1} de Cd(II) durante a fotodigestão de 1×10^{-3} mol L^{-1} EDTA sem (A) e com (B) enriquecimento de O_2 , com diferentes concentrações de NO_3^- (0 (a), 1×10^{-3} (b) e 1×10^{-2} (c) mol L^{-1}). Volume da amostra=15 mL, eletrólito=AcNa (1×10^{-2} mol L^{-1})/AcH, pH 4. Digestão fotoquímica: Sistema II/Protótipo I (bobina de PTFE), $T=30$ °C, 0,1% (em peso) TiO_2 . Determinação do Cd(II): DNP (EGEM)/VAProcessor, $E_i=-0,300$ V, $E_f=-0,900$ V.

A eventual influência de Cd(II) como *scavenger* de elétrons também foi testada realizando a fotodegradação de EDTA na presença de TiO_2 e na presença ou ausência de Cd(II) durante a irradiação. Neste segundo caso, o metal era adicionado somente depois do tratamento e, obviamente, a solução não era recirculada após a determinação do metal mas sim, para cada tempo de exposição, utilizou-se alíquotas novas de solução, sem a presença do Cd(II). Na Figura 3.16, se vê que a presença de Cd(II) (curva a) retarda, ao invés de acelerar como seria esperado, a degradação fotocatalítica do EDTA. Note-se que o experimento foi realizado na presença de O_2 , que pode competir efetivamente na eventual remoção de elétrons. A completa recuperação do sinal do Cd(II) mesmo em ensaios conduzidos sem O_2 , permite excluir a possibilidade da participação do Cd(II) no mecanismo de fotocatalise. Dando suporte a esta afirmação, considere-se também sua inabilidade termodinâmica a ser reduzido pelos fotelétrons e sua desprezível adsorção na superfície do TiO_2 , conforme discutido na literatura (Madden et al., 1997; Davis et al, 1999). A diminuição na eficiência da fotocatalise na presença do me-

tal pode ser atribuída, pois, à menor tendência do complexo Cd(II)-EDTA à degradação fotocatalítica, também alegada em trabalhos anteriores (Madden et al, 1997).

Figura 3.16 Recuperação do sinal analítico normalizado de 1×10^{-4} mol L⁻¹ de Cd(II) durante a fotodigestão de 1×10^{-3} mol L⁻¹ de EDTA efetuada na presença (a) ou na ausência (b) de Cd(II) durante a irradiação. Volume da amostra=20 mL, eletrólito=AcNa (1×10^{-2} mol L⁻¹)/AcH, pH 4. Digestão fotoquímica: Sistema II/Protótipo I (bobina de PTFE), T=30 °C, 0,1% (em peso) TiO₂, com enriquecimento de O₂. Determinação do Cd(II) (adicionado somente depois da exposição da amostra à radiação): NPP(EGEM)/PAR384, E_i=-0,300 V, E_f=-0,900 V.

A Figura 3.17 mostra que o efeito da presença do Cd(II) na fotodegradação de EDTA feita sem o TiO₂, foi menos significativo e, ao contrário do processo fotocatalítico, a presença de Cd(II) levou a um pequeno aumento da eficiência da decomposição de EDTA.

Figura 3.17 Recuperação do sinal analítico normalizado de 1×10^{-4} mol L⁻¹ de Cd(II) durante a fotodigestão de 1×10^{-3} mol L⁻¹ de EDTA efetuada na presença (a) ou na ausência (b) de Cd(II) durante a irradiação. Volume da amostra=20 mL, eletrólito=AcNa (1×10^{-2} mol L⁻¹)/AcH, pH 4. Digestão fotoquímica: Sistema I/Protótipo I (bobina de quartzo), T=30 °C, sem TiO₂. Determinação do Cd(II) (adicionado somente depois da exposição da amostra à radiação): NPP (EGEM)/PAR384, E_i=-0,300 V, E_r=-0,900 V, velocidade de varredura=10 mV s⁻¹, leitura do sinal feita em E=-0,700 V.

Para complementar esta seção, o efeito de um *scavenger* de lacuna, como metanol, é mostrado na Figura 3.18-A. Os pares a/b e c/d se referem a irradiações sem e com O₂, respectivamente. A presença de uma espécie que compete no consumo de lacunas resulta, em ambos os casos, numa menor eficiência de degradação fotocatalítica do EDTA. Isso parece mais evidente numa primeira fase da decomposição do substrato, quer porque é durante esta etapa que prevalece a oxidação direta das lacunas sobre o processo indireto promovido por radicais livres, quer porque, numa segunda fase, os intermediários da degradação, com ainda um certo poder complexante, competem melhor com o metanol.

Este resultado fez surgir a suspeita de que o próprio acetato do tampão, que também tem um reconhecido efeito de *scavenger* de lacunas, possa retardar a decomposição do EDTA. E, de fato, esta suposição foi confirmada num teste ilustrado pela Figura 3.18-B. A decomposição fotocatalítica de EDTA é mais rápida se a irradiação é efetuada sem o sistema tampão no mesmo pH, que foi fixado e ajustado durante o decorrer da reação, com HNO₃. O eventual efeito acelerador dos íons NO₃⁻ foi suprimido operando-se, em ambos os casos, com borbulhamento do O₂.

Figura 3.18 Recuperação do sinal analítico normalizado de $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de Cd(II) durante a fotodigestão de $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de EDTA: efeito de metanol (A) e $\text{CH}_3\text{COO}^-/\text{CH}_3\text{COOH}$ (B) como *scavengers* de lacuna. Volume da amostra=15 mL, eletrólito= AcNa ($1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$)/ AcH (A/a-d, B/a) ou $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de $[\text{HNO}_3]$; (B/b), pH 4. Digestão fotoquímica: Sistema II/Protótipo I (bobina de PTFE), $T=30^\circ\text{C}$, 0,1% (em peso) TiO_2 , com (A/c-d, B/a-b) ou sem (A/a-b) enriquecimento de O_2 . Determinação do Cd(II): DNP (EGEM)/VAProcessor, $E_i=-0,300 \text{ V}$, $E_f=-0,900 \text{ V}$.

3.4.7 Inconvenientes do uso de TiO_2

O uso do TiO_2 como catalisador em fase heterogênea no processo de fotodegradação de EDTA revelou-se um meio eficaz de acelerar a recuperação do sinal de Cd(II), após ter sido este fortemente complexado por EDTA. A presença da suspensão demonstrou não afetar nem o desempenho do eletrodo de gota estática de mercúrio (renovado a cada 0,5 ou 1 s), utilizado nesta etapa do trabalho, nem a determinação do metal, pelo menos na concentração de $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.

Entretanto, a Figura 3.19-A mostra que, após extensas exposições da solução tamponada à radiação UV, aparece em aprox. $E < -0,800 \text{ V}$ uma onda catódica que afeta de maneira não desprezível a quantificação da corrente limite do Cd(II) em $E = -0,700 \text{ V}$. Na verdade, este efeito não é rigoroso e exclusivamente ligado à presença de TiO_2 , mas na variante fotocatalítica do processo de fotodegradação ocorre acentuação da intensidade da onda.

Figura 3.19 Polarogramas de uma solução de 1×10^{-4} mol L $^{-1}$ de Cd(II) após fotodigestão de 1×10^{-3} mol L $^{-1}$ de EDTA de 30 min a $T=30$ °C (A) ou de 10 min a 70 °C (B). Volume de amostra=20 mL, eletrólito=AcNa (1×10^{-2} mol L $^{-1}$)/AcH, pH 4. Digestão fotoquímica: Sistema II/Protótipo I (bobina de PTFE), 0,1% (em peso) TiO $_2$ com enriquecimento de O $_2$. Determinação do Cd(II): NPP (EGEM)/PAR384, $E_i=-0,300$ V, $E_f=-0,900$ V.

O fenômeno, porém, é drasticamente reduzido, quando não completamente eliminado (Figura 3.19-B), ao realizar-se a irradiação a 70 °C. A hipótese inicial de que se tratava de uma interferência devida à formação *in-situ* de H $_2$ O $_2$, que é eletroativo na mesma região de potencial, foi duplamente confirmada. Em primeiro lugar (Figura 3.20), comparou-se as ondas polarográficas de soluções de tampão acetato pH 4 contendo H $_2$ O $_2$ 0,15% e 0,075% m/v (Figura 3.20-B, curvas *a* e *b*, respectivamente) com a mesma solução irradiada durante 90 min sem TiO $_2$ em várias condições operacionais (Figura 3.20-A). Assim, não somente observou-se que as curvas da interferência se sobrepõem com as dos padrões de H $_2$ O $_2$, como também que este efeito é mais marcante na presença de O $_2$ dissolvido (curvas *a* e *b*) e operando-se com bobinas de quartzo (curvas *a*, *b* e *c*).

Figura 3.20 Polarogramas de um "branco" após 30 min de irradiação (A) e de padrões de 0,15% (B/a) e 0,075% (B/b) v/v de H_2O_2 . Volume de amostra=20 mL, eletrólito= AcNa ($1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$)/ AcH , pH 4. Irradiação: Sistema II/Protótipo I (bobina de PTFE (A/a-c) ou de quartzo (A/d)), $T=30^\circ\text{C}$, sem TiO_2 , com enriquecimento de O_2 (A/ab) Condições polarográficas: NPP (EGEM)/PAR384, $E_i=-0,500 \text{ V}$, $E_f=-1,500 \text{ V}$.

Figura 3.21 Polarogramas de uma solução de $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de Cd(II) obtidos antes da adição de $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de EDTA (a), após a adição de EDTA e sua fotodigestão durante 30 min (b) e depois de adicionar catalase à solução tratada e neutralizada (c). Volume de amostra=20 mL, eletrólito= AcNa ($1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$)/ AcH , pH 4. Digestão fotoquímica: Sistema II/Protótipo I (bobina de PTFE), $T=30^\circ\text{C}$, 0,1% (em peso) TiO_2 , com enriquecimento de O_2 . Determinação de Cd(II) : NPP (EGEM)/PAR384, $E_i=-0,300 \text{ V}$, $E_f=-0,900 \text{ V}$.

Secundariamente, a Figura 3.21 mostra que a interferência (curva b) é suprimida quando à amostra neutralizada é adicionada uma pequena alíquota de catalase (curva c), voltando a dar um sinal parecido com o do Cd(II) antes da complexação e da irradiação

(curva *a*). O fato de não ocorrer esta suposta formação de H_2O_2 em $T=70^\circ\text{C}$ (10 min de irradiação), pode depender ou da menor estabilidade do peróxido em temperaturas mais elevadas, ou da redução do tempo de exposição para recuperar 100% do sinal de Cd(II) .

Um outro tipo de contra-indicação para o uso do TiO_2 que se investigou, foram possíveis efeitos de adsorção e/ou eletrodeposição do analito na superfície do semicondutor. No caso do Cd(II) , testou-se soluções de 1×10^{-5} e $1 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, em regime de borbulhamento de O_2 ou N_2 , no escuro e sob irradiação. O resultado é mostrado na Figura 3.22.

Figura 3.22 Variação da altura do sinal analítico de soluções $1 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ (a -b) e $1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ (c-d) de Cd(II) em contato com uma suspensão de 0,1% (em peso) de TiO_2 , com (a e c) e sem (b e d) enriquecimento de O_2 , no escuro (0-30 min) ou sob irradiação (30-75 min). Volume de amostra=20 mL, eletrólito= AcNa ($1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$)/ AcH , pH 4. Irradiação: *Sistema II/Protótipo I* (bobina de PTFE), 30°C . Determinação de Cd(II) : DNP (EGEM)/VAProcessor, $E_i=-0,300 \text{ V}$, $E_f=-0,900 \text{ V}$.

Nos primeiros 30 minutos, no escuro, não há nenhuma variação significativa na concentração de Cd(II) . Nos 45 minutos sucessivos, sob irradiação, as soluções sem O_2 também não demonstraram alteração (curvas *b* e *d*), ao passo que as outras duas apresentam valores ligeiramente mais altos ($1 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$) ou mais baixos ($1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$). Uma atenta avaliação dos polarogramas, obtidos por DNP e portanto na forma de picos, mostrou tratar-se predominantemente (ou exclusivamente) de um problema de variação da linha-base nesta seqüência de polarogramas, resultando em dificuldade na quantifi-

cação gráfica precisa do analito. A alteração da linha-base é consequência do surgimento da onda do H_2O_2 em $E < -0,800 \text{ V}$, discutida acima.

Diferente é a situação do Pb(II) , ilustrada na Figura 3.23, examinada com uma solução de $1 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ em condições aeróbias.

Figura 3.23 Variação da altura do sinal analítico de uma solução de $1 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ de Pb(II) em contato com uma suspensão de 0,1% (em peso) de TiO_2 , com enriquecimento de O_2 , no escuro (0-30 min) ou sob irradiação (30-60 min). Volume de amostra=20 mL, eletrólito= AcNa ($1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$)/ AcH , pH 4 (c), pH 3 (b) ou pH 2 (a) por adição de HNO_3 . Irradiação: Sistema II/Protótipo I (bobina de PTFE), 30°C . Determinação de Pb(II) : DNP (EGEM)/VAProcessor, $E_i = -0,200 \text{ V}$, $E_f = -0,700 \text{ V}$.

Neste caso observa-se nitidamente que, no usual tampão acetato em pH 4, há diminuição de cerca de 40% do sinal do Pb(II) , já antes da irradiação, depois parcialmente compensada durante a exposição ao UV (curva a). O problema, porém, é amplamente superado ao se operar em meios mais ácidos (pH 3/curva b e pH 4/curva c). Evidentemente isso se deve ao aumento da protonação de grupos hidroxila na superfície do TiO_2 e ao provável deslocamento, pelo H^+ , dos íons de Pb(II) adsorvidos.

Este exemplo representa uma útil demonstração da possibilidade de contornar problema de perda de íons mais eletropositivos como, talvez, Cu(II) mediante o ajuste do pH do meio.

3.5 Modelos alternativos de fotodigestores

Os resultados favoráveis obtidos com a substituição da bobina de quartzo por um enrolamento de PTFE comprovaram a possibilidade de realizar fotodegradação, na presença de TiO_2 , empregando somente a porção de UV-A do espectro de emissão da lâmpada de mercúrio de média pressão. Esta conclusão induziu a testar a eficiência do uso de diferentes tipos de fonte luminosa para promover o processo. Fujishira et al. (§ 1.6) comprovaram, por exemplo, a possibilidade de aproveitar o efeito fotocatalítico de TiO_2 utilizando lâmpada de fluorescência de baixa emissão de UV.

Para tanto, resolveu-se provar o efeito da mesma lâmpada usada no *Protótipo I*, porém sem remover o bulbo externo, de vidro com material fluorescente na face interna. Com ela, realizou-se o segundo modelo de fotodigestor, denominado de *Protótipo II* e esquematizado na Figura 3.24. Visto que não foi possível implementar um esquema de dissipação do calor por ventilação devido à geometria da lâmpada, optou-se por empregar um banho termostatzado, no qual era mergulhado o bulbo da lâmpada. Quando ligada, era possível manter a temperatura desejada na serpentina de PTFE (com capacidade de 6 mL) enrolada ao redor da linha de circunferência máxima do bulbo, a cerca de 5 cm da ampola interna de quartzo, que emite UV. O líquido do banho circulava entre o recipiente do reator (2 L) e um equipamento externo para a troca de calor. Um agitador magnético permitia homogeneizar o banho ao redor da lâmpada.

Figura 3.24 Fotodigestor denominado *Protótipo II*. Banho de água termostaticado (1), lâmpada de fluorescência (2), entrada da bobina de PTFE (3), saída da bobina (4), entrada da água de termostatização (5), saída da água de termostatização (6)

Os resultados de ensaios exploratórios, mostrados na **Figura 3.25**, permitem efetuar uma comparação não sistemática mas bastante esclarecedora entre os *Protótipos I e II*. Cada valor se refere ao sinal recuperado de Cd(II) após exposições de 7 min de uma mesma solução-estoque contendo $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de Cd(II) e $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de EDTA, na presença de TiO_2 e a diferentes temperaturas, (o sinal de 40 °C para o *Protótipo II*, foi perdido durante a elaboração dos dados).

Como se vê, em todas as temperaturas, a recuperação no *Protótipo II* é até 50% melhor do que no *Protótipo I*. Este efeito se deve, acredita-se, à possibilidade de explorar, no *Protótipo II*, a intensidade máxima de emissão da fonte visto que o sistema de resfriamento adotado tem influência desprezível sobre a temperatura da lâmpada de mercúrio presente ao interior do bulbo. Tal aumento em fluxo de fótons garante não apenas compensar a provável perda de eficiência causada pela restrição do espectro de emissão em comprimento de onda menores, como também proporcionar um efeito benéfico adicional na velocidade de fotodecomposição (ao menos inicial) do EDTA.

Figura 3.25 Altura dos sinais polarográficos de soluções de 1×10^{-4} mol L⁻¹ de Cd(II) após 7 min de fotodigestão de 1×10^{-3} mol L⁻¹ de EDTA nos *Protótipos I e II* e a temperaturas de 30 a 70 °C. Volume da amostra=15 mL, eletrólito=AcNa (1×10^{-2} mol L⁻¹)/AcH, pH 4. Digestão fotoquímica: *Sistema I/Protótipos I e II* (bobina de PTFE), 0,1% (em peso) TiO₂, com enriquecimento de O₂. Determinação do Cd(II): DNP (EGEM)/VAProcessor, E_i=-0,300 V, E_f=-0,900 V.

Correlação destes ensaios com os resultados apresentado em § 3.4.4 não deixa dúvida de que não só a temperatura do meio reacional mas também a intensidade da radiação incidente tem papel decisivo na velocidade de fotodecomposição.

Em vista dos resultados satisfatórios obtidos com o *protótipo II*, decidiu-se compará-lo com outro baseado numa lâmpada halógena de 300 W. Por se tratar de lâmpada com filamento incandescente, obviamente, sua emissão é mais intensa na região do infra-vermelho e do visível. A montagem experimental do *Protótipo III* é ilustrada pela Figura 3.26, sendo conceitualmente similar à do *Protótipo I*, isto é com resfriamento a ar e invólucro externo de alumínio para proteção e reflexão da radiação.

Figura 3.26 Fotodigestor denominado *Protótipo III*. Invólucro externo (1), ventoinha (2), entrada de bobina de PTFE (3), saída de bobina (4), lâmpada halogênica (5), sensor de temperatura (6).

Utilizou-se bobina de PTFE (capacidade de 6 mL), ao lado da qual foi posicionado sensor de um termômetro para monitorar o regime térmico da câmara de irradiação. Devido à elevada geração de calor por parte da fonte, foi somente possível operar a 70 °C. Os resultados de três ensaios comparativos efetuados com os *Protótipos I e III*, com a mesma solução de $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} \text{ Cd(II)}$ e $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{ EDTA}$ na presença de TiO_2 , são mostrados na **Figura 3.27**.

Figura 3.27 6 Altura dos sinais polarográficos de soluções de 1×10^{-4} mol L⁻¹ de Cd(II) após fotodigestão de 1×10^{-3} mol L⁻¹ de EDTA nos *Protótipos I e III* durante 7 min (*Protótipo I*, experimento N° 1) e 7,5 ou 15 min (*Protótipo III*, experimentos números 2 e 3). Volume da amostra=15 mL, eletrólito=AcNa (1×10^{-2} mol L⁻¹)/AcH, pH 4. Digestão fotoquímica: *Sistema II/Protótipos I e III* (bobina de PTFE), 70 °C, 0,1% (em peso) TiO₂, com enriquecimento de O₂. Determinação do Cd(II): DNP (EGEM)/VAProcessor, E_i=-0,300 V, E_f=-0,900 V.

Observa-se que a proporção de sinal de Cd(II) recuperado com o *Protótipo I*, a qualquer tempo, é maior que a conseguida com o *Protótipo III*. Após 15 min, por exemplo, o rendimento do primeiro protótipo corresponde ao dobro do terceiro. Esse resultado não surpreende, em vista da já citada diferença na distribuição espectral da radiação emitida pelos dois tipos de lâmpada. Em suma, a economia resultante do uso de uma lâmpada barata, que funciona sem reator e não necessita de modificação (remoção do bulbo externo) não é compensada pela redução na eficiência conseguida.

Lâmpadas tubulares de mercúrio de baixa pressão, do tipo germicida, com bulbo de vidro e sem revestimento fluorescente representam outra alternativa econômica. Contudo, o fluxo luminoso é baixo e se encontra distribuído numa área muito grande, o que obrigaria a alongar a serpentina para conseguir rendimento razoável. Assim, apesar de na literatura haver indicação deste tipo de lâmpada para tratamento fotocatalítico em presença de TiO₂ de efluentes muito diluídos e distribuídos em área grande, para a presente aplicação considerou-se pouco vantajosa esta aproximação, que não chegou a ser experimentada na prática.

3.6 Apreciação parcial dos resultados e concepção de sistema integrado de fotodigestão, desoxigenação, acumulação e determinação em fluxo

Nos itens anteriores, foi possível demonstrar que a técnica de digestão fotocatalítica permite uma considerável aceleração do processo de destruição de substância orgânica frente à irradiação ultravioleta convencional, ao menos no caso de um sistema modelo Cd(II)–EDTA. Soluções de 1×10^{-4} mol L⁻¹ Cd(II) foram misturadas com excesso de 10 vezes de EDTA e analisadas antes e depois da fotodigestão, em presença e em ausência de TiO₂, observando-se a recuperação do sinal do metal provocada pela decomposição do ligante orgânico. Evidenciou-se a conveniência de trabalhar em meio de tampão acetato (pH 4,0) para evitar problemas de hidrólise do metal e investigou-se os efeitos benéficos do aumento da temperatura, da intensidade luminosa, da disponibilidade de O₂ dissolvido, assim como de outros *scavengers* de elétrons eventualmente (ou intencionalmente) presentes em solução. Foram desenvolvidos e testados diferentes protótipos de fotodigestor, visando especialmente verificar o desempenho de tipos diferentes de lâmpadas e permitir melhor aproveitamento da radiação. Em particular, observou-se que é perfeitamente possível substituir, no caso de digestão fotocatalítica, as tradicionais bobinas de quartzo, custosas e de difícil manufatura, por bobinas de tubos de PTFE, em virtude do maior aproveitamento da região próxima ao visível, com a possibilidade de utilizar também lâmpadas de mercúrio sem remoção do bulbo fluorescente.

Nesta seção, serão descritas as diversas fases do desenvolvimento de um sistema em fluxo, integrando as etapas de injeção, misturas da amostra com a suspensão de TiO₂, exposição à radiação UV, desgaseificação em linha, pré-acumulação por amalgamação na superfície do eletrodo de gota pendente de mercúrio e determinação.

Eletrodos automáticos de gota de mercúrio são produzidos por vários fabricantes para operação em *batch* (batelada ou banho), ou seja, atualmente não há células comerciais para operação em fluxo, como já citado na introdução. Todavia, no grupo do orientador, diversos adaptadores foram sendo desenvolvidos ao longo do tempo e, nesta tese, decidiu-se compará-los quanto ao desempenho.

Como método de detecção, escolheu-se de uma vez por todas a DNPASV (§ 2.1) pois esta proporciona sensibilidade suficiente para poder alcançar limites de detecção da ordem de µg L⁻¹ (partes por bilhão) que são usuais em análise de metais em níveis de traço, especialmente no caso do Cd(II).

A pré-acumulação do analito no eletrodo de trabalho foi realizada em potencial apropriado, durante a passagem do fluxo contendo a amostra (também às vezes denominado de plugue, apesar deste ser um termo ainda não plenamente aceito na língua portuguesa) na região circundante da gota de mercúrio. Aproveita-se, na acumulação do Cd(II) sob forma de amálgama, o transporte de matéria por convenção e difusão. Note-se que há certa seletividade intrínseca adicional na operação em fluxo, pois todas as espécies (eletroativas ou não) que não formam amálgama no Hg são afastadas (exceto quando se depositam na superfície) antes de se iniciar a etapa de redissolução, a qual ocorre em eletrólito “limpo” que, quando necessário, pode ser diferente do usado para a acumulação. Os limites de detecção, todavia, não são tão favoráveis quanto na operação em *batch*, vez que o período de acumulação não pode ser prolongado por muitos minutos (parada de fluxo pode ajudar, mas restringe os modos de transporte de massa ao difusional).

Ainda por causa da escolha da detecção voltamétrica, foi necessário prever, no projeto do sistema integrado, a inclusão de um dispositivo de remoção de O₂ pois, como é sabido, a presença deste gás no eletrólito durante a etapa de re-oxidação anódica da espécie acumulada, perturba o registro de seu sinal analítico. Para tanto, recorreu-se ao dispositivo descrito em § 2.7.

No que diz respeito à modalidade de análise em fluxo, achou-se mais conveniente optar pela MSFA (§1.4.2) devido ao longo caminho que a amostra deve percorrer entre o injetor e o detector, compreendendo a bobina do fotodigestor. Assim, foi necessário inserir, antes do desgaseificador, um dispositivo de remoção de bolhas em linha e em fluxo (§2.7).

O esquema completo do sistema aqui introduzido é mostrado na **Figura 3.28**. O princípio da formação das bolhas, injeção e mistura de suspensão e amostra, que pode ser parcialmente acompanhado na mesma figura é descrito a seguir.

Figura 3.28 Sistema em fluxo monosegmentado de pré-tratamento e determinação denominado *Sistema II*. Recipiente da solução transportadora (1), recipiente da suspensão de TiO_2 (2), amostra (3), bomba peristáltica (4), comutador manual (5), fotodigestor (6), desbolhador (7), desoxigenador (8), saída para o detector (9), alça de amostragem da amostra de $125 \mu\text{L}$ (10), alça de amostragem da suspensão de $125 \mu\text{L}$ (11), descarte (12). Vazão= $0,8 \text{ ml min}^{-1}$.

Inicialmente, a introdução das bolhas de ar, em duas linhas paralelas e bombeadas independentemente à mesma vazão, se dava por simples aspiração de ar ao levantar manualmente os dois canais mergulhados no reservatório da solução transportadora. Cada linha servia para transportar até um ponto de confluência, amostra e suspensão de TiO_2 , respectivamente, assim que se deslocasse o comutador para a posição de injeção. Esta operação era efetuada tão logo metade da bolha se encontrasse antes e metade depois do comutador. Desta maneira uma porção do volume de ar era usada como extremidade dianteira e a outra como extremidade traseira do plugue amostra+suspensão. Evidentemente, os dois segmentos precisavam atingir a junção de maneira perfeitamente síncrona (Figura 3.29), fato que representava a principal dificuldade e desvantagem da configuração, além da maior intervenção do operador. Por um outro lado, tal sistema permitia manter isolados amostra e suspensão até poucos instantes antes da mistura ser levada ao digestor, além de consentir constante bombeamento (e portanto agitação) da suspensão com reciclagem completa.

Figura 3.29 Sistema de mescla de amostra e suspensão em fluxo monosegmentado. Junção tipo "Y" de acrílico (1), monosegmento de suspensão (2), monosegmento de amostra (3), monosegmento da mistura após a mescla (4)

Figura 3.30 Adaptador construído artesanalmente para a interface FIA/EGPM. Suporte de silicone (1), capilar que suporta o EGPM (2), canal de entrada do fluxo (3), janelas para a saída do fluxo/gotas de Hg (4)

Como interface entre o sistema FIA e o EGPM num banho eletrolítico convencional contendo os demais eletrodos, utilizou-se, nesta fase, um adaptador (Figura 3.30) feito a modelo do adaptador 1 apresentado em § 2.8. A maior diferença consiste na substituição do suporte plástico obtido de uma ponteira de pipeta por um tubo de silicone, e no tamanho das aberturas para o banho eletrolítico (maiores neste novo modelo do que no anterior).

As Figuras 3.31 e 3.32 mostram determinações de 1 e $10 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1} \text{ Cd(II)}$ efetuadas mediante o *Sistema II* sem (A) e com (B) TiO_2 (sem irradiação) e injetando um volume de amostra de $125 \text{ } \mu\text{L}$. A interferência que aparece na determinação de Cd(II) na solução mais diluída e na presença de TiO_2 será discutida mais adiante.

Figura 3.31 Voltamogramas (em duplicata) de uma solução de $1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de Cd(II) na ausência (A) e na presença (B) de 0,5% (em peso) de TiO_2 (teor da suspensão antes da mescla) obtidos com o *Sistema II*. Volume da amostra=125 μL , volume da suspensão=125 μL , eletrólito=AcNa ($1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$)/AcH, pH 4. Digestor fotoquímico contornado. Determinação do Cd(II): FIA-DNPASV, (EGPM)/VAProcessor, $E_i = -0,850 \text{ V}$, $E_f = -0,200 \text{ V}$, $t_{\text{dep.}} = 100 \text{ s}$, vazão=0,8 mL min^{-1} (antes da confluência).

Figura 3.32 Voltamogramas (em duplicata) de uma solução de $1 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ de Cd(II) na ausência (A) e na presença (B) de 0,5% (em peso) de TiO_2 (teor da suspensão antes da mescla) obtidos com o *Sistema II*. Volume da amostra=125 μL , volume da suspensão=125 μL , eletrólito=AcNa ($1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$)/AcH, pH 4. Digestor fotoquímico contornado. Determinação do Cd(II): FIA-DNPASV, (EGPM)/VAProcessor, $E_i = -0,850 \text{ V}$, $E_f = -0,200 \text{ V}$, $t_{\text{dep.}} = 100 \text{ s}$, vazão=0,8 mL min^{-1} (antes da confluência).

Apesar da determinação ser possível e razoavelmente reprodutível, pelo menos julgando por uma simples injeção em duplicata, questões de praticidade e facilidade de futura mecanização do sistema levaram à adoção do clássico esquema de monossegmentação de Raimundo et al. (§1.4,2) ilustrado na **Figura 3.33** (*Sistema III*).

Figura 3.33 Sistema de pré-tratamento e determinação denominado *Sistema III*. Recipiente da amostra (1), recipiente de solução transportadora (2), suspensão de TiO_2 (3), bomba peristáltica (4), comutador manual (5), fotodigestor (6), desbolhador (7), desgaseificador (8), saída para o detector (9), alça de amostragem da mistura amostra/suspensão de 500 μL (10), alças de ar de 30 μL (11), descartes (12). Vazão=1,0 mL min^{-1}

Observe-se, neste esquema, outras alterações: i) a mescla amostra+suspensão antes da alça de amostragem (de 500 μL , a partir deste sistema) onde a proporção amostra/suspensão é determinada pela vazão de bombeamento dos dois líquidos nos respectivos canais, ou seja pelo diâmetro interno das mangueiras da bomba e ii) o bombeamento de solução transportadora na alça de amostragem quando nesta não está fluindo amostra. Os demais aspectos foram mantidos inalterados.

3.6.1 Avaliação do Sistema III para a determinação de Cd(II) em níveis de traço

A avaliação do *Sistema III* foi conduzida mediante injeções sequenciais de soluções padrão de 1×10^{-6} a $10 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1} \text{ Cd(II)}$ (Figura 3.34). De fato, apesar do sistema ter se tornado satisfatório quanto ao seu manuseio, os valores de desvio padrão relativo, com uma média de 6%, são superiores aos usualmente conseguidos num sistema FIA. Por esta razão, investigou-se uma série de fatores (eletrodo de gota pendente, modelo de adaptador para o eletrodo, tempo de deposição e tamanho da gota) visando otimizar o comportamento do sistema em fluxo.

Figura 3.34 Altura dos sinais voltamétricos (em triplicata) de soluções de 0 (a), 1 (b), 2 (c), 4 (d), 6 (e), 8 (f) e 10 (g) $\times 10^{-6}$ mol L⁻¹ de Cd(II) obtidos com o *Sistema III* (antes da modificação da interface FIA-EGPM). Volume da amostra = 500 μ L, eletrólito = AcNa (1×10^{-2} mol L⁻¹)/AcH, pH 4. Digestor fotoquímico contornado. Determinação do Cd(II): FIA-DNPASV, (EGPM)/VAProcessor, $E_i = -0,750$ V, $E_f = -0,350$ V, $t_{dep.} = 70$ s, vazão = 1,0 mL min⁻¹.

Na **Figura 3.35** são reportadas as alturas dos sinais analíticos de uma solução de 1×10^{-6} mol L⁻¹ Cd(II) obtidos em *batch* com um volume de 20 mL de amostra na mesma célula eletrolítica utilizada como detector do *Sistema III* por DNPASV.

Figura 3.35 Altura dos sinais voltamétricos (em replicata) de uma solução de 1×10^{-6} mol L⁻¹ de Cd(II) obtidos em *batch*. Volume da amostra = 20 mL, eletrólito = AcNa (1×10^{-2} mol L⁻¹)/AcH, pH 4. Determinação do Cd(II): DNPASV, (EGPM)/VAProcessor, $E_i = -0,750$ V, $E_f = -0,350$ V, $t_{dep.} = 60$ s (a) ou 100 s (b).

Os valores se referem a dois diferentes tempos de pré-concentração. Os dados de 5 determinações consecutivas mostram uma repetibilidade do sinal de cerca de 1% que

é o esperado para este tipo de técnica onde as duas maiores fontes de erro aleatório deveriam ser a formação da gota de mercúrio e o transporte de matéria para a superfície do eletrodo por convecção forçada. O uso de gotas de diferentes tamanhos também não mostrou afetar a repetibilidade do sinal (Figura 3.36).

Figura 3.36 Altura dos sinais voltamétricos (em replicata) de uma solução de $1 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ de Cd(II) obtidos em *batch*. Volume da amostra = 20 mL, eletrólito = AcNa ($1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$)/AcH, pH 4. Determinação do Cd(II): DNPASV, (EGPM)/VAProcessor, $E_i = -0,750 \text{ V}$, $E_f = -0,350 \text{ V}$, $t_{\text{dep.}} = 60 \text{ s}$, tamanhos da gota (códigos do equipamento) = 1(a), 5 (b), ou 9 (c).

Fica evidenciado assim que a baixa repetibilidade não é ocasionada pela variação nas áreas das gotas ou outras fontes no equipamento voltamétrico, passou-se a verificar o desempenho da interface FIA/EGPM. Substituiu-se, portanto, o modelo utilizado até o momento (Figura 3.30) por um adaptador parecido construído no mesmo laboratório e anteriormente utilizado, com bons resultados, em análises por injeção em banho (BIA, De Donato et al., 1999, Figura 2.6-A). Um estudo sistemático de tais adaptadores será descrito no próximo parágrafo. As mesmas injeções seqüenciais de Cd(II) passaram a fornecer resultados significativamente mais estáveis (Figura 3.37) com um desvio padrão relativo médio de 2% e ótima linearidade da curva analítica nesta faixa de concentração com um coeficiente de correlação linear de 0,99.

Figura 3.37 Altura dos sinais voltamétricos (em triplicata) de soluções de 0 (a), 1 (b), 2 (c), 4 (d), 6 (e), 8 (f) e 10 (g) $\times 10^{-6}$ mol L⁻¹ de Cd(II) obtidos com o *Sistema III* (depois da modificação da interface FIA-EGPM). Volume da amostra = 500 μ L, eletrólito = AcNa (1×10^{-2} mol L⁻¹)/AcH, pH 4. Digestor fotoquímico contornado. Determinação do Cd(II): FIA-DNPASV, (EGPM)/VAProcessor, $E_i = -0,750$ V, $E_f = -0,350$ V, $t_{dep.} = 70$ s, vazão = 1,0 mL min⁻¹.

Ainda quatro outros fatores foram considerados na avaliação do sistema antes de testá-lo com a amostra-modelo de Cd(II)-EDTA: o efeito do pH (Figura 3.38), do alongamento do percurso analítico com a introdução do reator fotoquímico (Figura 3.39), da irradiação (Figura 3.40) e da introdução da suspensão de TiO₂ (Figura 3.41). Note-se que até o momento, no canal da suspensão era bombeado o mesmo eletrólito utilizado como transportador. Estes ensaios foram efetuados com soluções de 1×10^{-7} mol L⁻¹ (Figura 3.38) ou 10 μ g L⁻¹ (Figuras 3.39 e 3.40). O teste com TiO₂ foi realizado com soluções-padrão de Cd(II) na faixa de 2 a 10 μ g L⁻¹.

Figura 3.38 Altura dos sinais voltamétricos (em quintuplicata) de soluções de $1 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ de Cd(II) obtidos com o *Sistema III*. Volume da amostra = 500 μL , eletrólito = AcNa ($1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$)/AcH, pH 4 (a) ou pH 2 (b) por adição de HNO_3 ao tampão acetato. Digestor fotoquímico contornado. Determinação do Cd(II): FIA-DNPASV, (EGPM)/VAProcessor, $E_i = -0,750 \text{ V}$, $E_f = -0,350 \text{ V}$, $t_{\text{dep.}} = 130 \text{ s}$, vazão = $1,0 \text{ mL min}^{-1}$.

Figura 3.39 Altura dos sinais voltamétricos (em quintuplicata) de soluções de $1 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ de Cd(II) obtidos com o *Sistema III*. Volume da amostra = 500 μL , eletrólito = AcNa ($1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$)/AcH, pH 4. Digestor fotoquímico contornado (a e c) ou incluído no percurso analítico mas sem irradiação (b). Determinação do Cd(II): FIA-DNPASV, (EGPM)/VAProcessor, $E_i = -0,750 \text{ V}$, $E_f = -0,350 \text{ V}$, $t_{\text{dep.}} = 130 \text{ s}$, vazão = $1,0 \text{ mL min}^{-1}$.

Figura 3.40 Altura dos sinais voltamétricos (em quintuplicata) de soluções de 1×10^{-7} mol L⁻¹ de Cd(II) obtidos com o *Sistema III*. Volume da amostra = 500 μ L, eletrólito = AcNa (1×10^{-2} mol L⁻¹)/AcH, pH 4. Digestor fotoquímico incluído no percurso analítico mas sem irradiação (a e e), com irradiação (b e d), com irradiação e *stopped-flow* durante 4 min (c). Determinação do Cd(II): FIA-DNPASV, (EGPM)/VAProcessor, $E_i = -0,750$ V, $E_f = -0,350$ V, $t_{dep} = 130$ s, vazão = 1,0 mL min⁻¹.

Figura 3.41 Altura dos sinais voltamétricos (em triplicata) de soluções de 0 (a), 2 (b), 4 (c), 6 (d) e 8 (e) μ g L⁻¹ de Cd(II) obtidos com o *Sistema III* na presença de 0,1% (em peso) TiO₂. Volume da amostra = 500 μ L, eletrólito = AcNa (1×10^{-2} mol L⁻¹)/AcH, pH 4. Digestor fotoquímico ligado. Determinação do Cd(II): FIA-DNPASV, (EGPM)/VAProcessor, $E_i = -0,750$ V, $E_f = -0,350$ V, $t_{dep} = 130$ s, vazão = 1,0 mL min⁻¹.

O exame das figuras e dos valores dos desvios padrão relativos das determinações em quintuplicata mostra que o abaixamento do pH afeta ligeiramente a intensidade do sinal, mas não a repetibilidade, ao passo que a introdução do reator no percurso analítico acarreta aumento da irreprodutibilidade (o RSD aumentando de 2 para 3%). Os dados sobre a exposição da solução de Cd(II) à radiação (até 4 minutos) indicam uma alteração da média dos valores ao mudar-se as condições de irradiação, associadas à alteração da linha base e não à diminuição da altura do pico voltamétrico.

Cabe mencionar os cuidados necessários com aterramento e resolução de interferências elétricas e eletromagnéticas para poder realizar medidas voltamétricas na escala de nanoampéres. Foram contornados, por exemplo, problemas que ocorrem ao ser ligada ou desligada a lâmpada de Hg, correção de inversão do fio de fase com o neutro na rede elétrica e selecionada a melhor forma de conexão com um fio terra reforçado, antes de se poder chegar a voltamogramas com a qualidade dos apresentados doravante. Mas faz-se ainda importante observar, à luz do efeito visto na Figura 3.40, a conveniência de efetuar as determinações de um mesmo conjunto sob o mesmo regime de irradiação.

O perfil do sinal analítico registrado quando na presença de TiO_2 , está exemplificado na Figura 3.42.

Figura 3.42 Voltamogramas de uma solução de $10 \mu\text{g L}^{-1}$ de Cd(II) na ausência (A) e na presença (B) de 0,1% (em peso) de TiO_2 obtidos com o *Sistema III*. Volume da amostra+suspensão=500 μL , eletrólito=AcNa ($1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$)/AcH, pH 4. Digestor fotoquímico ligado. Determinação do Cd(II) : FIA-DNPASV, (EGPM)/VAProcessor, $E_i = -0,750 \text{ V}$, $E_f = -0,350 \text{ V}$, $t_{\text{dep}} = 130 \text{ s}$, vazão=1,0 mL min^{-1} .

Como já em resultados anteriores, evidencia-se o surgimento de uma onda voltamétrica em potenciais mais negativos que a região de re-oxidação do Cd. Este efeito será discutido em §3.6.3, mas como se pode constatar na Figura 3.41, este evento, que somente provoca uma leve alteração da linha-base, não afetou a quantificação do Cd(II) , podendo eventualmente elevar os limites de detecção/quantificação do método, ao causar uma queda no valor absoluto do sinal analítico. A curva analítica obtida na faixa de 0 a $8 \mu\text{g L}^{-1}$ teve um coeficiente de

0 a $8 \mu\text{g L}^{-1}$ teve um coeficiente de correlação linear de 0,999 e aponta para um limite de quantificação aproximadamente de $1 \mu\text{g L}^{-1}$.

3.6.2 Adaptadores FIA para eletrodos de gota pendente de mercúrio

O grupo de pesquisa do orientador desenvolveu, ao longo dos anos passados, vários modelos de adaptadores FIA/EGPM, em alguns casos já descritos em publicações científicas (§ 1.4.3). Ao se deparar com a importância da escolha do adaptador durante o desenvolvimento do *Sistema III*, sentiu-se a necessidade e a conveniência de realizar um estudo comparativo algo mais sistemático de alguns destes adaptadores, antes de abordar a construção de um sistema mecanizado definitivo. O exame articulou-se através da investigação da resposta amperométrica e voltamétrica de um sistema de análise em fluxo interfaceado a um eletrodo de gota pendente de mercúrio por 4 adaptadores conceitualmente distintos (§ 2.8). Visou-se avaliar, à luz das características de praticidade de uso e facilidade de manufatura, os seguintes fatores (não todos examinados com as duas técnicas eletroanalíticas): repetibilidade do sinal, nível de ruído, sensibilidade, linearidade da curva analítica, existência de efeitos de memória ou, pelo menos, tempo de lavagem, e influência da vazão.

Todas as análises foram conduzidas em FIA com um simples sistema FIA constituído por bomba peristáltica, comutador manual, desgaseificador (quando apropriado) e detector voltamétrico. Nos experimentos em potenciais onde o oxigênio não interfere, dispensou-se o desgaseificador. Um efeito indesejável desta supressão foi o aparecimento de oscilações no sinal amperométrico, induzidas pela pulsação da bomba peristáltica. Nestas circunstâncias, introduziu-se no circuito um amortecedor pneumático, obtido com uma seringa hipodérmica contendo ar, ligada a um conector em forma de T.

A solução transportadora foi o tampão AcH/AcNa . Foram efetuadas determinações amperométricas com três soluções de Cd(II) , a saber, 0,5; 1,0 e $1,5 \text{ mg L}^{-1}$ e uma de ácido ascórbico $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. Na voltametria com acumulação por DNPASV, recorreu-se a soluções de 5, 10, 15 e $20 \mu\text{g L}^{-1}$ de Cd(II) . As mesmas soluções de Cd(II) foram usadas para todos os experimentos. Nos experimentos amperométricos, os resultados foram obtidos em três vazões diferentes: 0,5; 1,0 e $2,0 \text{ mL min}^{-1}$. Nos experimentos voltamétricos, a vazão foi mantida constante em 1 mL min^{-1} .

Os dados de linearidade, repetibilidade, sensibilidade, tempo de resposta e de decaimento, são reunidos na **Tabela 3.2**, onde os valores obtidos com injeções de ácido ascórbico sem desgaseificador e do tempo de resposta, do tempo de decaimento, além da vazão máxima sem deslocamento da gota de Hg e de uma avaliação da facilidade de manufatura dos modelos.

Tabela 3.2 Desempenho dos adaptadores FIA-EGPM

	Adaptador 1	Adaptador 2	Adaptador 3	Adaptador 4
Desvio padrão relativo (%) (amperometria-FIA) 1 mL min ⁻¹ , 1 mg L ⁻¹ , n=3	0,6%	1,9%	1,4%	1,0%
Coefficiente de correlação, r (amperometria-FIA) 1 mL min ⁻¹ / 0,5-1,5 mg L ⁻¹	0,9986	0,9966	0,9995	0,9999
Inclinação da curva anal. (amperometria-FIA) 1 mL min ⁻¹ / 0,5-1,5 mg L ⁻¹	121	21	38	74
Tempo de resposta* (s) (amperometria-FIA) ácido ascórbico 1 mL min ⁻¹ , 1x10 ⁻³ mol L ⁻¹	6,5	3,5	5,9	4,8
Tempo de decaimento** (s) (amperometria-FIA) ácido ascórbico 1 mL min ⁻¹ , 1x10 ⁻³ mol L ⁻¹	3,3	5,6	4,9	1,5
Repetibilidade (%) (FIA-DNPASV) 15 µg L ⁻¹ , n=10	1,1	3,8	2,5	3,5
Coefficiente de correlação, r (FIA-DNPASV) 5-20 µg L ⁻¹	0,9935	0,9999	0,9996	0,9971
Inclinação da curva anal. (FIA-DNPASV) 5-20 µg L ⁻¹	2,2	0,6	0,8	2,0
Vazão máxima (mL min ⁻¹)	7,5	8,6	8,6	6,6
Construção	Fácil	Requer ferramen- tas e certa perícia	Fácil	Simple, quando dominada a técnica de obtenção da dobra
Instalação	Simple, sem ajustes	Requer ajuste cuidadoso	Requer ajuste muito cuidadoso	Requer ajuste

* Tempo requerido para passar de 10% a 90% do sinal amperométrico máximo ao se comutar do fluxo constante de carregador para o de analito (ácido ascórbico, 1 mM), sem desgaseificador.

** Tempo requerido para passar de 90% a 10% do sinal amperométrico máximo ao se comutar do fluxo constante de analito (ácido ascórbico, 1 mM) ao de carregador, sem desgaseificador.

***Vazão máxima (testou-se até 8,6 mL min⁻¹) permitida para manter a gota pendente durante 3 min

Em primeiro lugar, examinou-se a correlação entre a concentração e a altura dos picos amperométricos (para todos os adaptadores e para as três vazões). Em todos os

casos, obteve-se uma correlação linear, com $n=4$ incluindo a origem dos eixos. A diferença em comportamento dos 4 adaptadores é exemplificada na Figura 3.43.

Figura 3.43 Curvas analíticas referentes a soluções de 0,5-1,0-1,5 mg L⁻¹ de Cd(II) obtidas com vazões de 2,0 (A) e 0,5 (B) mL min⁻¹ e com os adaptadores 1-4. Volume da amostra=500 µL, eletrólito=AcNa (1×10⁻² mol L⁻¹)/AcH, pH 4. Desgaseificador em linha. Determinação do Cd(II): amperometria em FIA (EGPM)/Polarecord, E=-0,800 V, *damping*=1.

A sensibilidade aumenta na sequência: adaptador 2 < adaptador 3 < adaptador 4 < adaptador 1. Em 1 mL min⁻¹, a sequência é aproximadamente a mesma (não mostrada), já em 0,5 mL min⁻¹ o adaptador 1 tem um comportamento bem mais próximo ao do adaptador 4.

Os adaptadores que demonstram a maior sensibilidade são os números 1 e 4. Bastante inferior e próxima entre si, foi a dos adaptadores 2 e 3. A correlação linear (usou-se para esta comparação a média dos três valores de r obtidos com as três vazões) revelou-se aceitável nos três casos, com desempenho melhor dos modelos 3 e 4. Os desvios padrão relativos mostram que os quatro modelos têm repetibilidade compatível com sistemas em em fluxo acoplado a detectores amperométricos, com valores entre 0,5% e 2%, sendo que os adaptadores 1 e 4 apresentaram melhores desempenhos.

O aumento do sinal amperométrico com a vazão é ilustrado na Figura 3.44.

Figura 3.44 Efeito da vazão na carga (A) e no pico do FIA-amperograma (B) de uma solução de 1 mg L^{-1} de Cd(II), com os adaptadores 1-4. Volume da amostra=500 μL , eletrólito= AcNa ($1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$)/ AcH , pH 4. Desgaseificador em linha. Determinação do Cd(II): amperometria em FIA (EGPM)/Polarecord, $E = -0,800 \text{ V}$, $damping = 1$.

Apesar do aumento da corrente, quando se faz a integração em função do tempo para chegar à carga transferida (diretamente proporcional ao nº de mols de Cd(II) reduzido), ocorre, de fato, um decréscimo vs. a vazão com o aumento da vazão de 0,5 para $2,0 \text{ mL min}^{-1}$ (Figura 3.44-A). Em particular, a figura refere-se às determinações feitas com 1 ppm de Cd(II), mas o mesmo perfil foi encontrado com as outras concentrações. Isto indica que, apesar do melhoramento da transferência de massa do âmago da solução para a superfície do eletrodo provocada pelo aumento no movimento de fluido, a diminuição no tempo de residência da amostra na proximidade do eletrodo de trabalho é o fator dominante e, portanto, o efeito geral é a diminuição da quantidade de Cd(II) depositada na gota de Hg. A redução é notória no caso dos adaptadores 2, 3 e 4, com quedas relativas de 65%, 77% e 61%, respectivamente, entre 0,5 e $2,0 \text{ mL min}^{-1}$. Já com o adaptador 1 o efeito é bastante moderado (19%).

Lançando em gráfico a altura do pico vs. a vazão (Figura 3.44-B), nota-se um aumento regular em todos os casos, mas de novo destaca-se o comportamento do adaptador 1 que recebe o melhor benefício. Este fato pode ser interpretado como uma percepção mais forte, por parte do HMDE no caso do modelo 1, da presença da espécie eletroativa durante sua (breve) passagem pela região interna do adaptador, possivelmente determinada pelo aumento de transporte convectivo de massa, lembrando que neste caso o fluxo é direcionado sobre a base inferior da gota de Hg com a possibilidade de alcançar mais facilmente toda a superfície disponível. Conseqüentemente, a concentra-

ção total de analito depositado no eletrodo diminuiria menos drasticamente ao aumentar a vazão do que com os outros adaptadores.

Para análise quantitativa, o comportamento das curvas apresentadas nas Figura 3.44-B é o mais desejável para determinações amperométricas, baseadas na altura do pico. Por sua vez, a quantidade de analito depositado é importante em métodos de pré-concentração e, portanto, os perfis das curvas apresentadas nas Figura 3.44-A são provavelmente significativos para antecipar o papel da vazão na performance dos adaptadores na voltametria de acumulação (*stripping*).

O nível de ruído, avaliado visualmente desconectando a função “*damping*” do Polarecord, revelou-se comparável para os 4 adaptadores em cada vazão. Obviamente, ao se aumentar a velocidade de saída do fluido (seja pela vazão ou pela diminuição do diâmetro do capilar) ocorre um incremento do ruído, correlacionado, provavelmente, com o aumento da vibração da gota pendente de mercúrio.

No caso do adaptador no.1, foi realizado um ensaio para verificar o efeito da distância entre o orifício de saída da solução e a gota de mercúrio. Além do valor de 1,0 mm, foram efetuadas determinações em distâncias de 0,5 mm e 2,0 mm com soluções de Cd(II) de 0,5; 1,0 e 1,5 ppm (a 1 mL min⁻¹). O resultado é mostrado na Figura 3.45.

Observa-se uma queda em sensibilidade aumentando a distância para 2 mm, porém nenhum efeito significativo é relevado com 0,5 mm, mostrando que de fato 1,0 mm representa já uma distância ideal nestas condições operacionais. Notou-se que, usando-se uma vazão de 2 mL min⁻¹ com as distâncias de 2 e 1 mm, não se obteve melhora significativa na sensibilidade, porém com a distância de 0,5 mm registrou-se um voltamograma extremamente errático. Testes com um capilar de diâmetro maior mostraram uma piora na performance do adaptador (menor convecção em torno da gota).

Figura 3.45 Efeito da distância entre a saída do fluxo e o EGPM no pico do FIA-amperograma de uma solução de 1 mg L^{-1} de Cd(II), no adaptadores 1. Volume da amostra = $500 \text{ } \mu\text{L}$, eletrólito = AcNa ($1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$)/ AcH , pH 4. Desgaseificador em linha. Determinação do Cd(II): amperometria em FIA (EGPM)/Polarecord, $E = -0,800 \text{ V}$, $damping = 1$.

Na Figura 3.46, é mostrada a dependência linear da largura do pico à meia altura, $w_{1/2}$, frente ao inverso da vazão: tal regularidade de comportamento indica a ausência de distorções no perfil do sinal analítico induzidas pela variação da velocidade do fluxo.

Passando aos experimentos voltamétricos, na Figura 3.47 são diagramados os valores do sinal frente o tempo de acumulação, para uma solução de 15 ppb de Cd(II) (note-se que este tempo foi computado a partir do instante em que foi feita a injeção, sendo que aproximadamente 25 s são despendidos para a amostra alcançar o adaptador). Adotou-se tempo de espera de 100 s para realizar os demais ensaios, com boa margem de segurança para a passagem do plugue de amostra ao trabalhar com vazão de 1 mL min^{-1} .

Figura 3.46 Relação entre vazão e largura do pico do FIA-amperograma medida à meia altura numa solução de $1,5 \text{ mg L}^{-1}$ de Cd(II), com os adaptadores 1-4. Volume da amostra=500 μL , eletrólito=AcNa ($1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$)/AcH, pH 4. Desgaseificador em linha. Determinação do Cd(II): amperometria em FIA (EGPM)/Polarecord, $E=-0,800 \text{ V}$, *damping*=1.

Em seguida, examinou-se a repetibilidade das medições. Foram conduzidas 10 determinações replicadas, incluindo 10 corridas feitas com 15 mL da mesma solução em condições estacionárias e com agitação mecânica para comparação. Os resultados, em termos de desvio padrão relativo, do teste de repetibilidade obtidos com uma solução de 15 ppb de Cd(II) foram um pouco menos satisfatório do que nos ensaios amperométricos e novamente o adaptador 1 foi o que produziu o melhor resultado com RSD=1,1%.

Figura 3.47 Efeito do tempo de deposição na altura do sinal voltamétrico de uma solução de $15 \mu g L^{-1}$ de Cd(II), com os adaptadores 1-3. Volume da amostra = $500 \mu L$, eletrólito = $AcNa (1 \times 10^{-2} mol L^{-1})/AcH$, pH 4. Desgaseificador em linha. Determinação do Cd(II): DNPASV em FIA (EGPM)/VA Processor, $E_i = -0,800 V$, $E_f = -0,400 V$, vazão = $1 mL min^{-1}$.

Finalmente, a Figura 3.48 mostra as curvas analíticas obtidas com soluções de $5,0$; $10,0$; $15,0$ e $20,0 \mu g L^{-1}$ (tempo de acumulação, $100 s$).

Figura 3.48 Curvas analíticas referentes a soluções de 5-10-15-20 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Cd(II) obtidas os adaptadores 1-4. Volume da amostra=500 μL , eletrólito=AcNa ($1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$)/AcH, pH 4. Desgaseificador em linha. Determinação do Cd(II): DNPASV em FIA (EGPM)/VA Processor, $E_i = -0,800 \text{ V}$, $E_r = -0,400 \text{ V}$, vazão=1 mL min^{-1} .

Em suma, registrou-se uma nítida vantagem no uso do adaptador 1 em relação aos outros, tanto em termos de melhor repetibilidade e de maior sensibilidade nas determinações voltamétricas, como na melhor qualidade dos parâmetros amperométricos. Já nos experimentos voltamétricos e na faixa de concentração investigada, a curva analítica que se demonstrou mais linear foi a do adaptador 3. Cabe ainda acrescentar que o tempo de lavagem para o completo afastamento da solução, não diferiu significativamente entre um adaptador e outro e que nenhum deles apresentou efeitos de memória. O adaptador 4 também apresentou uma performance aceitável, pois oferece uma rápida dispersão do plugue de amostra e, portanto, uma ótima repetibilidade (não há estagnação de amostra na região) assim como a possibilidade de alcançar uma maior porção da superfície do eletrodo de trabalho. O baixo desempenho relativo do adaptador 2, parece relacionado à maneira pouco eficaz pela qual o fluido transita nas proximidades do EGPM, com escasso aproveitamento da superfície da gota de mercúrio, pois o fluxo é lateral e fração apreciável do fluxo passa ao redor da gota, sendo também incrementado o volume interno do adaptador. Supõe-se que tanto neles como no adaptador 3 (algo mais sensível), o transporte convectivo é menos eficaz, deficiência que não pode ser

compensada por simples aumento de vazão, como visto nos experimentos amperométricos (requer aumento simultâneo do volume de amostra injetado).

Já a idéia de direcionar o fluido perpendicularmente à base do capilar de vidro do eletrodo implementada no adaptador 1, com um provável maior grau de turbulência na região e a possibilidade de rapidamente afastar a amostra através das duas aberturas laterais, teve um claro sucesso. No caso adaptador no. 3, é possível que seja ainda necessário acertar melhor seu encaixe no capilar de vidro para que a gota venha a colocar-se exatamente no eixo da peça e portanto possa ficar mergulhada no âmago do plugue de amostra que flui pelo seu interior. Entretanto, isto constitui uma limitação frente aos demais, visto que é preciso maior destreza e dificilmente consegue-se verificar, a olho nu, seu correto posicionamento. Já sua manufatura é muito fácil, enquanto que o modelo 4, aparentemente mais simples, demanda grande experiência e habilidade na execução da dobra em ângulo reto do tubo de PTFE sem causar obstrução. Quanto ao ajuste, o de nº 4 também requer cuidado para que o eixo longitudinal do tubo ejetor coincida com o centro da gota de Hg.

3.6.3 Interferência do TiO_2 no sistema tipo III na determinação de Cd(II) em baixos níveis

Ao reduzir os níveis de Cd(II) na avaliação do *Sistema III*, já foi mencionado e mostrado (§ 3.6 e § 3.6.1) o surgimento de uma onda voltamétrica em $E < -0,500 \text{ V}$ (aprox.) que altera parcialmente a linha-base do sinal do Cd(II) sem afetar a sua quantificação até em níveis de poucos $\mu\text{g L}^{-1}$. Esta interferência ocorre durante a etapa de re-oxidação do metal depositado, ou seja quando o plugue de amostra e a suspensão já foram afastados e na região circundante do eletrodo de trabalho somente se encontra eletrólito limpo. Ademais, ocorre somente quando a deposição é realizada na presença de TiO_2 , quer este tenha sido exposto ou não ao UV. Em virtude destas considerações, duas hipóteses foram levantadas para explicar o fenômeno. A primeira foi que o TiO_2 contivesse alguma impureza eletroativa e capaz de se depositar na superfície do eletrodo. Para verificar esta conjectura, purificou-se a suspensão mediante 3 ciclos de dispersão em $\text{HNO}_3 \ 1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ e centrifugação, após o que o sobrenadante era eliminado e o precipitado, re-disperso em solução fresca. O último precipitado foi disperso em tampão acetato. Na Figura 3.49 são apresentados os voltamogramas na região de $-0,300$ a $-1,300$

V do primeiro, (curva *a*) e do terceiro (curva *b*) sobrenadante e do tampão utilizado para preparar a suspensão (curva *c*).

Figura 3.49 Polarogramas (em *batch*) dos sobrenadantes separados após a primeira (*a*) e a terceira (*b*) lavagem de uma suspensão 0,1 % (em peso) de TiO_2 (e "branco" (*c*)). Volume de amostra=20 mL, eletrólito= HNO_3 (*a*) ou AcNa ($1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$)/ AcH , pH 4 (*b-c*). Voltametria: DNPASV EGPM/VA Processor, $E_i = -1,300 \text{ V}$, $E_f = -0,300 \text{ V}$.

De fato, observa-se na primeira solução de lavagem, a presença de um amplo pico com $E_{1/2} \approx -1,000 \text{ V}$ que, como confirmado por uma adição de padrão, poderia ser atribuído a Zn(II) . A lavagem da suspensão, entretanto revelou-se eficaz na eliminação da maior parte de tal interferência, sendo que seria ainda possível melhorar o resultado, talvez simplesmente com um número maior de lavagens.

Contudo, apesar da eliminação do pico em $E \approx -1,000 \text{ V}$, a interferência na presença de TiO_2 em potenciais próximos ao $E_{1/2}$ do Cd(II) não foi eliminada. Note-se que os voltamogramas na Figura 3.49 foram obtidos com os sobrenadantes sem TiO_2 .

A segunda hipótese sobre a interferência de TiO_2 , foi avançada após a observação do eletrodo de trabalho ao microscópio antes, durante e depois da passagem da suspensão pela interfase FIA/EGPM. Uma foto significativa da gota de mercúrio, tirada depois do contato com a suspensão de TiO_2 , é reportada na Figura 3.50.

Figura 3.50 Microfotografia do EGPM após passagem da suspensão de TiO_2 . Em evidência: manchas brancas de semiconductor.

Ela revela nitidamente a presença de máculas brancas espalhadas na superfície do mercúrio indicando a deposição do semiconductor. Em decorrência disto, seria confirmada a presença de TiO_2 sólido em contato com o eletrodo de trabalho mesmo durante a reoxidação, ou seja durante o registro do voltamograma do Cd(II) numa etapa em que se acreditava que o semiconductor tivesse sido arrastado completamente pelo fluxo.

Foram encontradas três contribuições na literatura sobre o comportamento eletroquímico de suspensões de TiO_2 com eletrodos de mercúrio. Karakus (Karakus et al., 1996) sustenta a hipótese que se trate do sinal de redução de íons de Ti(IV) oriundos da dissolução parcial do óxido ou presentes como resíduos do processo de síntese do TiO_2 a partir de TiCl_4 . O autor apresenta curvas polarográficas obtidas em $0,1\text{-}1,0\text{ mol L}^{-1}$ HClO_4 com $E_{1/2}$ entre $-0,79$ e $-0,84\text{ V vs. SCE}$, isto é $-0,74$ e $-0,79\text{ vs. Ag/AgCl (KCl 3M)}$ aproximadamente. Já Heyrowsky (Heyrowsky et al., 1995) e Brainina (Brainina et al., 1984) são unânimes em atribuir o efeito à redução da sobretensão do H_2 no filme de TiO_2 depositado no EGPM.

Os dados experimentais do presente trabalho corroboram a segunda conjectura, pois se viu que o aumento da acidez, um típico fator que favorece a antecipação da descarga de H_2 , também desloca a onda em exame para potenciais mais positivos como mostrado na Figura 3.51.

Figura 3.51 Curvas voltamétricas de $10 \mu\text{g L}^{-1}$ de Cd(II) registradas na ausência (a) ou na presença (b-c) de 0,1 % (em peso) de TiO_2 durante a etapa de pré-concentração e em pH 4 (a-b) ou pH 2 (c). Volume da amostra+suspensão (quando houver, substituída por eletrólito em (a))=500 μL , eletrólito= AcNa ($1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$)/ AcH , pH 4 (a-b) ou pH 2 por adição de HNO_3 (c). Sistema III sem a digestor fotoquímico. Determinação do Cd(II): FIA-DNPASV, (EGPM)/VAProcessor, $E_i = -0,750 \text{ V}$, $E_f = -0,4050 \text{ V}$, $t_{\text{dep.}} = 130 \text{ s}$, vazão=1,0 mL min^{-1} .

Tal observação já sugere uma possível contramedida para o problema, que consiste em tentar realizar a reoxidação do metal em meio alcalino, o que será visto no próximo parágrafo.

3.6.4 Sistema III para a determinação de Cd(II) em níveis de traço com fotodigestão de EDTA

As Figuras 3.52 e 3.53 mostram o resultado da fotodigestão na ausência e na presença de TiO_2 de soluções-modelo Cd(II)-EDTA: os dois conjuntos de curvas se referem a sistemas contendo $1 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ de Cd(II) + $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de EDTA e o outro, $1,7 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ de Cd(II) + $8 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ EDTA, respectivamente.

Figura 3.52 Voltamogramas de uma solução de 1×10^{-6} de Cd(II) antes (a) e depois da adição de 1×10^{-4} mol L⁻¹ de EDTA (b) e depois da fotodigestão (155 s) na ausência (c) e na presença (d) de 0,5% (em peso) de TiO₂ (teor da suspensão antes da mescla) obtidos com o *Sistema III/Protótipo I*. Volume amostra+suspensão (quando houver, eletrólito em a-c)=500 μL, eletrólito=AcNa (1×10^{-2} mol L⁻¹)/AcH, pH 4. Determinação do Cd(II): FIA-DNPASV, (EGPM)/VAProcessor, $E_i = -0,750$ V, $E_f = -0,350$ V, $t_{dep.} = 130$ s, vazão=1 mL min⁻¹.

Figura 3.53 Voltamogramas de uma solução de $1,7 \times 10^{-7}$ mol L⁻¹ de Cd(II) antes (a, f) e depois da adição de 8×10^{-6} mol L⁻¹ de EDTA (b, g) e depois da fotodigestão, na ausência (c-e, por 30, 300 e 600 s, respectivamente) e na presença (h, 30 s) de 0,5% (em peso) de TiO₂ (teor da suspensão antes da mescla) obtidos com o *Sistema III/Protótipo I*. Volume amostra+suspensão (quando houver, eletrólito em a-e)=500 µL, eletrólito=AcNa (1×10^{-2} mol L⁻¹)/AcH, pH 4. Determinação do Cd(II): FIA-DNPASV, (EGPM)/VAProcessor, $E_i = -0,750$ V, $E_f = -0,350$ V, $t_{dep} = 130$ s, vazão=1 mL min⁻¹.

Novamente, nestes níveis de concentração e com o *Sistema III* de pré-tratamento e determinação, é evidenciada a nítida vantagem de se efetuar a digestão da amostra em condições de fotocatalise em relação à abordagem de fotodegradação convencional. Em particular, a solução com teor de Cd(II) de 1×10^{-6} mol L⁻¹ foi irradiada, após adição de ligante, por 155 s em ambos os casos a 30 °C. Já a solução mais diluída em metal foi tratada fotoquimicamente por 30, 300 e 600 s no modo convencional, o que proporcionou de toda maneira somente uma recuperação parcial do sinal, uma vez que a digestão fotocatalítica permitiu completa liberação do analito em apenas 30 s (todas as outras condições operacionais inalteradas). Cabe lembrar, no entanto, que com a perda de eficiência da fotodigestão sem o catalisador decorrente da substituição da bobina de quartzo

pela de PTFE (que não afeta a fotodigestão na presença da suspensão), esta comparação deve ser levada com uma certa cautela. Mas, sem contar a significativa vantagem obtida com a troca entre quartzo e PTFE, é de qualquer maneira improvável que sem a adição do TiO_2 teria sido tão eficaz, à luz também das conclusões obtidas na primeira parte deste trabalho.

3.6.5 Troca de eletrólito. Determinação de Cd(II) em matrizes reais

Esta próxima etapa da pesquisa centrou-se no uso de material certificado multielementar no qual o analito-alvo, Cd(II), encontrava-se ao lado de grande número de interferentes em potencial (§ 2.4). O padrão certificado foi diluído para concentração de Cd(II) $30 \mu\text{g L}^{-1}$ no habitual eletrólito de tampão acetato pH 4,0. A Figura 3.54 (curva *a*) mostra como, apesar de ser possível identificar o pico do Cd(II), este resulta insatisfatoriamente resolvido de outro sinal de intensidade similar com $E_{1/2} = -0,430$.

A causa desta interferência não foi investigada mas acredita-se que chumbo ou tálio, que figuram na composição do padrão, poderiam ser responsáveis pelo efeito. Uma hipótese, que não chegou a ser investigada, é a formação de compostos intermetálicos na gota de Hg, vez que há espécies presentes capazes de interagir desta forma (Wang, 1994).

Ao investigar soluções para o problema, apresentou bom resultado a troca de eletrólito na etapa de determinação (redissolução), por tampão amoniacal, sendo que o melhor resultado foi obtido em pH 10,1. Na acumulação, foi mantido o tampão acetato de pH 4. A constante de estabilidade dos amino-complexos de cádmio é significativa ($\beta_4 = 8 \times 10^6$). Assim ao adicionar NH_4OH ao eletrólito de NH_4Cl $0,05 \text{ mol L}^{-1}$, ocorre progressiva antecipação do sinal de redissolução do Cd(II) e clara melhora na resolução dos dois picos (Figura 3.54, curva *b*).

Figura 3.54 Voltamogramas do padrão certificado Specpure 36739 ($[Cd(II)] = 30 \mu g L^{-1}$) obtido com o Sistema III sem (a) e com (b) a troca de eletrólito na fase da determinação anódica, na presença de 0,5% (em peso) de TiO_2 (teor da suspensão antes da mescla) Volume amostra+suspensão=500 μL , eletrólito=AcNa ($1 \times 10^{-2} mol L^{-1}$)/AcH, pH 4 (curva a e, durante a deposição, curva b) e NH_4Cl ($5 \times 10^{-2} mol L^{-1}$)/ NH_4OH pH 10,1. Determinação do Cd(II): FIA-DNPASV, (EGPM)/VAProcessor, $E_i = -1,200 V$, $E_f = -0,350 V$, $t_{dep.} = 130 s$, vazão=1 $mL min^{-1}$.

Para acomodar a troca de eletrólito, o sistema FIA foi convenientemente modificado, fazendo-se necessário atrasar um pouco a etapa de redissolução para permitir que o 2º eletrólito alcançasse o eletrodo de trabalho. Cabe ressaltar que tal medida trouxe acentuado distanciamento entre a onda do Cd(II) (antecipada) e a onda de descarga de H_2 , deslocada no sentido negativo, com marcante benefício na definição da linha-base do voltamograma na região de potencial requerida. Observe-se também, na figura, o provável sinal de Zn, oriundo do padrão e/ou da suspensão de TiO_2 , que não foi purificada.

Numa etapa posterior, passou-se a analisar amostras de água recolhidas dos Rios Pinheiros e Tietê na cidade de São Paulo. A irradiação das amostras foi feita por períodos crescentes sem que qualquer sinal de Cd(II) fosse detectado nos voltamogramas, quer em ausência, quer em presença de TiO_2 . Para afastar a suspeita de que o tempo de irradiação estava sendo insuficiente para liberar o Cd(II), foram feitos ensaios independentes em que alíquotas de 50 mL das amostras em tubos de quartzo foram irradiadas por 4 h a $60^\circ C$, num reator estacionário e, posteriormente, injetadas no sistema FIA. Os voltamogramas foram semelhantes aos obtidos com a breve irradiação em linha.

Aparentemente, as amostras de água de rio coletadas apresentam baixa concentração de quelantes fortes, assim como de cádmio, mas situação diversa poderá vir a ser encontrada em amostras coletadas em pontos mais afetados por certos efluentes industriais, ou diretamente nestes. Para tais situações mais difíceis, a digestão fotocatalisada poderá revelar sua alta efetividade de forma mais convincente.

Figura 3.55 Recuperação do sinal analítico normalizado de $30 \mu\text{g L}^{-1}$ de Cd(II) (do padrão certificado Specpure 36739) durante a fotodigestão de amostra de Rio Pinheiros enriquecida com 15 mg L^{-1} de EDTA na presença (a) ou na ausência (b) de 0,5% (em peso) de TiO_2 , com o Sistema III/Protótipo I. Volume amostra+suspensão (quando houver, eletrólito em a)= $500 \mu\text{L}$, eletrólito=AcNa ($1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$)/AcH, pH 4 ou NH_4Cl ($5 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$)/ NH_4OH pH 10,1 durante a determinação anódica. Determinação do Cd(II): FIA-DNPASV, (EGPM)/VAProcessor, $E_i = -0,750 \text{ V}$, $E_f = -0,350 \text{ V}$, $t_{\text{dep.}} = 130 \text{ s}$, vazão= 1 mL min^{-1} .

De qualquer forma, para testar a degradação fotocatalítica em uma matriz real, adicionou-se uma alíquota de padrão certificado (de maneira a obter uma concentração de $30 \mu\text{g L}^{-1}$) e um excesso de EDTA de 1:500 (frente à concentração molar de Cd(II)).

A progressiva recuperação do sinal nas duas modalidade de fotoirradiação, convencional e fotocatalítica, é ilustrada na Figura 3.55, que mostra como, com 30 s de degradação fotocatalítica, todo o Cd(II) já se encontra disponível, ao passo que neste mesmo intervalo de tempo somente cerca de 60% de seu sinal é recuperado por irradiação convencional. Para encerrar esta etapa e visto que as potenciais aplicações do novo

método e sistema integrado FIA de digestão e determinação não se restringem a amostras de água, planejou-se um teste de digestão com formulações complexas de detergentes líquidos contendo, entre outros componentes, quelantes e elevada carga orgânica (que provoca bloqueio do eletrodo na voltametria). Por exemplo, xampus, detergentes, loções para a pele e até desodorantes costumam apresentar em sua composição, EDTA na forma de sal dissódico, utilizado para complexar íons de Ca(II) e Mg(II) que podem comprometer a eficácia dos componentes tensoativos.

Escolheu-se uma loção para limpeza facial, que foi diluída 1:10 no tampão acetato. Como seria de esperar, não foi possível detectar Cd(II) mesmo depois de prolongada irradiação, tornando-se necessário efetuar uma adição do padrão certificado já utilizado anteriormente ($30 \mu\text{g L}^{-1}$). A ausência do pico do Cd(II) no voltamograma de tal solução enriquecida mas não irradiada, confirmou a completa complexação do metal. Nas análises sem irradiação prévia, observou-se também um rápido envenenamento do eletrodo de trabalho, devido provavelmente ao elevado teor de substâncias orgânicas contidas no produto, que adsorvidas na superfície do EGPM, provocam sua passivação. A recuperação do sinal do Cd(II) é mostrada na Figura 3.56 que permite comparar pré-tratamentos por irradiação ultravioleta em ausência (curva *a*) e em presença (curva *b*) de TiO_2 . A vantagem da versão fotocatalítica é evidente, com uma redução do tempo para completa recuperação do sinal do Cd(II) de 160 para 30 s. O valor de 100% se refere à altura do pico de uma solução de Cd(II) da mesma concentração preparada usando tampão acetato no lugar do detergente.

Figura 3.56 Recuperação do sinal analítico normalizado de $30 \mu\text{g L}^{-1}$ de Cd(II) (do padrão certificado Specpure 36739) durante a fotodigestão de amostra de loção facial contendo EDTA na presença (a) ou na ausência (b) de 0,5% (em peso) de TiO_2 , com o *Sistema III/Protótipo I*. Volume amostra+suspensão (quando houver, eletrólito em a)=500 μL , eletrólito= AcNa ($1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$)/ AcH , pH 4 ou NH_4Cl ($5 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$)/ NH_4OH pH 10,1 durante a determinação anódica. Determinação do Cd(II): FIA-DNPASV, (EGPM)/VAProcessor, $E_i = -0,750 \text{ V}$, $E_f = -0,350 \text{ V}$, $t_{\text{dep.}} = 130 \text{ s}$, vazão= 1 mL min^{-1} .

3.7 Desenvolvimento de sistema mecanizado de injeção, fotodigestão, desoxigenação, acumulação e determinação em fluxo

3.7.1 Planejamento do sistema de injeção

Um sistema de válvulas-solenóide de três vias foi planejado e testado para efetuar mistura e injeção da suspensão e da amostra num esquema de fluxo monosegmentado, escolhido nas fases anteriores do projeto. Além disso, havia sido evidenciada a conveniência de realizar troca do eletrólito para a etapa de *stripping* na detecção voltamétrica e, portanto, incluiu-se no projeto a possibilidade de comutar o bombeamento de solução transportadora para um segundo fluxo de solução eletrolítica.

Após conjecturar-se algumas possíveis soluções, optou-se pelo esquema mostrado na Figura 3.57.

Figura 3.57 Esquema de injeção e fluxos do sistema mecanizado de injeção, pré-tratamento e determinação. Solução transportadora principal (A), segundo eletrólito (B), amostra (C), suspensão de TiO_2 (D), válvulas solenóide (1-4 independentes, 5A-C interligadas entre si).

A idéia foi de injetar dois segmentos separados – um de amostra e outro de suspensão – que vão confluir antes do digestor. O plugue de amostra deve ter um volume bem definido e reproduzível, e por esta razão, é preciso determiná-lo por uma alça de amostragem, que no sistema está delimitada pelas válvulas 5B e 5C. O plugue de suspensão, delimitado por duas bolhas de ar, é formado por sucção num canal paralelo, acionando oportunamente as válvulas 2 e 3 da maneira mostrada na figura. Aqui, o volume de ar e de suspensão é determinado pelo tempo de abertura das duas válvulas. O processo de injeção é iniciado abrindo-se a válvula 4 (que normalmente está virada para uma entrada de ar) e carregando-se a alça com amostra. Segue-se a formação do monosegmento de suspensão e, após um tempo prefixado e definido previamente por calibração, ao abrir-se o conjunto de válvulas 5A-5B-5C, a amostra é empurrada para o ponto de confluência. Deve-se, escolher um volume de suspensão maior (cerca do dobro) para que a inserção da amostra no plugue fotocatalítico comece com um ligeiro atraso, ou seja alguns microlitros após a suspensão chegar na junção; assim a amostra é introduzida no âmago da suspensão e evita-se a necessidade de sincronia perfeita do dois plugues. O segmento final é assim enviado ao digestor fotoquímico passando por uma válvula.

vula manual (não mostrada) que discrimina para qual das duas bobinas de PTFE do digestor direcionar o fluxo (uma bobina é sempre mantida livre de TiO_2 para irradiações sem fotocatalisador).

Caso for preciso, a válvula 1 pode ser acionada em um segundo estágio para efetuar a troca de eletrólito. A bomba peristáltica, para a qual é também previsto acionamento remoto seja pelo PC ou pelo operador no painel de controle do módulo, deve ser parada durante a etapa de varredura anódica do potencial.

Vale ressaltar que o esquema proposto foi escolhido, entre outros, porque elimina a passagem do plugue amostra+ TiO_2 pelo rotor da bomba peristáltica, que poderia levar a alterar a dispersão da amostra dentro do segmento. Além disso, a mistura ocorre somente antes do digestor fotoquímico e o tempo de contato entre suspensão e amostra é minimizado, o que pode ser importante para analitos com tendência a serem adsorvidos nas partículas de TiO_2 .

3.7.2 Drivers para interfaceamento com microcomputador

Para o acionamento das válvulas-solenóide, foram considerados três tipos de circuitos de acionamento (aplicação de tensão) sob controle de sinal digital proveniente do PC ou de uma chave manual. Estes circuitos são designados, usualmente, de *drivers* (Figuras 3.58-3.60).

As válvulas usadas podem ser mantidas ligadas com aplicação da tensão nominal de 12 V por tempo indefinido. Todavia, resulta significativa (e desnecessária) dissipação de calor desta forma rudimentar de alimentação, vez que a tensão de 12 V só é necessária para fazer atracar o solenóide que, posteriormente, se mantém nesta condição com menos de 30% desta tensão. Assim, os três esquemas de *drivers* examinados tinham por objetivos, aceitar comandos por tensões de níveis lógicos binários usados em computadores (próximo de 0 V = 0 e próximo de 5 V = 1) e fornecer uma tensão de 12 V por uma duração de pouco ms para acionar as válvulas, reduzindo-o em seguida para algo em torno de 30% deste valor até a comutação lógica para desligado. Isso foi realizado nos dois primeiros circuitos mediante um acoplamento RC, enquanto no terceiro previu-se o uso de um chip, o DRV 103, recentemente lançado no mercado pela Texas Instrument especificamente para este tipo de aplicação. Os três circuitos funcionaram bem mas resolveu-se escolher a terceira opção por uma questão de simplificação do

circuito e miniaturização, pois é possível montar este *driver* com componentes de tipo SMD (*surface mount device*) com marcante redução do espaço ocupado.

Confeccionou-se o circuito impresso desenhado no laboratório do orientador com técnicas de impressão e corrosão tradicionais, mas otimizadas num protocolo desenvolvido pelo grupo do Prof. Claudimir L. do Lago.

Figura 3.58 Driver I para o interfaceamento módulo-PC.

Figura 3.59 Driver II para o interfaceamento módulo-PC.

Figura 3.60 *Driver III* para o interfaceamento módulo-PC.

3.7.3 Software de controle do sistema de injeção

Para o gerenciamento do sistema de injeção ou seja para o controle dos *drivers* das válvulas e da bomba peristáltica, por questões de universalidade e economia, optou-se por utilizar a porta paralela disponível em qualquer microcomputador. Naturalmente, qualquer placa de interfaceamento com número suficiente de linhas de saída lógica disponíveis pode ser utilizada. Em se usando uma placa com conversor Digital/Analogico, D/A, torna-se possível controlar também a velocidade de rotação da bomba, recurso este não considerado essencial para a aplicação visada. A porta paralela oferece 8 linhas, número suficiente para o funcionamento dos 6 dispositivos (4 para as válvulas 1 a 4, 1 para as válvulas agrupadas 5A,B e C e 1 para a bomba).

Para a o controle da porta paralela está sendo aproveitado um programa piloto previamente desenvolvido em linguagem Visual Basic pelo estudante Marcos C. Amendola, nos laboratórios do orientador (nas Figuras 3.61-3.63 são mostradas as três janelas de interface). Este programa permite estabelecer seqüências de acionamento/desligamento de válvulas com envio de sinais TTL temporizados. É preciso, para tanto, calibrar o sistema em função da vazão (normalmente 1 mL min^{-1}) com intuito de sincronizar entre si as operações previstas pelo esquema de injeção. De fato, seria desejável haver um controle interno de vazão, realizável por exemplo mediante um conjunto de acopladores ópticos, que permitisse uma autocalibração dos tempos uma vez fixadas as distâncias entre os vários elementos do sistema.

É importante ainda salientar que não foi incluído no projeto de mecanização o acionamento do detector voltamétrico pois o equipamento VA Processor não dispõe de porta de comunicação com processador externo (opcional e com recursos limitados), sendo que o comando de partida é dado manualmente. Naturalmente, não há obstáculo técnico à integração desta etapa, facilitada por equipamentos mais modernos como, por exemplo, o Autolab da Eco Chemie.

Figura 3.61 Janela de comunicação do software utilizado no módulo mecanizado: ajuste dos comandos manuais e automáticos.

Figura 3.62 Janela de comunicação do software utilizado no módulo mecanizado: tabelas de seqüências dos comandos automáticos e opção de armazenamento.

Figura 3.63 Janela de comunicação do software utilizado no módulo mecanizado: opções (seção não implementada).

3.7.4 Aperfeiçoamento do digestor fotoquímico

A estrutura do digestor fotoquímico montado no novo módulo foi ligeiramente modificada. No modelo anterior, a lâmpada, rosqueada num soquete de cerâmica, estava montada num suporte metálico por sua vez fixado no invólucro externo do digestor. Tal unidade podia ser extraída para a manutenção da lâmpada e a montagem da bobina, que era fixada rente a um espelho de alumínio, também preso na extremidade inferior do suporte metálico.

Figura 3.64 Versão aprimorada do *Protótipo I* adaptada ao módulo mecanizado. Soquete de suporte da lâmpada (1), espelho de alumínio (2), lâmpada (3), invólucro externo de PVC pintado (4), ventoinha para o resfriamento a ar (5).

Na nova montagem (Figura 3.64), eliminou-se o suporte metálico que obstruía parcialmente a saída do fluxo de ar usado no resfriamento da lâmpada e aproximou-se a lâmpada à base do invólucro externo, para melhorar a eficácia do sistema de controle da temperatura. O soquete da lâmpada e o espelho refletor ficaram montados em lâminas metálicas fixadas nas extremidades superior e inferior, respectivamente, da chaminé, em

encaixe mais prático que facilita a troca das peças. Na parede interna foi também colocado um outro espelho de alumínio para incrementar a reflexão da radiação e seu aproveitamento. Por necessidade de compactação e adaptação do digestor ao novo módulo (descrito na seção a seguir) a ventoinha foi instalada lateralmente e ligada ao invólucro vertical mediante um cotovelo de PVC do mesmo diâmetro.

Além disso, o circuito de termostatização, foi substituído por um dispositivo comercial com ajuste e display digital de temperatura, usado para acionar um relê que energiza a ventoinha ao ser alcançada a temperatura pré-fixada. O sensor de temperatura, do tipo NTC, foi instalado rente à bobina do reator, de PTFE.

Figura 3.65 Diagrama dos componentes elétricos do módulo mecanizado. São visíveis as duas alimentações de 110 e 220 V acionadas por chaveamento manual (SW1 e SW2), a fonte de tensão DC de +5 e +12 V (F), o termostato (T), o conversor 220/110 V (A), a bomba peristáltica (B), as ventoinha para o reator (V2), e para a lâmpada (V1), o reator da lâmpada (R), a lâmpada (L), os 7 drivers (D1-D7) alimentados com +12VDC e recebendo os sinais lógicos do PC. A tensão de +5 serve para acionar os D6 e D7 acionados manualmente do painel frontal, para acionar duas válvulas solenóide de gás (não mostradas) utilizadas para O₂ (no enriquecimento da suspensão de TiO₂) e para N₂ (no desegaseificador).

Nesta nova montagem, ao invés de se controlar a temperatura alternando o estado da ventoinha entre ligado e desligado (como anteriormente) passou-se a comutar entre alta e baixa velocidade de rotação, aplicando 110 ou 55 V ao motor. Isto foi realizado ligando as duas entradas do relê respectivamente à alimentação principal (110 V,

para a velocidade de rotação) ou à saída de 110 V de um adaptador 110-220 V, alimentado com 110V na entrada de 220V (que portanto fornece uma tensão de cerca de 55 V para a baixa velocidade de rotação). O esquema de Figura 3.65 ajudará a entender o mecanismo.

3.7.5 Planejamento do módulo injeção-digestão em fluxo

Por fim, foi planejado um módulo que reunisse, de maneira compacta e facilmente manuseável, os dispositivos mecânicos e eletrônicos desenvolvidos e construídos para a mecanização do processo de injeção, pré-tratamento e detecção das amostras. Um desenho esquemático do módulo é mostrado na Figura 3.66. São previstos três compartimentos separados para o alojamento de: i) o sistema válvulas/bomba e circuito FIA; ii) os circuitos elétricos; iii) o fotodigestor.

Figura 3.66 Estrutura esquemática do módulo mecanizado. Fotodigestor (1), reator da lâmpada (2) resfriado pela ventoinha (3), ventoinha do fotoreator (4), fonte de tensão de +12 e +5 VDC (5), bomba peristáltica (6), circuito eletrônico com os *drivers* (7), válvulas solenóide do sistema em fluxo (8), válvulas solenóide controlando o fluxo de O₂ e N₂ (9), frascos dos reagentes (10), desgaseificador (11).

No projeto, atentou-se para o detalhe de destinar a parte superior do módulo à parte elétrica com o reator da lâmpada e a fiação e a parte inferior, para o circuito FIA. Assim, realizou-se uma nítida separação entre componentes elétricos e analíticos com conteúdo aquoso, isolando também o acesso de vazamentos acidentais de líquido aos circuitos. Na figura, pode-se identificar a posição de: a fonte de alimentação 12 V (utilizou-se fonte chaveada de computador, de baixo custo), as placas dos circuitos elétricos, as válvulas solenóide do sistema de injeção, a bomba peristáltica, os recipientes (externos) das soluções, duas outras válvulas de gás para regular borbulhamento de O_2 (na suspensão de TiO_2) e N_2 (no desgaseificador), o digestor, o desgaseificador, o reator da lâmpada e duas ventoinhas (para resfriamento da lâmpada e do reator).

O esquema de conexões elétricas do dispositivo é mostrado na Figura 3.65. Os comandos executáveis manualmente pelo operador através do painel de controle na frente da aparelhagem são:

1. a alimentação principal, pela qual são ativados a fonte, o controle de temperatura e a ventoinha. O sistema de injeção é inicializado em estado de repouso;
2. a alimentação do reator que liga a lâmpada e da ventoinha do reator;
3. o controle da bomba peristáltica que permite escolher entre as três posições: bomba desligada, bomba ligada, controle remoto (normalmente ligada) pelo PC;
4. o controle da velocidade da bomba, com a opção para controle interno (potenciômetro existente no painel da bomba) ou externo (a velocidade é definida por um potenciômetro externo ou por um conversor D/A, aproveitando oportuna entrada analógica disponível na bomba);
5. o controle manual da válvula que aciona a purga de N_2 ;
6. o controle manual da válvula que aciona a purga de O_2 , permitindo escolher entre estado desligado, acionamento contínuo e acionamento temporizado. Para reduzir o consumo de O_2 , tem-se a opção de comutar para circuito temporizador centrado no CI 555 e projetado para alternar fases de ligado/desligado de 10 s e 60 s respectivamente;
7. os LEDs indicando o estado ligado/desligado das válvulas.

Dos 8 *drivers* (7 usados), 2 são controlados manualmente e 5 são acionados pelos sinais TTL, provindo da porta paralela do PC ligada ao módulo por um cabo apropriado. O gabinete tem estrutura metálica feita de cantoneiras de ferro esmaltado, com painéis

feitos de chapa de acrílico da espessura de 6 mm, sendo a dimensão externa total de 36,0 cm (altura) x 56,5 cm (largura) x 32,5 cm (profundidade).

4. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Este trabalho foi centrado na utilização da irradiação UV como técnica de abertura de amostra. Tal abordagem foi objeto, até hoje, de uma única revisão na literatura e ainda não parece ocupar um lugar à altura de suas potencialidades ao lado das demais metodologias de pré-tratamento de amostras. Num amplo levantamento bibliográfico apresentado na introdução, constatou-se que contribuições na última década demonstraram que sua aplicação não se limita à tradicional utilização na mineralização de matrizes orgânicas para a determinação de C, N, P, e S orgânicos totais ou na degradação de complexos estáveis de metais pesados visando determinação de seu conteúdo total em águas de origem ambiental. Desde o final da década de 1980 até hoje, as pesquisas mais inovadoras nesta área foram focalizadas em tentativas de extensão a amostras que não de água, na implementação – particularmente conveniente com este tipo de tratamento – de sistemas em fluxo, no uso combinado com outras técnicas de digestão, no interfaceamento com detectores diferentes dos voltamétricos e, em estudos de especiação baseado na ação da radiação ultravioleta em etapas preliminares à detecção.

Com a busca de métodos de abertura de amostras compatíveis com a análise em fluxo e, conseqüentemente, para sistemas automáticos, é de se esperar que a irradiação ultravioleta receba cada vez mais atenção, em virtude não somente das brandas condições operacionais de sua execução, mas também da facilidade de construção dos fotoreatores, que podem ser montados no laboratório com componentes de baixo custo.

Dos dispositivos apresentados, um modelo (*Protótipo I*) revelou-se particularmente vantajoso e versátil, apresentando em particular um sistema de termostatização de implementação não complexa. A idéia de incidir a radiação sobre a amostra fazendo passar a mesma em bobinas envolvidas ao redor da lâmpada, demonstrou-se adequada tanto para sistemas em fluxo como em *batch*. Ademais, estabeleceu-se com sucesso o uso de fontes de UV 400 W extraídas de lâmpadas baratas de iluminação pública e de bobinas de PTFE no lugar das de quartzo. Esta solução, particularmente apropriada para a digestão fotocatalítica na presença de TiO_2 , se revelou aceitável também para métodos baseados na decomposição UV convencional, ainda que com redução de eficiência em

relação ao uso do quartzo. Não foram investigados eventuais danos provocados pela radiação no PTFE ou seu tempo de vida útil, um aspecto que deverá ser considerado em estudos futuros.

Sistemas de análise em fluxo centrados na modalidade de fluxo monosegmentado se confirmaram válidos e foram aplicados, com sucesso, em duas montagens, uma manual e outra mecanizada, ambas integrando as etapas de injeção, mescla de amostra e suspensão, fotoirradiação, desgaseificação, eliminação de bolhas e detecção voltamétrica com pré-acumulação no eletrodo de mercúrio. Na questão da introdução das bolhas, no sistema manual, o esquema tradicional de Pasquini et al. foi adequado. Já no mecanizado, a alternância entre volume de ar e de amostra pode ser convenientemente efetuada mediante a abertura temporizada de válvulas solenóide de pequeno volume morto. No que diz respeito à remoção das bolhas, o sistema de permeação por membrana – válido, mas não sem inconvenientes na presença de TiO_2 – não foi confrontado com outros, mas seria interessante verificar a possibilidade de usar dispositivos de remoção mecânica, que poderiam se revelar mais apropriados na presença da suspensão do fotocatalisador.

Adaptadores FIA/EGPM desenvolvidos em pesquisas anteriores foram reapresentados e avaliados quanto ao seu desempenho e à sua praticidade de construção e montagem. Entre 5 modelos avaliados – cada qual com seus atrativos – sobressaiu-se no conjunto de característica um modelo baseado em fluxo ascendente impingindo sobre o hemisfério inferior da gota de mercúrio.

O sistema em fluxo, no qual se usou o tampão acetato como eletrólito, mostrou ser apropriado para Cd(II) até níveis da ordem de $1\text{--}2\ \mu\text{g L}^{-1}$, mesmo na presença de TiO_2 , mas eventualmente recorrendo-se ao artifício da troca de eletrólito antes da determinação anódica do metal previamente depositado. Acredita-se não haver restrições à elaboração futura de métodos para determinação de Pb(II) e outros metais eletroativos em regiões próximas ao potencial de redução do Cd(II) , uma linha de grande interesse prático. A determinação de Zn(II) poderia ser afetada pela presença de TiO_2 , seja pela suposta contaminação do semiconductor por este metal, seja por causa do problema da antecipação da descarga do H_2 . Alguns testes, não relatados, foram realizados com Cu(II) . Não foram observados, pelo menos em ensaios preliminares, efeitos devidos à presença de TiO_2 , sendo que as dificuldades maiores parecem estar relacionadas à escolha do eletrólito e dos demais parâmetros voltamétricos, pois este elemento é eletroativo numa região já bastante próxima à onda anódica do mercúrio. Cu(II) deve ser alvo de

um exame mais detalhado quer por sua relevância ambiental, quer por sua bem conhecida propensão à complexação com matéria orgânica.

O módulo mecanizado constitui uma evolução significativa do sistema manual, não somente porque permite minimizar a intervenção do operador no controle dos fluxos, mas também porque consolidou num arranjo compacto, robusto e transportável, diferentes dispositivos e seu respectivo painel de controle. A opção de interfacear o módulo com um PC através da porta paralela se revelou uma solução simples, prática e satisfatória, considerando o equipamento eletroanalítico autônomo utilizado; naturalmente, a utilização de interface com conversor A/D e D/A permitiria controlar também um potenciostato construído no laboratório, assim como o eletrodo de mercúrio, reduzindo o custo total do sistema.

As investigações sobre a digestão fotocatalítica de amostras-modelo de Cd(II)-EDTA, trouxeram amplas evidências de uma recuperação mais eficaz do sinal voltamétrico do metal na presença de uma suspensão de TiO₂ adicionada à amostra. Isto se deve à degradação total (mineralização) ou, mais provavelmente, parcial da molécula do ligante durante sua exposição à radiação de lâmpadas de vapor de mercúrio de média pressão. Explorou-se, em particular, o efeito de vários fatores como temperatura, tipo e intensidade da radiação, presença de *scavengers* de elétrons e de lacunas. Os resultados mostraram que, ao menos no caso do EDTA, o processo de decomposição é beneficiado por temperaturas e intensidades elevadas e pelo enriquecimento da solução por O₂. O cátion metálico parece no entanto retardá-lo assim como outros *scavengers* de lacunas, como o próprio tampão acetato. A escolha do eletrólito mais apropriado, entretanto, deve ser ponderada avaliando outros fatores como o melhor pH para se conduzir o processo e os requisitos da análise voltamétrica.

Não se observaram com o Cd(II) efeitos de adsorção ou eletrodeposição induzida pelo UV, tanto que em todos os experimentos com TiO₂ obteve-se completa recuperação do sinal eletroquímico. Mais uma vez a extensão desta conclusão para outros metais depende de investigações adicionais, com ajuste das melhores condições.

Outros problemas da utilização do TiO₂ foram o surgimento de uma onda associada ao peróxido de hidrogênio em $E < -0,800$ V e a tendência ao entupimento do capilar que suporta o EGPM após longos tempos de contato com a suspensão. Estes inconvenientes são resolvidos ao se trabalhar no modo em fluxo, com mínimos tempos de contato entre o semicondutor e o eletrodo de trabalho, além do afastamento de interferentes, como H₂O₂ que não são acumulados na superfície do mesmo eletrodo. Já a depo-

sição de uma parte do fotocatalisador na gota de mercúrio causa a diminuição da sobre-tensão de H_2 , um problema mais sério, que pode ser superado recorrendo-se ao mencionado artifício da troca do eletrólito, com elevação do pH.

Se na presente aplicação se aproveitou o fotocatalisador em suspensão, por maximizar o contato com a amostra em fluxo, a alternativa da imobilização do TiO_2 num substrato fixo na região de irradiação também merece ser investigada. A literatura descreve diversas técnicas de imobilização de TiO_2 , aplicadas a diferentes propósitos, que poderiam servir de ponto de partida para um dispositivo de irradiação em camada delgada, que teria o atrativo de eliminar a presença das partículas do fotocatalisador no fluxo emergente, indesejável tanto para introdução das amostras tratadas em colunas cromatográficas ou eletroforéticas de separação, como para a utilização de detectores baseados em espectroscopia atômica ou molecular.

BIBLIOGRAFIA

- Acheterberg E. P., van den Berg C. M. G., *Anal. Chim. Acta* **1994a**, 291, 213
- Achterberg E.P., van den Berg C.M.G., *Anal. Chim. Acta* **1994b**, 284, 463
- Aguiar M. A. S, Marquez K. S. G., Gutz I. G. R., *Electroanalysis* **2000**, 12 (10), 742
- Al-Ekabi H. , Butters B., Delany D., Ireland J., Lewis N., Powel T., Story J., em Ollis D. F. and Al-Ekabi H. (Eds.), *Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air* **1993**, Elsevier, Amsterdam, p. 321
- Anderson R., *Sample Pretreatment and Separation. Analytical Chemistry by Open Learning* **1991**, Wiley, Chichester.
- Arruda M.A.Z., Santelli R.E., *Quim. Nova* **1997**, 20, 638
- Babay P. A., Emilio C. A., Ferreyra R. E., Gautier E. A., Gettar R. T., Litter M. *Water Sci. and Technol.* **2001**, 44 (5), 179
- Bard A. J., *Science* **1980**, 86, 139
- Barni B., Cavicchioli A., Riva E., Zanoni L., Bignoli F., Bellobono I. R., Gianturco F., DeGiorgi A., Muntau H., Montanarella L., Facchetti S., Castellano L., *Chemosphere* **1995a**, 30, 1847
- Barni B., Cavicchioli A., Riva E., Zanoni L., Bignoli F., Bellobono I. R., Gianturco F., DeGiorgi A., Muntau H., Montanarella L., Facchetti S., Castellano L., *Chemosphere* **1995b**, 30, 1861
- Batley G. E., em Bartey G. E. (Ed.), *Trace Element Speciation: Analytical Methods and Problems* **1989**, CRC Press, Boca Raton, p. 43

- Begerow J., Dunemann L., em Stoeppler M. (Ed.) *Sampling and Sample Preparation* **1997**, Springer Verlag, Berlim, p. 155
- Bersier P., Howell J., Bruntlett C., *Analyst* **1994**, 119, 219
- Boarini P., Carassiti V., Maldotti A., Amadelli R., *Langmuir* **1998**, 14, 2080
- Bock R., *A Handbook of Decomposition Methods in Analytical Chemistry* **1979**, International Textbook, Glasgow
- Bond A. M., *Modern Polarographic Methods in Analytical Chemistry*, Marcel Dekker, New York, **1981**
- Bond A. M., *Anal. Chim. Acta* **1999**, 400, 333
- Boussemart M., van den Berg C. M. G., *Analyst* **1994**, 119, 1349
- Brainina Kh. Z., Khodos M. Ya., Belysheva G. M., Krivosheev N. V., *Sov. Electrochem.* **1984**, 20, 1278
- Brainina Kh. Z., Khanina R. M., Roitman L. I., *Anal. Lett.* **1985**, 18, 117
- Brainina, Kh. Z., *Talanta* **1987**, 32, 41
- Brainina Kh. Z., *Anal. Chim. Acta* **1995**, 305, 146
- Brainina Kh. Z., Ivanova A. V., Malkhova N. A., *Anal. Chim. Acta* **1997**, 349, 85
- Braun A. M., Maurette M. T., Oliveros E., *Photochemical Technology* **1991**, Wiley, Chichester
- Bril K., Krumholz P., *J. Phys. Chem.* **1954**, 57, 874
- Buffle J., *Complexation Reactions in Aquatic Ecosystems: An Analytical Approach* **1988**, Ellis Horwood, Chichester
- Buldini P.L., Cavalli S., Mevoli A., *J. Chrom.* **1996**, 739, 167

- Burguera M., Burguera J. L., *Quim. Anal.* **1996**, 15, 112
- Campanella, L., Ferri, T., Sangiorgio, P., Sammartino, M. P., *Livro de Resumos do 8th International Conference on Electroanalysis 2000*, Bonn, Germany
- Campos M. L. A. M., Mello L. C., Zanette R., Sierra M. M. S., Bendo A., *Quim.Nova* **2001**, 24(2), 257
- Cerdà A., Oms M. T., Foteza R., Cerdà V., *Analyst* **1996**, 121, 13
- Chmilenko F. A., Baklanov A. N., Sidorova L. P., Piskun Y. M., *J. Anal. Chem.* **1994**, 49, 550
- Choi, W. Y., Hoffmann, M. R., *Environ. Sci. Technol.* **1997**, 31, 89
- Ciccioli P., Tappa R., Guiducci A., *Anal. Chem.* **1981**, 53, 1311
- Colombo, C., van den Berg, C. M. G., Daniel, A., *Anal. Chim. Acta* **1997**, 346, 101
- Colombo C., van den Berg C. M. G., *Analytica Chimica Acta* **1998**, 377, 229
- Copeland, T. R., Skogerbog, R. K., *Anal. Chim. Acta* **1974**, 46 (14), 1257
- Davies A. P., Green D. L., *Environ. Sci. Technol.* **1999**, 33, 609
- De Donato A., Pedrotti J. J., Gutz I. G. R., *Electroanalysis* **1999**, 11 (15), 1124
- de la Guardia M., Cervera M. L., Morales-Rubio, A., *Speciation Studies by Atomic Spectroscopy, in Advances in Atomic Spectroscopy 1999*, de la Guardia M. (Ed.), JAI Press Inc., p. 1
- Dorten W., Valenta P., Nurnberg H.W., *Fresenius Z. Anal. Chem.* **1984**, 317, 264
- Escuriola M. J., Morales-Rubio A., de la Guardia M., *Anal. Chim. Acta* **1999**, 390, 550

- Falter R., Schöler H. F., *J. Chrom* **1994**, 675, 253
- Fang Z., *Flow Injection Separation and Preconcentration* **1993**, VHC, Weinheim
- Fernández-Bobes, C., Fernández-Abedul, M. T., Costa-García, A., *Electroanalysis* **1998**, 10 (10), 701
- Fernandez-Ibañez, P., Malato, S., Enea, O., *Catalysis Today* **1999**, 54, 329
- Fleet, B., Little, C. J., *J. Chrom.* **1974**, 12, 747
- Florence T. M., *Analyst* **1986**, 111 (5), 489
- Florian D., Knapp G., *Anal. Chem.* **2001**, 73, 1515
- Freedman B., *Environmental Ecology - The Impacts of Pollution and Other Stresses on Ecosystem Structure e Function* **1989**, Academic Press, San Diego
- Fujishima, A., Rao, T. N., Tryk, D. A., *Electrochim. Acta* **2000**, 45, 4683
- Furness R. W., Thompson D. R., Walsh P. M. em Furness R. W., Raembow P. S. (Eds) *Heavy Metals in the Marine Environment* **1990**, CRC Press, Boca Raton, p. 219
- Fursman U., Karlsson A., *Anal. Chim. Acta* **1982**, 139, 133
- Galus Z., em *Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry* **1984**, Kissinger P. T. (Ed.), Heineman, W. R. Dekker, New York
- Gil-Torró I., García-Mateo J. V., Martínez-Calatayud J., *Anal. Chim. Acta* **1998**, 366, 241
- Golimowski J., Golimowska K., *Anal. Chim. Acta* **1996**, 325, 111
- Gouveia S. T., Fatibello O., Nobrega J. A., *J. Braz. Chem. Soc.* **2000**, 11 (3), 261

- Gutz I. G. R., *Quimiometria e Automação em Química Analítica: Algumas Contribuições* (Tese de Livre Docência) **1985**, Universidade de São Paulo, São Paulo
- Gutz I. G. R., Angnes L., Pedrotti J. J., *Anal. Chem.* **1993**, 65, 500
- Habig R. L., Schlein B. W., Walters L., Thiers R. E., *Clin. Chem.* **1969**, 15 (11) 1045
- Helmers E., *Fresenius J. Anal. Chem.* **1994**, 350 (1-2), 62
- Hertz J., Pani R., *Fresenius J. Anal. Chem.* **1987**, 328, 487
- Heyrovsky M., Jirkovsky J., Struplova-Bartackova M., *Langmuir* **1995**, 11, 4300
- Hidalgo, P., Gutz, I. G. R., *Talanta* **2001**, 54, 403
- Hoogvliet, J. C., Reijn, J. M., van Bennekom, W. P., *Anal. Chem.* **1991**, 63 (21), 2418
- Huang M., Tso E., Datye A. K., Prairie M. R., Stange B. M., *Environ. Sci. Technol.* **1996**, 30, 3084
- Jackson L. L., Osteryoung J., Osteryoung R. A., *Anal. Chem.* **1980**, 52 (1), 66
- Kalvoda R., *Fresenius J. Anal. Chem.* **1994**, 349, 565
- Kalvoda R., *Electroanalysis* **2002**, 14 (7-8), 469
- Karakus C., Adriamanampisoa R., Mackay R. A., *Langmuir* **1996**, 12, 3753
- Karlberg B., Pacey G.E., *Flow Injection Analysis: A Practical Guide* **1989**, Elsevier, Amsterdam.
- Kemula, W., Sylilska, D., *Anal. Chim. Acta* **1967**, 38 (1-2), 97
- Kheifets L.Y., Vasyukov A. E., *J. Anal. Chem.* **1996**, 51, 432
- Kolb M., Rach P., Schäfer J., Wild A., *Fresenius J. Anal. Chem.* **1992**, 342, 341

- Kraeutler, B., Bard, A. J., *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 5985
- Krug J. F., *Pré-tratamento de amostras* **1996**, Cena, Piracicaba
- Labuda J., Saur D., Neeb R., *Fresenius J. Anal. Chem.* **1994**, 348, 312
- Lin, W. Y., Wei, C., Rajeshwar, K., *J. Electrochem. Soc.* **1993**, 140, 2477
- Litter M. I, *Appl. Catal. B-Environ.* **1999**, 23, 89
- Liu W. P., Lee. K., *J. Chrom.* **1999**, 834 (1-2), 45
- Lloyd, J. B. F., *Anal. Chim. Acta* **1983**, 154, 121
- Lockhart H. B. Jr., Blakeley R. V., *Environ.Sci. Technol.* **1975**, 9 (12), 1035
- Madden T. H., Datye A. K., Fulton M., Prairie M. R., Majumdar S. A., Stange B. M., *Environ. Sci. Technol.* **1997**, 31, 3475
- Mahoney, L. A., O'Dea, J., Osteryoung, J. G., *Anal. Chim. Acta* **1993**, 281, 25
- Malati M. A., *Environ. Technol.* **1995**, 16, 1093
- Mart L., Nürnberg H.W., Valenta P., *Fresenius J. Anal. Chem.* **1980**, 300, 350
- Martin G. B., Cho H. K., Meyerhoff M. E., *Anal. Chem.* **1984**, 56 (13), 2612
- Matos R. C., Angnes L., do Lago C. L., *Instrum. Sci. Technol.* **1998**, 26 (5), 451
- Matthews R.W., *Sol. Energy* **1987**, 38, 405
- Mattsson G., Nyholm L., Olin A., Örnemark U., *Talanta* **1995**, 42 (6), 817
- Morrison G. M. P., em Bartey G. E. (Ed.), *Trace Element Speciation: Analytical Methods and Problems* **1989**, CRC Press, Boca Raton, p. 25
- Mrzljak R. I., Bond A. M., Cardwell T. J., Catrall R. W., Knight R. W., Newman O. M. G., Champion B. R., Hey J., Bobrowski A., *Anal. Chim. Acta* **1993**, 281, 281
- Neeley W. E., Swinnen M. E. T., Wardlaw S. C., *Clin. Chem.* **1975**, 21 (7), 1006

- Niki K., Suzuki K, Satô G. P., Mori N., *Electroanal. Chem. Interf. Electrochem.* **1974**, 49, 27
- Nogueira A. R., Brienza S. M. B., Zagatto E. A. G., Lima J. L. F. C., Araújo A. N., *Anal. Chim. Acta* **1993**, 276, 121
- Nogueira, R. F. P., Jardim, W. F., *Solar Energy* **1996**, 56, 471
- Novotny V., em Salomons W. (Ed.) *Heavy Metals: Problems and Solutions* **1995**, Springer Verlag, Berlin, p. 33
- Nriagu J. O., *Nature* **1979**, 279, 409
- Nriagu J. O., Pacyna, J. M., *Nature* **1988**, 333, 134
- Oliveira A. F, Fatibello-Filho O., *Talanta* **1999**, 50 (4), 899
- Ollis D. F., Pelizzetti E., Serpone N., em Serpone N., Pelizzetti E. (Eds.), *Photocatalysis: Fundamentals and Applications* **1989**, J. Wiley & Sons, New York, p. 603
- OShea K. E., Beightol S., Garcia I., Aguilar M., Kalen D. V., Cooper W. J., *J. Photochem. Photobiol. A-Chem* **1997**, 107 (1-3), 221
- Pasquini C., *Anal. Chem.* **1986**, 58 (11) 2346
- Pasquini C., DeOliveira W. A., *Anal. Chem.* **1985**, 57, 2575
- Patterson J. W., Minear R. A., Gasca E., Petropoulou C. em Allen H. E., Garrison W. A., Luther III G. W.(Eds.) *Metals in Surface Waters* **1997**, Ann Arbor Press, Cheslea, p. 3
- Pedrotti J. J., *Tese de doutorado* **1993**, Universidade de São Paulo, São Paulo
- Pedrotti J. J., Angnes L., Gutz I. G. R., *Anal. Chim. Acta* **1994**, 298, 393
- Peill N. J., Hoffmann M. R., *US pat. 5,875,384* **1999** (CA 130:172408h)

- Pelizzetti, E., Carlin, V., Minero, C., Graetzel, M., *New J. Chem.* **1991**, 15, 351
- Prairie M. R., Evans L. R., Stange B. M., Martinez S. L., *Environ. Sci. Technol.* **1993**, 27, 1776
- Raimundo I. M. Jr., Pasquini C., *Analyst* **1997**, 122, 1039
- Rajeshwar K., Ibanez J. G., *J. Chem. Ed.* **1995**, 72 (11), 1044
- Rajeshwar K. J., *Appl. Electrochem.* **1995**, 25, 1067
- Rashchi F., Finch J. A., *Minerals Engineering* **2000**, 13 (10), 1019
- Reis B. F., Gine M. F., Zagatto E. A. G., Lima J. L. F. C., Lapa R. A., *Anal. Chim. Acta* **1994**, 293 (1-2), 129
- Rocha F. R. P., Nobrega J., Fatibello-Filho O., *Green Chemistry*, **2001**, 3, 216
- Rocha F. R., Luz M., Da Correia P. R. M. E., Gutz I. G. R., *Livro de Resumos, XI Simpósio Brasil. de Eletroq. e Eletroanal.* **1999**, Maragogi., p. B07, 84
- Ruzicka J., Hansen E. H., *Flow Injection Analysis* **1988**, J. Wiley, New York
- Ruzicka, J., Hansen E. H., *Anal. Chim. Acta* **1980**, 114, 19
- Ruzicka, J., Marshal, G. D., *Anal. Chim. Acta* **199**, 237, 329
- Sanchez L., Peral J., Domenech X., *Electrochim. Acta* **1997**, 42 (12), 1877
- Scholten A. H. M. T., Welling P. L. M., Brinkman U. A. Th., Frei R. W., *J. Chromat.* **1980**, 199 239
- Sipos L., Golimowski J., Valenta P., Nürnberg P., *Fresenius J. Anal. Chem.* **1979**, 298, 1
- Stoeppler M., em Merion E. (Ed.) *Metals and their Compounds in the Environment - Occurrence, Analysis and Biological Relevance* **1991**, VCH Publishers Inc., New York

- Stoeppler M., em Stoeppler M. (Ed.) *Sampling and Sample Preparation*, 1997, Springer Verlag, Berlin, p. 132
- Stojek Z., Osteryoung J., *Anal. Chem.* **1981**, 53, 847
- Stulik K., Pacakova V., *Electroanalytical Measurements in Flowing Liquids* 1987, E. Horwood, Chichester
- Stulik, K., Pacakova, V., Podolak, M., *J. Chrom.* **1983**, 262, 85
- Stulik, K., Pacakova, V., *J. Chrom.* **1981**, 208 (2), 269
- Tian L. C., Sun X. P., Xu Y. Y., Zhi Z. L., *Anal. Chim. Acta* **1990**, 238, 183
- Trojanowicz M., *Flow Injection Analysis, Instrumentation and Applications* 1999, World Scientific, Singapore
- Tryk D. A., Fujishima A., Honda K., *Electrochim. Acta* **2000**, 45, 2363
- Tsalev D. L., Sperling M., Welz B., *Analyst* **1998**, 123, 1703
- Tsalev D. L., Sperling M., Welz B., *Spectrochim. Acta* **2000**, 55, 339
- Turchi C. S., Ollis D. F., *J. Catalysis* **1990**, 122, 178
- Valcarcel C. M., *Flow Injection Analysis: Principles and Applications* 1987, E. Horwood, Chichester
- van den Berg C. M. G., em Riley J. P. (Ed.) *Chemical Oceanography* 1989, Academic Press, London
- van den Berg C.M.G., *Anal Chim. Acta* **1991**, 250, 265
- van den Berg, C. M. G., Achterberg E. P., *TRAC-Trends Anal. Chem.* **1994**, 13 (9), 348
- van Staden J. F., Matoetoe M. C., *Anal. Chim. Acta* **2000**, 411, 201

- Vandecasteele C., Block C. B., *Modern Methods for Trace Element Determination* 1993, Wiley, Chichester
- Varga I., Csempešz F., Zaray G., *Spectrochim. Acta-B* 1996, 51, 253
- Vega M., Pardo R., Barrado E., de la Fuente M. A., del Valle J. L., *Fresenius J. Anal. Chem.* 1994, 350, 139
- Veron A., Lambert C. E., Isley A., Linet P., Grousset F., *Nature* 1987, 326, 278
- Wang J., *Analytical Electrochemistry* 1994, VCH Publishers, Deerfield Beach
- Wang J., *Stripping Analysis: Principles, Instrumentation and Applications* 1985, VCH Publishers, Deerfield Beach
- Wang J., Taha, Z., *Anal. Chem.* 1991, 63 (10), 1053
- Wang, J., Dewald, H. D., *Anal. Chim. Acta* 1984, 162, 189
- Wasa, T., Musha, S., *Bull. Chem. Soc. Japan* 1975, 48, 2176
- Wayne R. P., *Principles and Applications of Photochemistry* 1988, Oxford University Press, Oxford
- Whitworth D.J., Achterberg E.P., Nimmo M., Worsfold P.J., *Anal. Chim. Acta* 1998, 377 217
- Yokoi K., Yakushiji M., Hatanaka M., Kubono K., Koide T., *Fresenius J. Anal. Chem.* 1999, 365, 364