UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA

**Procedimentos de análise por injeção seqüencial para
determinação espectrofotométrica de sulfeto em amostras
ambientais explorando a formação do azul de metileno**

MARCELO SOLITRENICK PINTO SILVA
Tese de Doutorado

ORIENTADOR: PROF. DR. JORGE CESAR MASINI

SÃO PAULO
MARÇO 2003

DEDALUS - Acervo - CQ

30100005405

Ficha Catalográfica

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

Silva, Marcelo Solitrenick Pinto
S586p Procedimentos de análise por injeção seqüencial para
determinação espectrofotométrica de sulfeto em amostras
ambientais explorando a formação do azul de metileno
Marcelo Solitrenick Pinto Silva. -- São Paulo, 2003.
1v. (Paginação irregular)

Tese (doutorado) – Instituto de Química da Universidade
de São Paulo. Departamento de Química Fundamental.
Orientador: Masini, Jorge Cesar

I. Análise por injeção seqüencial : Química analítica 2.
Química ambiental I. T. II. Masini, Jorge Cesar, orientador.

543.08 CDD

***“Procedimentos de Análise por Injeção
Sequencial para Determinação
Espectrofotométrica de Sulfeto em Amostras
Ambientais Explorando a Formação do Azul de
Metileno”***

**MARCELO SOLITRENICK
PINTO SILVA**

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. JORGE CESAR MASINI
IQ – USP
(Orientador e Presidente)

Prof. Dr. FABIO RODRIGO PIOVEZANI ROCHA
IQ – USP

Prof. Dr. BOAVENTURA FREIRE DOS REIS
CENA – USP – Piracicaba

Prof. Dr. JARBAS JOSÉ RODRIGUES ROHWEDDER
IQ – UNICAMP

Prof. Dr. JAIRO JOSÉ PEDROTTI
Mackenzie

SÃO PAULO
13 DE MARÇO 2003.

APRESENTAÇÃO

Esta tese está dividida em cinco partes:

Introdução Geral;

Capítulo I;

Capítulo II;

Capítulo III;

Capítulo IV;

Com exceção da introdução geral, cada parte desta tese consiste em um trabalho já publicado na literatura (capítulos I a III) ou submetido para publicação (capítulo IV).

Ao final de cada uma das partes há a bibliografia citada no capítulo.

A numeração das tabelas e figuras refere-se a cada uma das partes.

O ponto de ligação entre cada um dos capítulos desta tese é a utilização da análise por injeção seqüencial (SIA) como ferramenta analítica, seja na determinação de sulfeto como na de ferro.

Agradecimentos

Acima de tudo ao meu orientador pois sem ele com certeza esta tese nunca teria sido feita.

Aos colegas de laboratório, que ao longo desses anos sempre estiveram presentes, seja nos momentos bons como nos ruins, e tanto me ajudaram no transcorrer deste trabalho.

Aos vários amigos que fiz neste Instituto, em especial Henrique e Raquel Teixeira, Roberto Salinas, Roberta Guimarães e Jailson Lima.

Aos funcionários que sempre foram muito prestativos para resolver todos os tipos de problemas que ocorreram no decorrer desses anos.

Aos meus antigos professores da Escola Nossa Senhora das Graças, em especial a Olímpio Salgado Nóbrega, que me iniciou no mundo da química.

Aos professores desse Instituto que tanto me ensinaram e em especial à Viktoria Klara Lakatos Osório, minha orientadora de iniciação científica.

À Adriana, que muito me ajudou e, tenho certeza, ainda me ajudará nos próximos anos em que viveremos juntos.

À minha família, em especial aos meus pais Tania e Sebastião, pelo suporte ao longo de todos esses anos.

Aos doutores Jorge Enrique Portela Lopez e Marília Pereira Bueno Millan pelas conversas tão produtivas.

Ao CNPq pelo suporte financeiro.

ÍNDICE

RESUMO	4
ABSTRACT	5
ABREVIACÕES	6
INTRODUÇÃO GERAL	7
1. O RIO TIETÊ NA REGIÃO METROPOLITANA DE SÃO PAULO	7
1.1. Caracterização geográfica	7
1.2. O rio e a cidade	9
1.3. Esgoto a céu aberto	12
1.4. O esgoto desce a serra	14
1.5. Projeto Tietê	20
2. O SULFETO COMO POLUENTE EM AMBIENTES AQUÁTICOS	25
3. A ANÁLISE POR INJEÇÃO SEQUÊNCIAL (SIA)	26
4. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	30
CAPÍTULO I	33
1. INTRODUÇÃO	34
2. MATERIAIS E MÉTODOS	36
2.1. Reagentes	36
2.1.1. Soluções	36
2.1.1.1. Soluções de sulfeto	36
2.1.1.2. Soluções de outros reagentes	36
2.2. Aparelhagem	37
2.3. Procedimento da Análise por Injeção Sequencial	37
2.4. Amostras e Extração de Amostras	39
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	41
3.1. Otimização dos Parâmetros Instrumentais	41
3.2. Amostras de Sedimento	59
4. CONCLUSÕES	64
5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	65

CAPÍTULO II	67
1. INTRODUÇÃO	68
2. MATERIAIS E MÉTODOS	70
2.1 Reagentes e amostras	70
2.2 Aparelhagem	71
2.3 Procedimentos com eliminação de bolhas	73
2.3.1 Avaliação da diluição <i>in-line</i> usando solução de BTB	73
2.3.2 Adição de padrão	74
2.3.3 Método de adição de padrão – estudo com Fe(II)	75
2.4 Procedimentos sem eliminação de bolha	75
2.4.1 Curvas analíticas para Fe(II)	75
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	77
3.1 Procedimentos com eliminação de bolhas	77
3.2 Procedimentos sem eliminação de bolhas	83
4. CONCLUSÕES	86
5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	87
CAPÍTULO III	89
1. INTRODUÇÃO	90
2. MATERIAIS E MÉTODOS	92
2.1. Reagentes e amostras	92
2.2. Aparelhagem	92
2.3. Procedimento da Análise por Injeção Seqüencial	95
2.3.1. Curva analítica para determinação de sulfeto	95
2.3.2. Método da Adição de Padrão	96
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	98
3.1. Curvas analíticas	98
3.2. Amostras simuladas	105
4. CONCLUSÕES	109
5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	110

CAPÍTULO IV	112
1. INTRODUÇÃO	113
2. MATERIAIS E MÉTODOS	115
2.1. Reagentes	115
2.2. Aparelhagem	115
2.3. Procedimento de Análise por Injeção Sequencial acoplada à Difusão Gasosa.	119
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	122
3.1. Otimização dos parâmetros experimentais	122
3.1.1 Concentração da solução receptora de NaOH	122
3.1.2. Vazão da solução doadora	124
3.1.3. Influência do volume de amostragem da cela de difusão	126
3.2. Curva Analítica	128
4. CONCLUSÕES	130
5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	131
PERSPECTIVAS FUTURAS	132
CURRICULUM VITAE	133
ANEXOS	134

RESUMO

Esta tese demonstra a aplicação da análise por injeção sequencial (SIA) para determinação de sulfeto utilizando a química da formação do azul de metileno, a qual se baseia em dois reagentes: solução de cloridrato de dimetil p-fenileno diamina (DMPD) $3,63 \text{ mmol L}^{-1}$ em meio de HCl $1,1 \text{ mol L}^{-1}$ e solução de cloreto de ferro (III) 19 mmol L^{-1} , também em meio de HCl $1,1 \text{ mol L}^{-1}$. Estas soluções foram aspiradas para dentro de uma bobina coletora do sistema SIA como duas zonas de reagente, entre as quais aspirava-se a solução da amostra. Em condições otimizadas o limite de detecção foi calculado em $40 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ de S^{2-} , com uma faixa dinâmica de resposta linear entre $0,05$ e $2,0 \text{ mg L}^{-1}$. Esta faixa linear pode ser ampliada até 32 mg L^{-1} utilizando-se uma etapa de diluição *in-line* para concentrações maiores do que $2,0 \text{ mg L}^{-1}$ de S^{2-} . As características de robustez do sistema SIA que utiliza uma bomba de pistão, confere alta estabilidade para as curvas analíticas (precisão de 4%), minimizando a trabalhosa preparação de padrões de S^{2-} . O método foi aplicado na determinação de sulfeto volatilizável por ácidos (AVS) em sedimentos coletados em reservatórios da região metropolitana de São Paulo (RMSP) e no reservatório de Barra Bonita no rio Tietê, localizado 270 km a jusante em relação à cidade de São Paulo. As concentrações de AVS foram 9 a 14 mg kg^{-1} nos sedimentos de Barra Bonita e entre 1,2 e 14 g kg^{-1} nos sedimentos dos reservatórios Billings, Pirapora e Rasgão.

Esta tese também descreve o acoplamento da análise por injeção sequencial com análise por fluxo monossegmentado (SI-MSFA) para determinação de sulfeto em níveis de concentração típicos de águas residuais. As curvas analíticas foram construídas por diluição *in-line* de uma única solução padrão. A robustez do método proposto foi verificada construindo-se curvas analíticas em diferentes dias de trabalho e comparando-se os coeficientes angulares, os quais apresentaram um desvio padrão relativo de 5,2% ($n=5$) para uma faixa de concentração entre $0,17$ e $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ de S^{2-} . A frequência de amostragem foi de 38 análises por hora, com um limite de detecção de $40 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$. A adequabilidade do método SI-MSFA para realizar adições de padrão para determinação de S^{2-} também foi descrita. Amostras simuladas foram analisadas pelo método proposto, apresentando taxas de recuperação entre 70 e 115%, demonstrando a adequabilidade do método SI-MSFA para realizar análise *in-situ* de S^{2-} em estações automáticas de monitoramento.

ABSTRACT

This thesis demonstrates the application of sequential injection analysis (SIA) to perform sulfide determination using the methylene blue chemistry, based on two reagents: 3.63 mmol L⁻¹ N,N dimethyl-p-phenylene diamine hydrochloride in 1.1 mol L⁻¹ HCl solution and 19 mmol L⁻¹ FeCl₃, also in 1.1 mol L⁻¹ HCl. These solutions are aspirated inside the holding coil of the sequential injection system as two reagent zones sandwiching the sample zone. Under optimized conditions, the detection limit was calculated at 40 µg L⁻¹ S²⁻, with a linear dynamic range from 0.05 to 2 mg L⁻¹ S²⁻. This linear range can be extended up to 32 mg L⁻¹ using in-line dilution for sulfide concentrations greater than 2 mg L⁻¹. The robust characteristic of the SI system with syringe pump leads to very stable analytical curves (precision of 4%), minimizing the laborious preparation of sulfide standards. The method was applied in the determination of acid volatile sulfide in river sediments collected at the Metropolitan Area of São Paulo (MASP) City and at the Barra Bonita reservoir, located in the Tietê River, 270 km down river from São Paulo City. The concentrations of acid volatile sulfide were 9 to 14 mg kg⁻¹ in the Barra reservoir and between 1.2 and 14 g kg⁻¹ in sediments from Billings, Pirapora and Rasgão reservoirs.

This thesis also describes the coupling of Sequential Injection with Monosegmented Flow Analysis (SI-MSFA) for determination of sulfide at typical concentrations in wastewaters. The analytical curves were constructed by in-line dilution of a single stock standard solution. The robustness of the proposed method was checked constructing analytical curves in different working days and comparing the slopes, which had a relative standard deviation of 5.2 % (n = 5) for a concentration window inside the monosegment between 0.17 and 1.0 mg L⁻¹ S²⁻. The analytical throughput was 38 samples per hour and the limit of detection was 40 µg L⁻¹. The feasibility of the SI-MSFA approach to perform standard additions for S²⁻ determination was also described. Simulated samples analyzed by the proposed method showed recoveries between 70 and 115%, demonstrating the feasibility of the SI-MSFA method to perform in-situ analysis of S²⁻ in automatic monitoring stations.

ABREVIATÓES

APHA – Associação Americana de Saúde Pública

AVS – sulfeto volatilizado por ácido

BTB – corante azul de bromotimol

D.I. – diâmetro interno

DMPD – dicloridrato de N,N-dimetil p-fenileno diamina

GD-SIA – análise por injeção seqüencial acoplada a cela de difusão gasosa

L – percurso analítico

MB – azul de metileno

MB-SIA – análise por injeção seqüencial utilizando o método do azul de metileno

MSFA – análise por fluxo monossegmentado

PTFE – poli-tetra-flúor etileno

Q – vazão

RMSP – Região metropolitana de São Paulo

SFA – análise por fluxo segmentado

SIA – análise por injeção seqüencial

SI-MSFA – análise por injeção seqüencial e por fluxo monossegmentado

Sv – Volume de amostra aspirado

Tv – volume de transferência

INTRODUÇÃO GERAL

Esta introdução geral subdivide-se em três tópicos:

- O Rio Tietê na Região Metropolitana de São Paulo
- O sulfeto como poluente em ambientes aquáticos
- A Análise por Injeção Sequencial (SIA)

1. O Rio Tietê na Região Metropolitana de São Paulo

1.1. Caracterização geográfica

O rio Tietê nasce no município paulista de Salesópolis, na Serra do Mar. Apesar de sua nascente ser próxima do oceano Atlântico (cerca de 22 km), as águas do Tietê não deságuam diretamente no mar, pois após cortarem completamente o Estado por 1150 km em direção ao interior, suas águas juntam-se às do rio Paraná. A sua bacia hidrográfica tem 5650 km² [1].

Figura 1 - Bacias hidrográficas do Estado de São Paulo. Em destaque a área da Região Metropolitana de São Paulo (figura retirada da referência 1).

Abaixo alguns dados referentes à RMSP:

Número de municípios da RMSP [1]: 39

População^{[[13], censo IBGE 1996)}: RMSP 16 560 335

Capital 9 811 776

Estado 33 055 715

Área da RMSP [1]: 8 051 km²

Demanda máxima de água potável (1996) [1]: 56,7 m³ s⁻¹

Produção máxima de água potável na RMSP [1]: 59,7 m³ s⁻¹ (mas há perdas de 22% devido a vazamentos visíveis e não visíveis).

Produção média de água potável na RMSP [1]: 59,0 m³ s⁻¹, sendo 26,2 m³ s⁻¹ retirados da Bacia do Alto Tietê e os 32,8 m³ s⁻¹ restantes retirados de bacias vizinhas (Cantareira, Guarapiranga, Alto e Baixo Cotia, Rio Grande, Rio Claro e Ribeirão da Estiva). Vide Figura 2.

1.2. O rio e a cidade

A relação da cidade de São Paulo com o seu principal rio sempre foi intensa.

Apesar de a cidade não ter sido fundada às suas margens (e antes mesmo de expandir-se até às suas várzeas) desde cedo o rio Tietê já era utilizado como via de interligação entre as povoações vizinhas fundadas pelos jesuítas: Guarulhos, Mogi das Cruzes, Itaquaquetuba, São Miguel, Freguesia do Ó, Santana do Parnaíba e Porto Feliz. Nesta época o rio ainda era denominado por Anhambi [2,3].

O rio servia como fonte de alimento para a população pobre, que pescava em suas águas. Com a expansão da cidade atingindo as suas margens o Tietê passou a ser mais intensamente utilizado, seja como local de recreação, seja como local para lavar-se roupas e no qual instalaram-se banheiros públicos. Até a década de 1930 as águas do Tietê ainda eram intensamente utilizadas para a prática de natação e esportes náuticos.

Retornando ao século XVII, o Tietê foi a via natural que os bandeirantes utilizaram para alcançar o interior do Estado. Foi às suas margens que surgiu a cultura do café. E foi em suas águas que São Paulo despejou todo o seu crescimento, na forma de esgoto.

A ocupação desordenada das suas margens também acabou por gerar problemas como as enchentes nas quais as antigas várzeas, agora ocupadas por construções, são freqüentemente inundadas. Há um sem número de enchentes do Tietê registradas na história de São Paulo. Uma das mais intensas e recentes foi a de 19 de março de 1991 quando se registrou a vazão de $940 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ na barragem de Edgard de Souza, em Santana do Parnaíba [4]. Em períodos normais de estiagem a vazão é $80 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$. Este problema das enchentes perdura até hoje e a sua solução não é simples pois necessita de altos investimentos nos setores hídricos e de limpeza pública, além de mudança de comportamento da população, habituada a descartar lixo na rua e em córregos.

A história do Tietê na cidade também está ligada à história da Light (The São Paulo Tramway, Light & Power Co. Ltd.), que se estabeleceu aqui em 1899. Nesta época a população da cidade era de 238.500 habitantes. Já em maio de 1900 começam a trafegar os primeiros bondes elétricos e em setembro do ano seguinte é inaugurada a usina hidrelétrica de Parnaíba [3]. O Tietê pouco a pouco vai mudando de vocação e passa a ser encarado como um meio de produção de energia elétrica.

Há ao longo do Tietê oito usinas hidrelétricas sendo duas sob administração da Eletropaulo e seis sob administração da CESP [5,6]:

A Tabela 1 apresenta as usinas no rio Tietê.

Tabela 1 – Usinas hidrelétricas no rio Tietê.

Usina	Localização	Operadora	Início da operação	Energia produzida (MW)
Rasgão	Pirapora	Eletropaulo	1925	22
Porto Góes	Salto	Eletropaulo	1928	11
Henry Borden (externa) †	Cubatão	Eletropaulo	1926	467,4
Henry Borden (interna) †	Cubatão	Eletropaulo	1956	420
Barra Bonita	Barra Bonita	CESP	1964	140,76
Álvaro de Souza Lima	Bariri	CESP	1969	143,10
Ibitinga	Ibitinga	CESP	1969	131,49
Mário Lopes Leão	Promissão	CESP	1977	264
Nova Avanhandava	Buritama	CESP	1985	302,40
Três Irmãos	Andradina / Pereira Barreto	CESP	1996 (3ª máquina)	807,5

† Estas usinas não estão no leito do Tietê mas são abastecidas por água desviada da bacia do Tietê através da reversão do rio Pinheiros.

Com a priorização da geração de energia elétrica, o Tietê sofreu uma série de grandes obras de engenharia, tendo sido retificado e represado em vários pontos. Estas obras são consideradas por alguns como responsáveis pelas enchentes na Capital [7].

Com a maior oferta de energia elétrica o crescimento industrial e populacional foi possível. Como este crescimento foi extremamente rápido não houve um planejamento adequado. E a cidade começou a despejar seu esgoto industrial e doméstico sem nenhum tratamento prévio diretamente no Tietê e seus tributários. Se na década de 30 o rio ainda era utilizado como área de lazer, já em 1945 Mário de Andrade iniciava o seu poema “A meditação sobre o Tietê” com os seguintes versos [3]:

“É noite. E tudo é noite. Debaixo do arco admirável
Da Ponte das Bandeiras o rio
Murmura num banzeiro de *água pesada e oliosa*”

E no decorrer das últimas décadas a cidade continuou a se expandir e a poluir o rio. Uma tentativa de recuperação do Tietê foi iniciada em 1992 com o Projeto Tietê mas este foi paralisado em 1994 por falta de recursos. Em 1995 o projeto foi retomado pelo Governo do Estado [8].

1.3. Esgoto a céu aberto

O principal problema do Tietê após adentrar a cidade de São Paulo é a grande quantidade de esgoto nele despejada. Se até a região da divisa entre Mogi das Cruzes e Suzano, segundo a Cetesb [9], a qualidade da água do rio Tietê pode ser considerada aceitável¹ a partir Suzano até o município de Tietê a

¹O índice de qualidade da água adotado pela Cetesb é calculado a partir de nove parâmetros considerados relevantes para a avaliação da qualidade das águas, tendo como determinante principal a utilização das mesmas para abastecimento público. Os parâmetros utilizados são: temperatura da amostra, pH, oxigênio dissolvido, DBO: demanda bioquímica de oxigênio (5 dias, 20°C), coliformes fecais, nitrogênio total, fósforo total, resíduo total e turbidez.

qualidade da água varia de ruim a péssima, só voltando a ter qualidade aceitável a partir de Laranjal Paulista. E no trecho entre Guarulhos e Pirapora do Bom Jesus a qualidade da água é péssima com o oxigênio dissolvido sendo zero ou muito próximo desse valor.

Em 1991, o esgoto gerado na RMSP² era da ordem de $40 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$, sendo que desse total 75% era oriundo de residências e 25% de indústrias. Do total de $36 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ de esgoto gerado, 90% era lançado na calha do sistema Tietê, sendo que apenas $5,8 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ (16%) do total lançado no Tietê sofriam algum tratamento prévio. E apenas 64% da população era servida pela rede de esgoto [10].

Apesar do esgoto lançado no sistema Tietê ter origem domiciliar e industrial, estudos como os de Vasconcelos e Abreu [11] demonstram qual é a principal fonte poluidora. Segundo palavras dos próprios autores, "...é de uma clareza meridiana que a poluição das águas do Alto Tietê decorre fundamentalmente da matéria orgânica lançada nos rios com os esgotos produzidos por cerca de 15 milhões de habitantes. É comum ao leigo associar o mau aspecto das águas escuras e malcheirosas com a presença maciça de poluentes não biodegradáveis. A inferência não é correta, até porque os metais pesados e outros micropoluentes normalmente não são percebidos através da aparência das águas e somente o exame de laboratório pode elucidar a questão". Os autores chegaram a esta conclusão após analisar a quantidade de coliformes fecais e verificar que este parâmetro chega a ser, na altura da Ponte dos Remédios, 50.000 vezes maior que o valor considerado como o limite aceitável ($1 \times 10^3 \text{ NMP/100 mL}$).^{3,4}

Sendo a principal causa da poluição o esgoto doméstico, nada mais natural que os programas de despoluição tentem atacar a causa do problema ao invés de

²Para dados referentes a 1995 e 1996 vide tabela 5.

³ NMP = número mais provável.

⁴Os dados analisados pelos autores são de um relatório da Cetesb de 1988. Segundo o "Relatório de Qualidade das Águas Interiores do Estado de São Paulo-1995", (referência 9, página 63), a média anual de coliformes fecais no ponto de amostragem localizado na Ponte dos Remédios foi de $8,5 \times 10^6 \text{ NMP/100mL}$ com a máxima mensal em maio de 1995 com o valor de $1,1 \times 10^7 \text{ NMP/100mL}$.

utilizar simples paliativos como a aeração e a dragagem⁵. A despoluição do Tietê será tratada no item “Projeto Tietê”.

1.4. O esgoto desce a serra

Retomando a questão do aproveitamento para fins energéticos do rio Tietê, com a construção das usinas elevatórias de Pedreira e Traição (inauguradas respectivamente em 1939 e 1940) as águas do rio Pinheiros passaram a ser revertidas para o reservatório Billings e de lá até o reservatório de Rio das Pedras, de onde, por gravidade, descem a Serra do Mar e fazem as turbinas da usina Henry Borden moverem-se, gerando energia elétrica. A água é então enviada ao rio Cubatão que deságua no estuário de Santos, no oceano Atlântico (vide figura abaixo).

Figura 3 - Mapa esquemático do sistema Billings [12].

⁵A dragagem torna-se necessária basicamente para evitar as enchentes pois o volume de sedimentáveis no rio Tietê é muito grande.

Com a alta poluição das águas do sistema Tietê e com a preocupação única de gerar-se energia em Cubatão, a represa Billings passou a receber toda a carga poluidora da RMSP. A consequência foi a degradação do maior reservatório de água de São Paulo, tomando, em muitos pontos da represa, impossível o aproveitamento de suas águas para consumo humano e ameaçando a qualidade da água no ponto de captação da Sabesp, que se localiza no braço do Rio Grande, na Rodovia Anchieta.

O Reservatório Billings passou a ser uma verdadeira lagoa de estabilização para o esgoto da RMSP [11]. Isto pode ser verificado pela mancha anaeróbia na represa. Há um parâmetro, denominado ϕ , que é a relação entre a área superficial sem oxigênio dissolvido e a área total da represa. Desde 1975 a Cetesb possui registros deste parâmetro. A análise destes dados demonstra claramente a relação entre o tamanho da mancha anaeróbia e a reversão promovida na Usina Elevatória de Pedreira (vide Figuras 4 e 5).

Figura 4 - Perfis da mancha anaeróbia (ϕ) e dados de entrada na Billings [11].

Figura 5 - Represa Billings – Manchas anaeróbias e valores de ϕ [11].

Um dado importante para melhor interpretar os dados da Figura 4 (como por exemplo a grande diminuição da mancha anaeróbia em 1983) é o regime de operação a que é submetido o Sistema Alto Tietê. A descrição do regime operacional, presente no relatório da Cetesb [9], está reproduzida a seguir:

- **Operação Energética**, na qual a Eletropaulo mantém, a jusante de Pirapora uma descarga mínima de $1 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$, derivando até $270 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ para o reservatório Billings, com o objetivo de produzir energia elétrica;
- **Operação Balanceada**, na qual parte das águas do Alto Tietê é lançada no reservatório Billings e parte descarregada em Edgard de Souza;
- **Operação Saneamento**, na qual é interrompido o bombeamento na Estação Elevatória de Pedreira, junto ao reservatório Billings, encaminhando-se a totalidade de águas em direção ao Tietê Médio-Superior.

A Tabela 2 apresenta as regras operacionais adotadas desde 1981.

Tabela 2 - Regime de operação do Sistema Alto Tietê

ANO	OPERAÇÃO PREDOMINANTE NO ALTO TIETÊ
1981/1982	Energética
1983	Saneamento
1984/1985	Balanceada
1986	Energética
1987/setembro 1992	Balanceada
a partir de outubro/1992	Artigo 46

O artigo 46 das Disposições Transitórias da Constituição do Estado de São Paulo, estabelecido através da Resolução Conjunta SMA/SES nº 3 de 04/09/92, suspendeu o bombeamento das águas do rio Pinheiros para o reservatório Billings. Constitui-se exceção a essa medida, o controle de cheias na RMSP, situação na qual parte das águas do Tietê são bombeadas para o reservatório Billings.

Os efeitos do artigo 46 já são perceptíveis, seja pela tendência de piora na qualidade da água do Tietê no trecho após a Capital paulista seja pela tendência de melhora da água da Billings (vide abaixo).

Figura 6 - Qualidade da água do reservatório Billings no ponto de amostragem da Cetesb BI2500 (ponte da rodovia dos Imigrantes) [9].

Por este gráfico percebe-se uma grande melhora no índice de qualidade da água a partir de 1992, que passou, segundo os critérios da Cetesb de classificação de água, de ruim para boa.

Com o fim do bombeamento do rio Pinheiros para a represa Billings o primeiro passo para um maior aproveitamento deste reservatório para abastecimento público foi dado. Mas há outro obstáculo mais difícil de superar que é a ocupação das suas margens. Fenômeno idêntico (senão até mais intenso) se dá às margens da Represa de Guarapiranga.

Apesar de serem regiões de proteção de mananciais, as margens de ambas represas acabaram sendo ocupadas. E todo o esgoto gerado por esta população acaba sendo despejado sem nenhum tratamento nas águas destes reservatórios (Tabela 3).

Tabela 3 - Carga poluidora orgânica.

Bacia Hidrográfica	1990 [17]		1992 [18]		1994 [19] / 1995 [9]	
	Potencial (t DBO ₅ /dia)	Residual (t DBO ₅ /dia)	Potencial (t DBO ₅ /dia)	Residual (t DBO ₅ /dia)	Potencial (t DBO ₅ /dia)	Residual (t DBO ₅ /dia)
Billings	4,1	1,4	4,9	2,2	3,1	0,6
	<u>7,0</u>	<u>7,0</u>	<u>25,0</u>	<u>25,0</u>	<u>67,8</u>	<u>67,8</u>
	11,1	8,4	29,9	27,2	70,9	68,4
Guarapiranga	1,6	0,4	1,3	0,66	1,8	0,7
	<u>13,4</u>	<u>13,4</u>	<u>34,3</u>	<u>34,3</u>	<u>33,4</u>	<u>33,4</u>
	15,0	13,8	35,6	34,96	35,2	34,1
Alto Tietê (Cabeceiras)	38,7	20,7	58,1	8,5	86,9	7,8
	<u>28,0</u>	<u>24,5</u>	<u>53,5</u>	<u>46,9</u>	<u>65,6</u>	<u>58,9</u>
	66,7	45,2	111,6	55,4	152,5	66,7
Alto Tietê (Zona Metropolitana)	9,4*	3,7*	204,4	141,1	396,4	127,8
	<u>566,1**</u>	<u>508,1**</u>	<u>802,2**</u>	<u>719,6**</u>	<u>608,4**</u>	<u>515,0**</u>
	575,5	511,8	1006,6	860,7	1004,8	642,8
TOTAL	53,8	26,2	268,7	152,46	488,2	136,9
	<u>614,5</u>	<u>553,0</u>	<u>915,0</u>	<u>825,8</u>	<u>775,2</u>	<u>675,1</u>
	668,3	579,2	1183,7	978,26	1263,4	812,0

Observações: em letras normais, dados referentes ao esgoto industrial;

sublinhado, dados referentes ao esgoto residencial;

em negrito, valores totais.

* A Cetesb deve ter desconsiderado algumas emissões mas não explicitou no seu relatório de 1990 quais foram essas desconsiderações.

** Não inclui a carga orgânica biodegradável lançada nos corpos d'água enquadrados na Classe 4 pertencentes à Bacia do Alto Tietê - Zona Metropolitana⁶.

⁶Os corpos d'água são classificados, pela legislação, em quatro classes. A Classe 4 é a classe na qual a água está mais degradada, destinando-se apenas à navegação, harmonia paisagística e aos usos menos exigentes. Para maiores detalhes vide a referência 9.

Em 1997 a região da represa de Guarapiranga possuía 200 loteamentos irregulares e 176 favelas [14]. Para reverter este quadro foi criado o Programa de Saneamento Ambiental da Bacia do Guarapiranga que “tem como um de seus principais objetivos a execução de obras de recuperação urbana da região, onde estão incluídas a urbanização de favelas e a adequação de infra-estrutura dos bairros carentes, o que resultará na melhoria da qualidade de vida dos moradores e na despoluição dos córregos e rios que alimentam a Represa Guarapiranga. Estão previstas também obras de ampliação da rede de esgoto e manutenção da rede existente, coleta de lixo sistemática, recuperação das margens da represa, pavimentação e adequação do sistema viário” [14]. As obras de urbanização e adequação da infra-estrutura abrangerão 176 favelas beneficiando 22.355 famílias (121.164 pessoas).

O projeto está orçado em US\$ 262 milhões, valor este financiado pelo Banco Mundial (US\$ 119 milhões), Governo do Estado de São Paulo (US\$ 68 milhões), Sabesp (US\$ 40 milhões), Eletropaulo (US\$ 7 milhões) e Prefeitura de São Paulo (US\$ 28 milhões) [15].

1.5. Projeto Tietê

Sendo o problema da poluição do Tietê uma questão muito antiga, muitas tentativas foram feitas (mas quase sempre sem grande sucesso) para resolvê-lo .

No começo de 1992 o Governo Estadual (gestão Luiz Antônio Fleury Filho) lançou um grande programa de despoluição do rio Tietê, batizado “Projeto Tietê”. O objetivo era reduzir em 50% a poluição do rio até 1994 e devolver-lhe a vida até 1997 [16]. Mas no final de 1994, por falta de recursos, o projeto foi paralisado, sendo retomado em 1995 (gestão Mário Covas). Dos US\$ 900 milhões de investimentos previstos foram aplicados US\$ 126 milhões no governo Fleury e US\$ 124 milhões nos primeiros 17 meses do governo Covas.

Como o problema da poluição no Tietê é causado basicamente por esgoto doméstico despejado sem tratamento no rio, o Projeto Tietê ataca justamente este ponto, como se observa pelas metas do projeto [8,1]:

■ Coleta de esgotos (até 1998)

- 1.500 quilômetros de redes (11% concluídas, 76% contratadas e/ou em licitação);
- 248.000 ligações domiciliares (25% concluídas, 52% contratadas e/ou em licitação);
- 315 quilômetros de coletores-tronco (15,4% concluídos, 36,9% contratadas e/ou em licitação);
- 37 quilômetros de interceptores (17,2% concluídos, 70,3% contratadas e/ou em licitação);

■ Tratamento de esgotos

- Estação de Tratamento de Esgoto São Miguel (capacidade de $1,5 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$, 98,5% das obras civis concluídas);
- Estação de Tratamento de Esgoto Parque Novo Mundo (capacidade de $2,5 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$, 98,0% das obras civis concluídas);
- Estação de Tratamento de Esgoto ABC (capacidade de $3,0 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$, 87% das obras civis e 50% da montagem concluída);
- Estação de Tratamento de Esgoto Barueri (ampliação da capacidade de $7 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ para $9,5 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$, em pré-operação no final de 1998).

Em relação aos esgotos industriais, as novas indústrias para obterem autorização para iniciarem suas operações precisam ter o seu projeto de tratamento de efluentes aprovado pela Cetesb. E as indústrias que já estavam instaladas também tiveram de adequar-se ao projeto. O resultado, apesar de ainda muito distante do desejado, pode ser verificado na Tabela 4.

Tabela 4 - Carga poluidora orgânica no Alto Tietê.

Bacia Hidrográfica	1990 [17]			1992 [18]			1994 [19] / 1995 [9]		
	Poten- cial (tDBO ₅ /dia)	Resi- dual (tDBO ₅ /dia)	Redu- ção %	Poten- cial (tDBO ₅ /dia)	Resi- dual (tDBO ₅ /dia)	Redu- ção %	Poten- cial (tDBO ₅ /dia)	Resi- dual (tDBO ₅ /dia)	Redu- ção %
Alto Tietê (Cabeceiras)	38,7	20,7	46,5	58,1	8,5	85,4	86,9	7,8	91,0
	<u>28,0</u>	<u>24,5</u>	<u>12,5</u>	<u>53,5</u>	<u>46,9</u>	<u>12,3</u>	<u>65,6</u>	<u>58,9</u>	<u>10,2</u>
	66,7	45,2	32,2	111,6	55,4	50,4	152,5	66,7	56,3
Alto Tietê (Zona Metro- politana)	9,4**	3,7**	60,6	204,4	141,1	31,0	396,4	127,8	67,8
	<u>566,1*</u>	<u>508,1*</u>	<u>10,2</u>	<u>802,2*</u>	<u>719,6*</u>	<u>10,3</u>	<u>608,4*</u>	<u>515,0*</u>	<u>15,4</u>
	575,5	511,8	11,1	1006,6	860,7	14,5	1004,8	642,8	36,0

Observações: em letras normais, dados referentes ao esgoto industrial;

sublinhado, dados referentes ao esgoto residencial;

em negrito, valores totais.

** A Cetesb deve ter desconsiderado algumas emissões mas não explicitou no seu relatório de 1990 quais foram essas desconsiderações.

** Não inclui a carga orgânica biodegradável lançada nos corpos d'água enquadrados na Classe 4 pertencentes à Bacia do Alto Tietê - Zona Metropolitana.

A análise da Tabela 4 revela que mesmo antes da implantação do Projeto Tietê a taxa de redução da carga poluidora orgânica do esgoto industrial já era bem superior à taxa de redução dos esgotos domésticos. Evidentemente as indústrias só tratavam seu dejetos devido às multas que estavam sujeitas e/ou por perceberem que o tratamento dos seus efluentes resultaria em redução de custos pois a água tratada poderia ser reaproveitada. Isto demonstra que a degradação do Tietê só chegou aos níveis atuais por omissão do Estado, que além de ter permitido que durante anos as indústrias poluísem o Tietê, não propiciou uma adequada coleta e tratamento dos esgotos residenciais, apesar da tecnologia de tratamento já estar disponível a muitos anos.

Mesmo com o Projeto Tietê em andamento, a completa coleta de esgoto não era uma meta da Sabesp para o ano de 1998, como se observa na Figura 7.

Figura 7 - Evolução do atendimento de água e esgoto [15].

Observando-se a Tabela 5, percebe-se que o Projeto Tietê incrementou grandemente a quantidade tratada de esgoto em comparação à quantidade gerada.

Tabela 5 - Situação do esgoto na Região Metropolitana de São Paulo [8].

	1995		1996	
	$\text{m}^3 \text{s}^{-1}$	%	$\text{m}^3 \text{s}^{-1}$	%
Quantidade gerada de esgoto	43	100	44	100
Quantidade coletada de esgoto	28	66	31	70
Quantidade tratada de esgoto em relação aos esgotos gerados	6,6	15	17	39
Quantidade tratada de esgoto em relação aos esgotos coletados	6,6	24	17	55

Mas a mesma tabela revela também que há ainda muito esgoto que está sendo coletado mas não está sendo tratado, o que implica que este esgoto continua indo para o Tietê ou afluentes e em quantidade superior à capacidade de auto depuração desses rios.

Um último dado referente ao projeto é o fato de haver um grande investimento na divulgação do projeto. Há vários tipos de material de divulgação do Projeto Tietê, cada tipo com diferentes objetivos:

- ◆ fazer propaganda das obras do governo [20,21];
- ◆ educar a população no sentido de não fazer ligações clandestinas de esgoto ou jogar lixo na rua pois tudo acaba sendo conduzido até os córregos e rios [22];
- ◆ educação ambiental para crianças, no sentido de preservar os rios [23].

2. O sulfeto como poluente em ambientes aquáticos

O sulfeto desempenha um importante papel no controle da biodisponibilidade de metais pesados em ambientes aquáticos nos quais não há a presença de agentes oxidantes [25-27]. Além de ser tóxico para os organismos aquáticos [28], a baixa solubilidade dos sais de sulfeto faz com que eles fiquem imobilizados nos sedimentos. Segundo Urban [29], nos sedimentos lacustres as espécies dominantes de sulfeto são a pirita e os monossulfetos de ferro. Estes últimos são os compostos nos quais a relação entre Fe e S é próxima de 1. Os monossulfetos podem ser identificados analiticamente pela decomposição com ácidos não oxidantes. Neste caso eles são chamados de sulfeto volatilizável por ácido (AVS).

Nos ambientes aquáticos o sulfeto pode ser formado basicamente por dois processos [30]: decomposição de matéria orgânica que contenha enxofre (Equação 1) e redução de sulfato (Equação 2). Ambos os processos são mediados por bactérias.

No caso da segunda equação, sendo esta uma semi-reação não espontânea, o processo só ocorre quando há a oxidação simultânea de carboidratos (CH_2O) pois neste caso a reação global é espontânea (Equação 3)

A velocidade da reação representada pela Equação 3 é geralmente controlada por três fatores [29]: temperatura, concentração de sulfato e disponibilidade de matéria orgânica.

Caso o sulfeto formado não seja liberado na forma de H_2S para a atmosfera, ele acaba reagindo, como já mencionado, com ferro formando troilita, FeS (Equação 4) e pirita, FeS_2 (Equação 5):

A cor preta dos sedimentos é devida principalmente à presença destes sulfetos de ferro como à presença de matéria orgânica.

Caso esses sedimentos entrem em contato com agentes oxidantes (como o oxigênio dissolvido) há a transformação do sulfeto em sulfato, resultando na acidificação do meio como representado na Equação 6.

A acidificação de ambientes aquáticos pode ter efeitos devastadores sobre os organismos aquáticos. Por esta razão, muitas vezes é mais danoso para o ambiente ressolubilizar o sulfeto que estava precipitado do que mantê-lo precipitado na forma de sais pouco solúveis.

3. A Análise por Injeção Seqüencial (SIA)

Antes da análise por injeção seqüencial ser introduzida por Ruzicka e Marshall em 1990 [31], outras técnicas de análise em fluxo já haviam sido propostas: a análise por fluxo segmentado (SFA), que foi desenvolvida por Skeggs em 1957 [32], a análise por injeção em fluxo (FIA), também criada por Ruzicka (em colaboração com Hansen) em uma série de artigos e livros que começaram a

ser publicados a partir 1975 [33-35] e a análise por fluxo monossegmentado (MSFA) criada por Pasquini e Oliveira em 1985 [36]

Na técnica proposta por Skeegs as amostras são separadas por bolhas de ar. Esta técnica foi muito utilizada até o advento do FIA que dispensava a necessidade do uso de bolhas de ar além de não ser necessária uma etapa de lavagem entre as amostras como em SFA. Outra diferença do FIA em relação ao SFA é a possibilidade de operar-se o sistema FIA manualmente ou de forma computadorizada. Segundo Ruzicka [37], as maiores vantagens do FIA seriam a alta reprodutibilidade, alta frequência de amostragem e baixo consumo de reagentes e amostra.

O SIA, que fora inicialmente proposto como um complemento ao FIA, mostrou-se em alguns aspectos mais versátil que o FIA. Na Tabela 6 tem-se a comparação entre alguns aspectos do FIA e do SIA.

Tabela 6 – Comparação entre alguns aspectos da análise por injeção em fluxo (FIA) e a análise por injeção sequencial (SIA).

Característica	FIA	SIA
Consumo de reagentes e produtos	Moderado	Baixo
Custo	Baixo	Moderado
Necessidade de recalibrações	Freqüentes (algumas por dia)	Diária (ou semanal)
Freqüência de amostragem	Alta	Baixa
Número de analitos por configuração	Um analito* por configuração	Vários analitos por configuração

* Há a possibilidade de realização de análises simultâneas em FIA mas isso implica em um arranjo instrumental muito mais complexo do que em SIA.

Segundo o próprio Ruzicka [38], a maior vantagem do SIA quando comparado ao FIA seria a não necessidade de reconfiguração física do sistema quando se quisesse alterar parâmetros instrumentais tais como volume de amostra, tempo de reação, diluição da amostra e relação entre volumes de reagente e amostra. E como mostrado na tabela anterior, outras vantagens seriam o menor consumo de reagentes e amostras pois os mesmos só são aspirados no momento da análise e a menor necessidade de recalibrações pois não há o uso de tubos deformáveis como os tubos utilizados em FIA.

Como um exemplo desta alta versatilidade do SIA para a análise simultânea de diferentes analitos tem-se o trabalho desenvolvido por Thomas e colaboradores [39] no qual são analisados com uma mesma montagem instrumental nitrogênio total, fósforo total, nitrato, nitrito, amônio, ortofosfato, detergentes, demanda bioquímica de oxigênio (DBO), demanda química de oxigênio (DQO), carbono orgânico total (TOC) e total de sólidos em suspensão (TSS). Esta versatilidade do SIA é muito importante para a construção de estações automáticas de monitoramento que possam realizar análises *in-situ*.

Já as maiores limitações do SIA seriam:

- i) baixa frequência de amostragem quando comparado ao FIA;
- ii) custo mais elevado, já que diferentemente do FIA (que pode ser operado manualmente), o SIA exige um controle computadorizado. Contribuindo também para a elevação do custo está o uso de uma bomba de pistão (apesar de ser possível a utilização de bombas peristálticas, mas nesse caso se re-introduz o problema da deformação dos tubos. Segundo Cerdà [40] é justamente o uso de bombas peristálticas que constitui o calcanhar de Aquiles do FIA.
- iii) baixa interpenetração das zonas de reagentes e amostra. Esse problema é inerente aos sistemas em de injeção sequencial. Nestes casos a mistura entre as soluções se dá apenas por dispersão axial, que pode levar a erros devido à não obediência da condição de excesso de reagente em relação à quantidade estequiométrica [41]. Mesmo com o SIA realizando uma reversão de fluxo, o que não ocorre nos sistema de FIA com fluxo

unidirecional, a interpenetração não é tão boa como nos sistemas com linhas múltiplas com confluência.

Sem dúvida alguma a análise por injeção seqüencial vem assumindo um papel cada vez mais importante na química analítica atual como revelam os vários artigos de revisão publicados recentemente [40,42-44], sendo o mais completo o de Lenehan [44], no qual são citados mais de 300 referências. No entanto dificilmente algum dia o SIA superará o FIA, que é uma técnica mais antiga e de menor custo.

Nesta tese serão discutidas aplicações da análise por injeção seqüencial. Os capítulos refletem a ordem cronológica da realização do trabalho.

4. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] SABESP, Folder institucional: *“Ecossistema São Paulo – Abastecimento de água na região metropolitana”*, dezembro 1996.
- [2] Mello Nóbrega *“A História do Rio Tietê”*, Ed. Itatiaia e Edusp, São Paulo, Brasil, 1981, pg. 223-235.
- [3] Roniwalter Jatobá (Ed.) *“Vida, Morte, Vida do Tietê – A história de um rio de São Paulo”* in Revista Memória - Edição Especial, editada pelo Departamento de Patrimônio Histórico da Eletropaulo (Superintendência de Comunicação), São Paulo, Brasil, abril 1992.
- [4] Paulo Antunes *“A metrópole e o rio”* in Revista do DAE nº 163 52 (1992) pg. VI.
- [5] Site na internet da ELETROPAULO: <http://www.eletropaulo.com.br> (consultado em 1997)
- [6] Site na internet da CESP: <http://www.cesp.com.br> (consultado em 1997)
- [7] Odette Carvalho de Lima Seabra *“Enchentes em São Paulo] Culpa da LIGHT?”* in Revista Memória nº 1, (1988), pg. 21-24. Editada pelo Departamento de Patrimônio Histórico da Eletropaulo (Superintendência de Comunicação).
- [8] SABESP (folheto de divulgação) *“O Tietê entra em seu curso natural”*, 1996.
- [9] CETESB, *“Relatório de Qualidade das Águas Interiores do Estado de São Paulo] 1995”* publicado pela Cetesb em julho de 1996.
- [10] *“Outro Tietê”* in Revista do DAE nº 161 51 (1991) pg. IV.
- [11] Nelson V. Vasconcelos e Rubens M. de Abreu *“A qualidade das águas no Alto Tietê”* in Revista do DAE nº 160 51 (1991) 8.
- [12] Figura retirada da Revista do DAE nº 134 43 (1983) 92.
- [13] Site na internet do IBGE: <http://www.ibge.gov.br> (consultado em 1997)
- [14] Site na internet da PREFEITURA DO MUNICÍPIO DE SÃO PAULO: <http://www.prefeitura.sp.gov.br/> (consultado em 1997)
- [15] SABESP, Folder institucional: *“SABESP – Companhia de saneamento básico do Estado de São Paulo”*, 1996.
- [16] Revista do DAE nº 168 52 (1992) pg. IV.

- [17] CETESB, *“Relatório de Qualidade das Águas Interiores do Estado de São Paulo 1990”* publicado pela Cetesb em de 1991, pg. 6.
- [18] CETESB, *“Relatório de Qualidade das Águas Interiores do Estado de São Paulo] 1992”* publicado pela Cetesb em 1993, pg. 15, 23, 38, 52.
- [19] CETESB, *“Relatório de Qualidade das Águas Interiores do Estado de São Paulo - 1994”* publicado pela Cetesb em junho de 1995.
- [20] SABESP (folheto de divulgação) *“Projeto Tietê - Sistema ABC: A perfeita integração entre Estado e Municípios”*, 1996.
- [21] SABESP (folheto de divulgação) *“Aqui nasce o Rio Tietê. E pede cuidados desde o berço”*, 1996.
- [22] SABESP (folheto de divulgação) *“Saiba tudo sobre o Projeto Tietê”*, sd.
- [23] SABESP e FUNDAÇÃO SOS MATA ATLÂNTICA (Núcleo União Pró-Tietê) *“Observando o Tietê - Siga o rio e saiba como ajudar o Tietê”*, sd.
- [24] *“Região metropolitana começa a se despoluir”* in Revista do DAE nº 151 48 (1988) 12.
- [25] D.C. Cooper, J.W. Morse, Environ. Sci. Technol., 32 (1998) 327.
- [26] F.M. Tack, F. Lapauw, M.G. Verloo, Talanta, 44 (1997) 2185.
- [27] U. Förstner, “Non-linear Release of Metals from Aquatic Sediments”, in “Biogeochemistry of Pollutants in Soils and Sediments”, W. Salomons e W. M. Stigliani (editores), Springer-Verlag, Alemanha, 1995, pg 247–307.
- [28] American Public Health Association, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 19th edition, Water Environment Federation, American Water Works Association, 1995.
- [29] N. R. Urban “Retention of Sulfur in Lake Sediments” in “Environmental Chemistry of Lakes and Reservoirs”, L. A. Baker (editor) Advances in Chemistry Series 237, American Chemical Society, Washington, DC, USA, 1994, pg 323-369.
- [30] P. O’Neill “Environmental Chemistry” 2nd ed. Chapman & Hall, London, UK, 1993.
- [31] J. Ruzicka and G. D. Marshall, Anal. Chim. Acta, 237 (1990) 329.
- [32] L. T. Skeggs, Am. J. Clin. Pathol., 28 (1957) 311.
- [33] J. Ruzicka and E. H. Hansen, Anal. Chim. Acta, 78 (1975) 145.

- [34] J. Ruzicka, E.H. Hansen, *Anal. Chim. Acta*, 99 (1978) 37.
- [35] J. Ruzicka, E.H. Hansen, *Flow Injection Analysis*, 2nd ed., Wiley & Sons, New York, 1988.
- [36] C. Pasquini, W. A. Oliveira, *Anal. Chem.*, 57 (1985) 2575.
- [37] J. Ruzicka, *Anal. Chim. Acta*, 261 (1992) 3.
- [38] J. Ruzicka, *Analyst*, 119 (1994) 1925.
- [39] O. Thomas, F. Théraulaz, V. Cerdà, D. Constant, P. Quevauviller, *Trends Anal. Chem.*, 16 (1997) 419.
- [40] V. Cerdà, J. M. Estela, R. Forteza, A. Cladera, E. Becerra, P. Altimira, P. Sitjar, *Talanta*, 50 (1999) 695.
- [41] E.A.G. Zagatto, F.R.P. Rocha, P.B. Martelli, B.F. Reis, *Pure Appl. Chem.*, 73 (2001) 45.
- [42] N. W. Barnett, C. E. Lenehan and S. W. Lewis, *Trends Anal. Chem.*, 18 (1999) 346.
- [43] V. Cerdà, A. Cerdà, A. Cladera, M. T. Oms, F. Mas, E. Gómez, F. Bauzá, M. Miró, R. Forteza, J. M. Estela, *Trends Anal. Chem.*, 20 (2001) 407.
- [44] C. E. Lenehan, N. W. Barnett, S. W. Lewis, *Analyst*, 127 (2002) 997.

CAPÍTULO I

Determinação espectrofotométrica de sulfeto volatilizado

por ácido em sedimentos do rio Tietê por injeção

seqüencial explorando a química do método do azul de metileno

1. INTRODUÇÃO

O sulfeto em sedimentos de rios tem um importante papel no transporte e partição de metais pesados entre as fases sólida e aquosa nos ambientes aquáticos [1]. Isto ocorre porque os cátions de metais pesados ficam imobilizados nos sedimentos anóxidos devido à extremamente baixa solubilidade dos sais na forma de sulfetos desses metais. Mas, por outro lado, quando estes sedimentos anóxidos contaminados são submetidos a condições de oxigenação como, por exemplo, a dragagem, eles podem ser oxidados a sulfato e liberarem na fase aquosa tanto íons hidrogênio como os cátions de metais pesados [1-3]. Förstner [3] define um “coeficiente de formação de ácido” como um método para estimar a capacidade de produção de ácidos por ambientes aquáticos. Além do fato de o sulfeto por si mesmo ser um poluente tóxico, ele controla a mobilidade dos metais pesados em ambientes aquáticos, além de afetar a alcalinidade desses ambientes [1-3].

Métodos analíticos para uma determinação rápida de sulfetos são desejáveis para monitoramento ambiental, mas uma das maiores dificuldades para a implementação efetiva desses métodos é a falta de estabilidade dos padrões de sulfeto. O método por titulação iodométrica não exige padrões de sulfeto; mas, por outro lado, a sua sensibilidade é relativamente baixa, não sendo possível a sua aplicação para soluções de sulfeto com concentrações abaixo de 1 mg L^{-1} [4].

Além do método iodométrico, a American Public Health Association (APHA) recomenda métodos espectrofotométricos baseados no método do azul de metileno, assim como um método potenciométrico baseado em eletrodo íon-seletivo de sulfeto de prata [4]. A APHA também recomenda um outro método espectrofotométrico com análise automatizada por fluxo segmentado (SFA) no qual o ácido sulfídrico formado é dialisado através de uma membrana permeável e então determinado pelo método do azul de metileno [4,5].

Foram descritos na literatura métodos de análise por injeção em fluxo com alta frequência de amostragem baseados no método do azul de metileno e na do nitroprussiato [6]. Estes métodos, entretanto, requerem freqüentes recalibrações

com padrões de sulfeto recém preparados devido a oscilações na vazão de solução durante um dia de trabalho. Estas oscilações são oriundas da deformação e aquecimento dos tubos provocados pela bomba peristáltica durante o uso contínuo.

Para estabilizar o sulfeto em amostras aquáticas, a adição de acetato de zinco é recomendada [4]. Cassella e colaboradores [7] sugerem um método por injeção em fluxo baseado no método do azul de metileno onde a amostra é injetada no sistema para a análise na forma de uma suspensão de sulfeto de zinco homogeneizada por ultra-som. De acordo com esses autores, não foi observada nenhuma variação do teor de sulfeto nessas amostras em um período de até sete dias, porém, o problema das recalibrações não foi discutido.

A análise por injeção seqüencial (SIA) foi proposta por Ruzicka e Marshall [8] como uma técnica robusta de análise em fluxo que pode conciliar as necessidades de processos industriais e de monitoramento ambiental, com mínimas necessidades de manutenção e recalibração. Isto é alcançado usando-se para impulsionar e manter o fluxo uma bomba de pistão que não contém partes flexíveis ou deformáveis como alguns tipos de bombas peristálticas. Isto garante uma excelente precisão no controle da vazão de solução, assim como nos volumes de amostra e reagentes [8,9].

Neste capítulo descreveremos como foi desenvolvido um método de SIA com detecção espectrofotométrica para a determinação de sulfeto baseado no método do azul de metileno, com a determinação da estabilidade das curvas de calibração por um período de até duas semanas. Esta metodologia desenvolvida foi aplicada na determinação de sulfeto volatilizado por ácido (AVS) em sedimentos coletados em reservatórios do sistema Tietê, assim como no próprio rio Tietê.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Reagentes

Todos os reagentes químicos utilizados foram de grau de pureza analítico (PA).

2.1.1. Soluções

Todas as soluções utilizadas foram preparadas com água destilada recém fervida.

2.1.1.1. Soluções de sulfeto

A solução padrão de sulfeto foi preparada diariamente a partir do sal $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ em uma concentração de $3,13 \text{ mmol L}^{-1}$ (100 mg L^{-1} de sulfeto) em meio de $\text{NaOH } 25 \text{ mmol L}^{-1}$. Esta solução foi padronizada com uma solução de iodo padrão terciário de concentração $(12,62 \pm 0,06) \text{ mmol L}^{-1}$ e de tiosulfato padrão secundário de concentração $(24,96 \pm 0,06) \text{ mmol L}^{-1}$, que fora previamente padronizada com dicromato de potássio e iodeto [4,10]. As concentrações das soluções de trabalho de sulfeto foram preparadas numa faixa de concentração entre $1,562$ e $2498 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ ($0,05009$ e $80,11 \text{ mg L}^{-1}$ de sulfeto). Estas soluções foram preparadas pela diluição da solução estoque de sulfeto $3,13 \text{ mmol L}^{-1}$ (100 mg L^{-1} de sulfeto) também com $\text{NaOH } 25 \text{ mmol L}^{-1}$.

2.1.1.2. Soluções de outros reagentes

O método otimizado para a determinação de sulfeto por SIA através do método do azul de metileno baseia-se no uso de dois reagentes:

Reagente 1: Solução de dicloridrato de N,N-dimetil p-fenileno diamina (DMPD) $3,63 \text{ mmol L}^{-1}$ em meio de $\text{HCl } 1,1 \text{ mol L}^{-1}$. Esta solução foi preparada a cada semana e armazenada em frasco âmbar. Essa solução pode ser usada por períodos de até uma semana sem precisar ser refeita.

Reagente 2: Solução de cloreto de Fe(III) , 19 mmol L^{-1} em meio de $\text{HCl } 1,1 \text{ mol L}^{-1}$.

A solução transportadora utilizada durante os experimentos com SIA foi uma solução de HCl 1,1 mol L⁻¹.

2.2. Aparelhagem

Os experimentos de análise por injeção seqüencial foram realizados com o aparelho “FiaLab 3500” da Alitea (Medina, WA, USA) montado conforme descrito na Figura 1. As soluções foram impulsionadas através do sistema com uma bomba de pistão. O direcionamento das soluções através do sistema foi obtido através de uma válvula rotatória de 8 portas (RV) da Valco Instrument Company (Houston, TX, USA). A bobina coletora (HC) foi construída com um tubo de Teflon (PTFE) de 3 metros e diâmetro interno de 0,8 mm e a bobina de reação (RC) com um tubo de mesmo diâmetro interno, mas com 0,5 m de comprimento. Todas as conexões entre os tubos foram feitas ou com tubos de Teflon de diâmetro interno 0,5 mm ou com conexões, também em Teflon, da Upchurch (Oak Harbor, WA, USA). A detecção foi feita com um espectrofotômetro da Micronal modelo B382 (São Paulo, SP, Brasil) com uma cela de fluxo com formato em U de 10 mm de caminho ótico e 80 µL de volume interno (Hellma GmbH&Co., Mulheim, Baden, Alemanha). O controle da bomba e da válvula foi feito com o software FiaLab 3500 e a aquisição dos dados com a placa PC-LPM-16 da National Instruments (Austin, TX, USA).

2.3. Procedimento da Análise por Injeção Seqüencial

A descrição a seguir está baseada na Figura 1.

Figura 1 – Esquema de injeção seqüencial para determinação de sulfeto. C, solução transportadora de HCl 1,1 mol L⁻¹; SV, válvula de pistão; SP, pistão; RV, válvula de seleção rotatória multiportas; HC, bobina coletora (tubo de PTFE de 3 m de comprimento com 0,8 mm de diâmetro interno); RC1, bobina de reação (tubo de PTFE de 0,50 m de comprimento com 0,8 mm de diâmetro interno); RC2, bobina de diluição (tubo de PTFE de 3 m de comprimento com 0,8 mm de diâmetro interno); R1, reagente 1 (DMPD 3,63 mmol L⁻¹); R2, reagente 2 (FeCl₃ 19 mmol L⁻¹); D, cela detectora espectrofotométrica; W, descarte.

A bobina coletora HC, as bobinas de reação RC1 e RC2 são inicialmente preenchidas com solução transportadora. Os tubos conectando os reagentes com a válvula rotatória RV são preenchidos com as respectivas soluções. O detector é ajustado para o comprimento de onda de 745 nm.

A válvula de pistão SV conecta o pistão SP com o reservatório de solução transportadora C e, com uma vazão de $100 \mu\text{L s}^{-1}$, são aspirados para dentro da seringa $3000 \mu\text{L}$ de solução transportadora. A válvula do pistão então conecta o pistão com a válvula rotatória RV e o pistão aspira seqüencialmente, com uma vazão de $100 \mu\text{L s}^{-1}$, $200 \mu\text{L}$ de DMPD (R1) pela porta 2, $150 \mu\text{L}$ da amostra pela porta 3 e $200 \mu\text{L}$ de FeCl_3 (R2) pela porta 4. O pistão pára cada vez que a válvula rotatória RV está em uso para evitar diferenças de pressão e conseqüente formação de bolhas. Por fim, a válvula rotatória muda para a porta 1 e o pistão é esvaziado, através da bobina de reação RC1, em direção à cela de detecção, com uma vazão também de $100 \mu\text{L s}^{-1}$.

Quando a concentração de sulfeto nas amostras e padrão está entre 94 e $1000 \mu\text{mol L}^{-1}$ (3 a 32 mg L^{-1} de sulfeto), é realizada uma diluição *in-line* [11,12] através da aspiração de $150 \mu\text{L}$ de amostra na bobina coletora HC e imediata transferência deste volume para a bobina de diluição RC2 através da porta 7 de RV, utilizando-se nesta transferência $400 \mu\text{L}$ de solução transportadora. Essa diluição *in-line* no fundo consistem em uma diluição por reamostragem. A análise é então realizada pela aspiração seqüencial para a bobina coletora de $200 \mu\text{L}$ do reagente 1, $150 \mu\text{L}$ da amostra diluída da porta 7 e $200 \mu\text{L}$ do reagente 2, e subsequente injeção da zona de mistura na bobina de reação RC1 em direção à cela de detecção.

2.4. Amostras e Extração de Amostras

As amostras de sedimento foram coletadas em vários reservatórios de água no estado de São Paulo, a saber: Represa Billings na cidade de São Paulo, Barragem da Usina de Rasgão na cidade de Pirapora do Bom Jesus, no rio Tietê na cidade de Barra Bonita e no reservatório de Pedro Beicht na cidade de Cotia. A análise do sulfeto volatilizado por ácido (AVS) foi realizada com os primeiros

10 cm da camada de sedimento, pois esta é a camada mais sujeita a sofrer reações com a água de fundo dos reservatórios. Algumas amostras foram trazidas para o laboratório dentro dos tubos amostradores de acrílico, mas fechados e contendo uma camada de cerca de 10 cm de água, a qual minimiza o contato com a atmosfera. Estas amostras foram manuseadas em uma atmosfera inerte de nitrogênio. Outro grupo de amostras foi transferido, ainda no campo, para frascos plásticos contendo 10 mL de acetato de zinco 10% (massa/volume) que foi usado para estabilizar o sulfeto como ZnS [4]. Alíquotas de sedimento foram pegas de todos os pontos de amostragem para determinar-se a umidade destes sedimentos e poder-se expressar o AVS em termos de massa de sedimento seco.

Para a análise do sulfeto volatilizado por ácido foi realizada a extração do H_2S em um sistema fechado semelhante ao de Johnson-Nishita [13], utilizando-se ácido clorídrico 1 mol L^{-1} . Este sistema foi borbulhado com nitrogênio durante 30 minutos e o H_2S gerado foi coletado em balões volumétricos de 50 ou 100 mL contendo solução de aerada de NaOH 25 mmol L^{-1} .

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Otimização dos Parâmetros Instrumentais

De acordo com Boltz e Howell [14], o DMPD é primeiramente oxidado pelo Fe(III) para a forma de um composto intermediário que é depois reduzido pelo H₂S a forma do corante fenoltiazínico azul de metileno. Kuban e colaboradores [6] estudaram a reação e verificaram que tanto a cinética como o rendimento da reação são dependentes da concentração dos reagentes, acidez do meio, razão entre as concentrações de Fe(III) e DMPD, ordem da adição dos reagentes e tempo de reação.

Segundo Boltz e Howell a reação pode ser representada pelas etapas abaixo

No desenvolvimento da metodologia por injeção sequencial, a concentração utilizada de Fe(III) foi a mesma descrita no método automatizado para azul de metileno proposto pela APHA [4]. Como solução transportadora foi utilizado HCl 1,1 mol L⁻¹ e os reagentes foram preparados em HCl 1,1 mol L⁻¹ para minimizar os gradientes de índices de refração que provocam o efeito Schlieren (Figura 2).

Figura 2 – Efeito Schlieren – Na figura (a), na qual foi utilizada água como solução transportadora, vemos a distorção do sinal devido ao efeito Schlieren. Na figura (b), na qual a solução transportadora é de HCl 1,1 mol L⁻¹, o efeito foi eliminado.

Dados obtidos com solução de sulfeto 1,0 mg L⁻¹, Sv = 150 μL, L = 50 cm e Q = 100 μL s⁻¹ (λ = 745 nm).

O DMPD foi avaliado nas concentrações de 1,82 [4]; 3,63 e 7,27 mmol L⁻¹ em HCl 1,1 mol L⁻¹. A zona de amostra de volume S_v μ L foi colocada entre zonas de DMPD e Fe(III) de 200 μ L cada para verificar a influência no sinal analítico dos parâmetros vazão, comprimento da bobina de reação e volume de amostra.

A influência do comprimento da bobina de reação no coeficiente de dispersão e no sinal de absorbância (com o branco já descontado) está representado na Figura 3.

Figura 3 – Influência do comprimento da bobina de reação no coeficiente de dispersão e na absorbância no pico máximo de uma solução de sulfeto 1 mg L^{-1} em função da concentração de dicloridrato de N,N-dimetil p-fenileno diamina (DMPD). Um volume de amostra de $50 \text{ }\mu\text{L}$ e uma vazão de $100 \text{ }\mu\text{L s}^{-1}$ foram usados nesse experimento.

Como podemos observar na Figura 3, o sinal analítico diminui com o aumento do comprimento da bobina de reação. Esse fato pode ser explicado pelo grande aumento da dispersão da zona de amostra que acaba superando o aumento de sinal promovido pelo aumento do rendimento da reação de formação do azul de metileno. O coeficiente de dispersão foi determinado como sendo a razão A^0/A , onde A^0 é a absorbância registrada quando a cubeta está preenchida com uma solução pura de KMnO_4 $0,050 \text{ g L}^{-1}$ e A é a absorbância no máximo do pico quando a solução de KMnO_4 é submetida exatamente ao mesmo procedimento a que são submetidas as soluções de sulfeto. Para isto, a solução de KMnO_4 foi colocada na posição da amostra (porta 3 da válvula rotatória, Figura 1) e utilizado como solução transportadora água desionizada, que também foi utilizada no lugar do DMPD e Fe(III) (respectivamente, portas 2 e 4 de RV, Figura 1). Este procedimento permite determinar-se a dispersão total da amostra no sistema SIA [12], incluindo a dispersão da bobina coletora e da bobina de reação.

A Figura 4 mostra a influência da vazão no sinal analítico e no coeficiente de dispersão. Neste caso, a dispersão da zona de amostra é pouco afetada pela vazão. Mas o sinal analítico obtido com uma solução de DMPD $1,82 \text{ mmol L}^{-1}$ decresce significativamente com os tempos de residência menores (vazões maiores que $50 \mu\text{L s}^{-1}$). Já para soluções de DMPD $3,63 \text{ mmol L}^{-1}$ valores de absorbância similares são obtidos com vazões de 50 ou $100 \mu\text{L s}^{-1}$. Para a solução de DMPD $7,27 \text{ mmol L}^{-1}$ o máximo de sinal foi observado com uma vazão de $100 \mu\text{L s}^{-1}$.

Figura 4 – Influência da vazão no coeficiente de dispersão e na absorbância na altura de pico máxima de uma solução de sulfeto 1 mg L^{-1} como função da concentração de dicloridrato de N,N-dimetil p-fenileno diamina (DMPD). Foram usados $150 \mu\text{L}$ de volume de amostra e uma bobina de reação de 50 cm .

A Figura 5 revela o efeito de uma parada de fluxo (stopped flow) de 60 segundos realizada após a zona de reação ter sido injetada em direção à cela de detecção e utilizando-se duas vazões diferentes e duas concentrações de DMPD também diferentes. Para a solução de DMPD $1,82 \text{ mmol L}^{-1}$ (Fig. 5a) a uma vazão de $50 \text{ } \mu\text{L s}^{-1}$, a reação é quase completada e a parada de fluxo praticamente não altera o sinal. Mas para a vazão de $100 \text{ } \mu\text{L s}^{-1}$, a parada de fluxo conduz a um aumento de cerca de 33% na absorbância. Para a solução de DMPD de concentração $3,63 \text{ mmol L}^{-1}$ (Fig. 5b), a formação de azul de metileno é mais rápida e a reação ocorre quase que completamente, o que é evidenciado pela similaridade das alturas de pico obtidas com ambas vazões assim como pela absorbância constante (ou melhor ainda, decrescente) observada durante o período de parada de fluxo. Este decréscimo de sinal pode ser explicado pela decomposição do azul de metileno formado na reação.

Figura 5 – Efeito de um período de 60 s de parada de fluxo (stopped flow) no sinal analítico de uma solução de sulfeto de 1 mg L^{-1} em função da vazão e da concentração de dicloridrato de N,N-dimetil p-fenileno diamina (DMPD) em (a) $1,82$ e (b) $3,63 \text{ mmol L}^{-1}$ de DMPD. Foram utilizados $150 \mu\text{L}$ de volume de amostra e uma bobina de reação de 50 cm .

A Figura 6 mostra que o sinal analítico aumenta com o aumento do volume de amostra até 150 μL . Volumes de amostra maiores que este valor levam a uma diminuição do sinal analítico devido a dois fatores: (i) diminuição da zona de interpenetração (Figura 7), que é uma característica limitante dos sistemas de injeção seqüencial [15] e (ii) uma possível oxidação do sulfeto pelo Fe(III) em uma das fronteiras da zona de reação. Foram testadas outras seqüências de aspiração das zonas de reagente de 200 μL e da zona de amostra de 150 μL para dentro da bobina coletora, mas nenhuma dessas outras seqüências trouxe um aumento de sinal analítico (Figura 8).

Figura 6 – Influência do volume de amostra no coeficiente de dispersão e na absorbância na altura máxima de pico de solução de sulfeto 1 mg L^{-1} em função da concentração de dicloridrato de N,N-dimetil p-fenileno diamina (DMPD). A bobina de reação tinha 50 cm de comprimento e a vazão era de $100\text{ }\mu\text{L s}^{-1}$.

Figura 7 – Influência do volume de amostra aspirado (S_v) na interpenetração das zonas de reagente e amostra. (a) $S_v = 100 \mu L$; (b) $S_v = 200 \mu L$. A região onde há sobreposição das três curvas corresponde à zona de interpenetração. Dados obtidos com solução $KMnO_4$ de concentração $0,050 g L^{-1}$ com as seguintes condições experimentais: volumes correspondentes ao $Fe(III)$ e DMPD de $200 \mu L$, bobina de reação de $50 cm$ e vazão de $100 \mu L s^{-1}$.

Figura 8 – Influência no sinal analítico da seqüência de aspiração dos reagentes e amostra para dentro da bobina coletora:

- (A) DMPD, amostra, Fe(III); (B) Fe(III), amostra, DMPD;
 (C) amostra, Fe(III), DMPD; (D) amostra, DMPD, Fe(III);
 (E) Fe(III), DMPD, amostra; (F) DMPD, Fe(III), amostra.

Condições experimentais: Bobina de reação de 50 cm, vazão de 100 $\mu\text{L s}^{-1}$, volume de amostra de 150 μL e volumes de DMPD e Fe(III) de 200 μL .

Nas condições otimizadas foi melhor utilizar uma solução de DMPD de $3,63 \text{ mmol L}^{-1}$ ao invés de uma solução de concentração $7,27 \text{ mmol L}^{-1}$ já que o ganho de sensibilidade com a solução mais concentrada é muito pequeno para um gasto em dobro do reagente.

A Figura 9 mostra o sinal analítico observado para os padrões de sulfeto utilizando as condições otimizadas, as quais representam o melhor compromisso entre a frequência de amostragem, sensibilidade e economia de reagentes. Uma relação linear é observada entre a concentração de sulfeto e a absorbância no máximo de pico na faixa de concentração de sulfeto entre $0,05$ a 2 mg L^{-1} , resultando em um limite de detecção de $0,040 \text{ mg L}^{-1}$ e uma frequência de amostragem de 60 h^{-1} .

O limite de detecção foi calculado pelo método da propagação de erro proposto por Long e Winefordner [16] através da equação abaixo:

$$LD = \frac{3 \sqrt{s_b^2 + s_i^2 + \left[\frac{i}{m}\right]^2 s_m^2}}{m}$$

onde m e i representam, respectivamente, os valores dos coeficientes angular e linear e s_m , s_i e s_b representam, pela ordem, as estimativas dos desvios padrão do coeficiente angular, do coeficiente linear e do branco.

Sob as condições apresentadas na Figura 9, os parâmetros estatísticos da faixa linear das curvas analíticas foram reprodutíveis com uma precisão de 4% para curvas analíticas obtidas em 5 dias diferentes em um período de duas semanas, utilizando-se sempre soluções de reagentes e de padrões recém preparadas. Estes resultados estão apresentados na Tabela 1 e demonstram a robustez do método SIA.

Figura 9 – Sinais SI para concentrações de S^{2-} de (A) 0,050; (B) 0,10; (C) 0,20; (D) 0,40; (E) 0,60; (F) 1,0; (G) 1,5; (H) 2,0 e (I) 4,0 mg L⁻¹ obtidas com o sistema descrito na Figura 1. Volume de amostra = 150 μ L, volumes de R1 e R2 = 200 μ L, vazão = 100 μ L s⁻¹ e percurso analítico = 50 cm. A figura inserida corresponde à curva analítica.

Tabela 1 – Repetibilidade das curvas analíticas obtidas numa faixa de concentração de S^{2-} entre 0,05 a 2,0 mg L⁻¹ e de 4 a 32 mg L⁻¹ pelo método SIA utilizando as condições experimentais descritas na Figura 9 durante um período de 14 dias.

As soluções de S^{2-} entre 4 e 32 mg L⁻¹ foram analisadas depois de diluição *in-line*.

Dia	Faixa de concentração (mg L ⁻¹)	Coeficiente angular (L mg ⁻¹)	Coeficiente linear	Coeficiente de correlação	n ^a
1	0,05 - 2,0	0,132 ± 0,002	0,003 ± 0,002	0,9993	9
3	0,05 - 2,0	0,132 ± 0,002	0,004 ± 0,002	0,9994	10
5	0,05 - 2,0	0,142 ± 0,002	0,003 ± 0,002	0,9995	10
7	0,05 - 2,0	0,141 ± 0,002	0,004 ± 0,002	0,9993	10
14	0,05 - 2,0	0,135 ± 0,002	0,001 ± 0,002	0,998	10
1	4 – 32	0,0078 ± 0,0003	0,012 ± 0,005	0,998	5
3	4 – 32	0,0082 ± 0,0003	0,011 ± 0,005	0,998	5
5	4 – 32	0,0071 ± 0,0002	0,012 ± 0,003	0,998	5
7	4 – 32	0,0078 ± 0,0002	0,010 ± 0,003	0,9993	5
14	4 – 32	0,0074 ± 0,0002	0,006 ± 0,003	0,998	5

^a – Número de pontos experimentais.

A Figura 10 mostra o sinal analítico obtido depois da diluição *in-line* das soluções de sulfeto com concentrações variando de 4 a 80 mg L⁻¹, e apresentando uma resposta linear até 32 mg L⁻¹. Os parâmetros estatísticos das curvas analíticas obtidas com soluções de sulfeto entre 4 e 32 mg L⁻¹ também estão presentes na Tabela 1.

Para a realização da diluição *in-line* foi utilizado um volume de transferência (Tv) de 400 µL, pois este volume de transferência permite um aumento do coeficiente de dispersão de 13 vezes, como revelado pelo estudo presente na Figura 11.

Uma larga faixa de concentrações de sulfeto pode ser automaticamente analisada pela metodologia proposta. O programa de computador que controla o sistema pode ser escrito com duas sub-rotinas, de tal forma que a primeira executa a análise sem diluição. Se a absorbância na altura máxima do pico for maior que um valor de absorbância previamente determinado para uma solução de sulfeto 2 mg L⁻¹, a segunda subrotina é acionada e a amostra é re-analisada depois de realizada a diluição *in-line*.

Figura 10 – Sinais SI para concentrações de S^{2-} de (A) 4,0; (B) 8,0; (C) 10,0; (D) 20,0; (E) 32,0 e (F) 80,1 mg L⁻¹ obtidos depois da diluição *in-line* com o sistema descrito na Figura 1. Condições experimentais: Volume de amostra = 150 μ L, volume de transferência = 400 μ L, volume de análise = 150 μ L volumes de R1 e R2 = 200 μ L, vazão = 100 μ L s⁻¹ e percurso analítico = 50 cm. A figura inserida corresponde à curva analítica.

Figura 11 – Relação entre o coeficiente de dispersão e o volume de transferência. Dados obtidos com solução de KMnO_4 $0,050 \text{ g L}^{-1}$ com $\lambda = 545 \text{ nm}$. Bobina de reação de 50 cm , vazão de $100 \mu\text{L s}^{-1}$, volume de amostra $150 \mu\text{L}$, volumes de R1 e R2 de $200 \mu\text{L}$ e volume de análise de $150 \mu\text{L}$.

3.2 Amostras de Sedimento

As determinações de AVS foram feitas em sedimentos de quatro reservatórios do sistema Pinheiros-Tietê. Três desses reservatórios estão localizados na Região Metropolitana de São Paulo (RMSP), que possui cerca de 17 milhões de habitantes. Na RMSP o sistema Pinheiros-Tietê recebe uma alta carga de esgotos industriais e residenciais, o que é refletido por altas concentrações de AVS entre 1,2 e 2,9 g kg⁻¹. O quarto local de amostragem, o rio Tietê na cidade de Barra Bonita, está localizado a 270 km rio abaixo da RMSP e apresenta valores de AVS da ordem de 9 a 14 mg kg⁻¹, refletindo a oxigenação das águas do rio ao longo do trajeto do mesmo.

Outras dezesseis amostras, com concentração de AVS entre 250 e 3000 mg kg⁻¹ foram analisadas tanto pelo método iodométrico [4] como pelo método do azul de metileno adaptado para SIA. Os resultados obtidos por ambas metodologias podem ser representados pela seguinte equação linear:

$$AVS_{SIA} = (1,04 \pm 0,02) AVS_{iodométrico} - (5 \pm 20)$$

Esta equação corresponde à regressão linear dos dados presentes na Figura 12. O coeficiente de correlação dessa reta é de 0,998.

Com um grau de confiança de 95%, o coeficiente linear inclui o valor zero e o coeficiente angular inclui o valor unitário, sugerindo assim que não há evidência de diferenças sistemáticas entre as duas metodologias [17].

Figura 12 – Comparação entre as concentrações obtidas por SIA e por iodometria para a concentração de sulfeto como AVS presente em sedimento do sistema Pinheiros-Tietê.

Na Tabela 2 constam alguns dados experimentais obtidos com amostras das represas Billings, Guarapiranga e reservatório Pedro Beicht. Estes dados demonstram que amostras de sedimento obtidas no mesmo ponto de amostragem têm um teor de AVS que pode variar até 470%, o que corrobora a adoção de uma mesma curva analítica durante um período de até duas semanas.

Foram realizados também estudos de recuperação de sulfeto através da adição controlada de quantidades de sulfeto de sódio a uma amostra de sedimento previamente seca. Estes resultados estão apresentados na Tabela 3.

Recuperações inferiores a 100% podem ser explicadas pela interação do sulfeto com componentes do sedimento, levando à formação de sais insolúveis em meio de ácido clorídrico, tais como o CuS.

O limite de determinação de AVS é dependente da massa de sedimento submetida à extração assim como do volume da solução receptora. Para 1 g de sedimento e 50 mL de solução de NaOH receptora, o limite de determinação de AVS por SIA é de 5 mg kg^{-1} , admitindo que o limite de quantificação seja de $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ na solução receptora de NaOH.

Tabela 2 – Resultados da determinação de sulfeto como sulfeto ácido volátil (AVS) pelo método SIA em amostras de sedimento das represas Billings e Guarapiranga e do reservatório Pedro Beicht. Nas represas Billings e Guarapiranga as amostras foram coletadas em dois pontos distintos (chamados aqui de P1 e P2). Todas as amostras foram coletadas em quadruplicata.

Ponto Amostral	AVS (mg kg ⁻¹)
Guarapiranga P1	56
Guarapiranga P1	57
Guarapiranga P1	45
Guarapiranga P1	19
Guarapiranga P2	565
Guarapiranga P2	399
Guarapiranga P2	824
Guarapiranga P2	951
Billings P1	13 571
Billings P1	5 645
Billings P1	3 831
Billings P1	8 253
Billings P2	1 680
Billings P2	293
Billings P2	912
Billings P2	1 319
Pedro Beicht	7
Pedro Beicht	6
Pedro Beicht	6
Pedro Beicht	2

Tabela 3 – Resultados da recuperação de sulfetos obtidos com sedimentos secos e livres de sulfeto volatilizado por ácido (AVS)^a.

Amostra	S ²⁻ adicionado (mg kg ⁻¹)	S ²⁻ determinado por Iodometria (mg kg ⁻¹)	S ²⁻ determinado por SIA (mg kg ⁻¹)
1	24,5	N.D.*	10,0 (40,8)**
2	49,0	N.D.	29,0 (59,2)
3	97,5	N.D.	82,0 (84,1)
4	196	N.D.	187 (95,4)
5	977	905 (92,6)	945 (96,7)
6	1222	1165 (95,4)	1240 (102)
7	1466	1445 (98,6)	1410 (96,2)
8	1954	1745 (89,3)	1765 (90,3)
9	2443	2345 (96,0)	2435 (99,7)

^a As adições de sulfeto foram feitas utilizando-se 1,0 g ($\pm$ 0,1 mg) de sedimento seco. O sulfeto gerado foi coletado em 50,00 mL de solução de NaOH 25 mmol L⁻¹.

* N.D., não detectado.

** Os valores entre parêntesis correspondem à porcentagem de recuperação.

4. CONCLUSÕES

A técnica SIA foi adequada para a determinação de sulfeto através do método do azul de metileno em uma faixa de concentração de 0,05 a 32 mg L⁻¹, desde que seja realizada uma etapa de diluição *in-line* para concentrações superiores a 2 mg L⁻¹. A flexibilidade do método SIA, juntamente com a estabilidade das curvas analíticas, torna possível a sua aplicação para monitoramento automatizado *in-situ* de poluentes em esgotos ou águas naturais, o que tem sido o objetivo de vários artigos publicados recentemente na literatura [18-20].

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] D.C. Cooper, J.W. Morse, *Environ. Sci. Technol.*, 32 (1998) 327.
- [2] F.M. Tack, F. Lapauw and M.G. Verloo, *Talanta*, 44 (1997) 2185.
- [3] U. Förstner, "Non-linear Release of Metals from Aquatic Sediments", in "Biogeodynamics of Pollutants in Soils and Sediments", W. Salomons e W. M. Stigliani (editores), Springer-Verlag, Alemanha, 1995, pg 247–307.
- [4] American Public Health Association, *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (1995). 19th ed., Water Environment Federation, American Water Works Association.
- [5] D. Francom, L.R. Goodwin and F. P. Dieken, *Anal. Letters*, 22 (1989) 2587.
- [6] V. Kuban, P.K. Dasgupta and J.N. Marx, *Anal. Chem.*, 64 (1992) 36.
- [7] R.J. Cassella, L.G. de Oliveira and R.E. Santelli, *Spectrosc. Lett.*, 32 (1999) 469.
- [8] J. Ruzicka, G. D. Marshall, *Anal. Chim. Acta*, 237 (1990) 329.
- [9] G. D. Christian, *Analyst*, 119 (1994) 2309.
- [10] A.I. Vogel, *Análise Inorgânica Quantitativa*, Guanabara, Rio de Janeiro, 4^a ed., 1981, pg. 279.
- [11] P.C.C. Oliveira, J.C. Masini, *Analyst*, 123 (1998) 2085.
- [12] A. Baron, M. Guzman, J. Ruzicka and G.D. Christian, *Analyst*, 117 (1992) 1839.
- [13] C.M. Johnson, H. Nishita, *Anal. Chem.*, 24 (1952) 736.
- [14] D.F. Boltz, J.A. Howell, *Colorimetric Methods of Nometals*, Wiley, New York, 1978, pg. 474 - 477.
- [15] J.A. Vieira, I.M. Raimundo, B.F. Reis, E.A.G. Zagatto and J.L.F.C. Lima, *Anal. Chim. Acta*, 366 (1998) 257.
- [16] G. L. Long and J.D. Winefordner, *Anal. Chem.*, 55 (1983) 712A.
- [17] J.C. Miller, J.N. Miller, *Statistics for Analytical Chemistry*, Ellis Horwood Limited, Chichester, 1988.
- [18] F. Pouly, E. Touraud, J.F. Buisson and O. Thomas, *Talanta*, 50 (1999) 737.

- [19] O. Thomas, F. Théraulaz, V. Cerdà, D. Constant and P. Quevauviller, *Trends Anal. Chem.*, 16 (1997) 419.
- [20] V. Cerdà, J.M. Estela, R. Forteza, A. Cladera, E. Becerra, P. Altimira and P. Sitjar, *Talanta*, 50 (1999) 695.

CAPÍTULO II

Explorando a análise por fluxo monossegmentado para realizar, *in-line*,

diluições e adições de padrão usando uma única

solução padrão estoque em procedimentos

espectrofotométricos de injeção seqüencial

1. INTRODUÇÃO

Procedimentos por injeção em fluxo usando uma única solução padrão para realizar diluição e adição de padrão, *in-line*, têm sido descritos na literatura [1-15]. Esses métodos estão normalmente baseados na variação do volume do padrão [3-6], ou na variação da distância entre a válvula injetora e o detector [7,8]. Nesses procedimentos, a concentração do padrão dentro do sistema em fluxo não é caracterizada por um único valor ao longo da zona de amostra, mas sim por gradientes de concentração. Isto permite a utilização de um único padrão para realizar calibrações, através de diferentes estratégias tais como: amostragem de zona [2,9], zonas coalescentes [10-12] e gradiente de diluição [13]. As concentrações das soluções padrão geradas dentro dos canais de fluxo não são conhecidas, e o sinal gerado é normalmente relacionado com a concentração da solução padrão inicial não diluída, levando-se em conta parâmetros de diluição bem definidos, tais como os coeficientes de dispersão [14]. De acordo com Koscielniak [14], o principal problema dessas técnicas encontra-se no risco de se acumular erros durante a preparação *in-line* de padrões. Lugo e colaboradores [15] propuseram um sistema de fluxo *closed-loop* no qual a mistura do padrão e da amostra é feita num pequeno compartimento para que ocorra a homogeneização da mesma, de forma semelhante aos procedimentos manuais.

Baron e colaboradores [16] propuseram um procedimento de análise por injeção seqüencial (SIA) para realizar a calibração com uma solução padrão única injetada numa bobina de diluição auxiliar. A extensão da diluição é determinada pelo volume de amostra e pelo volume usado para injetar a amostra dentro da bobina auxiliar. A amostragem de pequenos volumes da zona de diluição permite a construção de uma curva de calibração levando-se em conta vários fatores de dispersão que aparecem no sistema para calcular a concentração do padrão nas zonas da solução diluída. Elsholz e colaboradores [17] propuseram o sistema SIA para realizar adições de padrão, baseados no controle preciso do tempo de acionamento da válvula de seleção, que por sua vez, fica sincronizada com a bomba peristáltica. Com isso, mistura-se a amostra com o padrão em uma

seqüência bem definida. Esta metodologia foi utilizada para a determinação de mercúrio em águas do rio Elba por absorção atômica de vapor frio.

A análise por fluxo monossegmentado (MSFA), proposta por Pasquini e Oliveira em 1985 [18], é uma técnica em fluxo na qual a zona de reação é isolada entre duas bolhas de ar, ou gás inerte, minimizando assim a dispersão dessa zona com a solução transportadora [19]. A diluição da amostra é limitada à sua mistura com os reagentes envolvidos na metodologia analítica, e pode ser facilmente calculada a partir de volumes de amostra e reagentes após a homogeneização apropriada dos monossegmentos. Os monossegmentos, sendo obtidos em fluxo, são gerados com alta repetibilidade de homogeneização e tempo, de modo que as medidas podem ser feitas antes que o sistema alcance o equilíbrio. Dessa forma, mantém-se uma das grandes vantagens típicas da análise por injeção em fluxo (FIA) e da análise por injeção seqüencial (SIA) [19]. Por outro lado, o tempo de residência pode ser aumentado sem prejuízo da sensibilidade e pode permitir, se necessário, que a reação atinja o equilíbrio sem que ocorra a dispersão axial da zona de reação com a solução transportadora. Vieira e colaboradores [20] estudaram diferentes estratégias para a amostragem em SIA, e verificaram que a utilização do fluxo monossegmentado leva a um aumento na sensibilidade em comparação com as metodologias comuns de SIA.

As características do método MSFA poderiam facilitar a construção de curvas analíticas pela diluição *in-line* usando um padrão único ou a mecanização/automatização do método de adição de padrão [21]. Neste capítulo pretendemos demonstrar que o acoplamento dos métodos SIA e MSFA (SI-MSFA) resulta numa técnica adequada capaz de realizar essa tarefa. O método aqui proposto foi avaliado através de diluições do corante azul de bromotimol (BTB) e subsequente aplicação de metodologia espectrofotométrica para determinação de íons Fe(II) em um medicamento anti-anêmico, através da reação com 1,10-fenantrolina.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Reagentes e amostras

Todos os reagentes utilizados neste trabalho foram de grau analítico fornecidos pela Aldrich, Merck, Sigma ou Carlo Erba. As soluções de trabalho de azul de bromotimol (BTB) foram preparadas a partir de uma solução estoque de concentração 200 mg L^{-1} . Esta solução foi preparada por dissolução do reagente sólido em solução tampão de $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ $0,010 \text{ mol L}^{-1}$. As soluções de trabalho de BTB de concentrações entre 2 e 40 mg L^{-1} também foram preparadas em tampão borato. Este mesmo tampão foi utilizado como solução transportadora nos experimentos com BTB.

Para os experimentos que envolviam a reação do Fe(II), foram preparadas soluções de trabalho de concentrações entre 2 e 12 mg L^{-1} . Estas soluções foram preparadas em meio de HNO_3 $0,010 \text{ mol L}^{-1}$ por diluição de solução padrão da Carlo Erba de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ de concentração 1000 mg L^{-1} em ferro (III). As soluções de trabalho foram preparadas diariamente na presença de 1 g L^{-1} de ácido ascórbico para reduzir quantitativamente Fe(III) a Fe(II). O reagente complexante 1,10-fenantrolina (R1 na Figura 1) de concentração 5 g L^{-1} foi preparado por dissolução do reagente em solução tampão de ácido acético/acetato de sódio $0,10 \text{ mol L}^{-1}$. Esta solução tampão foi usada como solução transportadora nos experimentos com Fe(II). Para a determinação de ferro (II) foi utilizado o medicamento Ferrotrat B12 plus 1000 do laboratório Medley. Antes da análise foi adicionado à amostra ácido ascórbico em excesso.

2.2 Aparelhagem

Os experimentos foram realizados com o aparelho “FiaLab 3500” da Alitea (Medina, WA, USA) montado conforme descrito na Figura 1. As soluções foram impulsionadas através do sistema com uma bomba de pistão conectada a uma seringa de 5,0 mL. O direcionamento das soluções através do sistema foi obtido através de uma válvula rotatória (RV) da Valco Instrument Company (Houston, TX, USA). As dimensões e os materiais referentes à bobina coletora (HC) e às bobinas de reação (RC1 e RC2) estão especificados na Figura 1. Todas as conexões entre os reservatórios de reagentes/amostra (R1, R2, C e S) com as portas da válvula de seleção foram feitas ou com tubos de Teflon (PTFE) ou com conexões, também em Teflon, da Upchurch (Oak Harbor, WA, USA). Todos esses tubos e conexões tinham diâmetro interno de 0,5 mm. A detecção foi feita com um espectrofotômetro da Micronal modelo B382 (São Paulo, SP, Brasil) com uma cela de fluxo com formato em U de 10 mm de caminho ótico e 80 μ L de volume interno (Hellma GmbH&Co., Mulheim, Baden, Alemanha). O controle da válvula de pistão e da válvula rotatória multiportas foi feito com o software FiaLab 3500 e a aquisição dos dados com a placa PC-LPM-16 da National Instruments (Austin, TX, USA).

Figura 1 – Esquema da montagem de injeção seqüencial para realizar a técnica de MSFA. C, solução transportadora; SV, válvula do pistão; SP, pistão; HC, bobina coletora feita de tubo de Teflon (PTFE) com 3 m de comprimento e 0,8 mm de diâmetro interno; RV, válvula seletora rotatória com 8 portas; R1 e R2, reservatórios de reagentes; S, reservatório de amostra ou padrão; RC1 e RC2, bobinas de reação feitas de PTFE ou bobina de reação auxiliar/diluição (números entre parêntesis correspondem ao comprimento (em m) x diâmetro interno (em mm)); W, descarte; D, detector espectrofotométrico.

2.3 Procedimentos com eliminação de bolhas

2.3.1 Avaliação da diluição *in-line* usando solução de BTB

A primeira etapa do procedimento é realizada com o preenchimento de HC, RC1 e RC2 (ver Figura 1) com a solução transportadora (tampão borato $0,01 \text{ mol L}^{-1}$). O tubo de conexão à porta 3 da válvula de seleção rotatória (RV) é preenchido com solução de trabalho de BTB 20 mg L^{-1} (reservatório S) e o tubo de conexão à porta 4 é preenchido com solução transportadora (C) que nesse caso atuará como solução diluidora. A porta 6 do RV é usada para introduzir as bolhas de ar no sistema, e as portas 2 e 5 não são usadas. O detector espectrofotométrico é ajustado para 620 nm.

A válvula de pistão (SV) é ajustada para a posição "OUT", conectando o pistão com o reservatório de solução transportadora (Figura 1) e, com uma vazão de $100 \mu\text{L s}^{-1}$, $2100 \mu\text{L}$ de solução transportadora são aspirados para dentro da seringa. SV muda então para a posição "In", conectando a seringa com RV através de HC e o pistão dispensa $500 \mu\text{L}$ de solução transportadora em RC2 (porta 7), para a lavagem e eliminação de eventuais resíduos da análise anterior. RV então muda para a porta 6 e SP aspira $100 \mu\text{L}$ de ar para dentro de HC usando para isso uma vazão de solução de $100 \mu\text{L s}^{-1}$. Alternando RV entre as portas 3 e 4, zonas das soluções de BTB e solução diluidora (solução transportadora) são aspiradas para dentro de HC numa vazão de $40 \mu\text{L s}^{-1}$, formando uma região com duas ou quatro zonas de cada solução até que uma zona de mistura com $400 \mu\text{L}$ de volume total seja formada. Nesse momento, RV muda para a porta 6 e SP aspira mais $100 \mu\text{L}$ de ar para dentro de HC, completando assim o monossegmento. Para preparar uma solução de BTB de concentração 2 mg L^{-1} dentro do monossegmento, $40 \mu\text{L}$ de uma solução de trabalho de BTB 20 mg L^{-1} e $360 \mu\text{L}$ de solução transportadora são usados. Os volumes de BTB e solução transportadora são mudados para fornecer soluções de BTB no monossegmento dentro de uma faixa de concentração de 2 a 18 mg L^{-1} . Para facilitar a homogeneização dessa mistura, o volume total de cada solução é fracionado duas ou quatro vezes e, alternadamente aspirados para dentro do

monossegmento, formando zonas adjacentes de corante e de solução transportadora. Este procedimento é similar ao processo de amostragem binária proposto por Reis e colaboradores [29].

Para completar a homogeneização, RV muda para a porta 7 e SP injeta todo o monossegmento, incluindo as duas bolhas de ar, mais 100 μL de solução transportadora, oriundo de HC para RC2 a uma vazão de 100 $\mu\text{L s}^{-1}$. Em seguida, a bolha de ar próxima a RV é eliminada aspirando-se um volume de 250 μL (composto por solução transportadora, pelo volume total da bolha de ar e parte do monossegmento) oriundo de RC2 de volta para HC e dispensando em seguida esse volume através de uma porta de descarte auxiliar (porta 8 de RV). Na última etapa, RV muda para a porta 7 e 250 μL do monossegmento são aspirados para dentro de HC e injetados através de RC1 no detector (porta 1) até que a seringa seja esvaziada. Neste caso RC1 tem 0,5 m de comprimento e 0,8 mm de diâmetro interno. Com esse procedimento, a segunda bolha de ar permanece dentro de RC2 até que seja descartada na análise seguinte.

Para comparar os sinais analíticos obtidos pela solução de BTB preparada *in-line* e *off-line*, as soluções preparadas *off-line* foram analisadas pelo mesmo método descrito acima, usando a solução de BTB tanto nas portas 3 como na 4.

2.3.2 Adição de padrão

Esse procedimento é similar ao descrito para se comparar a diluição *in-line* e *off-line* utilizando a solução de BTB, acrescentando-se algumas modificações ao protocolo. Primeiramente, o reservatório R2 (Figura 1) passa a ser utilizado e contém solução de BTB 40 mg L^{-1} de BTB que é utilizada como padrão (porta 5). Simultaneamente, em S está contida a amostra de BTB de concentração “desconhecida” (porta 3). O volume do monossegmento é de 400 μL , compostos por 200 μL de amostra (S) e 200 μL de quantidades variáveis de C e da solução padrão de BTB 40 mg L^{-1} que define a concentração de BTB adicionada ao monossegmento. Os resultados foram comparados com aqueles obtidos pelo método de adição realizados *off-line* com as mesmas concentrações utilizadas no procedimento *in-line*.

2.3.3 Método de adição de padrão – estudo com Fe(II)

Esse procedimento também é parecido com aquele descrito no item anterior, com exceção de que C constitui-se de uma solução tampão de ácido acético/acetato de sódio $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ (porta 4), R1 (ver Figura 1) é o reagente 1,10-fenantrolina $27,7 \text{ mmol L}^{-1}$ (porta 2), R2 constitui-se de uma solução padrão de Fe(II) 12 mg L^{-1} (porta 5) e S é a solução de Fe de concentração desconhecida (porta 3). O volume total do monossegmento é de $400 \text{ }\mu\text{L}$, compostos por $200 \text{ }\mu\text{L}$ de S, $40 \text{ }\mu\text{L}$ de R1 e volumes variáveis de R2 e C para completar o volume restante. Após a eliminação da bolha de ar, $330 \text{ }\mu\text{L}$ do monossegmento são injetados através do detector para a leitura da absorbância.

2.4 Procedimentos sem eliminação de bolha

2.4.1 Curvas analíticas para Fe(II)

No procedimento que será descrito a seguir, as bolhas de ar não são mais eliminadas, mas sim injetadas através do detector e da porta de descarte. RC2 não é usado e RC1 é substituído por um tubo de 30 cm de PTFE com $1,6 \text{ mm}$ de diâmetro interno. A solução C é uma solução tampão ácido acético/acetato de sódio $0,10 \text{ mol L}^{-1}$, R1 é uma solução de reagente 1,10-fenantrolina $27,7 \text{ mmol L}^{-1}$ e R2 constitui-se da solução padrão de Fe(II) $2,5 \text{ mg L}^{-1}$. O detector é ajustado para 508 nm .

O pistão da seringa aspira $3000 \text{ }\mu\text{L}$ de C (SV na posição "OUT") numa vazão de $500 \text{ }\mu\text{L s}^{-1}$. Mudando SV para a posição "IN" e diminuindo a vazão para $40 \text{ }\mu\text{L s}^{-1}$, uma bolha de ar de $50 \text{ }\mu\text{L}$ é aspirada para dentro de HC e, na seqüência, o monossegmento com um volume total de $800 \text{ }\mu\text{L}$ é aspirado para HC. Esse volume total é formado a partir de $80 \text{ }\mu\text{L}$ de R1 e $720 \text{ }\mu\text{L}$ que, por sua vez, é constituído por diferentes volumes de C (solução tampão) e S (solução padrão $2,5 \text{ mg L}^{-1}$ de Fe(II)). Dessa forma, a concentração de Fe no monossegmento permanece na faixa entre $0,06$ e $2,2 \text{ mg L}^{-1}$. Os volumes de R1, C e S são fracionados em quatro zonas para facilitar a homogeneização. O monossegmento é então completado por aspiração de $50 \text{ }\mu\text{L}$ de ar para dentro de HC. A válvula

rotatória muda para a porta 1 e a zona de mistura é injetada através de RC1 a uma vazão de $40 \mu\text{L s}^{-1}$ enquanto o monossegmento está dentro de HC. Depois que o monossegmento deixa HC, a vazão aumenta para $100 \mu\text{L s}^{-1}$ até que a primeira bolha deixe o detector. Então a vazão é diminuída para $20 \mu\text{L s}^{-1}$ e são coletados os dados de absorbância estacionária representativos da solução do monossegmento. Apenas antes da segunda bolha entrar no detector é que a vazão é aumentada novamente para $100 \mu\text{L s}^{-1}$. Nessa vazão, a bolha não fica retida no interior da cela de fluxo.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Procedimentos com eliminação de bolhas

Além de minimizar a dispersão da zona de reação com a solução transportadora, a presença de duas bolhas de ar em MSFA também permite localizar exatamente a posição da zona de reação no sistema em fluxo. O desenvolvimento de sensores ópticos permite a adição de reagentes em posições pré-definidas do sistema em fluxo, o que possibilita uma completa homogeneização da amostra com os reagentes. Outra vantagem é a possibilidade de ativação da placa de aquisição de dados no exato momento em que o monossegmento está passando pela cela de fluxo [22]. Por outro lado, a retenção das bolhas de ar dentro da cela de detecção pode ser problemática, principalmente se o sistema estiver operando em controle de processos ou monitoramento ambiental, que são situações nas quais todo o sistema deve operar sem a vigilância do analista por longos períodos.

Numa primeira bateria de experimentos, a bolha próxima à válvula seletora foi eliminada após a homogeneização. Nesse procedimento, a etapa de homogeneização é realizada revertendo-se o fluxo da bobina coletora para a bobina de reação auxiliar e novamente para a bobina coletora. Consequentemente, a bobina de reação colocada entre a válvula seletora e o detector foi construída com a menor dimensão possível (50 cm de comprimento, 0,8 d.i.), a fim de minimizar a dispersão dos produtos de reação com a solução transportadora.

A comparação dos sinais analíticos obtidos com soluções de BTB preparadas *in-line* e *off-line* foi realizada, para as soluções preparadas por diluição *off-line*, através do SIA convencional. O volume de amostra utilizado nesta análise foi igual ao volume amostrado do monossegmento quando da análise por diluição *in-line*. A mesma porta da válvula de seleção é usada para introduzir a amostra diluída (preparada *off-line* ou *in-line*) dentro da bobina coletora. Os sinais analíticos obtidos estão representados na Figura 2. O gráfico inserido nesta figura é a relação entre as absorbâncias das soluções preparadas *in-line* e *off-line*.

Figura 2 – Sinais analíticos para soluções de BTB nas concentrações de 12 mg L^{-1} (esquerda) e 10 mg L^{-1} (direita) preparadas por diluição *off-line* em balão volumétrico e por diluição *in-line* em monossegmento. A figura inserida é a comparação do sinal obtido para as soluções preparadas *in-line* com o sinal das soluções *off-line*. Foram utilizadas soluções de BTB nas concentrações de 4 ; 6 ; 8 ; 10 ; 12 ; 14 ; 16 e 18 mg L^{-1} . As bolhas do monossegmento foram eliminadas antes da injeção no detector.

A relação entre os sinais analíticos das soluções preparadas *in-line* e *off-line* obedece a seguinte equação linear

$$ABS_{in-line} = (1,02 \pm 0,02) ABS_{off-line} - (0,01 \pm 0,01)$$

com um coeficiente de correlação de 0,998 ($n = 8$), onde ABS é a absorbância medida na altura máxima de pico (620 nm). Com um nível de confiança de 95%, o coeficiente linear da reta inclui o zero, enquanto o coeficiente angular inclui o 1, sugerindo assim que não há nada que evidencie diferenças sistemáticas entre as concentrações das soluções preparadas *in-line* e *off-line*.

Adições de padrão foram estudadas usando uma amostra sintética do corante BTB, uma amostra sintética de Fe(II) e um medicamento anti-anêmico no qual a concentração de Fe (como Fe(II)) foi determinada. Nesse estudo, a avaliação da exatidão do método proposto foi feita pela comparação com os resultados obtidos por adições de padrão realizadas em balões volumétricos. Nesses casos, metade do volume total do balão volumétrico foi preenchida com amostra, enquanto que o resto do volume foi completado com solução diluidora (solução tampão borato $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ no caso de BTB) ou solução diluidora mais reagente (solução tampão ácido acético/acetato de sódio $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ e 1,10-fenantrolina no caso de Fe(II)). O mesmo critério foi usado para formar o monossegmento; dessa forma, metade de seu volume foi feito com solução de amostra. Sinais analíticos típicos são mostradas na Figura 3 para determinação de ferro em medicamento anti-anêmico.

Figura 3 – Sinais analíticos de um experimento de adição de padrão usando a metodologia SI-MSFA com eliminação de bolhas de ar para a determinação de ferro total (como Fe(II)) em medicamento anti-anêmico. O volume total do monossegmento era de 400 μL composto por 200 μL de amostra e 40 μL de reagente 1,10-fenantrolina. O volume restante era composto de padrão e tampão acetato, respectivamente, com as seguintes combinações de volumes (μL): (A) 0 e 160; (B) 20 e 140; (C) 40 e 120; (D) 60 e 100; (E) 80 e 80; (F) 100 e 60. A concentração da solução padrão de ferro(II) era de 12 mg L^{-1} . A absorbância lida na altura máxima de pico (Y) e o volume de padrão adicionado (X) obedecem a equação: $Y = (0,00457 \pm 0,00003)X + (0,226 \pm 0,002)$, com $R = 0,99996$.

Na Figura 3 podemos observar que os sinais analíticos apresentam uma distribuição quase Gaussiana, que pode ser explicada pelo grande volume (330 μL) da zona de reação homogeneizada e do comprimento relativamente curto da bobina de reação que liga a válvula de seleção com o detector.

A concentração da amostra pode ser facilmente calculada a partir da equação 1 [23]:

$$C_x = \frac{bC_s}{mV_x}$$

onde C_x é a concentração da amostra, e b e m são, respectivamente, o coeficiente linear e angular da reta obtida do gráfico de sinal analítico em função do volume de solução padrão adicionado, C_s é a concentração da solução padrão utilizada e V_x é o volume de amostra. A estimativa do desvio padrão (s_{C_x}) de C_x é dado por [23]:

$$s_{C_x} = C_x \sqrt{\left[\frac{s_m}{m}\right]^2 + \left[\frac{s_b}{b}\right]^2}$$

onde s_m e s_b representam as estimativas dos desvios padrão do coeficiente angular e do coeficiente linear, respectivamente.

A Tabela 1 mostra os resultados das adições de padrão realizadas *in-line* e *off-line* para amostras sintéticas de BTB e Fe (II), e também do medicamento anti-anêmico. A análise estatística utilizando teste t-pareado mostra que num nível de confiança de 95% não existe evidência de diferenças sistemáticas entre os resultados.

Tabela 1 – Comparação entre os resultados obtidos para adição de padrão realizada por diluição *in-line* (através do método SI-MSFA) e por adição de padrão *off-line* (analisada através do método SIA convencional)

Amostra	Técnica	Coefficiente de Correlação	n ^a	Concentração de analito (mg L ⁻¹)
BTB ^b	SI-MSFA	0,9996	8	10,4 ± 0,2
BTB ^b	SIA	0,9996	6	10,2 ± 0,2
Ferro II ^b	SI-MSFA	0,9995	6	2,93 ± 0,08
Ferro II ^b	SIA	0,9995	6	2,83 ± 0,07
Ferro II ^c	SI-MSFA	0,99992	5	(1,19 ± 0,01) 10 ⁴
Ferro II ^c	SIA	0,99994	6	(1,23 ± 0,01) 10 ⁴

^a – Número de adições.

^b – Amostras sintéticas.

^c – Medicamento anti-anêmico.

3.2 Procedimentos sem eliminação de bolhas

Uma curva analítica para determinação de Fe(II) (Figura 4) foi construída através da diluição apropriada de uma solução padrão dentro do monossegmento, conforme descrito no item materiais e métodos deste capítulo. Os valores de absorbância apresentados na curva analítica (figura inserida na Figura 4) correspondem aos valores médios obtidos pela placa de aquisição de dados enquanto o monossegmento está fluindo através da cela espectrofotométrica. Os valores estacionários de absorbância mostram que a solução dentro do monossegmento está completamente homogeneizada.

O limite de detecção (LD) fornecido pelo método de propagação dos erros [24] foi de $0,025 \text{ mg L}^{-1}$ de Fe(II). Esse limite de detecção, comparado ao valor de $0,050 \text{ mg L}^{-1}$ relatado pelo método de SIA convencional otimizado [25], representa um pequeno progresso que pode ser atribuído à minimização da dispersão, o que é uma significativa vantagem do método MSFA [26].

Na Tabela 2 encontram-se os valores de absorbância do complexo Fe(phen)_3 determinados experimentalmente por SI-MSFA e os valores calculados pela lei de Beer utilizando-se o valor da absorvidade molar (ϵ) deste complexo ($\epsilon = 1,10 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) [27]. A inclinação da curva analítica obtida por SI-MSFA foi $0,181 \pm 0,001 \text{ L mg}^{-1}$, correspondente a $1,01 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1}$, o que é um valor muito próximo de $1,10 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ descrito na literatura [27] para a absorvidade molar do complexo formado entre Fe(II) e o-1,10-fenatrolina (admitindo que o caminho óptico da cela do fluxo seja 1 cm). A diferença pode ser atribuída à pequena dispersão que a amostra sofre mesmo em sistemas MSFA.

A semelhança entre os valores de absorvidade molar obtidos experimentalmente e o presente na literatura sugere que a reação completa-se no sistema SI-MSFA. O método SI-MSFA supera a falta de uma completa sobreposição entre reagente e zonas de amostra, um inconveniente dos sistemas SIA [28], assegurando um excesso de reagente ao longo da zona de reação, minimizando assim essa fonte potencial de inexatidão.

Figura 4 – Sinais analíticos obtidos por SI-MSFA para as seguintes concentrações de Fe(II) (em mg L⁻¹) de: (A) branco; (B) 0,060; (C) 0,12; (D) 0,24; (E) 0,48; (F) 0,96; (G) 1,40; (H) 1,80; (I) 2,20. Estas soluções foram preparadas por diluição *in-line* de uma solução padrão estoque de 2,50 mg L⁻¹. A relação entre a absorbância (Y) e a concentração de Fe(II) (X) obedece a equação: $Y = (0,181 \pm 0,001) X + (0,000 \pm 0,001)$, com $R = 0,99995$, onde o coeficiente angular apresenta a unidade L mg⁻¹.

Tabela 2 – Valores de absorvância para o complexo Fe(phen)_3 determinados experimentalmente por SI-MSFA e através da lei de Beer.

Concentração de ferro(II) (mg L^{-1})	Absorvância (experimental)	Absorvância (calculada)
0,06	$0,011 \pm 0,002$	0,012
0,12	$0,023 \pm 0,002$	0,024
0,24	$0,042 \pm 0,003$	0,047
0,48	$0,085 \pm 0,002$	0,095
0,96	$0,174 \pm 0,003$	0,189
1,44	$0,259 \pm 0,006$	0,284
1,80	$0,324 \pm 0,003$	0,355
2,16	$0,393 \pm 0,002$	0,425

4. CONCLUSÕES

Nesse capítulo demonstrou-se o quanto as características dos métodos em fluxo já bem estabelecidos MSFA e SIA podem ser combinadas para realizar diluições *in-line*, permitindo a mecanização de procedimentos de adição de padrão ou a construção de curvas analíticas usando uma solução padrão estoque única.

A principal vantagem do método SI-MSFA está na facilidade em calcular-se as concentrações, uma vez que cada monossegmento pode ser imaginado como um pequeno balão volumétrico. Consequentemente, não há necessidade de levar-se em conta o coeficiente de dispersão para calcular as concentrações. Outra vantagem da junção de SIA com MSFA é a eficiente homogeneização das amostras com os reagentes, assegurando um apropriado excesso estequiométrico dos reagentes ao longo da zona de reação. Essa é, aliás, uma tarefa difícil de realizar com o método SIA convencional quando muitos reagentes estão envolvidos. O método proposto pode ser adicionalmente desenvolvido para realizar monitoramentos automáticos de amostras complexas ambientais e industriais, que são situações que freqüentemente requerem a mudança de matrizes e adição de padrão, mas nas quais uma elevada freqüência de amostragem não é um pré-requisito determinante.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] J. Ruzicka, E.H. Hansen, Flow Injection Analysis, Wiley, New York, 1988.
- [2] B. Karlberg, G. Pacey, Flow Injection Analysis: A Practical Guide, Elsevier, Amsterdam, 1989.
- [3] J. F. Tyson, Spectrochim. Acta, 14 (1991) 169.
- [4] Z. Fang, B. Welz, M. Sperling, Anal. Chem., 65 (1993) 1682.
- [5] V. Carbonell, A. Sanz, A. Salvador, M. de la Guardia, J. Anal. Atom. Spectrosc., 6 (1991) 223.
- [6] P. Koscielniak, J. Janiszewska, Z. Fang, Chem. Anal. (Warsaw), 41 (1996) 85.
- [7] P. Koscielniak, Anal. Chim. Acta, 367 (1998) 101.
- [8] J. F. Tyson, C. E. Adeeyinwo, J. M. H. Appleton, S. R. Bysouth, A. B. Idris, L. L. Sarkissian, Analyst, 110 (1985) 487.
- [9] B. F. Reis, M. F. Giné, F. J. Krug, H. B. Filho, J. Anal. Atom. Spectrosc., 7 (1992) 865.
- [10] E. A. G. Zagatto, A. O. Jacintho, F. J. Krug, B. F. Reis, Anal. Chim. Acta, 145 (1983) 169.
- [11] M. F. Giné, B. F. Reis, E. A. G. Zagatto, F. J. Krug, A. O. Jacintho, Anal. Chim. Acta, 155 (1983) 131.
- [12] E. C. Silva, M. C. U. Araujo, R. S. Honorato, J. L. F. C. Honorato, E. A. G. Zagatto, S. M. B. Brieza, Anal. Chim. Acta, 319 (1996) 153.
- [13] M. C. U. Araujo, C. Pasquini, R. E. Bruns, E. A. G. Zagatto, Anal. Chim. Acta, 171 (1985) 337.
- [14] P. Koscielniak, Anal. Chim. Acta, 438 (2001) 323.
- [15] I. Lugo, H. Carrero, L. E. Leon, Anal. Lett., 34 (2001) 2735.
- [16] A. Baron, M. Guzman, J. Ruzicka, G. D. Christian, Analyst, 117 (1992) 1839.
- [17] O. Elsholz, C. Frank, B. Stachel, H. Reincke, R. Ebinghaus, Anal. Chim. Acta, 438 (2001) 251.
- [18] C. Pasquini, W. A. Oliveira, Anal. Chem., 57 (1985) 2575.
- [19] C. Pasquini J. Braz. Chem. Soc., 10 (1999) 527.

- [20] J. A. Vieira, I. M. Raimundo Jr., B. F. Reis, E. A. G. Zagatto, J. L. F. C. Lima, *Anal. Chim. Acta*, 366 (1998) 257.
- [21] M. Assali, I. M. Raimundo Jr., I. Facchin, *J. Autom. Method Manage.*, 23 (2001) 83.
- [22] I. M. Raimundo Jr., C. Pasquini, *Analyst*, 122 (1997) 1039.
- [23] D. A. Skoog, D. M. West, F. J. Holler, *Fundamentals of Analytical Chemistry*, 7th Edition, Saunders, New York, 1991.
- [24] G. L. Long, J. D. Winefordner, *Anal. Chem.*, 55 (1983) 712 A.
- [25] C. X. Galhardo, J. C. Masini, *Anal. Chim. Acta*, 438 (2001) 39.
- [26] V. O. Brito, I. M. Raimundo Jr., *Anal. Chim. Acta*, 371 (1998) 317.
- [27] E. Upor, M. Mohai, G. Novak, in: G. Svehla (Ed.), *Wilson & Wilson's Comprehensive Analytical Chemistry*, vol. 20, Elsevier, Amsterdam, Holanda, 1985.
- [28] E. A. G. Zagatto, F. R. P. Rocha, P. B. Martelli, B. F. Reis, *Pure Appl. Chem.*, 73 (2001) 45.
- [29] B.F. Reis, M.F. Giné, E.A.G. Zagatto, J.L.F.C. Lima, R. Lapa, *Anal. Chim. Acta*, 293 (1994) 129.

CAPÍTULO III

Aplicação da Injeção Seqüencial acoplada à Análise por
Fluxo Monossegmentado (SI-MSFA) na determinação
espectrofotométrica de sulfeto em amostras
simuladas de águas

1. INTRODUÇÃO

Enxofre na forma reduzida é encontrado em águas naturais e residuais em várias formas, tais como sulfeto de hidrogênio, sulfetos orgânicos, mercaptanas e tiofenos [1, 2]. Do ponto de vista ambiental, o sulfeto de hidrogênio é uma das formas mais importantes devido à sua toxicidade para os peixes e outros organismos aquáticos [3]. O sulfeto de hidrogênio também controla a biodisponibilidade de metais pesados em ambientes anóxicos devido à baixa solubilidade dos sais de sulfeto [4-6]. Em águas residuais e ambientes aquáticos naturais anóxicos o sulfeto de hidrogênio é originado pela decomposição de matéria orgânica e da redução de sulfato mediada por bactérias [3].

O sulfeto é rapidamente oxidado na presença de oxigênio atmosférico, o qual faz com que a determinação de sulfeto seja sujeita a erros, caso cuidados não sejam tomados no sentido de preservar as amostras antes da análise. Usualmente o sulfeto em águas é estabilizado como ZnS em meio alcalino imediatamente após a amostragem [3, 7]. Recentemente novas abordagens têm sido sugeridas na literatura objetivando a determinação *in-situ* [8, 9] ou a conversão *in-situ* do sulfeto a formas estáveis outras que não o ZnS [10].

A Análise por Injeção Sequencial (SIA) tem sido proposta como um método adequado para realizar o monitoramento *in-situ* de parâmetros de qualidade da água bem como de processos industriais e biotecnológicos [11-15]. Devido ao fato de o sistema SIA trabalhar como um sistema de linha única no qual a mistura de amostras e reagentes é feita principalmente através da dispersão axial, é difícil conseguir-se a completa penetração das zonas de reagente com a zona de amostra. Isto pode resultar em uma inexatidão das medidas realizadas caso os reagentes não estejam em excesso estequiométrico na zona de amostra [16]. O gradiente de índice de refração (efeito Schlieren) neste sistema é também mais pronunciado do que nos sistemas por injeção em fluxo trabalhando com pontos de confluência. A amostragem binária tem sido proposta como uma abordagem que pode fornecer mistura eficiente entre as zonas de reagente e amostra em um sistema de injeção em fluxo de linha única [17]. A análise por fluxo

monossegmentado (MSFA) [18, 19] pode ser associada à amostragem binária e ao SIA superando a baixa interpenetração entre as zonas de reagente e amostra e o efeito Schlieren, como já descrito no capítulo anterior e na literatura [20, 21]. Adicionalmente, o acoplamento da injeção seqüencial com a análise por fluxo monossegmentado (SI-MSFA) facilita a automação dos procedimentos para adição de padrão e a construção de curvas analíticas pois utiliza-se uma única solução padrão [21]. Com esta abordagem o cálculo da concentração é muito simples, pois o monossegmento formado entre duas bolhas de ar pode ser pensado como um pequeno balão volumétrico no qual são adicionadas, de forma muito precisa, quantidades de padrão, reagentes e amostra [21].

Neste capítulo vamos descrever a aplicação da técnica SI-MSFA para a determinação espectrofotométrica de sulfeto utilizando o método do azul de metileno em amostras simuladas de águas contendo sulfetos em níveis de concentração típicos de águas residuais [3]. As características do sistema SIA, como a grande estabilidade das curvas analíticas, foram exploradas juntamente com a capacidade da análise por fluxo monossegmentado em realizar diluições *in-line* e adições de padrão ou curvas analíticas com a utilização de uma única solução padrão.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Reagentes e amostras

Todos os reagentes utilizados neste trabalho foram de grau analítico fornecidos pela Aldrich, Merck, Sigma ou Carlo Erba.

As soluções estoque de sulfeto foram preparadas diariamente na concentração de 100 mg L^{-1} em S^{2-} por dissolução da quantidade apropriada do sal $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ em meio de NaOH 25 mmol L^{-1} usando água desionizada previamente fervida para eliminação de O_2 dissolvido. Estas soluções foram padronizadas como previamente descrito no capítulo I. As soluções de trabalho de sulfeto foram preparadas nas concentrações de $1,0$ e $5,0 \text{ mg L}^{-1}$ em meio de NaOH 25 mmol L^{-1} .

A determinação de sulfeto foi baseada na formação de azul de metileno, na qual são utilizados dois reagentes:

R1: solução de dicloridrato de N,N-dimetil p-fenileno diamina (DMPD) $3,63 \text{ mmol L}^{-1}$ em meio de HCl $1,1 \text{ mol L}^{-1}$;

R2: solução de cloreto de ferro III 19 mmol L^{-1} em meio de HCl $1,1 \text{ mol L}^{-1}$.

A solução transportadora utilizada durante os experimentos foi uma solução de HCl de concentração $1,1 \text{ mol L}^{-1}$.

2.2. Aparelhagem

Em todos os experimentos utilizou-se o aparelho “FiaLab 3500” da Alitea (Medina, WA, USA) montado conforme descrito na Figura 1. As soluções foram impulsionadas através do sistema com uma bomba de pistão (SP). O direcionamento das soluções através do sistema foi obtido através de uma válvula rotatória (RV) de oito portas da Valco Instrument Company (Houston, TX, USA). A bobina coletora (HC) foi construída com um tubo de Teflon (PTFE) de 3 metros de comprimento e diâmetro interno de $0,8 \text{ mm}$. A bobina de reação (RC) também é de Teflon mas com diâmetro interno de $1,6 \text{ mm}$ e $0,3 \text{ m}$ de comprimento. Todas as conexões entre os reservatórios de reagente, padrão, amostra e meio diluidor (R1, R2, SD, S e H_2O) com as portas da válvula de seleção foram feitas ou com tubos

de Teflon de diâmetro interno 0,5 mm ou com conexões, também em Teflon, da Upchurch (Oak Harbor, WA, USA). A detecção foi feita com um espectrofotômetro da Micronal modelo B382 (São Paulo, SP, Brasil) com uma cela de fluxo com formato em U de 10 mm de caminho ótico e 80 μ L de volume interno (Hellma GmbH&Co., Mulheim, Baden, Alemanha). O controle da válvula de pistão e da válvula rotatória multiportas foi feito com o software FiaLab 3500 e a aquisição dos dados com a placa PC-LPM-16 da National Instruments (Austin, TX, USA).

Figura 1 – Representação esquemática do sistema de injeção seqüencial para realizar a análise por fluxo monossegmentado. C = solução transportadora (HCl 1,1 mol L⁻¹); SV = válvula do pistão; SP = pistão; HC = bobina coletora; RV = válvula seletora rotatória com 8 portas; R1 = reagente 1 (DMPD 3,63 mmol L⁻¹); R2 = reagente 2 (FeCl₃ 19 mmol L⁻¹); S = padrão (para curvas analíticas) ou reservatório de amostra; SD = reservatório de padrão (para adições de padrão); H₂O = reservatório de água (meio de diluição); RC = bobina de reação feita de PTFE (os números entre parênteses em HC e RC referem-se ao comprimento em m x diâmetro interno em mm); W = descarte; D = detector espectrofotométrico ($\lambda = 745$ nm).

2.3. Procedimento da Análise por Injeção Sequencial

As descrições a seguir estão baseadas na Figura 1.

2.3.1. Curva analítica para determinação de sulfeto

O primeiro passo do procedimento foi preencher HC e RC com a solução transportadora ($\text{HCl } 1,1 \text{ mol L}^{-1}$). O tubo conectando a porta 4 de RV foi preenchido com solução padrão de sulfeto $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ (reservatório S) e o tubo conectando a porta 5 foi enchido com água (reservatório H_2O). O tubo conectando a porta 3 foi preenchido com solução de DMPD $3,63 \text{ mmol L}^{-1}$ (reservatório R1) e o tubo conectando a porta 6 foi preenchido com solução de FeCl_3 19 mmol L^{-1} (reservatório R2), ambas soluções em $\text{HCl } 1,1 \text{ mol L}^{-1}$. O reservatório SD não foi usado. O espectrofotômetro foi ajustado em 745 nm .

A válvula de pistão SV conecta o pistão SP com o reservatório de solução transportadora C (posição "OUT") e, com uma vazão de $500 \mu\text{L s}^{-1}$, são aspirados para dentro da seringa $3000 \mu\text{L}$ de solução transportadora. A válvula do pistão então conecta o pistão com a válvula rotatória RV (posição "IN") e após RV mudar para a posição 7, SP aspira $50 \mu\text{L}$ de ar dentro de HC usando uma vazão de $40 \mu\text{L s}^{-1}$. Na sequência, o monossegmento com volume total de $400 \mu\text{L}$ é aspirado para HC. Este volume total é composto de $140 \mu\text{L}$ de R1, $140 \mu\text{L}$ de R2 e os $120 \mu\text{L}$ restantes são ocupados por volumes variáveis de H_2O e S (solução padrão de S^{2-} $1,0 \text{ mg L}^{-1}$), gerando assim soluções de sulfeto com concentrações, dentro do monossegmento, entre $0,050$ e $0,30 \text{ mg L}^{-1}$ (essas concentrações correspondem a uma faixa entre $0,17$ e $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ de S^{2-} considerando-se apenas o volume reservado para amostra somado ao volume reservado para o meio diluidor no monossegmento). Os volumes de R1 e R2 foram fracionados em duas zonas que foram intercaladas por zonas de H_2O e S, formando a sequência R1, S, H_2O , R2, como ilustrado na Figura 2A. O monossegmento é completado pela aspiração de outra bolha de ar de $50 \mu\text{L}$ para dentro de HC. A válvula rotatória muda para a porta 1 e a zona de mistura é injetada através de RC usando uma vazão de $40 \mu\text{L s}^{-1}$ enquanto o monossegmento está dentro da bobina coletora HC. Após o monossegmento sair do HC, a vazão é elevada para $100 \mu\text{L s}^{-1}$ até a primeira

bolha deixar o detector, quando então ela é reduzida para $20 \mu\text{L s}^{-1}$ para obter-se os dados de absorvância da solução presente no monossegmento. Assim que a segunda bolha entra no detector a vazão é novamente elevada para $100 \mu\text{L s}^{-1}$. Nesta vazão as bolhas não são retidas na cela de fluxo.

Para a realização de uma análise o meio diluidor (reservatório H_2O na Figura 1) não é utilizado e o reservatório de amostra (S) é conectado à porta 4 de RV. Neste caso o monossegmento é formado por $140 \mu\text{L}$ de R1, $140 \mu\text{L}$ de R2 e $120 \mu\text{L}$ de amostra.

2.3.2. Método da Adição de Padrão

O procedimento foi similar ao descrito para as curvas analíticas para sulfeto. O reservatório SD contém solução padrão de sulfeto na concentração de $1,0$ ou $5,0 \text{ mg L}^{-1}$. O volume total do monossegmento também foi de $400 \mu\text{L}$, sendo este formado pela combinação dos seguintes volumes totais: $200 \mu\text{L}$ de amostra (S), $70 \mu\text{L}$ de R1, $70 \mu\text{L}$ de R2 e os restantes $60 \mu\text{L}$ constituídos de volumes variáveis de água desionizada (H_2O) e padrão de sulfeto (SD). Os volumes totais de SD foram 0 , 20 , 40 e $60 \mu\text{L}$, realizando-se assim três adições de padrão para cada amostra. Para estes volumes de SD os volumes de H_2O utilizados foram 60 , 40 , 20 e $0 \mu\text{L}$, respectivamente.

A sequência de aspiração para dentro do HC para formar o monossegmento foi: ar, R1, S, SD, H_2O , S, R2, ar. Assim como na construção das curvas analíticas, os volumes totais foram fracionados em duas zonas, com exceção do volume de amostra, que foi fracionado em quatro zonas (Figura 2B).

Figura 2 – Perfil de reagentes, amostra, meio de diluição e solução padrão aspiradas para a bobina coletora na construção de curvas analíticas (A), ou para realizar adição de padrão (B) para a determinação de sulfeto. Os números indicam o volume de cada zona em μL . Para curvas analíticas, as zonas de $60\ \mu\text{L}$ são compostas por volumes variáveis de S (solução padrão de S^{2-} $1,0\ \text{mg L}^{-1}$) e H_2O para fornecer concentrações de S^{2-} numa faixa entre $0,17$ e $1,0\ \text{mg L}^{-1}$. Essas concentrações foram calculadas considerando-se apenas os $120\ \mu\text{L}$ reservados para a amostra mais meio diluidor dentro do monossegmento. Para as adições de padrão as zonas de $30\ \mu\text{L}$ são formadas por volumes variáveis de solução padrão de S^{2-} e H_2O desionizada. R1, R2, S, SD e H_2O apresentam o mesmo significado daquele apresentado na Figura 1. Os tamanhos das zonas não estão em escala.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Curvas analíticas

A Figura 3 mostra os sinais analíticos típicos obtidos utilizando-se o sistema SI-MSFA para diferentes concentrações de sulfeto. Os valores de absorbância utilizados para obter a curva analítica (que está inserida na Fig. 3) são os valores médios de absorbância obtidos pela aquisição de dados enquanto o monossegmento está fluindo através da cela espectrofotométrica. A absorbância estacionária mostra que a solução dentro do monossegmento está completamente homogeneizada. Isso foi obtido utilizando-se o conceito de amostragem binária proposto por Reis e colaboradores [17] para formar o monossegmento. A aspiração de pequenas quantidades de reagente e amostra para dentro da bobina coletora (Figura 2A) facilita a homogeneização do monossegmento quando o fluxo é revertido em direção à bobina de reação e detector. A única desvantagem da aplicação da amostragem binária ao SIA é o aumento do tempo requerido para cada análise. Da Figura 3 pode-se perceber que cada solução leva cerca de 95 s para ser processada, resultando assim em uma frequência de amostragem de 38 análises por hora.

Figura 3 – Sinais analíticos de SI-MSFA para a construção de uma curva analítica para S^{2-} com as seguintes concentrações de sulfeto: (A) Branco (0 μ L de S, 120 μ L de H_2O); (B) 0,17 mg L⁻¹ (20 μ L de S, 100 μ L de H_2O); (C) 0,33 mg L⁻¹ (40 μ L de S, 80 μ L de H_2O); (D) 0,50 mg L⁻¹ (60 μ L de S, 60 μ L de H_2O); (E) 0,67 mg L⁻¹ (80 μ L de S, 40 μ L de H_2O); (F) 0,83 mg L⁻¹ (100 μ L de S, 20 μ L de H_2O) e (G) 1,0 mg L⁻¹ (120 μ L de S, 0 μ L de H_2O). Essas concentrações de sulfeto foram calculadas considerando-se apenas um volume de 120 μ L (dos 400 μ L totais do monossegmento) que são reservados para o padrão (S) e H_2O . Os 280 μ L restantes são constituídos por 140 μ L de R1 e 140 μ L de R2. As soluções foram preparadas por diluição *in-line* de uma solução padrão estoque de sulfeto 1,0 mg L⁻¹.

Para verificar a repetibilidade do método proposto, cinco curvas analíticas foram construídas em cinco dias de trabalho diferentes a partir de uma solução padrão estoque de sulfeto $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ recém preparada. Seis soluções de calibração foram preparadas dentro do monossegmento em uma faixa de concentração de 0,17 e $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ pela diluição da solução estoque de $1,0 \text{ mg L}^{-1}$, como descrito na seção experimental. Essas concentrações foram calculadas levando em consideração apenas o volume do monossegmento ocupado pela solução padrão mais o meio diluidor ($120 \text{ }\mu\text{L}$) as quais são as concentrações reais da amostra para qual o método é aplicável. Em princípio o aumento das concentrações de reagentes (reduzindo assim seus volumes e aumentando dentro do monossegmento o volume reservado para amostra) poderia aumentar a sensibilidade e o limite de detecção devido a menor diluição da amostra dentro do monossegmento. Entretanto, um experimento realizado dobrando-se a concentração de DMPD e Fe (III) (reduzindo assim os seus volumes a $70 \text{ }\mu\text{L}$) e simultaneamente aumentando o volume de amostra para $260 \text{ }\mu\text{L}$ conduziram a sinais de absorbância instáveis quando o monossegmento estava fluindo através da cela de fluxo.

A Tabela 1 apresenta os parâmetros estatísticos de cinco curvas analíticas obtidas em cinco dias de trabalho diferentes. Os excelentes coeficientes de correlação mostram que o método obedece a Lei de Beer para a faixa de concentração de sulfeto estudada. O coeficiente angular médio foi $0,132 \pm 0,007 \text{ L mg}^{-1}$ (RSD = 5,2%), enquanto que os coeficientes lineares de cinco curvas analíticas não foram estatisticamente diferentes de zero com um limite de confiança de 95%. A janela analítica pode ser deslocada para a faixa de 1,7 a $10,0 \text{ mg L}^{-1} \text{ S}^{2-}$ usando diluição *in-line* de uma solução estoque padrão $10,0 \text{ mg L}^{-1} \text{ S}^{2-}$, adaptando o método para o monitoramento de sulfeto em amostras tais como água residuais de refinaria de petróleo [2] ou águas hidrotermais [8].

TABELA 1 – Repetibilidade das curvas analíticas preparadas por SI-MSFA em uma faixa de concentração de 0,17 e 1,0 mg L⁻¹ S²⁻ por diluição *in-line* de uma solução padrão de sulfeto 1,0 mg L⁻¹. As curvas foram obtidas em diferentes dias de trabalho.

Dia	Coef. Angular (L mg ⁻¹)	Coef. Linear	R	N	L. D. ^a (mg L ⁻¹)
1	0,123 ± 0,002	-0,005 ± 0,002	0,9993	6	0,053
2	0,135 ± 0,002	-0,005 ± 0,002	0,9995	6	0,043
3	0,139 ± 0,003	0,000 ± 0,002	0,9992	6	0,043
4	0,137 ± 0,002	0,003 ± 0,001	0,9997	6	0,031
5	0,126 ± 0,002	0,005 ± 0,002	0,9996	6	0,033
Média	0,132 ± 0,007	0,000 ± 0,005	-	5	0,041 ± 0,009

a – L. D. = Limite de detecção calculado pelo método da propagação de erro [27].

No capítulo I foi descrita a otimização do método SIA convencional para a determinação de sulfeto pelo método do azul de metileno. Neste trabalho o coeficiente angular médio para cinco curvas analíticas obtidas em um período de 15 dias foi de $0,136 \pm 0,005 \text{ L mg}^{-1}$ (RSD = 3,7%). Entretanto, estes experimentos anteriores foram realizados com lote diferente do reagente de DMPD que fornecia uma maior sensibilidade para o método. Com o lote de reagente usado para o desenvolvimento do presente método SI-MSFA o coeficiente angular médio de três curvas analíticas obtidas com o método SIA convencional otimizado foi de $0,100 \pm 0,002 \text{ L mg}^{-1}$. Isso significa que o método SI-MSFA é cerca de 30% mais sensível que o SIA convencional. A Figura 4 é a comparação entre duas curvas analíticas obtidas com o mesmo lote de DMPD utilizando-se o método SIA convencional e o SI-MSFA.

Figura 4 – Curvas analíticas comparando os sinais obtidos pelos métodos SIA convencional e SI-MSFA para a determinação de sulfeto utilizando-se um mesmo lote de DMPD.

Adicionalmente à maior sensibilidade, o método SI-MSFA é menos sujeito a erros na análise de matrizes complexas pelo fato de superar a deficiência da sobreposição completa das zonas de amostra e reagente, garantindo assim um excesso de reagente dentro do monossegmento. Como consequência, a extensão da ocorrência da reação depende apenas da cinética intrínseca da reação e não da razão dos gradientes de concentração entre o reagente e o analito, os quais usualmente ocorrem em sistemas de linha única como os utilizados em análises por injeção seqüencial [16]. As potenciais fontes de erro causadas por interferentes que poderiam consumir os reagentes DMPD ou Fe(III) são superadas pela técnica SI-MSFA pois os reagentes estão presentes dentro do monossegmento em excesso estequiométrico.

Os limites efetivos de detecção em amostras analisadas por SI-MSFA e SIA convencional são em torno de $0,040 \text{ mg L}^{-1}$. Entretanto, a leitura da absorbância do método SI-MSFA é mais fácil para amostras/padrões diluídos devido a minimização do efeito Schlieren, o que é uma vantagem significativa do método MSFA [23]. Outra vantagem é a simplicidade na preparação de uma curva analítica por diluição de uma solução padrão única.

3.2. Amostras simuladas

Amostras simuladas foram preparadas tendo a composição de cátions e ânions dentro das seguintes faixas de concentração: Na^+ (10 a 12 mmol L^{-1}), Ca^{2+} (1,4 a 2,2 mmol L^{-1}), Fe total (0,2 a 2,1 $\mu\text{mol L}^{-1}$), Al^{3+} (0,075 a 0,76 $\mu\text{mol L}^{-1}$), Cl^- (8,7 a 11 mmol L^{-1}), SO_4^{2-} (1,2 a 1,5 mmol L^{-1}), NO_3^- (0,47 a 0,99 mmol L^{-1}), e alcalinidade (0,83 a 2,0 mmol L^{-1}). As concentrações de Carbono Orgânico Dissolvido (DOC, Tabela 2), Fe e Al foram controladas pela quantidade de ácido húmico previamente caracterizado [28] adicionado às soluções, gerando concentrações de ácido húmico entre 1,2 e 12 mg L^{-1} . Como o conteúdo de carbono determinado por análise elementar no ácido húmico era de aproximadamente 50% (massa/massa), o conteúdo de DOC das amostras pôde ser calculado e está entre 0,60 e 6,0 mg L^{-1} . O conteúdo de Fe, Al e Mn no ácido húmico foi previamente analisado por espectrofotometria de absorção atômica de chama, com Mn não sendo detectado. A Tabela 2 mostra os valores de pH e E (potencial redox vs. Ag/AgCl saturado) determinados após ter sido adicionada à amostra as quantidades de sulfeto descritas na Tabela. Essas amostras foram preparadas com água previamente fervida e foram também saturadas com N_2 para evitar a presença de O_2 dissolvido, o qual poderia oxidar o sulfeto. O caráter redutor das amostras é confirmado pelo potencial redox negativo resultante da adição de sulfeto.

Todas as amostras foram imediatamente analisadas por SI-MSFA. A quantificação do sulfeto foi realizada com os valores médios dos coeficientes angular e linear das curvas analíticas. Boas recuperações de sulfeto, entre 75 e 114% foram obtidas (Tabela 2), indicando que não ocorreram perdas significativas de sulfeto durante as análises, com exceção da amostra 7, cuja recuperação foi de apenas 50%. Neste caso, o sulfeto foi provavelmente perdido pois foi a única amostra cujo potencial redox era positivo. As boas recuperações para as outras amostras indicam a não ocorrência de interferências significativas com as matrizes estudadas.

A adição de padrão pode ser muito útil para evitar inexatidões, pois os padrões são compatibilizados com a matriz, o que pode ser facilmente executado

com a abordagem SI-MSFA, formando-se o monossegmento com ao menos metade de seu volume constituído da solução de amostra. As amostras 7 a 12 (Tabela 2) foram também analisadas pelo método da adição de padrão (sinais analíticos representados na Figura 5). As recuperações obtidas pelo método de adição de padrão foram similares, mas sistematicamente menores do que aquelas obtidas por curvas analíticas. Este fato pode ser devido a perdas parciais de sulfeto durante o experimento uma vez que a análise de cada amostra leva cerca de oito minutos para ser realizada com três adições de padrão, um tempo no qual a amostra e/ou o padrão podem sofrer oxidação pelo O_2 atmosférico.

Apesar de o método da adição de padrão ser recomendado para amostras nas quais há efeito de matriz (o que não foi verificado nessas amostras simuladas) optou-se por mesmo assim realizá-las para demonstrar mais uma aplicação da técnica SI-MSFA.

Figura 5 – Sinais analíticos de um experimento de adição de padrão usando a metodologia SI-MSFA para determinação de sulfeto. O volume total do monossegmento era de 400 μL , formado por 200 μL de amostra, 70 μL de R1, 70 μL de R2, com os restantes 60 μL compostos pelas seguintes combinações de solução padrão de sulfeto 5,0 mg L^{-1} (S) e água desionizada livre de O_2 : (A) 0 μL de S, 60 μL de H_2O ; (B) 20 μL de S, 40 μL de H_2O ; (C) 40 μL de S, 20 μL de H_2O ; (D) 60 μL de S, 0 μL de H_2O .

Tabela 2 – Características físico-químicas de amostras simuladas e recuperações de sulfeto obtidas por curvas analíticas e adições de padrão realizadas *in-line*.

Amostra	pH	E (mV) ^a	DOC (mg L ⁻¹)	S ²⁻ adicionado (mg L ⁻¹)	Recuperação de S ²⁻ Curva Analítica (%)	Recuperação de S ²⁻ Adição de Padrão (%) ^b
1	8,58	-234	6,0	0,30	87	-
2	8,51	-287	3,0	0,60	102	-
3	8,78	-283	0,60	0,50	99	-
4	8,58	-303	3,0	1,0	93	-
5	8,91	-287	2,4	0,40	87	-
6	9,25	-302	1,8	0,80	97	-
7	8,82	27,7	0,60	0,10	50	60
8	8,84	-199	0,60	0,20	99	90
9	8,86	-193	0,60	0,15	95	80
10	9,05	-248	1,2	0,50	114	98
11	9,23	-284	1,2	0,60	106	93
12	9,01	-263	1,2	0,40	75	73

a - Potencial redox medido contra um eletrodo de referência Ag/AgCl saturado.

b - As amostras 1 a 6 não foram analisadas por adição de padrão.

4. CONCLUSÕES

A dificuldade em realizar-se uma determinação de sulfeto exata em laboratório em amostras não preservadas está bem ilustrada neste capítulo, enfatizando-se a necessidade pela preservação da amostra ou análise *in-situ*. A maior vantagem da análise *in-situ* é a sua capacidade em prover dados em tempo real tornando assim possível ações corretivas imediatas em casos de eventos que provoquem poluição. A análise *in-situ* pode ser realizada por estações de monitoramento automatizadas [8, 9, 14, 24-26], as quais requerem métodos robustos que não necessitem calibração ou manutenção freqüentes, requisitos estes que foram alcançados pela análise por injeção seqüencial. A alta estabilidade das curvas analíticas ao longo de vários dias de trabalho, já verificada no SIA convencional, é também observada na técnica SI-MSFA. Como consequência, a técnica SI-MSFA apresenta os pré requisitos necessários para o monitoramento automático de sulfeto em águas residuais com mínima necessidade de manutenção e recalibração. E quando esta última se fizer necessária ela pode ser feita através de diluição *in-line* de uma única solução padrão. Também podem ser verificados e corrigidos efeitos de matriz utilizando-se o método da adição de padrão ainda que ao custo de uma freqüência de amostragem significativamente menor.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] D.W. Connell, Basic Concepts of Environmental Chemistry, Lewis, New York, 1997.
- [2] F. Pouilly, E. Touraud, J.F. Buisson, O. Thomas, *Talanta*, 50 (1999) 737.
- [3] American Public Health Association, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 19th edition, Water Environment Federation, American Water Works Association, 1995.
- [4] D.C. Cooper, J.W. Morse, *Environ. Sci. Technol.*, 32 (1998) 327.
- [5] F.M. Tack, F. Lapauw, M.G. Verloo, *Talanta*, 44 (1997) 2185.
- [6] U. Förstner, Non-linear Release of Metals from Aquatic Sediments, in W. Salomons and W. M. Stigliani (Eds.), *Biogeodynamics of Pollutants in Soils and Sediments*, Springer-Verlag, Germany, 1995, pg 247–307.
- [7] R.J. Cassella, L.G. de Oliveira, R. E. Santelli, *Spectrosc. Lett.*, 32 (1999) 469.
- [8] N. Le Bris, P.M. Sarradin, D. Birot, A.M. Alayse-Danet, *Marine Chem.*, 72 (2000) 1.
- [9] P.M. Sarradin, N. Le Bris, D. Birot, J.C. Caprais, *Anal. Comm.*, 36 (1999) 157.
- [10] M. Okumura, N. Yano, K. Fujinaga, Y. Seike, S. Matsuo, *Anal. Sci.*, 15 (1999) 427.
- [11] N.W. Barnett, C.E. Lenehan, S.W. Lewis, *Trends Anal. Chem.*, 18 (1999) 346.
- [12] O. Thomas, F. Théraulaz, V. Cerda, D. Constant, P. Quevauviller, *Trends Anal Chem.*, 16 (1997) 419.
- [13] V. Cerda, J.M. Estela, R. Forteza, A. Cladera, E. Becerra, P. Altimira, P. Sitjar, *Talanta*, 50 (1999) 695.
- [14] V. Cerda, A. Cerda, A. Cladera, M.T. Oms, F. Mas, E. Gomez, F. Bauza, M. Miro, R. Forteza, J.M. Estela, *Trends Anal. Chem.*, 20 (2001) 407.
- [15] C.X. Galhardo, J.C. Masini, *Anal. Chim. Acta*, 438 (2001) 39.
- [16] E.A.G. Zagatto, F.R.P. Rocha, P.B. Martelli, B.F. Reis, *Pure Appl. Chem.*, 73 (2001) 45.

- [17] B.F. Reis, M.F. Giné, E.A.G. Zagatto, J.L.F.C. Lima, R. Lapa, *Anal. Chim. Acta*, 293 (1994) 129.
- [18] C. Pasquini, W.A. de Oliveira, *Anal. Chem.*, 57 (1985) 2575.
- [19] C. Pasquini, *J. Braz. Chem. Soc.*, 10 (1999) 527.
- [20] J.A. Vieira, I.M. Raimundo Jr., B.F. Reis, E.A.G. Zagatto, J.L.F.C. Lima, *Anal. Chim. Acta*, 366 (1998) 257.
- [21] M.S.P. Silva, J.C. Masini, *Anal. Chim. Acta*, 466 (2002) 345.
- [22] M.S.P. Silva, I. S. da Silva, G. Abate, J.C. Masini, *Talanta*, 53 (2001) 843.
- [23] V.O. Brito, I.M. Raimundo Jr., *Anal. Chim. Acta*, 371 (1998) 317.
- [24] A. Aminot, R. Kérouel, D. Birot, *Wat. Res.*, 35 (2001) 1777.
- [25] P.C.F.C. Gardolinsky, A.R.J. David, P.J. Worsfold, *Talanta*, 58 (2002) 1015
- [26] A.J. Lyddy-Meaney, P.S. Ellis, P.J. Worsfold, E.V. Butler, I.D. McKelvie, *Talanta*, 58 (2002) 1043.
- [27] G.L. Long, J.D. Winefordner, *Anal. Chem.*, 55 (1983) 712A.
- [28] G. Abate, *Isolamento, purificação e estudos de complexação de substâncias húmicas* – Dissertação de mestrado, Instituto de Química, Universidade de São Paulo, 1998.

CAPÍTULO IV

Aplicação da Análise por Injeção Seqüencial acoplada à Difusão

Gasosa (GD-SIA) na determinação espectrofotométrica

de sulfeto pelo método do azul de metileno

1. INTRODUÇÃO

Na literatura constam alguns trabalhos no qual a técnica SIA é acoplada a celas de difusão gasosa para determinação de nitrogênio total e frações [1], uréia [2], glicerina e etanol [3], dióxido de enxofre [4], azoteto [5], amônia [6-8] e amônio [9,10]. Em todos estes trabalhos a implementação da difusão gasosa envolveu a utilização de bombas peristálticas ou válvulas rotatórias adicionais à configuração básica de um sistema SIA, constituído por uma válvula seletora conectada à bomba de pistão e ao detector. A técnica de SIA foi proposta inicialmente para o monitoramento de processos industriais, em situações nas quais o equipamento deve funcionar por prolongados períodos de tempo sem necessidade de manutenção e de recalibrações freqüentes. Neste sentido, quanto mais simples for o arranjo mecânico, maior a robustez do sistema, atendendo aos requisitos de estabilidade requeridos nos ambientes de monitoramento de processo.

Sulfeto é um importante poluente como já discutido nos capítulos I e III. No trabalho descrito neste capítulo realizamos a associação da Análise por Injeção Seqüencial à Difusão Gasosa (GD-SIA) para a determinação de sulfeto volatilizável por ácido (AVS). Para tanto foi construída uma cela de difusão gasosa de baixo custo, utilizando materiais facilmente encontrados no comércio não especializado, como fita veda rosca de Teflon (PTFE) e placas de acrílico e PVC. O procedimento de análise por injeção seqüencial com difusão gasosa foi desenvolvido mantendo-se a configuração básica do sistema SIA, sendo a cela de difusão conectada a duas portas da válvula seletora, em uma configuração ainda não proposta na literatura. Neste procedimento não é necessário o emprego de bombas ou válvulas adicionais.

Os parâmetros experimentais de uma cela de difusão que influenciam a difusão gasosa são, entre outros, a geometria da cela, a vazão, o tipo de membrana utilizada, a razão entre as vazões (e entre as pressões) dos fluxos doador e receptor e o comprimento da membrana [11-14]. A fim de obter-se uma maximização do sinal analítico estes parâmetros devem, sempre que possível, ser otimizados.

Na configuração proposta neste capítulo, a solução receptora mantém-se parada na cela de difusão enquanto a solução doadora flui pela parte inferior da cela de difusão. O sistema proposto foi estudado com soluções padrões de sulfeto, procurando-se verificar a influência da concentração da solução receptora, da vazão da solução doadora e do volume de solução receptora para análise na relação sinal/ruído. Com base nestes estudos de otimização determinaram-se parâmetros como a faixa de concentrações de resposta linear, o limite de detecção, bem como a frequência de amostragem. Em função destas características pode-se determinar as condições em que o método pode ser aplicado para efetuar a mudança de matriz ou a mudança de matriz com realização de pré-concentração [15] .

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Reagentes

Todos os reagentes utilizados neste trabalho foram de grau analítico fornecidos pela Aldrich, Merck, Sigma ou Carlo Erba.

As soluções estoque de sulfeto foram preparadas diariamente na concentração de 100 mg L^{-1} em S^{2-} por dissolução da quantidade apropriada do sal $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ em meio de $\text{NaOH } 25 \text{ mmol L}^{-1}$ usando água desionizada previamente fervida para eliminação de O_2 dissolvido. Estas soluções foram padronizadas como previamente descrito no capítulo I. A partir desta solução foram preparadas as soluções de trabalho em uma faixa de concentração de sulfeto entre $0,10$ e $5,0 \text{ mg L}^{-1}$. Todas as soluções de trabalho foram preparadas em meio de $\text{NaOH } 25 \text{ mmol L}^{-1}$.

O H_2S que sofre difusão na cela foi gerado a partir da reação das soluções de trabalho com uma solução de $\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ } 1,0 \text{ mol L}^{-1}$ e a solução receptora também foi uma solução de $\text{NaOH } 25 \text{ mmol L}^{-1}$.

A determinação de sulfeto foi baseada na formação de azul de metileno, na qual são utilizados dois reagentes:

R1: solução de dicloridrato de N,N-dimetil p-fenileno diamina (DMPD) $3,63 \text{ mmol L}^{-1}$ em meio de $\text{HCl } 1,1 \text{ mol L}^{-1}$;

R2: solução de cloreto de ferro III 19 mmol L^{-1} em meio de $\text{HCl } 1,1 \text{ mol L}^{-1}$.

A solução transportadora utilizada durante os experimentos foi uma solução de HCl de concentração $1,1 \text{ mol L}^{-1}$.

2.2. Aparelhagem

Em todos os experimentos utilizou-se o aparelho "FiaLab 3500" da Alitea (Medina, WA, USA) montado conforme descrito na Figura 1. As soluções foram impulsionadas através do sistema com uma bomba de pistão (SP). O direcionamento das soluções através do sistema foi obtido através de uma válvula rotatória (RV) de oito portas da Valco Instrument Company (Houston, TX, USA).

Figura 1 – Representação esquemática da montagem da injeção seqüencial acoplada à cela de difusão gasosa. UDG = unidade de difusão gasosa; C = solução transportadora ($\text{HCl } 1,1 \text{ mol L}^{-1}$); SV = válvula do pistão; SP = pistão; HC = bobina coletora; RV = válvula seletora rotatória com 8 portas; R1 = reagente 1 ($\text{DMPD } 3,63 \text{ mmol L}^{-1}$); R2 = reagente 2 ($\text{FeCl}_3 \text{ } 19 \text{ mmol L}^{-1}$); S = solução de trabalho de sulfeto; NaOH = reservatório com solução de NaOH 25 mmol L^{-1} ; H₂SO₄ = reservatório com solução de H₂SO₄ $1,0 \text{ mol L}^{-1}$; RC1 e RC2 = bobina de reação feito de PTFE (os números entre parênteses em HC, RC1 e RC2 referem-se ao comprimento em m x diâmetro interno em mm); W = descarte; D = detector espectrofotométrico ($\lambda = 745 \text{ nm}$).

A bobina coletora (HC) foi construída com um tubo de Teflon de 3 metros de comprimento e diâmetro interno de 0,8 mm e as bobinas de reação RC1 e RC2 também com tubos de Teflon. As dimensões de RC1 são 0,05 m de comprimento e diâmetro interno (d.i.) 1,6 mm. RC2 possui 0,5 m de comprimento e d.i. 0,8 mm. Todas as conexões entre os reservatórios de reagentes e padrões com as portas da válvula de seleção foram feitas ou com tubos de Teflon de diâmetro interno 0,5 mm ou com conexões, também em Teflon, da Upchurch (Oak Harbor, WA, USA). A detecção foi feita com um espectrofotômetro da Micronal modelo B382 (São Paulo, SP, Brasil) com uma cela de fluxo com formato em U de 10 mm de caminho ótico e 80 μ L de volume interno (Hellma GmbH&Co., Mulheim, Baden, Alemanha). O controle da válvula de pistão e da válvula rotatória multiportas foi feito com o software FiaLab 3500 e a aquisição dos dados com a placa PC-LPM-16 da National Instruments (Austin, TX, USA).

A cela de difusão foi construída utilizando-se materiais de baixo custo como tubos de Tygon, acrílico, placa de policloreto de vinila – PVC (régua escolar do tipo “Molegata” fabricada pela Trident), parafusos, arruelas e porcas metálicas. A membrana de difusão consistiu em uma tira de veda rosca comercial feita de Teflon. Esta tira ao ser colocada na cela foi esticada (no sentido de torná-la mais larga) para ficar o mais fina possível porém sem se romper.

Foram tentadas várias geometrias diferentes na construção da cela e a que apresentou melhor desempenho em relação a vazamentos está esquematizada na Figura 2. O volume de solução receptora e solução doadora suportado pela cela é da ordem de 220 μ L.

Figura 2 – Esquema da cela de difusão gasosa com membrana de PTFE.

a – Peça de acrílico (altura 1,8 cm; largura 2,8 cm; comprimento 28,6 cm);

b – Espaçador de PVC com altura de 0,8 mm, largura 2,8 cm e comprimento 28,6 cm. O vão central possui 26 cm de comprimento e 1,0 mm de largura;

c – Membrana de Teflon.

T – Tubo de Tygon (1,42 mm de diâmetro interno).

OBS: Em cada uma das peças de acrílico não é feito nenhum canal, apenas vinte furos de diâmetro 5 mm para permitir a passagem dos parafusos de fixação e dois furos de 2,2 mm para passagem dos tubos de Tygon.

2.3. Procedimento de Análise por Injeção Seqüencial acoplada à Difusão Gasosa.

As descrições a seguir estão baseadas na Figura 1.

Antes de executar-se o programa o espectrofotômetro é ajustado em 745 nm, as bobinas HC, RC1 e RC2 são preenchidas com a solução transportadora ($\text{HCl } 1,1 \text{ mol L}^{-1}$) e os tubos conectando cada reservatório a uma porta da válvula de seleção são preenchidos com as respectivas soluções:

- porta 3: solução de H_2SO_4 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ (reservatório H_2SO_4);
- porta 4: solução de FeCl_3 19 mmol L^{-1} (reservatório R2);
- porta 5: solução de trabalho de S^{2-} (reservatório S);
- porta 6: solução de DMPD $3,63 \text{ mmol L}^{-1}$ (reservatório R1);
- porta 8 (e a parte denominada “receptor” da cela de difusão): solução de NaOH 25 mmol L^{-1} (reservatório NaOH);

O procedimento inicia-se com a lavagem da cela de difusão e aspiração de solução receptora. Primeiramente a válvula do pistão SV conecta o pistão SP com o reservatório de solução transportadora C (posição “OUT”) e, com uma vazão de $500 \mu\text{L s}^{-1}$, são aspirados para dentro da seringa $2500 \mu\text{L}$ de solução transportadora. A válvula do pistão então conecta o pistão com a válvula rotatória RV (posição “IN”) e após RV mudar para a posição 7, SP dispensa $1000 \mu\text{L}$ de solução transportadora na cela de difusão através de RC1 usando uma vazão de $100 \mu\text{L s}^{-1}$. Na seqüência a válvula seletora muda para a posição 8 e, com uma vazão de $50 \mu\text{L s}^{-1}$, são aspirados $900 \mu\text{L}$ de solução de NaOH através da cela de difusão. Por fim a seringa é esvaziada pela porta 2 a uma vazão de $500 \mu\text{L s}^{-1}$. A válvula da seringa SV muda para a posição “OUT” e, sem alterar a vazão, são aspirados para dentro da seringa $3600 \mu\text{L}$ de solução transportadora. Então SV retorna para a posição “IN” para começar a aspirar as soluções que reagirão entre si para gerar o H_2S que será difundido. O pistão pára cada vez que a válvula rotatória RV ou SV está em uso para evitar diferenças de pressão e conseqüente formação de bolhas.

O H_2S a ser difundido é gerado pela reação da solução de trabalho de sulfeto com uma solução de H_2SO_4 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$. Para minimizar a dispersão desta

mistura com a solução transportadora é aspirada uma bolha de ar de 50 μL para dentro da bobina coletora (HC) antes de iniciar-se a aspiração da solução doadora (mistura da solução de trabalho com a solução de H_2SO_4). Esta bolha é aspirada pela porta 2 a uma vazão de 100 $\mu\text{L s}^{-1}$ e na seqüência são aspirados, com a mesma vazão, 200 μL de solução de H_2SO_4 pela porta 3 e 950 μL de solução de sulfeto (S) pela porta 5. Para melhor homogeneização (e conseqüente reação entre o H_2SO_4 e o sulfeto para formar H_2S) estes volumes são fracionados de uma forma similar à amostragem binária proposta por Reis e colaboradores [16]. Na Figura 3 está representado, de forma esquemática, este fracionamento. Não foi aspirada uma segunda bolha de ar para dentro da bobina coletora, pois esta segunda bolha acabaria entrando na cela de difusão e acabaria se difundindo para a solução receptora. A mistura doadora é então impulsionada pelo pistão, a uma vazão de 50 $\mu\text{L s}^{-1}$, através da RC1 em direção à cela de difusão pela porta 7. Nesta etapa são dispensados 1560 μL pois o fluxo é parado assim que a bolha de ar está prestes a entrar na cela de difusão.

Na seqüência é aspirado para HC, a uma vazão de 50 $\mu\text{L s}^{-1}$, 70 μL da solução receptora através da porta 8 de RV. Estes 70 μL são o volume estimado do tubo de Teflon que conecta a porta 8 da válvula seletora à cela de difusão. Este volume é descartado através da porta 2 (W) juntamente com a dispensa de 400 μL da solução transportadora.

Finalmente, o pistão começa a aspirar seqüencialmente 200 μL de DMPD (R1) pela porta 6, 150 μL da solução receptora pela porta 8 e 200 μL de FeCl_3 (R2) pela porta 4. A solução receptora é aspirada com uma vazão de 50 $\mu\text{L s}^{-1}$ e tanto R1 como R2 são aspirados com uma vazão de 100 $\mu\text{L s}^{-1}$. Por fim, a válvula rotatória muda para a porta 1 e a seringa é esvaziada, através da bobina de reação RC2, em direção à cela de detecção, com uma vazão também de 100 $\mu\text{L s}^{-1}$.

Figura 3 – Perfil de solução de ácido sulfúrico (H₂SO₄) e solução de trabalho de sulfeto (S) aspirada para a bobina coletora para a formação de H₂S a ser difundido. Os números indicam o volume de cada zona em μ L. Os tamanhos das zonas não estão em escala.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Otimização dos parâmetros experimentais

Os parâmetros experimentais estudados neste trabalho foram a concentração da solução receptora de NaOH, a vazão da solução doadora de sulfeto e o volume aspirado da solução receptora. Um parâmetro adicional de otimização que pode ser estudado é o volume de amostra utilizado para gerar a espécie H_2S . No entanto, este volume é limitado pela capacidade da bobina coletora. No presente capítulo, utilizaram-se 950 μL de volume de amostra e 200 μL de H_2SO_4 fracionados de acordo com o perfil mostrado na Figura 3, sendo utilizada a bolha de ar para minimizar a dispersão da zona reacional com a solução transportadora. Esta bolha também permitiu o acompanhamento visual da posição da zona reacional no interior da bobina coletora, podendo-se assim evitar a entrada da zona reacional no interior da seringa. Um aumento de sensibilidade poderia ser obtido com o aumento do volume de amostra, o que requeria o emprego de uma bobina coletora maior, ou a inclusão de etapas adicionais de geração de H_2S .

3.1.1 Concentração da solução receptora de NaOH

A concentração desta solução foi estudada na faixa de 5 a 200 mmol L^{-1} . Os dados experimentais (Figura 4) revelam que concentração da solução receptora de NaOH não exerce nenhuma influência na relação sinal/ruído do método, pois as absorbâncias observadas para as diferentes concentrações da solução receptora não apresentaram uma tendência bem definida. Observou-se uma variação aleatória da absorbância num intervalo de 0,22 a 0,26 para uma solução de sulfeto 5 mg L^{-1} . Em função deste resultado, adotou-se a solução de NaOH 25 mmol L^{-1} como solução receptora, uma vez que esta concentração já vinha sendo utilizada em estudos anteriores, conforme descrito nos capítulos I e III.

Figura 4 – Efeito da concentração de NaOH da solução receptora. Solução doadora de H₂S formada pela reação de solução de S²⁻ 5,0 mg L⁻¹ com solução de H₂SO₄ 1 mol L⁻¹. Volume aspirado da solução receptora para a análise foi de 150 µL e vazão da solução doadora de 50 µL s⁻¹.

3.1.2. Vazão da solução doadora

Em relação à vazão da solução doadora, o esperado era que quanto menor a vazão, mais o H_2S iria difundir e, portanto, maior o sinal analítico obtido, como relatado por Schulze e colaboradores [13]. Os dados experimentais obtidos confirmaram esta predição, conforme mostra a Figura 5, na qual se apresentam os resultados obtidos para uma variação da vazão de 10 a 100 $\mu\text{L s}^{-1}$. Pode-se observar que este parâmetro afeta substancialmente a relação sinal/ruído. Para uma solução de sulfeto 5,0 mg L^{-1} , utilizando-se uma vazão de 75 ou 100 $\mu\text{L s}^{-1}$, o sinal de absorbância, já subtraído do branco, foi da ordem de 0,2 unidades de absorbância, ao passo que para uma vazão de 10 $\mu\text{L s}^{-1}$, a absorbância medida no máximo do pico foi de 0,36 unidades, representando um ganho de cerca de 80% no sinal. Portanto, a vazão da solução doadora é de fundamental importância para adequar a sensibilidade do método à concentração da amostra. Assim, amostras mais diluídas requereriam menores vazões, da ordem de 10 $\mu\text{L s}^{-1}$, ao custo de uma queda na frequência de amostragem, que para esta vazão, seria da ordem de 12 amostras por hora. Por outro lado, uma vazão de 50 $\mu\text{L s}^{-1}$ resulta em uma absorbância na altura máxima de pico de 0,22 e em uma frequência de amostragem de 20 análises por hora. Este fato indica que o preparo do sistema para realizar a difusão tem uma importante contribuição na limitação do tempo de análise, pois uma diminuição de cinco vezes na vazão (50 para 10 $\mu\text{L s}^{-1}$) causou um decréscimo na frequência de amostragem de apenas 1,67 vezes e não de cinco vezes.

Figura 5 – Efeito da vazão da solução doadora de sulfeto 5 mg L^{-1} . O volume aspirado da solução receptora foi de $150 \mu\text{L}$ e a concentração de NaOH na solução receptora de 25 mmol L^{-1} .

3.1.3. Influência do volume de amostragem da cela de difusão

Por fim foi verificado qual volume aspirado de solução receptora da cela de difusão durante a análise seqüencial seria o volume ótimo. No Capítulo I desta tese o volume otimizado era de 150 μL de solução de sulfeto para 200 μL de DMPD e Fe(III). Devido à baixa interpenetração entre as zonas de amostra e reagente o aumento de Sv de 150 μL para 200 μL não aumentava o sinal analítico, que continuava praticamente constante para a situação de maior concentração de DMPD ou sofria uma queda para as soluções de DMPD mais diluídas (vide Figura 6, Capítulo I). No caso da cela de difusão gasosa, com a concentração do DMPD utilizado sendo de 3,63 mmol L⁻¹, algo semelhante ao observado na Figura 6 do capítulo I ocorreu, como pode ser observado na Figura 6.

Ao elevar-se o volume aspirado para valores iguais ou superiores a 175 μL observa-se uma acentuada queda de sinal. Essa queda pode ser atribuída à baixa interpenetração das zonas de amostra e reagentes e à existência de um gradiente de concentração dentro da solução receptora. Neste caso se estaria amostrando além da solução de sulfeto um pouco da solução de NaOH que ainda não teria recebido o H₂S difundido.

A existência do gradiente de concentração até pode ser um fator atuante mas com certeza a baixa interpenetração das zonas é o fator decisivo pois esta mesma tendência de queda de sinal foi observada nos experimentos do capítulo I, que foram realizados aspirando-se soluções que não tinham gradientes de concentração.

Como uma possibilidade para aumentar o sinal analítico (que não foi realizada mas fica como uma perspectiva futura de trabalho) estaria amostrar toda a solução receptora utilizando-se o conceito de amostragem binária [16] que aumentaria a interpenetração entre as zonas. Uma outra possibilidade seria utilizar o conceito de MSFA para amostrar a solução receptora. Além de resolver o problema da interpenetração ainda minimizaria a dispersão da zona reacional com a solução transportadora.

Figura 6 – Efeito do volume de solução receptora aspirado para análise. Solução doadora de sulfeto 5 mg L^{-1} , vazão $50 \text{ } \mu\text{L s}^{-1}$ e concentração de NaOH na solução receptora de 25 mmol L^{-1} .

3.2. Curva Analítica

Adotando-se as seguintes condições experimentais: 950 μL de volume de amostra para gerar H_2S , solução receptora de NaOH 25 mmol L^{-1} , vazão da solução doadora de H_2S de 50 $\mu\text{L s}^{-1}$ e 150 μL de solução receptora aspirada para análise, estudaram-se soluções de sulfeto com concentrações entre 0,10 e 4,0 mg L^{-1} .

Os sinais analíticos obtidos são mostrados na Figura 7. As absorbâncias medidas na altura máxima de pico, quando colocadas em função da concentração de sulfeto (gráfico inserido na Figura 7), resultaram na seguinte equação linear: $\text{Abs} = (0,0705 \pm 0,0008) [\text{S}^{2-}] - (0,001 \pm 0,001)$, com coeficiente de correlação (R) 0,9995. O limite de detecção calculado pelo método de propagação de erros [17] foi de 60 $\mu\text{g L}^{-1}$, com uma frequência de amostragem de 20 análises por hora.

A faixa de resposta linear foi da mesma ordem de magnitude daquela observada no SIA convencional descrito no capítulo I, porém com a grande vantagem de realizar a mudança de matriz *in-line*. Nas condições utilizadas não se obteve um efeito de pré-concentração ou ganho de sensibilidade em relação ao SIA convencional, apesar da diferença de lotes do reagente DMPD, que, como visto no capítulo anterior, causou uma perda de sensibilidade da ordem de 30%. Um aumento de sensibilidade da metodologia proposta envolveria a diminuição da vazão da solução doadora na etapa de difusão gasosa, bem como um aumento do volume de amostra utilizado para gerar H_2S . Neste último caso, sem alterar a configuração mecânica do sistema, o volume poderia ser dobrado ou triplicado, repetindo-se a sub-rotina de geração de H_2S duas ou três vezes, mantendo-se a solução receptora parada na cela de difusão.

Nas atuais condições o método seria aplicável na determinação de sulfeto em águas residuais, esgotos e sedimentos, bem como águas minerais sulfurosas. Pretende-se, na continuidade dos trabalhos, dar prosseguimento à otimização da sensibilidade do método para determinação de sulfeto na faixa de concentrações entre 0,010 e 0,10 mg L^{-1} , visando a aplicação em águas naturais pouco impactadas.

Figura 7 –Sinais GD-SIA para concentrações de S^{2-} de (A) 0,10; (B) 0,20; (C) 0,40; (D) 0,60; (E) 0,80; (F) 1,0; (G) 1,5; (H) 2,0 e (I) 4,0 $mg L^{-1}$ obtidas com o sistema descrito na Figura 1. Concentração de NaOH receptor 25 $mmol L^{-1}$, vazão da solução doadora 50 $\mu L s^{-1}$ e volume aspirado de solução doadora de 150 μL . A figura inserida corresponde à curva analítica.

4. CONCLUSÕES

É possível a associação da análise por injeção seqüencial a celas de difusão gasosa sem a necessidade de bombas ou válvulas auxiliares. Esta associação permite a mudança de matriz, o que pode ser desejável quando há interferentes ou a matriz é muito complexa a ponto de uma adição de padrão realizada pela associação do SIA ao MSFA descrita no capítulo III e na literatura [18] não ser eficiente para realizar a determinação. Nas condições até agora utilizadas foi possível realizar a troca de matriz, mas não o ganho de sensibilidade (pré-concentração). Este ganho de sensibilidade pode ser uma perspectiva para trabalhos futuros.

Há uma potencialidade do uso de GD-SIA para a análise de sedimentos com a extração sendo feita no próprio sistema, mas há riscos de entupimento da cela e da válvula seletora além do risco de rompimento da membrana de difusão. Seria necessário triturar o sedimento para evitar que ele entupisse o sistema ou que seus grãos rompessem a membrana. Esse estudo pode ser também uma perspectiva de trabalho futuro, assim como a dissolução *in-line* de suspensões de sulfeto de águas naturais preservado como ZnS. Essa suspensão seria menos agressiva à membrana de difusão e as chances de ruptura da mesma ou de entupimento da cela e dos tubos seriam menores que no caso do uso de sedimentos.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] F. V. Silva, A. R. A. Nogueira, G. B. Souza, G. M. Cruz, *Anal.Sci.*, 16 (2000) 361.
- [2] F. V. Silva, A. R. A. Nogueira, G. B. Souza, B. F. Reis, A. N. Araújo, M. C. M. B. S. Montenegro, J. L. F. C. Lima, *Talanta*, 53 (2000), 331.
- [3] M. A. Segundo, A. O. S. S. Rangel, *Anal. Chim. Acta*, 458 (2002) 131.
- [4] M. A. Segundo, A. O. S. S. Rangel, *Anal. Chim. Acta*, 427 (2001) 279.
- [5] R. T. Echols, R. R. James, J. H. Aldstadt, *Analyst*, 122 (1997) 315.
- [6] S. Liu, P. K. Dasgupta, *Anal. Chim. Acta*, 308 (1995) 281.
- [7] Y. Luo, R. Al-Othman, G. D. Christian, J. Ruzicka, *Talanta*, 42 (1995) 1545.
- [8] I. Lukkari, J. Ruzicka, G. D. Christian, *Fresenius' J. Anal. Chem.*, 346 (1993) 813.
- [9] M. T. Oms, A. Cerdà, A. Cladera, V. Cerdà, R. Forteza, *Anal.Chim. Acta*, 318 (1996) 251.
- [10] M. T. Oms, A. Cerdà, V. Cerdà, *Electroanalysis* 8 (1996) 387.
- [11] J.S. Canham, G. Gordon, G.E. Pacey, *Anal. Chim. Acta*, 209 (1988) 157.
- [12] W.E. van der Linden, *Anal. Chim. Acta*, 151 (1983) 359.
- [13] G. Schulze, C.Y. Liu, M. Brodowsky, O. Elsholz, W. Frenzel, J. Möller, *Anal. Chim. Acta*, 214 (1988) 121.
- [14] B. Karlberg, G.E. Pacey, *Flow Injection Analysis – A practical guide*, Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, Holanda, 1989.
- [15] Z. Fang, *Flow Injection Separation and Preconcentration*, VHC, Weinheim, Germany, 1993.
- [16] B.F. Reis, M.F. Giné, E.A.G. Zagatto, J.L.F.C. Lima, R. Lapa, *Anal. Chim. Acta*, 293 (1994) 129.
- [17] G.L. Long, J.D. Winefordner, *Anal. Chem.*, 55 (1983) 712A.
- [18] M.S.P. Silva, C.X. Galhardo, J.C. Masini, *Talanta*, no prelo.

PERSPECTIVAS FUTURAS

Como perspectivas futuras para o desenvolvimento deste trabalho podemos citar:

- Desenvolvimento de programas que tomem possível a automação, como um programa que realize sub-rotinas de tratamento da amostra como diluição ou pré-concentração.
- Criar unidades para utilização em estações automáticas de monitoramento.
- No caso de GD-SIA, aumentar o volume de amostra para realizar-se pré-concentração e amostrar todo o volume da solução receptora.
- Extração e volatilização *in-line* de sulfeto preservado como ZnS e de sedimento para determinar AVS.

ANEXOS

Em anexo seguem os trabalhos publicados.

OBSERVAÇÃO

NÃO FOI AUTORIZADA A INCLUSÃO DO(S)
ARTIGO(S) NESTE ARQUIVO