UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE QUÍMICA

Desenvolvimento de procedimentos analíticos limpos
em sistemas de análises em fluxo para
determinação de espécies de interesse ambiental

Wanessa Roberto Melchert

Dissertação de Mestrado

Orientador: Prof. Dr. Fábio R. P. Rocha

SÃO PAULO, 2005

O meu olhar é nítido como um girassol(...)

E o que vejo a cada momento

É aquilo que nunca antes eu tinha visto,

E eu sei dar por isso muito bem...

Sei ter o pasmo essencial

Que tem uma criança se, ao nascer,

Reparasse que nascera deveras...

Sinto-me nascido a cada momento

Para a eterna novidade do mundo.

Alberto Caeiro

Dedico este trabalho:

“Àquele que começou a boa obra em minha vida,

É fiel, Ele é fiel.

*Não descansará, não desistirá,
enquanto não houver terminado.*

*Não vivo do que vejo,
mas vivo do que creio.*

Sim, Ele é fiel. Sim Jesus é fiel”.

Aos meus pais que me mostram
a cada dia o significado de amar:

*O olhar de quem sabe amar
tem o brilho das manhãs de sol
ilumina as faces e distingue as cores
canta a vida como um rouxinol.*

*O olhar de quem sabe amar
não tem medo de mirar no olhar
partilhar os sonhos, sem fitar medonho
no caminho a fé lhe faz andar.*

*O olhar de quem sabe amar
se umedece quando vê a dor
fruto da ternura, de quem doçura
é Simão com a cruz do sofredor.*

*O olhar de quem sabe amar
acredita e luta pela paz
sabe que a justiça é dever, premissa
pra fazer a vida germinar.*

*O olhar de quem sabe amar
tem poder pra terra semear
pega no arado, sem olhar pra trás,
não se cansa da vida esperar.*

Xico Esval

Ao meu noivinho:

Você é a luz que ilumina o meu caminho,

o arco-íris depois da tempestade,

as flores da primavera,

o canto dos pássaros.

O seu amor me dá a chance de ser mais forte,

de acreditar no futuro,

me lembrando sempre que ser feliz é inadiável.

Seu amor é tudo para mim!

E reconheço que todo o meu amor é seu!

Ao professor Fábio:

*“Quantas pessoas tiveram de morrer de frio até que os esquimós
descobrissem que era possível fabricar casas quentes com o gelo!
E as comidas que comemos, os pratos que nos dão prazer! Por detrás
deles há milênios de experimentos, acidentes felizes e fracassos!
...Ensinar é um ato de amor!”*

Rubem Alves

Ensinar não é só tratar de assuntos específicos, ensinar é também se preocupar com quem está ao seu lado (ensinar é um ato de amor!). Mais que um professor, tive um amigo ao meu lado.

Obrigada!

Agradecimentos

Aos amigos, que como disse o filósofo grego Aristóteles: *"amigos de cuja companhia gostamos, amigos cujas qualidades admiramos,..."*

À todos os colegas do laboratório LABEQ (Andréa, Carlos, Débora, Patrícia e Prof. Nita) pelas alegrias e tristezas que desfrutamos em todos os momentos;

Aos funcionários do Instituto de Química que de alguma maneira contribuíram para que este projeto fosse realizado;

Ao CNPQ, por seis meses de bolsa concedida;

À FAPESP, pela bolsa concedida e pelo apoio financeiro;

Aos professores Renato Sanches Freire e Andrea Cavicchioli pelas sugestões apresentadas no exame de qualificação;

Ao professor Andrea Cavicchioli pelo empréstimo do foto-reator;

Aos professores Boaventura Freire dos Reis e Pedro Vitoriano de Oliveira pelas sugestões e comentários apresentados na banca de defesa.

Lista de abreviaturas

A – amostra

AOAC – Association of Official Analytical Chemists

a – coeficiente angular

4-AAP – 4-aminoantipirina

B – bobina

b – coeficiente angular

C – carregador

col – coluna

CONAMA – Conselho Nacional de Meio Ambiente

D – detector espectrofotométrico

d.i. – diâmetro interno

E – eluente

EDTA – ácido etilenodiaminotetra-acético

EFS – espectrofotometria em fase sólida

FIA – análise por injeção em fluxo (do inglês *flow injection analysis*)

FUNASA – Fundação Nacional de Saúde

I – injetor proporcional

L – alça de amostragem

NED – N-naftil-etilenodiamina

P – mini-bombas solenóides

POA – processo oxidativo avançado

PTFE – politetrafluoretileno

PVC – Cloreto de polivinila

R – reagente

r – coeficiente de correlação

S – soluções de referência

SIA – análise por injeção sequencial (do inglês *sequential injection analysis*)

UV – radiação ultravioleta

V – volume da amostra

W – descarte

Lista de Tabelas

TABELA 1 – Desempenho analítico e consumo de reagentes em diferentes sistemas para determinação espectrofotométrica de carbaril com <i>p</i> -aminofenol.....	10
TABELA 2 – Etapas de funcionamento do sistema com bombas solenóides para determinação de nitrito.....	22
TABELA 3 – Coeficientes de seletividade relativa de espécies pela resina AG1-X8.....	27
TABELA 4 – Parâmetros da regressão linear da correlação método proposto x método de referência para análise de amostras de águas naturais empregando HClO ₄ e Na ₃ PO ₄	30
TABELA 5 – Concentrações máximas toleradas de espécies concomitantes na determinação de nitrato.....	36
TABELA 6 – Concentração de nitrato em amostras de águas naturais determinadas por diferentes procedimentos.....	37
TABELA 7 – Concentrações de carbono orgânico total no resíduo gerado na determinação de nitrito, antes e após foto-tratamento na presença do reagente de Fenton..	45
TABELA 8 – Consumo de reagentes em diferentes procedimentos em fluxo para determinação de nitrito empregando reagente de Griess.....	54
TABELA 9 – Características analíticas de diferentes procedimentos em fluxo para determinação de nitrito.....	54

Lista de Figuras

FIGURA 1 – Diagrama de fluxos para avaliar a separação de nitrato de substâncias interferentes.....	15
FIGURA 2 – Diagrama de fluxos para determinação de nitrato.....	16
FIGURA 3 – Foto-reator empregado na degradação de resíduos	18
FIGURA 4 – Formulário principal do programa desenvolvido em linguagem VISUAL BASIC.....	21
FIGURA 5 – Diagrama de fluxos para determinação de nitrito	22
FIGURA 6 – Espectros de absorção de uma amostra de água natural e de uma solução de nitrato.....	25
FIGURA 7 – Espectros de absorção de soluções de ácido húmico e de nitrato.....	26
FIGURA 8 – Comparação de resultados obtidos com diferentes eluentes.....	29
FIGURA 9 – Resultados da análise das amostras de águas naturais empregando o procedimento proposto com HClO_4 e Na_3PO_4 como eluentes.....	30
FIGURA 10 – Efeito da concentração do eluente com e sem reator.....	31
FIGURA 11 – Efeito da vazão do eluente sobre a frequência de amostragem e sinal analítico.....	32
FIGURA 12 – Efeito da vazão do carregador sobre a frequência de amostragem e sinal analítico.....	33
FIGURA 13 – Curvas analíticas obtidas sem e com a coluna aniônica.....	34
FIGURA 14 – Efeito da presença de ácido húmico na determinação de nitrato por medidas no UV sem e com separação.....	35

FIGURA 15 – Sinais transientes para soluções de referência de NO_3^- e amostras de águas naturais.....	37
FIGURA 16 – Efeito do tempo de irradiação na degradação da 4-aminoantipirina.....	41
FIGURA 17 – Efeito da concentração de H_2O_2 na degradação do resíduo gerado na determinação de fenóis totais.....	42
FIGURA 18 – Eficiência de degradação de 4-aminoantipirina em diferentes vazões.....	43
FIGURA 19 – Eficiência da degradação de N-naftil-etilenodiamina em diferentes vazões	44
FIGURA 20 – Espectros de absorção do resíduo gerado na determinação de nitrito, antes e após foto-tratamento na presença do reagente de Fenton.....	45
FIGURA 21 – Efeito da concentração de Fe^{2+} na degradação do resíduo gerado na determinação de nitrito.....	46
FIGURA 22 – Efeito da vazão na degradação do resíduo gerado na determinação de nitrito na ausência e na presença de 1 mmol/L ferro(II).....	47
FIGURA 23 – Efeito da concentração de H_2O_2 na degradação do resíduo gerado na determinação de nitrito.....	47
FIGURA 24 – Efeito da proporção amostra/reagente sobre a sensibilidade.....	49
FIGURA 25 - Efeito do número de ciclos de amostragem.....	50
FIGURA 26 – Desenvolvimento da reação de nitrito com reagente de Griess.....	51
FIGURA 27 – Efeito do tempo de parada do fluxo sobre o sinal analítico.....	51
FIGURA 28 – Efeito da diluição do reagente sobre o sinal analítico.....	52

Resumo

A química limpa tem como principal objetivo o desenvolvimento e a implementação de processos e produtos químicos para reduzir ou eliminar o uso ou a geração de substâncias nocivas à saúde humana e ao meio ambiente. Neste trabalho, foram desenvolvidos procedimentos analíticos limpos para a determinação de nitrato e nitrito em águas naturais e para o tratamento dos resíduos gerados na determinação espectrofotométrica de nitrito e fenóis. Para tanto, foram exploradas as principais estratégias empregadas em química limpa: substituição dos reagentes tóxicos, minimização do consumo dos reagentes e dos resíduos gerados e tratamento desses resíduos. O procedimento analítico limpo para a determinação de nitrato em águas naturais foi baseado em medidas diretas no ultravioleta, após separação de nitrato dos interferentes utilizando um sistema de análises em fluxo com coluna de resina aniônica. O método desenvolvido emprega um único reagente (HClO_4) em quantidades mínimas ($18 \mu\text{L}/\text{determinação}$) e permite a determinação de nitrato entre $0,50$ e $25,0 \text{ mg L}^{-1}$, sem interferência de ácido húmico, NO_2^- , PO_4^{3-} , Cl^- , SO_4^{2-} e ferro(III) nas quantidades usuais em águas naturais. A frequência de amostragem e o coeficiente de variação ($n = 20$) foram estimados em 17 determinações h^{-1} e $0,7\%$, respectivamente. Os resultados obtidos para amostras de águas de diferentes procedências foram concordantes com o método de referência (redução a nitrito por limalhas de cádmio cobreado seguida por reação de diazo-acoplamento) a nível de confiança de 95% . O tratamento do resíduo gerado na determinação de nitrito, empregando irradiação (UV) na presença do reagente de Fenton ($80 \text{ mmol/L H}_2\text{O}_2$ e 1 mmol/L Fe^{2+}), promoveu completa descoloração do resíduo com diminuição de ca. 87% na concentração de carbono orgânico total. A fotodegradação também foi aplicada no tratamento do resíduo

gerado na determinação de fenóis totais com 4-aminoantipirina. A degradação ocorreu na presença de H_2O_2 e irradiação (UV). A completa supressão da absorção de radiação pela 4-aminoantipirina foi observada após 30 min de recirculação da solução no foto-reator, à vazão de 4 mL/min. O procedimento analítico para a determinação de nitrito foi baseado em sistema de análises em fluxo com multicomutação empregando mini-bombas solenóides para o gerenciamento das soluções. O sistema foi acoplado a um foto-reator para a degradação em linha dos resíduos gerados. O método desenvolvido minimiza as quantidades de reagentes (0,6 mg sulfanilamida e 0,03 mg N-naftil-etilenodiamina por determinação) e permite a determinação de nitrito entre 0,10 e 1,00 mg L^{-1} ($r = 0,998$) com sensibilidade comparável à alcançada no procedimento com adição contínua de reagentes. O limite de detecção (99,7% de confiança), coeficiente de variação ($n = 20$) e frequência de amostragem foram estimados em 17 $\mu\text{g L}^{-1}$, 2,6% e 80 determinações h^{-1} , respectivamente.

Abstract

Green chemistry has as principal objective the development and implementation of chemical processes and products to minimize or eliminate the use or generation of harmful substances to the human health and the environment. In this work, clean analytical procedures for determination of nitrate and nitrite in natural waters and for the treatment of wastes generated in the spectrophotometric determination of nitrite and phenol were developed. The principal strategies employed in green chemistry were explored to achieve these goals: replacement of the toxic reagents, minimization of reagent consumption and waste generation and waste treatment. The clean analytical procedure for nitrate determination in natural waters was based on the direct spectrophotometric measurement in the ultraviolet, after separation of nitrate from interfering species in a flow-injection system with an anion-exchange resin. The developed method employ only one reagent (HClO_4) in minimum amount ($18 \mu\text{L}/\text{determination}$) and can be applied for nitrate determination within 0.50 and 25.0 mg L^{-1} , without interference of humic acid, NO_2^- , PO_4^{3-} , Cl^- , SO_4^{2-} and iron(III) in concentrations typically found in natural waters. The sampling rate and the coefficient of variation ($n = 20$) were estimated as 17 determinations per hour and 0.7% , respectively. Results obtained for natural water samples of different origin were in agreement with the reference method (reduction to nitrite by copperized cadmium filings followed by a diazo-coupling reaction) at the 95% confidence level. The treatment of the waste generated in nitrite determination employing UV irradiation in the presence of Fenton reagent ($80 \text{ mmol/L H}_2\text{O}_2$ and 1 mmol/L Fe^{2+}) caused the complete discoloration of the waste and reduced the total organic carbon concentration in 87% . The photodegradation was also applied for the treatment of the waste generated in the determination of total

phenols with 4-aminoantipyrine. The degradation occurred in the presence of H_2O_2 and UV irradiation. Radiation absorption by 4-aminoantipyrine was completely suppressed after 30 min of treatment of solution in the recirculation mode at 4mL/min. The analytical procedure for nitrite determination was based on a flow system with multicommutation employing solenoid micro-pumps for the solution handling. The developed method minimizes the reagent amounts (0.6 mg sulfanilamide and 0.03 mg N-(1-Naphthyl)-ethylene-diamine per determination) and can be applied for nitrite determination within 0.10 and 1.00 mg L^{-1} ($r = 0.998$) with sensitivity comparable to the achieved in the procedure with continuous reagent addition. The detection limit (99.7% of confidence), coefficient of variation ($n = 20$) and sampling rate were estimated as 17 $\mu\text{g L}^{-1}$, 2.6% and 80 determinations per hour, respectively.

Sumário

1 – Introdução.....	1
1.1 – Métodos espectrofotométricos para determinação de nitrato.....	4
1.2 – Sistemas de análises em fluxo para minimização de resíduos.....	7
1.3 – Reciclagem e degradação de resíduos em linha.....	10
1.4 – Objetivo.....	13
2 – Parte Experimental.....	14
2.1 – Método analítico limpo para determinação de nitrato.....	14
2.1.1 – Equipamentos e acessórios.....	14
2.1.2 – Reagentes e soluções.....	14
2.1.3 – Diagramas de fluxos e procedimento.....	15
2.1.4 – Análise das amostras.....	17
2.2 – Degradação de resíduos.....	17
2.2.1 – Equipamentos e acessórios.....	17
2.2.2. – Reagentes e soluções.....	18
2.2.3 – Procedimento.....	19
2.3 – Método analítico limpo para determinação de nitrito.....	20
2.3.1 – Equipamentos e acessórios.....	20
2.3.2 – Reagentes e soluções.....	21
2.3.3 – Diagrama de fluxos.....	22
3 – Resultados e discussão.....	24
3.1 – Método analítico limpo para determinação de nitrato.....	24
3.1.1 – Separação de nitrato de espécies interferentes.....	24

3.1.2 – Otimização do sistema de análises em fluxo.....	30
3.1.3 – Características analíticas.....	33
3.1.4 – Efeito de concomitantes.....	34
3.1.5 – Análise das amostras.....	36
3.2 – Degradação de resíduos.....	38
3.2.1 – Degradação do resíduo gerado na determinação de fenóis.....	40
3.2.2 – Degradação do resíduo gerado na determinação de nitrito.....	43
3.3 – Método analítico limpo para determinação de nitrito.....	48
4 – Conclusões.....	55
5 – Referências Bibliográficas.....	57

1. Introdução

A população mundial atingiu 6 bilhões, sem sinais de estabilização, embora o ritmo de crescimento tenha diminuído em relação às previsões feitas há alguns anos. O crescimento populacional exerce impacto local e global. Ao lado de questões globais tais como mudanças climáticas e destruição da camada de ozônio, as atividades da população também afetam o meio ambiente e as perspectivas de melhoria da qualidade de vida. A humanidade já está sentindo alguns efeitos da sobrecarga populacional. Em várias regiões do planeta, a escassez de água, terra e comida afetam cada vez mais gravemente a vida das pessoas. Um terço da humanidade já vive em regiões com escassez de água e esse total pode chegar a dois terços nos próximos 30 anos. O uso de energia cresceu cerca de 70% nos últimos 30 anos e deve continuar aumentando à razão de 2% ao ano pelos próximos 15 anos¹. Isso significa mais conforto, mas também contribuições 50% maiores para o aquecimento global da atmosfera¹. Além disso, há uma crescente preocupação internacional com os quase 25 milhões de “refugiados ambientais”, pessoas obrigadas a fugir de seus lares para escapar de desastres naturais ou da degradação ambiental².

Em 1989, o pior desastre ecológico constatado nos Estados Unidos foi o derramamento de 41 milhões de toneladas de óleo cru no Estreito de Prince Williams no Alasca, causado pelo navio Exxon Valdez. A mancha de óleo atingiu toda a região, contaminando as águas, a vegetação, a praia e todos os animais que ali habitavam³. No Brasil, ocorreu em 2003 o vazamento de 1,2 bilhões de litros de resíduos tóxicos do reservatório da fábrica Cataguases Indústria de Papel Reciclado, no município de Cataguases, Minas Gerais⁴. Em apenas 24 horas, a mancha da poluição estendeu-se por

mais de 50 quilômetros, causando a morte de animais e plantas, e afetando o fornecimento de água de sete municípios do Rio de Janeiro, prejudicando meio milhão de moradores⁵. A empresa foi multada em R\$ 74 mil pelo Conselho Estadual de Política Ambiental e em R\$ 50 milhões pelo batalhão de Polícia Florestal e de Meio Ambiente do Estado do Rio de Janeiro⁶. Além dos problemas causados pelos derramamentos mais recentes, existe ainda uma lista brasileira de impunidade histórica das maiores catástrofes ambientais, onde se encontra, por exemplo, o ocorrido em 1957 na Cidade dos Meninos no Rio de Janeiro. A água subterrânea e o solo foram contaminados pelo inseticida pó-de-broca (BHC ou Hexaclorocicloexano); a FUNASA foi condenada a remover o lixo tóxico, mas deixou 400 toneladas no local⁷. Apesar de não ser cumprida de maneira adequada, a legislação ambiental brasileira é uma das mais completas do mundo, constituída principalmente de 17 leis, alguns decretos e portarias de proteção ambiental nacional, além das resoluções do CONAMA e da ISO 14000⁸.

A série ISO 14000 permite às empresas demonstrar o seu comprometimento com o desenvolvimento sustentável, por meio de normalização voluntária, procurando atender à preocupação mundial quanto ao meio ambiente. A ISO 14000 normalizou o gerenciamento ambiental de forma eficaz, estabelecendo e mantendo procedimentos para a identificação, exame e avaliação de efeitos ambientais quanto à poluição⁹.

Ter uma política ambiental é estar em conformidade com as normas da ISO 14000, e, portanto, estabelecer critérios para minimizar o impacto das atividades ao meio ambiente, como, por exemplo, redução do uso de matéria prima e do consumo de energia. Assim ocorrerá uma melhora na eficiência dos processos e redução da geração de resíduos, que também poderá ser alcançada através da reutilização dos mesmos¹⁰. A citação de Ricardo Rose¹¹, diretor de meio ambiente da câmara Brasil – Alemanha, é o que se espera de

conscientização de um ser humano para a preservação dos recursos naturais: “A humanidade como um todo, e cada um individualmente, é responsável pelas conseqüências de sua atitude em relação ao meio ambiente. Sua preservação se faz com ações concretas e diárias, individuais e coletivas”.

No meio acadêmico, a resposta a esta mentalidade é o surgimento de uma área de pesquisa denominada química limpa, química verde, química ambientalmente benigna ou química auto-sustentável¹². A química limpa pode ser definida como o uso da química para prevenção da poluição¹³. As pesquisas nesta área objetivam o desenvolvimento de procedimentos que empreguem mínima quantidade de reagentes e amostra e que não produzam resíduos tóxicos. Para tanto, os reagentes empregados devem ser os menos tóxicos possíveis e os resíduos devem ser reciclados e se possível reutilizados, o que faz com que os procedimentos tenham que incluir uma etapa de tratamento dos resíduos gerados¹⁴. Apesar de gerados em quantidades consideravelmente menores que em processos industriais, os resíduos provenientes de laboratórios não devem ser desprezados em vista de sua usualmente alta toxicidade.

Nas pesquisas em química limpa, têm predominado estudos envolvendo o desenvolvimento de novas rotas sintéticas baseadas no conceito de economia atômica e na substituição ou minimização do consumo de solventes¹⁵⁻¹⁹. Apesar da maior ênfase nessa área, o desenvolvimento de métodos analíticos mais limpos é também essencial, visto que muitos procedimentos analíticos em uso geram quantidades consideráveis de resíduos altamente tóxicos^{13,14}.

Sistemas de análises em fluxo (FIA) têm sido empregados especialmente para a mecanização de procedimentos analíticos, minimizando a intervenção do analista, aumentando o número de amostras que podem ser processadas por unidade de tempo e

melhorando a precisão das medidas. Esses sistemas também apresentam grande potencialidade para o desenvolvimento de procedimentos analíticos mais limpos, com geração de resíduos usualmente menor que em procedimentos em batelada.

A substituição de reagentes tóxicos é a principal alternativa para o desenvolvimento de procedimentos analíticos mais limpos, tendo sido explorada, por exemplo, em procedimentos em fluxo para a determinação de amônio²⁰⁻²³. Porém, nem todos os reagentes podem ser substituídos e os sistemas de análises em fluxo podem ser empregados para a minimização do consumo de reagentes utilizando algumas estratégias como os sistemas com multicomutação^{24,25}, sistemas de análise por injeção sequencial²⁶ e imobilização de reagentes^{27,28}; na reciclagem dos resíduos gerados^{29,30} e no tratamento em linha desses resíduos³¹⁻³⁴.

1. 1. Métodos espectrofotométricos para determinação de nitrato

Nitrato é a forma mais oxidada dos compostos de nitrogênio comumente presente em águas naturais, porque é produzido a partir da decomposição aeróbica das substâncias orgânicas nitrogenadas. As maiores fontes de nitrato são os fertilizantes químicos, vegetais deteriorizados, efluentes domésticos e despejos industriais. Dependendo da situação, essas fontes podem contaminar córregos, rios, lagos e águas subterrâneas, especialmente poços. Concentrações excessivas de nitrato são perigosas, principalmente para crianças, que possuem condições estomacais/intestinais favoráveis para a redução de nitrato a nitrito, podendo causar meta-hemoglobinemia³⁵.

A determinação de nitrato em águas naturais, freqüentemente requerida em estudos ambientais, é usualmente realizada com limalhas de cádmio para redução de nitrato a nitrito e reagentes carcinogênicos (N-naftil-etilenodiamina e sulfanilamida) para reação de diazo-

acoplamento com nitrito (reação de Griess)³⁶. O produto formado é medido por espectrofotometria em 540 nm. Giné et al.³⁷ desenvolveram um sistema de análises em fluxo com zonas coalescentes para determinação simultânea de nitrato e nitrito baseado na redução de nitrato a nitrito em uma coluna preenchida com limalhas de cádmio cobreado seguida por reação de diazo-acoplamento com nitrito. É um método que apresenta boa reprodutibilidade e frequência de amostragem, porém, utiliza além do cádmio, reagentes carcinogênicos. Outro método espectrofotométrico, recomendado pela AOAC³⁸, é baseado na oxidação da brucina (10,11-dimetoxiestricnina) em meio de ácido sulfúrico concentrado na temperatura de 100 °C, formando um composto colorido medido em 410 nm. A brucina é uma substância tóxica que pode causar irritação no nariz, na garganta e nos olhos e se inalada ou ingerida pode causar náuseas e vômito³⁹. Além disso, são consumidos ca. 8 mL H₂SO₄ concentrado por determinação³⁸. Outros métodos similares são baseados em reações de oxidação ou nitração⁴⁰, também empregando altas quantidades de ácido sulfúrico concentrado.

Métodos analíticos para determinação de nitrato que evitam o uso de reagentes tóxicos são encontrados na literatura. Um método com detecção por quimiluminescência é baseado na redução de nitrato e nitrito a óxido nítrico. O óxido nítrico reage com ozônio formando dióxido de nitrogênio no estado excitado e oxigênio molecular. A espécie no estado excitado emite radiação acima de 600 nm^{41,42}. O método é bastante trabalhoso e o uso de um forte redutor é indispensável. Vários redutores podem ser utilizados como iodeto de sódio⁴³ e ascorbato de sódio/ácido tartárico⁴⁴. Renmin et al.⁴⁵ e Mikuska e Vecera⁴⁶ propuseram o uso de um reator fotoquímico acoplado a um sistema de análises em fluxo para redução de nitrato, com detecção por quimiluminescência. A reação fotoquímica é realizada após acidificação da solução de nitrato, gerando espécies de nitrito que oxidam

luminol. O método evita o uso das limalhas de cádmio, porém utiliza reagente tóxico na medida do nitrito formado.

Alguns procedimentos empregam ativadores para a redução fotoquímica de nitrato e medidas espectrofotométricas (540 nm) do produto formado em reações de diazo-acoplamento. Takeda e Fujiwara⁴⁷ propuseram o uso de um foto-reator de PTFE, alcançando eficiência de redução de 50% em meio tamponante de fosfato. Motomizu e Sanda⁴⁸ propuseram o uso de um foto-reator construído com quartzo, alcançando eficiência de redução entre 70-84%, usando tampão fosfato na presença de EDTA.

Outra alternativa para evitar o uso das limalhas de cádmio, proposta por Patton et al.⁴⁹, foi o emprego de uma coluna de nitrato redutase em um sistema de análises em fluxo segmentado por ar. O método proposto apresenta limite de detecção similar ao método com emprego da coluna de cádmio, mas também emprega a reação com substâncias carcinogênicas para determinação do nitrito formado (reação de Griess).

Métodos baseados em medidas diretas no UV são empregados na determinação de nitrato, porém algumas limitações são destacáveis como, por exemplo, interferências de substâncias que absorvem radiação no comprimento de onda de medida. Bastian et al.⁵⁰ propuseram a determinação de nitrato em soluções diluídas de ácido perclórico com medida direta na região do ultravioleta ($\lambda = 210$ nm). O método é sensível, porém diversos cátions e ânions interferem, como, por exemplo, ferro(III), cloreto e nitrito. Heanes⁵¹ propôs o emprego de carvão ativo para separação de interferentes previamente à medida no ultravioleta, porém há ainda interferência de matéria orgânica que pode ser estimada por medidas em 255 nm, para a correção do sinal obtido no comprimento de onda de medida de nitrato. Esta estratégia foi também explorada por diversos autores^{36,52-54}. Entretanto, o fator

de correção, baseado na absortividade molar das espécies interferentes nos dois comprimentos de onda, é um parâmetro empírico difícil de ser estimado e que varia para diferentes amostras. Outros métodos empregados na determinação de nitrato foram descritos por Moorcroft et al. em um artigo de revisão⁴¹.

1.2. Sistemas de análises em fluxo para minimização de resíduos

A estratégia mais direta para o desenvolvimento de procedimentos mais limpos é a diminuição das quantidades de resíduos gerados, pois permite que os procedimentos existentes sejam adaptados visando minimizar o impacto ao ambiente. Essa característica pode ser alcançada, por exemplo, através de automação e/ou miniaturização dos procedimentos, permitindo que somente as quantidades de reagentes realmente necessárias sejam empregadas. Neste sentido, algumas estratégias foram propostas em sistemas de análises em fluxo como os sistemas com zonas coalescentes⁵⁵ ou fluxos intermitentes⁵⁶. Esse objetivo tem sido também alcançado pelo emprego de reagentes imobilizados e de sistemas controlados por microcomputadores como os baseados nos processos de análises por injeção seqüencial e multicomutação.

Os sistemas com zonas coalescentes⁵⁵ consistem na introdução simultânea das alíquotas dos reagentes e das amostras em fluxos de carregador independentes que as transportam até um ponto de mistura, na qual iniciam-se as reações químicas. Desse modo, apenas uma pequena alíquota dos reagentes é introduzida, resultando na diminuição do resíduo gerado. Sistemas com zonas coalescentes foram inicialmente avaliados para determinação de fosfato em plantas pelo método do azul de molibdênio⁵⁵, diminuindo o consumo das soluções em 90% em comparação com os sistemas em confluência.

Os sistemas com fluxos intermitentes⁵⁶ permitem a introdução da solução do reagente somente no instante de inserção da amostra. Durante o período de amostragem, o reagente é reciclado para o próprio frasco. Com essa estratégia, o consumo de reagente na determinação espectrofotométrica de cálcio foi reduzido de 40 para 0,27 μg ⁵⁷.

O uso de reagentes sólidos é uma tendência nos métodos com fluxo contínuo não segmentado, devido às vantagens oferecidas em relação aos sistemas homogêneos, tais como manuseio simplificado, economia no consumo dos reagentes e, em alguns casos, aumento de sensibilidade e de frequência de amostragem²⁸. O material sólido contido no suporte pode ser utilizado várias vezes sem afetar as características analíticas. Como exemplo pode ser citada a determinação de dipirona empregando um suporte sólido que continha PbO_2 . A oxidação do fármaco gerava Pb^{2+} que era medido por espectrofotometria de absorção atômica com chama²⁸. O método apresenta frequência de amostragem de 72 determinações por hora e o suporte sólido pode ser usado para 2000 determinações sem afetar a sensibilidade, o que significa uma alta economia no consumo dos reagentes.

Reagentes sólidos imobilizados também podem ser empregados em espectrofotometria em fase sólida (EFS), que consiste no uso de uma matriz sólida depositada na cela de medida para retenção da espécie de interesse, sendo a absorbância medida diretamente no suporte sólido⁵⁸⁻⁶⁰. A EFS permite integrar as etapas de reação, retenção e detecção do analito requerendo, em geral, pequenas quantidades de amostras e reagentes e podendo ser implementada com espectrofotômetros simples⁵⁹. A EFS tem sido convenientemente acoplada a sistemas de análises em fluxo, pois algumas vantagens são destacáveis como a automação, aumento de sensibilidade e melhoria de seletividade⁶⁰. Essa associação foi explorada, por exemplo, para a determinação de zinco em preparações

farmacêuticas pela reação com 1-(2-thiazolylazo)-2-naphtol imobilizado em sílica funcionalizada C-18. A completa eluição do zinco foi realizada gastando apenas 400 μL de HCl 0,5 mol/L, mantendo o reagente imobilizado no suporte sólido. A retenção do analito não foi afetada mesmo depois de 200 medidas, correspondendo a um consumo de reagente inferior a 1 μg /determinação²⁷.

A análise por injeção sequencial (SIA)²⁶ é uma robusta alternativa para medidas em fluxo que permite implementar diferentes metodologias sem modificação da estrutura física do sistema. Uma válvula de seleção é empregada para gerenciar todas as soluções e definir o processamento da amostra. Alíquotas das amostras e reagentes são aspiradas para uma bobina de retenção, sendo em geral a direção do fluxo invertida para favorecer a mistura entre a amostra e o reagente que são direcionados para o detector. Somente pequenas quantidades de cada solução são empregadas (ordem de μL), resultando na drástica redução do consumo de reagentes e geração de efluentes. Entretanto, a sensibilidade é usualmente inferior a dos sistemas FIA convencionais²⁶ porque a mistura entre amostra e reagente ocorre somente por dispersão.

A multicomutação é um processo que permite aumentar a versatilidade dos sistemas de análises em fluxo, com base na utilização de dispositivos discretos de comutação como válvulas e bombas solenóides²⁴. Estes dispositivos são controlados por microcomputador e permitem a inserção de amostras e reagentes somente nos instantes e nas quantidades necessárias para implementar o procedimento analítico, resultando em consumo de soluções da ordem de microlitros^{24,25}. O baixo consumo de reagente nos sistemas baseados em multicomutação e análise por injeção sequencial pode ser ilustrado comparando

diferentes sistemas para determinação espectrofotométrica de carbaril (pesticida carbamato) com *p*-aminofenol²⁵ (Tabela 1).

Tabela 1. Desempenho analítico e consumo de reagentes em diferentes sistemas para determinação espectrofotométrica de carbaril com *p*-aminofenol (PAP)²⁵.

Sistema	Limite de Detecção (µg/L)	Resíduo gerado (mL/med)	Frequência de amostragem / hora	Consumo de reagente (mg/med)	
				KIO ₄	PAP
FIA	26	4,78	90	2,48	0,135
SIA	40	1,35	20	0,193	0,011
Multicomutação	26	1,71	70	0,092	0,005

1.3. Reciclagem e degradação de resíduos em linha

Devido à usualmente alta toxicidade, as preocupações com os resíduos gerados nos laboratórios de pesquisa vêm aumentando e etapas de reciclagem ou reutilização desses resíduos devem ser incluídas nos novos procedimentos visando atingir os requisitos da química limpa. Neste contexto, pesquisadores espanhóis da Universidade de Valência estudaram a degradação em linha dos resíduos gerados em sistemas de análises em fluxo^{32,33,61} como também a reciclagem dos resíduos tóxicos^{29,30}.

Um método analítico limpo foi proposto para determinação de propoxur, um pesticida carbamato, empregando *p*-aminofenol como reagente em um sistema de análises em fluxo³¹. Após a cela de medida, o efluente gerado foi diluído com água e irradiado (reator de PTFE de 6 m) com radiação ultravioleta ($\lambda_{MAX}=254$ nm) seguido pela mistura com uma suspensão de TiO₂ e nova irradiação em um reator de 12 m para a degradação dos

resíduos. Após tratamento, o resíduo era filtrado para separação do TiO_2 que podia ser reutilizado. Escuriola et al.⁶¹ propuseram um método espectrofotométrico para determinação de formetanato em águas, empregando *p*-aminofenol para formação de azul de indofenol. A hidrólise do formetanato foi realizada em linha em um reator localizado dentro de um forno de microondas. Após a medida, o resíduo gerado foi misturado com uma suspensão de TiO_2 e irradiado em 254 nm em um reator de 4 m. Peris-Cardells et al.³² propuseram um método para degradação fotocatalítica de carbaril com suspensão de TiO_2 em sistema de análises em fluxo usando um reator fotoquímico equipado com lâmpada UV. Após 1 minuto de irradiação, mais de 99 % do carbaril presente inicialmente (0,2 mg/L) foi decomposto. de la Guardia et al.³³ propuseram um método para determinação espectrofotométrica de resorcinol, baseado na reação com *p*-aminofenol em um sistema de análises em fluxo com degradação em linha do indofenol formado, utilizando radiação ultravioleta e catalisador TiO_2 . Correia et al.³⁴ propuseram um método em fluxo para determinação de creatinina em urina empregando picrato em meio alcalino para formação de um produto de coloração laranja-avermelhado que absorve radiação eletromagnética em 520 nm. Após ajuste de acidez, o resíduo gerado foi misturado com TiO_2 e H_2O_2 e fotodegradado com radiação ultravioleta por 18 minutos. Nesse período, a eficiência de degradação do reagente foi superior a 95%, estimada pela redução da absorção de radiação em 354 nm.

Sánchez-Dasi et al.²⁹ propuseram a determinação de um anti-inflamatório em fármacos com medidas no infravermelho com transformada de Fourier incorporando também uma unidade de destilação. Esse dispositivo foi utilizado para reciclar o tetracloreto de carbono empregado na dissolução de amostras e soluções de referência e também como carregador, permitindo a recuperação em linha do solvente. A mesma

estratégia foi explorada em um sistema FIA proposto para determinação simultânea de propilfenazona (analgésico) e cafeína, com medidas por infravermelho com transformada de Fourier³⁰. O método envolve a dissolução dos princípios ativos em CHCl_3 , seguido por filtração das amostras. A incorporação de uma unidade de destilação em linha para reciclagem do CHCl_3 usado como carregador e solvente produz um método analítico limpo que possibilita uma frequência de amostragem de 120 determinações por hora e reduz o custo e os efeitos da geração de resíduos tóxicos.

1.4. Objetivo

Investigar alternativas para o desenvolvimento de métodos analíticos limpos em fluxo, como a substituição de reagentes tóxicos (determinação de nitrato em águas naturais), a minimização do consumo dos reagentes e dos efluentes (determinação de nitrito em sistema de análise em fluxo com multicomutação e mini-bombas solenóides) e o tratamento dos resíduos gerados (determinação de nitrito e de fenóis totais).

2. Parte Experimental

2.1. Método analítico limpo para determinação de nitrato

2.1.1. Equipamentos e acessórios

No sistema de análises em fluxo foram utilizados um injetor proporcional com temporização eletrônica (Micronal), tubos de polietileno de 0,7 mm de diâmetro confluências de acrílico, uma bomba peristáltica (Ismatec, modelo IPC-8) e tubos de Tygon de diferentes diâmetros para propulsão dos fluidos. Um espectrofotômetro HITACHI U-3000 com cubeta de quartzo Hellma (1 cm, 80 µL de volume) foi empregado para medida dos sinais. Para separação de nitrato das espécies interferentes, foi empregada uma mini-coluna construída em acrílico (3 mm de diâmetro e 15 mm de comprimento) preenchida com diferentes materiais (resina AG1-X8, resina XAD-2, carvão ativo ou sílica funcionalizada C-18).

2.1.2. Reagentes e soluções

Todas as soluções foram preparadas com água destilada e deionizada e reagentes de grau analítico. Soluções de referência de 0,50 – 25 mg/L NO_3^- foram preparadas por diluição de uma solução estoque 1000 mg/L preparada com nitrato de sódio seco em estufa a 110 °C por 2 horas. As soluções testadas como eluente foram acetato de sódio, fosfato de sódio, hidróxido de sódio, perclorato de sódio, cloreto de sódio, sulfato de sódio, ácido clorídrico e ácido perclórico, inicialmente com concentração 0,6 mol/L. Para avaliar o efeito de íons concomitantes, foram utilizadas soluções de NaCl, Na_2SO_4 , NaH_2PO_4 , $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ e ácido húmico (Aldrich, 50% de carbono).

2.1.3. Diagramas de fluxos e procedimento

O diagrama de fluxos apresentado na Figura 1 foi empregado para avaliar diferentes materiais para a separação de nitrato de substâncias interferentes. Na posição do injetor ilustrada na Figura, a amostra é transportada pelo carregador (C), em direção à cela de fluxos do espectrofotômetro (D) passando através de uma coluna de acrílico (col) preenchida com material (resina XAD-2, carvão ativo ou sílica funcionalizada C-18) para separação do nitrato das substâncias interferentes. Na posição alternativa do injetor, a amostra preenche a alça de amostragem (L) e a coluna é lavada com água.

Figura 1. Diagrama de fluxos para avaliar a separação de nitrato de substâncias interferentes. **I**=injetor proporcional, **A**=amostra, **L**=alça de amostragem (100 cm, 500 µL), **C**=carregador (H₂O), **col**=coluna de separação (3 mm de diâmetro e 30 mm de comprimento), **D**=espectrofotômetro, 201 nm e **W**=descarte.

O diagrama de fluxos do módulo da análise empregado para determinação de nitrato é mostrado na Figura 2. Na posição ilustrada, a alíquota da amostra presente na alça de amostragem (L) é transportada em direção à coluna (col, 3 mm de diâmetro e 15 mm de comprimento) preenchida com a resina AG1-X8, na qual o nitrato e outras substâncias aniônicas ficam retidos. As substâncias interferentes catiônicas e neutras são removidas

pelo carregador (C) até o descarte (W). Na posição alternativa do injetor, a coluna é inserida no fluxo do eluente (E) e o analito é transportado para cela de medida do espectrofotômetro (D). Para a implementação destes processos, o injetor permanece 60 s e 150 s nas posições de inserção e amostragem (eluição), respectivamente.

Figura 2. Diagrama de fluxos para determinação de nitrato. **I**=injetor proporcional, **A**=amostra, **C**=carregador, **E**=eluente, **L**=alça de amostragem (100 cm, 500 µL), **col**=coluna preenchida com resina aniônica (AG1-X8), **D**=espectrofotômetro, 201 nm, **B**=bobina (300 cm) e **W**=descarte.

A mini-coluna de acrílico foi preenchida com ca. 180 mg de resina aniônica (Bio-Rad, AG1-X8, 100-200 mesh). Antes do preenchimento, a resina foi lavada com 0,05 mol/L de HClO_4 para substituir o cloreto por perclorato. Este procedimento foi repetido até que o sobrenadante não apresentasse absorção significativa em 201 nm.

O método empregado como referência é baseado na redução de nitrato a nitrito em uma coluna (0,4 cm de diâmetro e 9,0 cm de comprimento) preenchida com limalhas de cádmio cobreado seguido por reação de diazo-acoplamento com nitrito³⁷. O procedimento é

implementado em um sistema de análises por injeção em fluxo com adição de reagentes por confluência.

2.1.4. Análise das amostras

Amostras de águas de rios e lagos foram coletadas na região de Piracicaba (SP) e Santa Cruz do Rio Pardo (SP) em frascos de polietileno e as amostras de água mineral foram adquiridas em supermercados locais. As amostras foram analisadas pelo método proposto e pelo método de referência, após filtração através de membrana de acetato de celulose de 0,45 μm (Millipore).

2.2. Degradação de resíduos

2.2.1. Equipamentos e acessórios

A degradação dos resíduos foi realizada com equipamento previamente proposto para o pré-tratamento fotoquímico de amostras para detecção por métodos eletroquímicos⁶². O foto-reator consiste de uma lâmpada de vapor de mercúrio (Philips HPL-N 400, 400 W) empregada em iluminação pública. O bulbo de vidro externo foi removido e um tubo de Teflon (1 mm d.i., volume de 4 mL) foi enrolado em torno da lâmpada, formando uma bobina com diâmetro de aproximadamente 8 cm. O conjunto foi inserido em um tubo de PVC (4'' de diâmetro, 60 cm de comprimento) do tipo empregado para transporte de esgoto doméstico. O soquete da lâmpada foi preso em uma das extremidades do tubo e na extremidade oposta foi inserida uma ventoinha para refrigeração do foto-reator (Figura 3). A lâmpada foi alimentada através de um reator apropriado (Serwal RIM426B, 220 V). A fonte de radiação empregada apresenta um espectro de emissão contínuo,

predominantemente na região visível e linhas de emissão típicas de vapor de mercúrio em 254, 313 e 366 nm.

Figura 3. Foto-reator empregado na degradação de resíduos, 1=lâmpada de vapor de mercúrio, 2=tubo de Teflon (1 mm d.i., volume de 4 mL) e 3= tubo de PVC (4'' de diâmetro, 60 cm de comprimento). Adaptada da referência 62.

Um espectrofotômetro UV-vis (HITACHI U-3000), equipado com cubeta de quartzo Hellma (1 cm) foi empregado para as medidas espectrofotométricas. Para propulsão dos fluidos utilizou-se uma bomba peristáltica (Ismatec, modelo IPC-8) e tubos de Tygon de diferentes diâmetros. Para ajustar o pH dos resíduos gerados na determinação de fenol utilizou-se um pHmetro, marca Metrohm.

2.2.2. Reagentes e soluções

Todas as soluções foram preparadas com água destilada e deionizada e reagentes de grau analítico. Foram degradados os resíduos gerados na determinação de nitrito com 0,1% (m/v) N-naftil-etilenodiamina, 2% (m/v) sulfanilamida e 10% (v/v) ácido fosfórico e na

determinação de fenol com 0,1% (m/v) 4-aminoantipirina em tampão contendo 5,2 g/L NaHCO_3 , 5,8 g/L H_3BO_3 e 6,2 g/L KOH ($\text{pH} = 10$) e solução 0,20% (m/v) hexacianoferrato(III) de potássio. Soluções de peróxido de hidrogênio e ferro(II) em diferentes concentrações foram utilizadas na fotodegradação.

Para a degradação fotocatalítica dos resíduos, foi utilizada suspensão de TiO_2 (0,1 g em 100 mL) contendo 70% anatase com tamanho de partícula entre 20 e 200 nm.

2.2.3. Procedimento

Foi avaliado o emprego de H_2O_2 , $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{TiO}_2$, TiO_2 e do reagente de Fenton ($\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2$) na fotodegradação dos resíduos gerados na determinação de fenóis totais (4-aminoantipirina) e nitrito (sulfanilamida e N-naftil-etilenodiamina). O monitoramento foi realizado com base em medidas espectrofotométricas em 265 nm (4-aminoantipirina, 4-AAP), 325 nm (N-naftil-etilenodiamina, NED), 540 nm (produto da reação de nitrito com reagente de Griess) e 507 nm (produto da reação entre 4-aminoantipirina e fenol). O resíduo gerado da determinação de fenol foi acidificado com ácido acético até pH 4,0 antes da degradação. Medidas de carbono orgânico total foram realizadas nos resíduos gerados antes e após a degradação.

O efeito da vazão sobre a eficiência de decomposição dos resíduos foi avaliado na presença de 0,2 mol/L de H_2O_2 e 3 mL do resíduo gerado com tratamento UV em um reator de 4 mL (volume interno) e medida espectrofotométrica em 265 nm para 4-AAP e 325 nm para NED.

2.3. Método analítico limpo para determinação de nitrito

2.3.1. Equipamentos e acessórios

O módulo de análise foi construído com mini-bombas solenóides (Bio-Chem), como dispositivos de propulsão e inserção de soluções. Essas bombas dispõem com precisão volumes de 6 e 25 μL por pulso e foram controladas por um microcomputador através de uma interface comercialmente disponível (Advantech, PCI-711S). Para a compatibilização da intensidade de corrente e da diferença de potencial necessárias para o acionamento das mini-bombas foram empregados circuitos integrados do tipo ULN2003⁶³. Uma fonte de diferença de potencial constante (12 V) foi construída para alimentação dos solenóides⁶³.

Utilizou-se também tubos de polietileno (0,8 mm d.i.) e confluências de acrílico para montagem do sistema. Para a medida dos sinais foi empregado um espectrofotômetro visível (Micronal, B342 II), equipado com cela de fluxo de vidro com 10 mm de caminho óptico e 50 μL de volume interno. O foto-reator descrito no item 2.2.1. foi empregado para degradação dos resíduos em linha.

O programa para controle e aquisição de dados foi desenvolvido em linguagem VISUAL BASIC (Microsoft). O formulário principal, empregado para interface com o usuário, entrada de variáveis e saída de dados, está ilustrado na Figura 4. As variáveis que definem a rotina de operação (número de pulsos de cada mini-bomba, número de ciclos de amostragem, número de leituras na aquisição dos sinais transientes e número de replicatas) podem ser definidas pelo usuário. Os sinais de absorbância são apresentados numérica e graficamente na tela e salvos em arquivos do tipo ASCII.

MICROBOMBAS Sair Salvar

A

Iniciar Etapa Absorbância tempo

Variáveis

Pulso Amostra Replicata de

Pulso Reagente Leitura de

Pulso Carregador Delay

Ciclos de amostragem ☒ Salvar dados

Trocar

☒ Amostra

☐ Reagente 1

☐ Carregador

tempo

Limpar

Gráfico

X min

X max

Y min

Y max

Figura 4. Formulário principal do programa desenvolvido em linguagem VISUAL BASIC.

2.3.2. Reagentes e soluções

Todas as soluções foram preparadas com água destilada e deionizada e reagentes de grau analítico. As soluções de referência de 0,10 – 1,0 mg/L NO_2^- foram preparadas por diluição de uma solução estoque 1000 mg/L preparada com nitrito de sódio e padronizada por iodometria. O reagente colorimétrico foi preparado com 0,1% (m/v) N-naftil-etilenodiamina, 2% (m/v) sulfanilamida e 10% (v/v) ácido fosfórico.

2.3.3. Diagrama de fluxos

O módulo de análise empregado é mostrado na Figura 5 e foi operado de acordo com a sequência de acionamento descrita na Tabela 2.

Figura 5. Diagrama de fluxos para determinação de nitrito. **P₁-P₅**=mini-bombas solenóides, **A**=amostra, **C**=transportador (H₂O), **R₁**=reagente cromogênico, **R₂**=ferro(II) 1 mmol/L, **R₃**=H₂O₂ 80 mmol/L, **B**=bobina de 30 cm, **D**=espectrofotômetro, 540 nm, **UV**=foto-reator e **W**=descarte.

Tabela 2. Etapas de funcionamento do sistema com mini-bombas solenóides para determinação de nitrito.

Etapa	Descrição	P₁	P₂	P₃	P₄	P₅	Pulsos
1	Inserção da amostra	1/0	0	0	0	0	9*
2	Inserção do reagente cromogênico	0	0	1/0	0	0	1*
3	Remoção da zona de amostra e medida	0	1/0	0	0	0	40
4	Inserção de H ₂ O ₂ e Fe ²⁺	0	0	0	1/0	1/0	1**
		0	1/0	0	0	0	1**

*5 ciclos de amostragem; **10 ciclos de amostragem

A amostra e o reagente foram introduzidos no percurso analítico pelas mini-bombas P_1 e P_3 com volume de aproximadamente 6 μL por pulso. Foram empregados 9 pulsos de amostra, 1 pulso de reagente e 5 ciclos de amostragem (etapas 1 e 2). A mistura é transportada pelo carregador até a cela de fluxo, passando por uma bobina de 30 cm (etapa 3). O carregador é inserido por uma mini-bomba solenóide que dispensa aproximadamente 25 μL /pulso. Após a medida espectrofotométrica em 540 nm (etapa 3), o resíduo gerado recebe as soluções de Fe^{2+} e peróxido de hidrogênio. Estas soluções são introduzidas pelas bombas solenóides P_4 e P_5 (volume de aproximadamente 6 μL por pulso) que pulsam alternadamente com a mini-bomba P_2 (etapa 4). A mistura passa pelo reator-fotoquímico (4 mL), onde o resíduo é fotodegradado e descartado no final.

3. Resultados e discussão

3.1. Método analítico limpo para determinação de nitrato

3.1.1. Separação de nitrato de espécies interferentes

Nitrato é um dos poucos íons inorgânicos que absorvem radiação eletromagnética na região ultravioleta. Medidas de absorção de radiação ultravioleta por nitrato foram exploradas para desenvolver um procedimento analítico limpo, substituindo reagentes e minimizando a geração de resíduos tóxicos.

Espectros de absorção de soluções de referência de nitrato foram obtidos e foi possível identificar o comprimento de onda de máxima absorção de radiação. O valor obtido (201 nm) está de acordo com os encontrados na literatura⁶⁴, porém o máximo de absorção pode ser deslocado para valores maiores se forem utilizadas soluções ácidas. A partir dos espectros de absorção, foi estimada a absorvidade molar de nitrato como $9,3 \times 10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Foram também obtidos espectros de uma amostra de água natural contendo 0,5 mg/L de nitrato, determinada pelo método de referência³⁷ e de uma solução contendo a mesma concentração de nitrato (Figura 6). Estes espectros demonstram que no comprimento de onda de medida ocorre intensa absorção de radiação por outras substâncias presentes na amostra como, por exemplo, matéria orgânica. Desta forma, para a determinação seletiva de nitrato com base em medidas no ultravioleta é necessária a separação do analito das espécies interferentes.

Figura 6. Espectros de absorção de uma amostra de água natural (a) e de uma solução de nitrato (b), ambas contendo 0,5 mg/L NO_3^- .

Foi proposto um sistema de análises em fluxo (Figura 1) ao qual foi acoplada uma coluna de acrílico preenchida com um material para a separação do nitrato de outras substâncias que absorvem radiação no mesmo comprimento de onda. Para retenção de matéria orgânica, o principal grupo de espécies interferentes, foram avaliados carvão ativo, resina XAD-2 e sílica funcionalizada com C-18. Experimentos com amostras de água natural mostraram que tanto substâncias orgânicas quanto nitrato foram retidos em carvão ativo, enquanto utilizando a resina XAD-2 ou sílica funcionalizada C-18 a retenção da matéria orgânica não foi quantitativa. Então, optou-se por avaliar uma resina de troca

aniônica para retenção de nitrato. A resina Bio-Rad AG1-X8 (100-200 mesh) foi utilizada e o sistema de injeção em fluxo foi alterado para esse estudo (Figura 2).

Um primeiro estudo foi realizado para avaliar a eficiência de retenção da resina aniônica AG1-X8. A Figura 7 mostra espectros de absorção de uma solução de ácido húmico com concentração usual em águas naturais (4,0 mg/L) contendo uma concentração conhecida de nitrato (5,0 mg/L) e de uma solução contendo a mesma concentração de nitrato, na ausência de ácido húmico. A solução de ácido húmico foi utilizada para simular uma amostra contendo matéria orgânica e os espectros foram obtidos antes e após separação de nitrato na coluna aniônica.

Figura 7. Espectros de absorção de soluções de ácido húmico e de nitrato. Solução de ácido húmico na presença de 5,0 mg/L de NO_3^- , antes (a) e após (c) passagem pela coluna; solução 5,0 mg/L de NO_3^- , antes (b) e após (d) passagem pela coluna. Utilizou-se como eluente ácido perclórico.

Com os resultados apresentados, foi possível verificar a separação de nitrato de ácido húmico, comparando com os resultados obtidos para a solução que continha a mesma quantidade de nitrato que a solução inicial de ácido húmico. A partir desses resultados, diversas soluções foram avaliadas como eluente. Com base na Tabela 3, na qual encontram-se os valores de seletividade relativa de algumas espécies pela resina, foram selecionadas soluções de espécies com menor (acetato, fosfato e hidróxido) ou maior (sulfato) seletividade pela resina em comparação a nitrato. Também foram avaliadas soluções de cloreto e perclorato e dos ácidos clorídrico e perclórico.

Tabela 3. Coeficientes de seletividade relativa de algumas espécies pela resina AG1-X8⁶⁵. Os números referem-se a valores estimados em experimentos em batelada em condição de equilíbrio químico.

Espécie	Seletividade relativa
OH ⁻	1,0
Benzeno sulfonato	500
Salicilato	450
Citrato	220
I ⁻	175
HSO ₄ ⁻	85
ClO ₃ ⁻	74
NO ₃ ⁻	65
Br ⁻	50
CN ⁻	28
NO ₂ ⁻	24
HPO ₄ ⁻	5,0
Acetato	3,2
F ⁻	1,6

Foram obtidos espectros das soluções dos potenciais eluentes (0,6 mol/L) na faixa de 190 – 300 nm, para verificar se haveria absorção de radiação no comprimento de onda de medida de nitrato (201 nm). Foi verificado que apenas o ácido perclórico, perclorato de sódio e fosfato de sódio não apresentam absorção significativa em 201 nm. Soluções de hidróxido de sódio e acetato de sódio apresentaram alta absorção entre 200 - 220 nm. Soluções de sulfato de sódio, ácido clorídrico e cloreto de sódio poderiam ser empregados para medidas em comprimento de onda maior (210 nm), porém com redução de sensibilidade de ca. 20%. A partir destas informações, foram feitas medidas com uma amostra de água natural e de um padrão contendo aproximadamente a mesma concentração de nitrato (a amostra foi analisada anteriormente pelo método de referência³⁷), empregando diferentes eluentes. A Figura 8 apresenta os resultados desse estudo. Apesar da maior eficiência de retenção/eluição na presença de fosfato, os resultados foram mais concordantes quando perclorato de sódio ou ácido perclórico foram empregados como eluente. De acordo com os dados da Tabela 3 e considerando que o coeficiente de seletividade para o íon perclorato é próximo ao do íon clorato, a retenção de nitrato é favorecida quando fosfato é o contra-íon na resina. Isso justifica a maior sensibilidade quando soluções de fosfato são empregadas como eluente. Por outro lado, a retenção de espécies aniônicas interferentes é também facilitada com a resina na forma de fosfato, levando à menor eficiência de separação.

Figura 8. Comparação de resultados obtidos com diferentes eluentes empregando o diagrama de fluxos da Figura 2. Ai = amostra de água natural e Si = solução de NO_3^- ; ambas contendo ca. 5,0 mg/L NO_3^- (1) soluções sem passar pela coluna aniônica; (2) eluente: fosfato de sódio; (3) eluente: perclorato de sódio; (4) eluente: ácido perclórico.

Estudo complementar foi realizado com os eluentes que apresentaram uma melhor eficiência de separação (ácido perclórico e fosfato de sódio). Foram analisadas 8 amostras de águas naturais empregando os dois eluentes em concentração de 0,6 mol/L e os resultados foram comparados com os obtidos pelo método de referência³⁷ (Figura 9). Os parâmetros da correlação entre os resultados obtidos com os diferentes eluentes e pelo método de referência é apresentada na Tabela 4. Estes resultados indicam melhor eficiência de separação empregando ácido perclórico como eluente.

Figura 9. Resultados da análise das amostras de águas naturais empregando o procedimento proposto com (a) HClO_4 e (b) Na_3PO_4 como eluentes, em comparação com o método de referência³⁷. A reta pontilhada representa a correlação ideal.

Tabela 4. Parâmetros da regressão linear da correlação método proposto x método de referência para análise de amostras de águas naturais empregando HClO_4 e Na_3PO_4 como eluentes. a - coeficiente linear; b - coeficiente angular; r - coeficiente de correlação.

Eluente	a	b	r
HClO_4	$0,410 \pm 0,457$	$1,01 \pm 0,10$	0,971
Na_3PO_4	$1,73 \pm 0,56$	$0,650 \pm 0,123$	0,907

3.1.2. Otimização do sistema de análises em fluxo

Foi verificado que empregando o diagrama de fluxos da Figura 2 e ácido perclórico como eluente, a repetibilidade dos resultados era afetada por efeitos de memória. A partir de experimentos com corantes, verificou-se a ocorrência de interpenetração entre a zona de

amostra e a alíquota de eluente que permanecia na coluna após a etapa de eluição. O uso de um reator (B, Figura 2) entre a coluna e a alça de amostragem foi proposto para minimizar este efeito. Um reator de 300 cm foi adequado para evitar a interpenetração de zonas. Foi também avaliado o efeito de diferentes concentrações de ácido perclórico (0,01; 0,05; 0,1; 0,4; 0,6 e 1,0 mol/L) como eluente, com e sem a utilização do reator de 300 cm (Figura 10). Maiores sinais de absorbância foram obtidos utilizando o reator entre o ponto de inserção de amostras e a coluna aniônica, devido à menor interpenetração entre as zonas de amostra e de eluente, resultando também em melhor repetibilidade. Com o emprego do reator, a melhor concentração do eluente foi de 0,05 mol/L, maximizando a sensibilidade e minimizando o consumo de reagente. A presença do reator não comprometeu severamente a frequência de amostragem que é somente 20% inferior à obtida sem emprego do reator.

Figura 10. Efeito da concentração do eluente com (a) e sem (b) reator B = 300 cm (Figura 2). Resultados obtidos com solução 5 mg/L de NO_3^- .

Foram avaliados os efeitos da vazão do eluente (ácido perclórico) e do carregador (água) sobre o sinal analítico e a frequência de amostragem. Os resultados estão apresentados nas Figuras 11 e 12.

Figura 11. Efeito da vazão do eluente sobre a frequência de amostragem (a) e sinal analítico (b). Resultados obtidos com solução 5 mg/L de NO_3^- .

Foi verificado que menores vazões do eluente geram maiores sinais de absorbância, sem prejudicar criticamente a frequência de amostragem. Desta forma, vazão de 1,7 mL/min foi selecionada, que também minimiza a quantidade de resíduo gerado. Estes resultados indicam que a cinética de troca de nitrato por perclorato na resina aniônica é lenta.

Figura 12. Efeito da vazão do carregador sobre a frequência de amostragem (a) e sinal analítico (b). Resultados obtidos com solução 5 mg/L de NO_3^- .

O maior sinal de absorbância foi obtido com vazão de carregador de 3,5 mL/min, com aumento pouco significativo da frequência de amostragem para vazões superiores. Desta forma, optou-se por utilizar a vazão de 3,5 mL/min para o transportador.

3.1.3. Características analíticas

Nas condições otimizadas, foi avaliado o efeito do volume da amostra (V) sobre o sinal analítico (A). A resposta foi linear entre 125 e 1500 μL (maior volume avaliado), descrita pela equação $A = 0,0610 + 4,93 \cdot 10^{-4} V$, $r = 0,999$. Medidas posteriores foram efetuadas com volume de amostra de 1000 μL .

O sistema proposto apresenta resposta linear entre 0,50 e 25,0 $\text{mg L}^{-1} \text{NO}_3^-$, descrita pela equação $A = -0,049 + 0,078 C \text{ (mg/L)}$, $r = 0,999$. O limite de detecção (99,7% de

confiança) e o coeficiente de variação ($n = 20$) foram estimados em $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ e $0,7\%$, respectivamente. A frequência de amostragem foi estimada em 17 determinações por hora e o único produto químico empregado (HClO_4) é consumido em pequena quantidade (300 mmol , equivalente a $18 \text{ }\mu\text{L}$ HClO_4 concentrado, por determinação).

Empregando a coluna aniônica, a sensibilidade foi 40% menor que a obtida sem a presença da coluna (Figura 13), devido aos processos de retenção e eluição de nitrato não serem quantitativos. Entretanto, de acordo com o descrito anteriormente, a sensibilidade pode ser aumentada empregando-se maiores volumes de amostra.

Figura 13. Curvas analíticas obtidas sem (a) e com (b) a coluna aniônica.

3.1.4. Efeito de concomitantes

Foi avaliado o efeito de algumas espécies presentes em águas naturais que absorvem radiação no mesmo comprimento de onda que nitrato e/ou que podem competir com nitrato

pelos sítios de adsorção da resina. As espécies avaliadas foram: NaCl, Na₂SO₄, NaH₂PO₄, Fe(ClO₄)₃ e ácido húmico (empregado para simular a matéria orgânica). As soluções foram preparadas em concentração conhecida de nitrato (5,0 mg/L) e os resultados foram comparados com os obtidos com uma solução na ausência dos concomitantes. Medidas foram feitas diretamente no ultravioleta e utilizando o método proposto.

Concentrações de ácido húmico de até 200 mg/L (máxima concentração avaliada) não apresentaram interferência no método proposto, enquanto mesmo concentrações inferiores a 10 mg/L interferiram severamente quando as medidas foram feitas diretamente sem separação (Figura 14).

Figura 14. Efeito da presença de ácido húmico na determinação de nitrato por medidas no UV sem (a) e com (b) separação. Resultados obtidos com solução 5 mg/L de NO₃⁻.

Para as demais espécies avaliadas, a concentração máxima tolerada (interferência < 5%) é apresentada na Tabela 5, mostrando que as quantidades usuais dos concomitantes em águas naturais⁶⁶⁻⁶⁸ não interferem na determinação de nitrato pelo procedimento proposto.

Mesmo a espécie mais crítica (nitrito) é tolerável em concentrações superiores às tipicamente encontradas em águas naturais.

Tabela 5. Concentrações máximas toleradas (interferência inferior a 5%) de espécies concomitantes na determinação de nitrato.

Espécie	Concentração (mg/L)
Cl ⁻	75,0
SO ₄ ²⁻	50,0
PO ₄ ³⁻	200,0
NO ₂ ⁻	1,0
Fe ³⁺	15,0

3.1.5. Análise das amostras

As amostras foram analisadas pelo método proposto, pelo método de referência e com medidas diretas no ultravioleta, sendo os resultados apresentados na Tabela 6. As concentrações determinadas por medidas diretas no UV foram de 14 a 60% maiores em comparação ao método de referência³⁷, devido à absorção de radiação por espécies concomitantes. Comparando o método proposto com o de referência, os resultados foram concordantes a nível de confiança de 95%, sendo a correlação descrita pela equação: $C_{\text{proposto}} = 0,282 + 0,896 C_{\text{referência}}$, $r = 0,997$. Sinais transientes obtidos para amostras e soluções de referência são mostrados na Figura 15.

Tabela 6. Concentração de nitrato em amostras de águas naturais determinadas por diferentes procedimentos.

Amostra	Concentração de NO_3^- (mg/L)		
	Método Proposto*	Método de Referência ^{37,*}	Medidas diretas no UV
1	1,24±0,01	1,07±0,01	2,76
2	2,32±0,01	2,06±0,01	3,60
3	1,56±0,01	1,52±0,01	2,91
4	4,55±0,01	4,98±0,01	6,00
5	5,37±0,01	5,51±0,01	6,42
6	4,41±0,01	4,46±0,04	7,16
7	7,27±0,03	7,87±0,04	11,0
8	6,32±0,01	6,62±0,12	9,25
9	3,83±0,05	4,23±0,03	5,48

* Médias e desvios estimados com medidas em triplicata

Figura 15. Sinais transientes para soluções de referência de NO_3^- e amostras de águas naturais (A_1 - A_9) em triplicata. Os números indicam a concentração de nitrato em mg/L.

O procedimento proposto apresenta sensibilidade ca. 2,5 vezes superior à do procedimento de referência³⁷, porém apresenta frequência de amostragem ca. 5 vezes inferior, em função da etapa de separação de nitrato. A principal diferença, entretanto, deve-se ao não emprego de reagentes tóxicos. No método de referência, para se efetuar 100 medidas, são gerados ca. 500 mL de resíduo, contendo 4,5 mg Cd^{2+} ; 1,3 g sulfanilamida e 65 mg NED.

3.2. Degradação de resíduos

Em um procedimento analítico, nem sempre os reagentes utilizados podem ser substituídos. Uma alternativa é a minimização do consumo dos reagentes, porém ocorre ainda, em menor escala, a geração de resíduos tóxicos. Então, existe a necessidade de se desenvolver processos para o tratamento desses resíduos.

A oxidação química é uma forma de transformar moléculas ambientalmente indesejáveis em espécies menos tóxicas⁶⁹. A oxidação pode ser completa ou parcial. A oxidação completa (também chamada de mineralização) de um composto orgânico gera como produto final CO_2 , H_2O e ácidos minerais, como HCl ⁶⁹. Com este objetivo, os processos oxidativos avançados (POA), são caracterizados pela geração de espécies fortemente oxidantes, principalmente radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$), capazes de promover rapidamente a degradação de vários compostos poluentes⁷⁰. Diferentes maneiras podem ser empregadas para a produção dos radicais hidroxila, permitindo adaptação para tratamentos específicos. A principal desvantagem dos POAs é o alto custo dos processos. A aplicação de tecnologias com luz solar pode diminuir o custo, eliminando a necessidade de emprego de radiação UV⁷¹. Dentre os POAs, destacam-se a fotocatalise heterogênea e a reação de foto-Fenton.

O processo de fotocatalise heterogênea é baseado na irradiação de um fotocalisador, geralmente um semi-condutor inorgânico como TiO_2 , ZnO ou CdS , sendo que a energia do fóton deve ser maior ou igual a energia do “band gap” do semiconductor para provocar uma transição eletrônica. Assim, sob irradiação, um elétron é promovido da banda de valência para a banda de condução formando sítios oxidantes e redutores capazes de catalisar reações químicas, oxidando os compostos orgânicos à CO_2 e H_2O e reduzindo metais dissolvidos ou outras espécies presentes⁷².

A reação de foto-Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$) tem atraído grande interesse no tratamento de efluentes devido ao seu alto poder oxidante que, gerando radicais hidroxila, é capaz de degradar uma grande variedade de compostos orgânicos⁷³. A geração de radicais hidroxila ocorre por decomposição de H_2O_2 catalisada por Fe^{2+} em meio ácido:

Na ausência de substrato, o radical hidroxila vai oxidar uma segunda molécula de íon ferroso (eq. 2).

A equação 1 indica que a reação de Fenton é fortemente dependente do pH da solução. De fato, somente em condições ácidas o oxidante reativo predominante é o $\bullet\text{OH}$ ⁷⁴.

3.2.1. Degradação do resíduo gerado na determinação de fenóis

O emprego de radiação UV associada a H_2O_2 e $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{TiO}_2$ foi investigado para a degradação do resíduo gerado na determinação de fenóis totais, empregando o aparato descrito no item 2.2.1. De acordo com a discussão anterior, foi necessária a acidificação prévia do resíduo alcalino, o que foi feito empregando ácido acético. Os estudos descritos nesta dissertação referem-se à degradação de uma solução de 4-aminoantipirina, componente mais tóxico do resíduo gerado.

Estudos preliminares com 4-aminoantipirina na presença de $\text{TiO}_2 + 0,2 \text{ mol/L H}_2\text{O}_2$; $\text{TiO}_2 + 0,02 \text{ mol/L H}_2\text{O}_2$ e $0,2 \text{ mol/L H}_2\text{O}_2$, mostraram que a presença de TiO_2 não foi importante, pois a degradação somente com H_2O_2 apresentou resultados similares aos obtidos na presença do semi-condutor. Esta observação foi confirmada quando foi avaliado o efeito do tempo de irradiação (mantendo o resíduo recirculando pelo reator à vazão de 4 mL/min) em diferentes condições. De acordo com os resultados apresentados na Figura 16, a completa supressão de absorção de radiação pela 4-aminoantipirina foi observada após 30 min de recirculação da solução no foto-reator.

Figura 16. Efeito do tempo de irradiação na degradação da 4-aminoantipirina, na presença de (a) $\text{TiO}_2 + 0,2 \text{ mol/L H}_2\text{O}_2$; (b) $\text{TiO}_2 + 0,02 \text{ mol/L H}_2\text{O}_2$; (c) $0,2 \text{ mol/L H}_2\text{O}_2$. Medidas de absorbância em 265 nm.

Estudos com o reagente de Fenton não foram realizados com o resíduo gerado na determinação de fenóis, pois o ferro(II) forma um precipitado de coloração azul ($\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$, $K_s = 3,0 \times 10^{-41}$)⁷⁵ com o hexacianoferrato(III) que é um dos reagentes utilizados na determinação de fenóis totais (equações 3 e 4).

A eficiência de degradação do resíduo é ca. 40% maior na presença de H_2O_2 . Porém, não foram observadas alterações significativas com o aumento da concentração

deste reagente a partir de 350 mmol/L (Figura 17), sendo essa a concentração selecionada para estudos posteriores.

Figura 17. Efeito da concentração de H₂O₂ na degradação do resíduo gerado na determinação de fenóis totais. Valores estimados a partir de medidas de absorbância em 265 nm.

O efeito da vazão sobre a eficiência de decomposição dos resíduos foi também avaliado (Figura 18) conforme o procedimento descrito no item 2.2.3. Para vazão de 0,3 mL/min (reator de 4 mL), a eficiência de degradação corresponde a ca. 97%. Experimentos preliminares indicaram a completa descoloração do resíduo gerado na determinação de fenóis totais (4-AAP, [Fe(CN)₆]³⁻ e produto da reação), em vazão de 1,0 mL/min e 0,02 mol/L H₂O₂ (medidas espectrofotométricas em 507 nm). A confirmação da mineralização do resíduo, entretanto, requer medidas de concentração de carbono orgânico total.

Figura 18. Eficiência de degradação de 4-aminoantipirina em diferentes vazões, empregando um foto-reator com 4 mL de volume interno. Valores estimados a partir de medidas de absorbância em 265 nm.

3.2.2. Degradação do resíduo gerado na determinação de nitrito

Nos estudos iniciais referentes à degradação dos reagentes empregados na determinação espectrofotométrica de nitrito - sulfanilamida (2,0% m/v) e N-naftil-etilenodiamina (0,1% m/v) na presença de TiO_2 e H_2O_2 , observou-se a formação de uma solução marrom escuro, que persistia mesmo após longos tempos de irradiação e na presença de maiores quantidades de H_2O_2 . A formação deste intermediário foi minimizada com a diluição do resíduo (1:100), o que reproduz aproximadamente as condições a serem encontradas no processo analítico descrito no item 4, no qual a determinação de nitrito foi implementada com quantidades de reagentes da ordem de microlitros. Os resultados descritos a seguir referem-se à degradação do resíduo após diluição. Os estudos iniciais

referem-se à degradação da N-naftil-etilenodiamina, espécie mais tóxica no reagente de Griess.

A completa supressão de absorção de radiação pelo reagente (NED) foi observada após 30 min de recirculação da solução no foto-reator, à vazão de 4 mL/min. O efeito da vazão sobre a eficiência de decomposição dos resíduos foi também avaliado (Figura 19) conforme procedimento descrito no item 2.2.3., demonstrando que para vazão de 0,3 mL/min, a eficiência de degradação corresponde a ca. 78%.

Figura 19. Eficiência da degradação de N-naftil-etilenodiamina em diferentes vazões, empregando um foto-reator com 4 mL de volume interno. Valores estimados a partir de medidas de absorbância em 325 nm.

Resultados promissores foram obtidos para a degradação do resíduo gerado na determinação de nitrito, empregando irradiação na presença do reagente de Fenton (15 mmol/L H_2O_2 e 0,1 mmol/L Fe^{2+}), Figura 20. Utilizando vazão de 0,5 mL/min, houve considerável degradação do resíduo, indicada pela supressão de absorção de radiação

visível. A mineralização do resíduo foi confirmada pela redução de ca. 87% da concentração de carbono orgânico total em comparação ao resíduo inicial (Tabela 7), mesmo em condições de degradação não otimizadas.

Figura 20. Espectros de absorção do resíduo gerado na determinação de nitrito, antes (a) e após (b) foto-tratamento na presença do reagente de Fenton (0,1 mmol/L Fe^{2+} e 15 mmol/L H_2O_2). Resíduo bombeado a 1 mL/min em reator de 4 mL.

Tabela 7. Concentrações de carbono orgânico total no resíduo gerado na determinação de nitrito, antes e após foto-tratamento na presença do reagente de Fenton.

Solução	Carbono Orgânico
	Total (mg/L)
Resíduo antes do foto-tratamento	81,9
Resíduo após foto-tratamento	10,3

Foi avaliado o efeito da concentração de Fe(II) na degradação do resíduo gerado na determinação de nitrito, com vazão de 3 mL/min e na presença de 200 mmol/L H_2O_2 (Figura 21). Em concentrações maiores que 1,0 mmol/L Fe(II) observou-se a formação de precipitado, sendo necessária a centrifugação das soluções antes das medidas espectrofotométricas. O efeito da presença de 1,0 mmol/L Fe(II) sobre a eficiência de degradação do resíduo gerado na determinação de nitrito foi avaliado em diferentes vazões (Figura 22). Os resultados indicam que Fe(II) desempenha importante papel na cinética de degradação, visto que com o mesmo tempo de irradiação, a eficiência de degradação foi até 79% maior na presença de ferro.

Figura 21. Efeito da concentração de Fe^{2+} na degradação do resíduo gerado na determinação de nitrito, na presença de 200 mmol/L H_2O_2 e vazão de 3 mL/min.

Verificou-se que a eficiência de degradação é 97% maior na presença de H_2O_2 . Porém, não foram observadas alterações significativas com o aumento da concentração deste reagente a partir de 80 mmol/L (Figura 23).

Figura 22. Efeito da vazão na degradação do resíduo gerado na determinação de nitrito na ausência (a) e na presença (b) de 1 mmol/L ferro(II). Concentração de H_2O_2 = 200 mmol/L.

Figura 23. Efeito da concentração de H_2O_2 na degradação do resíduo gerado na determinação de nitrito. Resíduo bombeado a 1 mL/min.

Os resultados obtidos nas condições otimizadas (80 mmol H₂O₂ e 1 mmol/L Fe²⁺) são um indício de que a mineralização do resíduo gerado pode ser maior do que a apresentada nas condições sem otimização (15 mmol H₂O₂ e 0,1 mmol/L Fe²⁺), ou seja, superior a 87%. Porém, medidas de carbono orgânico total são necessárias para comprovar a mineralização do resíduo.

3.3. Método analítico limpo para determinação de nitrito

Em situações em que não é possível evitar o uso de reagentes tóxicos, uma alternativa para desenvolver procedimentos analíticos limpos é a drástica redução das quantidades de reagentes. Um sistema de análises em fluxo com multicomutação²⁴ foi proposto para esta finalidade. Mini-bombas solenóides foram empregadas para gerenciar as diferentes soluções, conferindo ao módulo de análise outras características desejáveis, como baixo custo, baixo consumo de energia e portabilidade⁷⁶. Devido ao fluxo pulsado e à pressão com que as soluções são dispensadas, as condições de mistura são melhoradas⁷⁶.

Alíquotas de amostras e reagentes foram alternadamente inseridas no módulo de análise, empregando o processo de amostragem binária²⁴. Esta estratégia facilita a otimização das condições experimentais. O efeito da proporção amostra/reagente foi avaliado com a variação do número de pulsos das mini-bombas solenóides. Na Figura 24 são apresentados os valores médios dos sinais analíticos em função da proporção entre amostra e reagente.

Figura 24. Efeito da proporção amostra/reagente sobre a sensibilidade, utilizando uma solução 2 mg/L NO_2^- e reagente cromogênico concentrado.

Com os dados da Figura 24, foi possível concluir que na proporção amostra/reagente 54/6 µL a sensibilidade é 90% maior em relação à proporção 6/6 µL. Então, essa proporção (54/6 µL) foi selecionada para os estudos seguintes.

O efeito do número de ciclos de amostragem sobre a sensibilidade para determinação de nitrito foi avaliado. Um ciclo de amostragem é definido como o número de vezes que se repete a sequência de alíquotas amostra/reagente. O ciclo de amostragem foi variado entre 1 e 7, utilizando como amostra uma solução 2 mg/L NO_2^- e reagente de Griess concentrado, sendo os resultados mostrados na Figura 25. Verificou-se que não houve alteração significativa na sensibilidade a partir de 6 ciclos de amostragem, devido ao volume total da zona de amostra (360 µL) ser maior do que o percurso analítico (225 µL) e sendo a dispersão da amostra limitada. A sensibilidade aumenta apenas 16% comparando os resultados obtidos com 5 e 6 ciclos de amostragem. Então, optou-se por utilizar 5 ciclos

de amostragem com proporção amostra/reagente de 54/6 μL , visando minimizar o volume de efluente.

Figura 25. Efeito do número de ciclos de amostragem sobre a sensibilidade, utilizando uma solução 2 mg/L NO_2^- e reagente cromogênico concentrado na proporção 54/6 μL .

A reação entre nitrito e o reagente de Griess apresenta uma cinética relativamente lenta na formação do diazo composto, conforme ilustra a Figura 26, obtida com uma solução padrão de nitrito e o reagente cromogênico concentrado. Pelo gráfico, o tempo para que a reação se complete é de aproximadamente 2 minutos. Então, fez-se necessário estudar o efeito do aumento de tempo de residência, através do tempo de parada do fluxo antes da cela de medida. Os tempos estudados foram 0; 20; 50 e 100 segundos, utilizando proporção amostra/reagente 54/6 μL e 5 ciclos de amostragem. Os resultados são apresentados na Figura 27.

Figura 26. Desenvolvimento da reação de nitrito com reagente de Griess. Monitoramento em 540 nm.

Figura 27. Efeito do tempo de parada do fluxo sobre o sinal analítico.

Os resultados obtidos na variação do tempo de parada de fluxo (Figura 27) apresentaram uma tendência diferente da esperada, observando a Figura 26. Não houve alteração significativa no sinal analítico aumentando o tempo de parada do fluxo antes da cela de medida, indicando que a reação praticamente se completa previamente à medida.

Buscando reduzir o consumo de reagente, foi avaliado o efeito de utilizar reagente diluído em substituição ao concentrado. O efeito da diluição do reagente sobre o sinal analítico foi avaliado com solução 1 mg/L de NO_2^- e diluição de 1:2 e 1:5 do reagente concentrado (Figura 28). Verificou-se que a diluição do reagente diminui o sinal analítico em ca. 48% comparado com o sinal gerado utilizando reagente concentrado, o que é crítico para a determinação de nitrito que é usualmente presente em baixas concentrações em águas naturais.

Figura 28. Efeito da diluição do reagente sobre o sinal analítico, 1,0 mg/L NO_2^- .

Nas condições otimizadas, empregando o diagrama de fluxos apresentado na Figura 5, foi observada resposta linear entre 0,10 e 1,0 mg L⁻¹, descrita pela equação $A = -0,020 + 0,384 C$ (mg/L), $r = 0,998$. O limite de detecção (99,7% de confiança) e o coeficiente de variação ($n = 20$) foram estimados em 17 µg/L e 2,6%, respectivamente. A frequência de amostragem foi estimada em 80 determinações h⁻¹.

A Tabela 8 permite a comparação do consumo de reagentes em alguns métodos para determinação de nitrito com base no emprego do reagente de Griess⁷⁷. O consumo dos reagentes diminui em ca. 98% em relação ao procedimento em batelada e em 95% em relação ao observado no sistema FIA com adição contínua de reagentes. O consumo é 40% menor em relação ao observado no sistema de análises em fluxo com multicomutação e válvulas solenóides.

Conforme apresentado na Tabela 9, as características analíticas do método proposto são comparáveis com as de outros métodos para determinação de nitrito⁷⁷. A frequência de amostragem é comparável à observada no sistema FIA em confluência e 60% superior à observada no sistema com multicomutação com válvulas solenóides. Limites de detecção, faixas de resposta e coeficientes de variação são também comparáveis às observadas nos demais sistemas de análises em fluxo. Devido ao emprego das mini-bombas solenóides o volume de efluente gerado é mais baixo, com redução de 98,5% em relação aos procedimentos em batelada, 86% em relação ao observado em sistemas FIA com introdução contínua de soluções e 75% em comparação ao sistema com válvulas solenóides. Portanto, os resultados mostrados nas Tabelas 8 e 9 indicam que o sistema

proposto minimiza o consumo de reagentes e as quantidades de resíduos sem prejudicar (e melhorando em alguns casos) as demais características analíticas.

Tabela 8. Consumo de reagentes em diferentes procedimentos em fluxo para determinação de nitrito empregando reagente de Griess⁷⁷.

Reagente	Quantidade de reagente (mg/determinação)			
	Método Proposto	Batelada	Multi-comutação	FIA confluência
Sulfanilamida	0,6	20	1,0	13
NED	0,03	2,0	0,05	0,67

Tabela 9. Características analíticas de diferentes procedimentos em fluxo para determinação de nitrito⁷⁷.

Parâmetro Analítico	Método Proposto	Batelada	Multi-Comutação	FIA confluência
Frequência de amostragem (h^{-1})	80	—	50	75
Limite de detecção ($\mu\text{g L}^{-1}$)	17	—	20	—
Faixa de resposta ($\mu\text{g L}^{-1}$)	100-1000	5 – 80	100 – 1000	300 – 1600
Coefficiente de variação (%)	2,6	1,0 – 12	1,6	0,5
Volume de efluente por determinação (mL)	0,75	50	3,0	5,3

4. Conclusões

A presente dissertação enfoca o desenvolvimento de procedimentos analíticos limpos, explorando: (i) substituição de reagentes, (ii) minimização de consumo e (iii) tratamento de efluentes. Apesar disso, os procedimentos desenvolvidos apresentam características analíticas comparáveis às dos procedimentos em fluxo para determinação das espécies em questão por espectrofotometria.

A separação de nitrato de espécies interferentes em sistema de análises em fluxo permitiu a substituição do reagente carcinogênico (reagente de Griess) e do cádmio, ambos utilizados no método de referência para determinação de nitrato em águas naturais. Além disto, também pode ser destacado o baixo consumo do ácido perclórico empregado para cada determinação, 300 mmol, equivalente a 18 μL HClO_4 concentrado. O método proposto tolera substâncias que absorvem radiação no comprimento de onda de medida, principalmente matéria orgânica, em concentrações superiores às usualmente presentes em águas naturais. Devido aos processos de retenção e eluição do nitrato na coluna aniônica, o método apresenta frequência de amostragem inferior (17 determinações por hora) às dos procedimentos existentes na literatura, porém pode ser classificado como um método limpo, devido à substituição dos reagentes e a minimização dos resíduos gerados.

O reagente de Fenton associado à radiação UV mostrou-se adequado para a degradação dos resíduos gerados em procedimentos analíticos em tempos de residência compatíveis com os observados em sistemas de análises em fluxo. O baixo custo do fotoreator, que pode ser construído no próprio laboratório, é outra característica destacável. O acoplamento de uma etapa de tratamento em linha de resíduos é, portanto, uma alternativa

para os métodos que exploram reações químicas com emprego de reagentes tóxicos que não podem ser facilmente substituídos. O tratamento dos resíduos gerados da determinação de nitrito e fenol com o reagente de Fenton e irradiação UV na presença de H_2O_2 , respectivamente, representa uma perspectiva para o contínuo uso desses reagentes sem afetar o meio ambiente. Medidas de carbono orgânico total são essenciais para a comprovação da mineralização dos resíduos gerados.

A automação através do processo de multicomutação possibilitou o desenvolvimento de um procedimento mais limpo para a determinação de nitrito, reduzindo drasticamente o consumo dos reagentes tóxicos empregados. Características típicas dos sistemas empregando mini-bombas solenóides, como portabilidade, baixo consumo de energia, melhoria das condições de mistura e reprodutibilidade no gerenciamento de micro-volumes de soluções foram também agregadas. O custo do conjunto de mini-bombas solenóides é aproximadamente a metade do custo de uma bomba peristáltica com 4 canais. O acoplamento deste sistema ao foto-reator para o tratamento em linha do resíduo gerado garantiu a redução brusca das quantidades dos resíduos tóxicos gerados.

5. Referências Bibliográficas

1. www.ecoambiental.com.br, acessada em 11/01/2005.
2. www.fnuap.org.br, acessada em 12/01/2005.
3. www.santajus.unisanta.br, acessada em 14/09/2004.
4. www.terra.com.br/istoe, acessada em 12/01/2005.
5. www.semads.rj.gov.br, acessada em 30/08/2004.
6. www.milenio.com.br, acessada em 30/08/2004.
7. www.escolaverpes.com.br, acessada em 12/01/2005.
8. www.iphan.gov.br, acessada em 02/09/2004.
9. <http://hakrm.vilabol.uol.com.br>, acessada em 30/08/2004.
10. www.iso.org/iso, acessada em 04/05/2004.
11. www.maisprojetos.com.br, acessada em 30/08/2004.
12. www.educacaopublica.rj.gov.br, acessada em 27/07/2004.
13. P.T. Anastas, *Green chemistry and the role of analytical methodology development*, Crit. Rev. Anal. Chem., 29 (3), 167, 1999.
14. F.R.P. Rocha, J.A. Nóbrega, O. Fatibello-Filho, *Flow analysis strategies to greener analytical chemistry. An overview*, Green Chem., 3, 216, 2001.
15. P.T. Anastas, M.M. Kirchhoff, *Origins, current status, and future challenges of green chemistry*, Acc. Chem. Res., 35, 686, 2002.
16. E.J. Lenardão, R.A. Freitag, M.J. Dabdoub, A.C.F. Batista, C.C. Silveira, *Green Chemistry – Os 12 princípios da química verde e sua inserção nas atividades de ensino e pesquisa*, Quim. Nova, 26, 123, 2003.
17. Seção especial com artigos sobre Química limpa, Science, 297, 798, 2002.
18. Edição especial dedicada a trabalhos sobre Química limpa, Pure Appl. Chem., 72, 1207, 2000.

-
19. Periódico Green Chemistry, Royal Society of chemistry. <http://www.rsc.org>.
20. F.J. Krug, J. Ruzicka, E.H. Hansen, *Determination of ammonia in low concentrations with Nessler's reagent by flow injection analysis*, Analyst, 104, 47, 1979.
21. F.J. Krug, B.F. Reis, M.F. Giné, E.A.G. Zagatto, *Zone trapping in flow injection analysis*, Anal. Chim. Acta, 151, 39, 1983.
22. J.A. Nóbrega, A.A. Mozeto, R.M. Alberici, J.L. Guimarães, *A flow injection spectrophotometric determination of ammonium in natural water*, J. Braz. Chem. Soc., 6, 327, 1995.
23. C. Pasquini, L.C. Faria, *Flow-injection determination of ammonia in Kjeldahl digests by gas diffusion and conductometry*, Anal. Chim. Acta, 193, 19, 1987.
24. F.R.P. Rocha, B.F. Reis, E.A.G. Zagatto, J.L.F.C. Lima, R.A.S. Lapa, J.L.M. Santos, *Multicommutation in flow analysis: concepts, applications and trends*, Anal. Chim. Acta, 468, 119, 2002.
25. B.F. Reis, A. Morales-Rubio, M. de la Guardia, *Environmentally friendly analytical chemistry through automation: comparative study of strategies for carbaryl determination with p-aminophenol*, Anal. Chim. Acta, 392, 265, 1999.
26. J. Ruzicka, G.D. Marshall, *Sequential injection: a new concept for chemical sensors, process analysis and laboratory assays*, Anal. Chim. Acta, 237, 329, 1990.
27. L.S.G. Teixeira, F.R.P. Rocha, M. Korn, B.F. Reis, S.L.C. Ferreira, A.C.S. Costa, *Flow-injection solid-phase spectrophotometry for the determination of zinc in pharmaceutical preparations*, Anal. Chim. Acta, 383, 309, 1999.
28. L.L. Zamora, J.M. Calatayud, *Immobilization of reagents by polymeric materials. Determination of metamizol*, Talanta, 40, 1067, 1993.
29. M.J. Sánchez-Dasi, S. Garrigues, M.L. Cervera, M. de la Guardia, *Em linha solvent recycling: a tool for the development of clean analytical chemistry in flow injection Fourier transform infrared spectrometry. Determination of ketoprofen*, Anal. Chim. Acta, 361, 253, 1998.

-
30. Z. Bouhsain, S. Garrigues, M. de la Guardia, *Clean method for simultaneous determination of propyphenazone and caffeine in pharmaceuticals by flow injection Fourier transform infrared spectrometry*, *Analyst*, 122, 441, 1997.
31. M. de la Guardia, K.D. Khalaf, V. Carbonell, A. Morales-Rubio, *Clean analytical method for the determination of propoxur*, *Anal. Chim. Acta*, 308, 462, 1995.
32. E. Peris-Cardells, J. Terol, A. Mauri, M. de la Guardia, E. Pramauro, *Continuous-flow photocatalytic degradation of carbaryl in aqueous-media*, *J. Environ. Sci. Health B*, 28, 431, 1993.
33. M. de la Guardia, K.D. Khalaf, B.A. Hansan, A. Morales-Rubio, V. Carbonell, *In-line, titanium dioxide-catalyzed, ultraviolet mineralization of toxic aromatic-compounds in the waste stream from a flow injection-based resorcinol analyzer*, *Analyst*, 120, 231, 1995.
34. P.R.M. Correia, R.C. Siloto, A. Cavicchioli, P.V. Oliveira, F.R.P. Rocha, *Green analytical chemistry in undergraduate labs: flow-injection determination of creatinine in urine with photochemical treatment of waste*, *Chem. Educator.*, 9, 242, 2004. DOI 10.1333/s00897040806a.
35. N. Kishimoto, I. Somiya, R. Taniyama, *Improved ultraviolet spectrophotometric method for determination of nitrate in natural waters*, *Water Supply*, 2, 437, 1995.
36. L.H. Keith; *EPA's Sampling and Analysis Methods*, 2^a ed., Lewis Publishers, Boca Raton, 1990.
37. M.F. Giné, H. Bergamin Filho, E.A.G. Zagatto, B.F. Reis, *Simultaneous determination of nitrate and nitrite by flow injection analysis*, *Anal. Chim. Acta*, 114, 191, 1980.
38. P. Cunniff, *Official Methods of Analysis of AOAC International*, 16^a ed., Association of Official Analytical Chemists, Virginia, 1995.
39. www.cetesb.sp.gov.br, acessada em 19/01/2005.
40. Z. Marczenko, *Separation and spectrophotometric determination of elements*. New York, Ellis Horwood, 1986.
41. M.J. Moorcroft, J. Davis, R.G. Compton, *Detection and determination of nitrate and nitrite: a review*, *Talanta*, 54, 785, 2001.

-
42. R.N. Sah, *Nitrate-Nitrogen determination – a critical review*, Commun. Soil Sci. Plant Anal., 25, 2841, 1994.
43. R.D. Cox, *Determination of nitrate and nitrite in parts per billion level by chemiluminescence*, Anal. Chem., 52, 332, 1980.
44. R.C. Doerr, J.B. Fox Jr., L. Lakritz, W. Fiddler, *Determination of nitrite in cured meats by chemiluminescence detection*, Anal. Chem., 53, 381, 1981.
45. L. Renmin, L. Daojie, S. Ailing, L. Guihua, *Chemiluminescence determination of nitrate with photochemical activation in a flow injection system*, Talanta, 42, 437, 1995.
46. P. Mikuska, Z. Vecera, *Chemiluminescent flow-injection analysis of nitrates in water using on-line ultraviolet photolysis*, Anal. Chim. Acta, 474, 99, 2002.
47. K. Takeda, K. Fujiwara, *Determination of nitrate in natural waters with photo-induced conversion of nitrate to nitrite*, Anal. Chim. Acta, 276, 25, 1993.
48. S. Motomizu, M. Sanda, *Photo-induced reduction of nitrate to nitrite and its application to the sensitive determination of nitrate in natural waters*, Anal. Chim. Acta, 308, 406, 1995.
49. C.J. Patton, A.E. Fisciler, W.H. Campbell, E.R. Campbell, *Corn leaf nitrate reductase-A nontoxic alternative to cadmium for photometric nitrate determinations in water samples by air-segmented continuous-flow analysis*, Environ. Sci. Technol., 36, 729, 2002.
50. R. Bastian, R. Weberling, F. Palilla, *Ultraviolet spectrophotometric determination of nitrate*, Anal. Chem., 29, 1795, 1957.
51. D.L. Heanes, *Determination of nitrate-N in plants by an improved extraction procedure adapted for ultraviolet spectrophotometry*, Commun. Soil Sci. Plant Anal., 13, 803, 1982.
52. D. Hui, J. Meiyu, Z. Qing, *Simultaneous ultraviolet spectrophotometric determination of nitrate and nitrite in water*, Anal. Lett., 24, 305, 1991.
53. O. Thomas, S. Gallot, N. Mazas, *Ultraviolet multiwavelength absorptiometry (UVMA) for the examination of natural waters and wastewaters, Part II. Determination of nitrate*, Fresenius J. Anal. Chem., 338, 238, 1990.

-
54. A.C. Edwards, P.S. Hooda, Y. Cook, *Determination of nitrate in water containing dissolved organic carbon by ultraviolet spectroscopy*, Inter. J. Environ. Anal. Chem., 80, 49, 2001.
55. H. Bergamin-Filho, E.A.G. Zagatto, F.J. Krug, B.F. Reis, *Merging zones in flow injection analysis Part I.*, Anal. Chim. Acta, 101, 17, 1978.
56. A. Rios, M. Valcárcel, *Exploiting the hydrodynamic aspects of continuous-flow systems*, Talanta, 38, 1359, 1991.
57. F.R.P. Rocha, P.B. Martelli, R.M. Frizzarin, B.F. Reis, *Automatic multicommutation flow system for wide range spectrophotometric calcium determination*, Anal. Chim. Acta, 366, 45, 1998.
58. M.T. Pascuala-Reguera, A. Molina-Diaz, N. Ramos-Martos, *Determination of traces of vanadium with 5-bromosalicylhydroxamic acid by solid-phase spectrophotometry*, Anal. Lett., 24, 2245, 1991.
59. L.S.G. Teixeira, F.R.P. Rocha, *Espectrofotometria em fase sólida*, Revista Analytica, 5, 36, 2003.
60. M. Valcárcel, M.D.L. Castro, *Integration of reaction (retention) and spectroscopic detection in continuous-flows systems*, Analyst, 115, 699, 1990.
61. M.J. Escuriola, A. Morales-Rubio, M. de la Guardia, *A clean analytical method for the spectrophotometric determination of formetanate incorporating an em linha microwave assisted hydrolysis step*, Anal. Chim. Acta, 390, 147, 1999.
62. A. Cavicchioli, I.G.R. Gutz, *In-line TiO₂-assisted photodigestion of organic matter in aqueous solution for voltammetric flow analysis of heavy metals in water samples*, Anal. Chim. Acta, 445, 127, 2001.
63. F.R.P. Rocha, *Determinações sequenciais em sistemas de injeção em fluxo empregando multicomutação e multidetecção*, Tese de doutorado, Universidade Federal de São Carlos, 2000.
64. F.A.J. Armstrong, *Determination of nitrate in water by ultraviolet spectrophotometry*, Anal. Chem., 35, 1292, 1963.

-
65. Bio – Rad, AG1-X8, Manual de informações fornecido pelo fabricante.
66. R.N. Reeve, *Environmental analysis*, John Wiley, Chichester, 1994.
67. J.E. Andrews, P. Brimblecombe, T.D. Jickells, P.S. Liss, *An introduction to environmental chemistry*, Blackwell Science, Norwich, 1996.
68. C. Baird, *Environmental chemistry*, 2nd ed., W.H Freeman, New York, 1999.
69. W.F. Jardim, M.C. Canela, *Fundamentos da oxidação química no tratamento de efluentes e remediação de solos*, Caderno Temático, vol. 01, 2004, acessado pela <http://lqa.iqm.unicamp.br/>.
70. W.S. Pereira, R.S. Freire, *Ferro Zero: uma nova abordagem para o tratamento de águas contaminadas com compostos orgânicos poluentes*, Quim. Nova, 28, 130, 2005.
71. W. Gernjak, T. Krutzler, A. Glaser, S. Malato, J. Caceres. R. Bauer, A.R. Fernández-Alba, *Photo-Fenton treatment of water containing natural phenolic pollutants*, Chemosphere, 50, 71, 2003.
72. R.L. Ziolli, W.F. Jardim, *Mecanismo de fotodegradação de compostos orgânicos catalisada por TiO₂*, Quim. Nova, 21, 319, 1998.
73. M.C. Oliveira, R.F.P. Nogueira, J.A. Gomes Neto, *Sistema de injeção em fluxo espectrofotométrico para monitorar peróxido de hidrogênio em processo de fotodegradação por reação de foto-Fenton*, Quim. Nova, 24, 188, 2001.
74. W.F. Jardim, M.C. Canela, *Processos Oxidativos Avançados – conceitos teóricos*, Caderno Temático, vol. 03, 2004, acessado pela <http://lqa.iqm.unicamp.br/>.
75. J. Lurie, *Handbook of analytical chemistry*, 2nd ed., Trad. de N. Bobrov, Mir Publishers, Moscow, 1978.
76. R.A.S. Lapa, J.L.F.C. Lima, B.F. Reis, J.L.M. Santos, E.A.G. Zagatto, *Multi-pumping in flow analysis: concepts, instrumentation, potentialities*, Anal. Chim. Acta, 466, 125, 2002.
77. F.R.P. Rocha, P.B. Martelli, B.F. Reis, *An improved flow system for spectrophotometric determination of anions exploiting multicommutation and multidetection*, Anal. Chim. Acta, 438, 11, 2001.

CURRICULUM VITAE

NOME: Wanessa Roberto Melchert

NASCIMENTO: 16/02/1981 – Boituva/SP

EDUCAÇÃO

Colégio Objetivo, Boituva/SP
Ensino Médio
Concluído em Dezembro/1998.

Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, Araraquara/SP
Graduação em Química Bacharelado
Concluído em Dezembro/2002.

Universidade de São Paulo, USP, São Paulo/SP
Mestrado em Química (Química Analítica)
Concluído em Abril/2004.

OCUPAÇÃO

Bolsista do(a): Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo.

PUBLICAÇÕES

- MELCHERT, W.R.; ROCHA, F.R.P.; *A green analytical procedure for flow-injection determination of nitrate in natural waters*, Talanta 65, 461, 2005.
- MELCHERT, W.R.; CARDOSO, A. A.; *Construção de Amostrador Passivo de Baixo Custo Para Determinação de Dióxido de Nitrogênio*, Química Nova, no prelo.