

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
CENTRO DE ENERGIA NUCLEAR NA AGRICULTURA

AMANDA RIBEIRO MARTINS DA SILVA

**Desenvolvimento de procedimento analítico para determinação de iodato
em sal de mesa utilizando sistema com multicomutação
e detecção espectrofotométrica**

Piracicaba

2016

AMANDA RIBEIRO MARTINS DA SILVA

**Desenvolvimento de procedimento analítico para determinação de iodato
em sal de mesa utilizando sistema com multicomutação
e detecção espectrofotométrica**

Versão revisada de acordo com a Resolução CoPGr 6018 de 2011

**Dissertação de Mestrado apresentada ao Centro
de Energia Nuclear na Agricultura para obtenção
do título de Mestre em Ciências**

**Área de Concentração: Química na Agricultura e
no Ambiente**

**Orientadora: Profa. Dra. Wanessa Melchert
Mattos**

Piracicaba

2016

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

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

Seção Técnica de Biblioteca - CENA/USP

Silva, Amanda Ribeiro Martins da

Desenvolvimento de procedimento analítico para determinação de iodato em sal de mesa utilizando sistema com multicomutação e detecção espectrofotométrica / Amanda Ribeiro Martins da Silva; orientadora Wanessa Melchert Mattos. - - versão revisada de acordo com a Resolução CoPGr 6018 de 2011. - - Piracicaba, 2016.

78 f. : il.

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

1. Espécie inorgânica de iodo 2. Espectrofotometria 3. Sistema de análises em fluxo 4. Válvula solenoide I. Título

CDU 543.42

*Aos meus avós, Ivone e Zezo, por toda
delicadeza nos ensinamentos e pela doação
do amor mais puro, verdadeiro e desmedido.*

AGRADECIMENTOS

A Deus pela proteção, coragem e pelo mistério da vida.

À Profa. Regina Monteiro pela indicação e direcionamento aos professores do Departamento de Química do CENA para o início da construção desse mestrado.

À querida Profa. Wanessa Melchert por todo carinho, amizade, paciência, atenção, companheirismo e confiança destinada a esta bióloga aspirante a Química. “Ninguém caminha sem aprender a caminhar, sem aprender a fazer o caminho caminhando, refazendo e retocando o sonho pelo qual se pôs a caminhar”. Como já disse Paulo Freire, para a conquista o aprendizado é fundamental, e você o transmitiu de forma grandiosa com sua simplicidade e amor. O trabalho ao seu lado foi edificante. Muito obrigada.

Aos professores Boaventura, Fábio Rocha e Diogo Librandi pela generosidade, ensinamentos e sugestões apresentadas no exame de qualificação e ao longo desses anos.

Ao Prof. Marcos Kamogawa pelas contribuições na etapa final do trabalho.

Ao Cleiton e à Renata pelos comentários e recomendações durante a revisão desta dissertação.

Aos técnicos de laboratório pelo auxílio e disponibilidade prestada, especialmente à Rita pelas conversas e ajuda na parte experimental.

Aos funcionários do CENA e da ESALQ por todo suporte e atenção, principalmente à Marília e ao Fábio.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico pela bolsa concedida.

Aos amigos conquistados nesse período, principalmente à Andressa pelos desafios passados juntas, ao Marcos (Pipoca) pela inteligência e à Fernanda por todo exemplo e carinho.

Ao meu amor Vi por trazer luz, paz e arte aos meus dias. Pelo imenso companheirismo, pelo sorriso mais natural, pela sabedoria.

Aos meus pais, João e Ana Paula, e irmão, Ri, pelo suporte e liberdade. À toda minha linda família, avós, avô, tios, tias, primas (Isa e Clarinha) e primo (Lu) pela alegria fácil, olhar carinhoso, cuidado gratuito, e principalmente pelos valores.

Aos meus grandes e especiais amigos, da Unesp e de fora dela, por fazerem parte das minhas transformações e decisões.

Obrigada por todos aqueles que transmitiram as melhores energias e sinceros sorrisos no dia-a-dia.



“ 11 *ad lib.* *rall.* *mf a tempo* *Lento* ”

The musical score is written on a single staff in treble clef. It begins with a treble clef and a key signature of one sharp (F#). The piece starts at measure 11, marked with a double quote. The tempo is *ad lib.* (ad libitum). The first section consists of a series of eighth notes, with a triplet of three eighth notes. The tempo then changes to *rall.* (rallentando). This is followed by another triplet of eighth notes. The tempo then changes to *mf a tempo* (mezzo-forte, at the original tempo). The piece then transitions to a 4/4 time signature, marked *Lento* (Lento). The final section consists of a series of eighth notes, with a triplet of sixteenth notes. The piece ends with a double quote.

Retratos: Movimento 1 – Pixinguinha
(Radamés Gnattali, 1956-1957)

RESUMO

SILVA, A. R. M. **Desenvolvimento de procedimento analítico para determinação de iodato em sal de mesa utilizando sistema com multicomutação e detecção espectrofotométrica**. 2016. 78 f. Dissertação (Mestrado) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2016.

A iodação do sal de mesa é considerada o caminho mais eficiente para controlar os Distúrbios por Deficiência de Iodo. Em países tropicais, o elemento pode ser adicionado na forma de KIO_3 . Para garantir que os níveis ideais do ânion estejam disponíveis ao consumidor, o controle de qualidade do sal consiste numa estratégia fundamental. Sistemas em fluxo com multicomutação representam uma alternativa versátil para o desenvolvimento de procedimentos simples, rápidos e limpos, minimizando o consumo de reagentes e a geração de resíduos. Nesse contexto, um procedimento analítico utilizando sistema com multicomutação e detecção espectrofotométrica foi desenvolvido para a determinação de iodato em sal de mesa. A reação empregada foi baseada na formação de um composto roxo (540 nm) entre iodato (IO_3^-) e *p*-aminofenol (PAP) em meio ácido. O tempo de residência da zona de amostra no percurso analítico foi explorado a fim de favorecer a reação lenta e a frequência de amostragem para a melhoria do desempenho analítico. Foram selecionados 2 pulsos para inserção de amostra, 3 pulsos para reagente (PAP 0,25% (m/v) em HCl 0,025 mol L⁻¹), 7 ciclos de amostragem, 200 pulsos de carregador (água), bolha de ar de 1 s (40 µL), reator de 70 cm (3 mm d.i.) e parada de fluxo de 480 s. Resposta linear foi observada entre $2,28 \times 10^{-5}$ e $3,65 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹, descrita pela equação $A = 0,2443 + 2030 C$, $r = 0,997$. Limite de detecção (99,7% de confiança), coeficiente de variação ($n = 20$) e frequência de amostragem foram estimados em $8,2 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹, 0,42% e 70 determinações por hora, respectivamente. Houve consumo de 1,05 mg de PAP e geração de 0,70 mL de resíduos por determinação. As principais espécies concomitantes presentes na amostra não interferiram na determinação de iodato em concentrações até 8 vezes maiores que as usualmente encontradas. Estudos de adição e recuperação de iodato foram realizados pelo procedimento proposto, obtendo porcentagens de recuperação entre 88 e 104%. O procedimento analítico desenvolvido apresenta sensibilidade adequada para a determinação de iodato em amostra de sal de mesa e elevada frequência de amostragem quando comparado com procedimentos descritos na literatura.

Palavras-chave: Iodato. Sal de mesa. Multicomutação. Espectrofotometria.

ABSTRACT

SILVA, A. R. M. **Development of analytical procedure for determination of iodate in table salt using a multicommutated system and spectrophotometric detection.** 2016. 78 f. Dissertação (Mestrado) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2016.

Table salt iodization is considered the most efficient way to control iodine-deficiency disorders. In tropical countries, the element can be added as KIO_3 . To ensure that ideal amounts of this anion are available to consumers, the quality control of iodized salt is fundamental strategy. Multicommutated flow systems represent a versatile alternative to the development of simple, fast and clean procedure, minimizing reagent consumption and waste generation. In this context, an analytical procedure using a multicommutated system and spectrophotometric detection was developed for determination of iodate in table salts. The chemical reaction was based on the formation of purple compound (540 nm) between iodate (IO_3^-) and *p*-aminophenol (PAP) in acidic medium. The sample residence time in the analytical path was explored in order to further the slow chemical reaction and the sampling rate for the improvement of the system analytical performance. Optimized conditions were 2 sample pulses, 3 reagent pulses (PAP 0.25% (w/v) in HCl 0.025 mol L⁻¹) in 7 sampling cycles, 200 carrier pulses (water), 1 s air bubble (40 μL), a 70-cm long reactor coil (3 mm i.d.) and the flow was stopped for 480 s. A linear response was observed between 2.28×10^{-5} and 3.65×10^{-4} mol L⁻¹ iodate, described by the equation $A = 0.2443 + 2030 C$, $r = 0.997$. Detection limit (99.7% confidence level), coefficient of variation ($n = 20$) and sampling rate were 8.2×10^{-6} mol L⁻¹, 0.42% and 70 determination per hour, respectively. Only 1.05 mg of PAP was consumed and 0.70 mL of waste was generated per determination. Usual concomitant species found in table salts did not cause significant interference in concentrations up to 8-fold higher than those expected. Recoveries between 88 and 104% were obtained for iodate spiked samples. The developed analytical procedure presented adequate sensitivity for the determination of iodate in table salts sample and higher sampling rate compared to literature procedures.

Keywords: Iodate. Table salt. Multicommutated. Spectrophotometry.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Representação esquemática de uma microbomba solenoide.....	27
Figura 2. Fotografia do espectrofotômetro modular empregado para as medidas em fluxo	30
Figura 3. Diagrama de fluxos do módulo de análises com cela de 1 cm para determinação de iodato.....	33
Figura 4. Diagrama de fluxos do módulo de análises com válvula solenoide de 6 vias para a determinação de iodato	34
Figura 5. Fotografia do módulo de análises com microbombas e válvula solenoide de 6 vias para determinação de iodato	35
Figura 6. Representação esquemática das reações envolvidas na determinação espectrofotométrica de iodato a partir da formação da indamina.....	37
Figura 7. Efeito do pH sobre o sinal analítico	38
Figura 8. Efeito da concentração de HCl sobre o sinal analítico.....	39
Figura 9. Curvas analíticas em meio de HCl e em tampão citrato	40
Figura 10. Estudo cinético da reação.....	41
Figura 11. Espectros de absorção UV-Vis em diferentes temperaturas de reação	42
Figura 12. Efeito do número de pulsos de IO_3^- sobre o sinal analítico (módulo de análises com cela de 1 cm).....	43
Figura 13. Efeito do número de pulsos de PAP sobre o sinal analítico (módulo de análises com cela de 1 cm).....	44
Figura 14. Efeito do número de ciclos de amostragem sobre o sinal analítico (módulo de análises com cela de 1 cm)	45
Figura 15. Efeito da concentração de PAP sobre o sinal analítico (módulo de análises com cela de 1 cm).....	46
Figura 16. Efeito da concentração de HCl sobre o sinal analítico (módulo de análises com cela de 1 cm).....	47
Figura 17. Efeito do tamanho do reator variando proporcionalmente os ciclos de amostragem sobre o sinal analítico (módulo de análises com cela de 1 cm).....	48
Figura 18. Efeito da parada de fluxo sobre o sinal analítico (módulo de análises com cela de 1 cm).....	49
Figura 19. Curvas analíticas obtidas com sistema proposto utilizando microbombas solenoide e cela de 1 cm nas paradas de fluxo de 60, 120 e 240 s	50

Figura 20. Efeito do número de pulsos de IO_3^- sobre o sinal analítico (módulo de análises com cela de 100 cm)	54
Figura 21. Efeito do número de pulsos de PAP sobre o sinal analítico (módulo de análises com cela de 100 cm)	55
Figura 22. Efeito do número de ciclos de amostragem sobre o sinal analítico (módulo de análises com cela de 100 cm).....	56
Figura 23. Efeito do tamanho do reator variando proporcionalmente os ciclos de amostragem sobre o sinal analítico (módulo de análises com cela de 100 cm)	57
Figura 24. Efeito da concentração de PAP sobre o sinal analítico (módulo de análises com cela de 100 cm)	58
Figura 25. Efeito da concentração de HCl sobre o sinal analítico (módulo de análises com cela de 100 cm).....	59
Figura 26. Efeito da parada de fluxo sobre o sinal analítico (módulo de análises com cela de 100 cm)	60
Figura 27. Curvas analíticas obtidas com o sistema proposto otimizado utilizando microbombas solenoide e cela de 100 cm nas paradas de fluxo de 60, 120 e 240 s.....	61
Figura 28. Efeito do número de ciclos de amostragem sobre o sinal analítico (módulo de análises com válvula solenoide de 6 vias)	65
Figura 29. Representação esquemática do perfil dos sinais obtidos com o módulo de análises com válvula solenoide de 6 vias	66
Figura 30. Efeito da parada de fluxo sobre o sinal analítico (módulo de análises com válvula solenoide de 6 vias).....	67
Figura 31. Curva analítica obtida com o módulo de análises composto por válvula solenoide de 6 vias.....	68

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Sequência de acionamento dos dispositivos para determinação de iodato utilizando microbombas solenoide e cela de 1 cm de caminho óptico.....	33
Tabela 2 - Sequência de acionamento dos dispositivos para determinação de iodato utilizando microbombas e válvula solenoide de 6 vias	35
Tabela 3 - Parâmetros otimizados utilizando sistema com microbombas solenoide e cela de 1 cm para a determinação de iodato.....	49
Tabela 4 - Características analíticas obtidas com o sistema utilizando microbombas solenoide e cela de 1 cm nas paradas de fluxo de 60, 120 e 240 s	52
Tabela 5 - Parâmetros otimizados utilizando sistema com microbombas solenoide e cela de 100 cm para a determinação de iodato	60
Tabela 6 - Características analíticas obtidas com o sistema utilizando microbombas solenoide e cela de 1 cm e de 100 cm nas paradas de fluxo de 60, 120 e 240 s	63
Tabela 7 - Parâmetros otimizados utilizando sistema com microbombas e válvula solenoide de 6 vias para a determinação de iodato.....	67
Tabela 8 - Características analíticas de procedimentos para a determinação de iodato	70
Tabela 9 - Limite de tolerância para íons concomitantes na determinação de iodato com <i>p</i> -aminofenol.....	71
Tabela 10 - Estudo de adição e recuperação de iodato em amostras de sal de mesa.....	73

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

- DDI – Distúrbios por Deficiência de Iodo (do inglês *Iodine Deficiency Disorders*)
- OMS – Organização Mundial da Saúde (do inglês *World Health Organization*)
- UNICEF – Fundo das Nações Unidas para as Crianças (do inglês *United Nations Children's Fund*)
- ICCIDD – Conselho Internacional para o Controle de Distúrbio por Deficiência de Iodo (do inglês *International Council for the Control of Iodine Deficiency Disorders*)
- AOAC – Associação Oficial de Químicos Analíticos (do inglês *Association of Official Analytical Chemists*)
- ICP-MS – Espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (do inglês *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*)
- NED – N-(1-naftil)etilenodiamina
- DBS-ASA – Dibromo-p-sulfônico-arsenazo
- FIA – Análise por Injeção em Fluxo (do inglês *Flow Injection Analysis*)
- UV/Vis – Radiação ultravioleta/visível
- DPD – N,N-dietil-p-fenilenodiamina
- PAP – *p*-aminofenol
- d.i. – Diâmetro interno
- P – Microbomba solenoide
- BPC – Bomba peristáltica compacta
- V – Válvula solenoide
- A – Amostra
- B – Reator helicoidal
- R – Reagente
- C – Carregador
- D – Detector
- W – Descarte
- r – Coeficiente de correlação linear
- LCW – Guia de ondas com núcleo líquido (do inglês *Liquid Core Waveguide*)
- USB – Porta serial universal (do inglês *Universal Serial Bus*)

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	21
1.1. Procedimentos analíticos para determinação de iodato em sal de mesa	23
1.1.2. Sistemas de análises em fluxo	25
1.1.3. Reações lentas em sistemas de análises em fluxo	28
2. PARTE EXPERIMENTAL	30
2.1. <i>Equipamentos e acessórios</i>	30
2.1.1. Sistemas de análises em fluxo	30
2.1.1.1. Módulo de análises com microbombas solenoide	31
2.1.1.2. Módulo de análises com microbombas e válvula solenoide de 6 vias	31
2.1.2. Avaliação das condições reacionais	31
2.2. <i>Reagentes e soluções</i>	31
2.3. <i>Procedimentos</i>	32
2.3.1. Estudos preliminares	32
2.3.2. Determinação de iodato empregando sistemas em fluxo com multicomutação	32
2.3.2.1. Módulo de análises com microbombas solenoide	32
2.3.2.2. Módulo de análises com microbombas e válvula solenoide de 6 vias	34
2.3.3. Procedimento de Referência	36
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	37
3.1. <i>Avaliação das condições reacionais</i>	37
3.1.1. Estudo da concentração de HCl e influência do pH	37
3.1.2. Cinética da reação	40
3.1.3. Avaliação da temperatura	41
3.2. <i>Determinação de iodato empregando sistemas em fluxo com multicomutação</i>	43
3.2.1. <i>Módulo de análises com microbombas solenoide e cela de 1 cm</i>	43

3.2.1.1. Otimização do procedimento	43
3.2.1.2. Avaliação das características analíticas	50
3.2.2. <i>Módulo de análises com microbombas solenoide e cela de longo caminho óptico</i>	53
3.2.2.1. Otimização do procedimento	53
3.2.2.2. Avaliação das características analíticas	61
3.2.3. <i>Módulo de análises com microbombas e válvula solenoide de 6 vias</i>	64
3.2.3.1. Otimização do procedimento	64
3.2.3.2. Avaliação das características analíticas	68
3.2.3.3. Efeito de espécies concomitantes	71
3.2.3.4. Análise de amostras de sal de mesa	72
4. CONCLUSÕES	74
REFERÊNCIAS	75

1. INTRODUÇÃO

O iodo é um elemento traço essencial para a biossíntese de hormônios tireoideanos, como tiroxina e triiodotironina, os quais são fundamentais no desenvolvimento fetal, na regulação metabólica das células e no crescimento físico e neurológico dos seres humanos¹. A distribuição do iodo na Terra ocorre de forma ampla, porém desigual. Os oceanos representam o maior reservatório de iodo, contendo em média $60 \mu\text{g L}^{-1}$, nas formas dos ânions iodato (IO_3^-) e iodeto (I^-). Algas, peixes marinhos e crustáceos são as fontes mais ricas contendo 4920 e 650 a $1610 \mu\text{g Kg}^{-1}$, respectivamente. A partir da volatilização, as espécies inorgânicas e orgânicas do elemento presentes no ambiente marinho são lançadas na atmosfera e transportadas para o ambiente terrestre a uma distância relativamente estreita da zona costeira, o que influencia as concentrações do micronutriente no solo, na água e na atmosfera².

Estudos relatam que o crescimento de plantas em solos deficientes podem apresentar concentrações de iodo 100 vezes menores quando comparado com plantas cultivadas em solos com quantidade adequada³. A ingestão de água potável geralmente é uma insignificante fonte, uma vez que a concentração é estimada na ordem de $\mu\text{g L}^{-1}$. Do mesmo modo, a inalação representa uma pequena contribuição para a absorção do elemento, onde mesmo em áreas costeiras, é fornecido apenas $5 \mu\text{g}$ de iodo por dia. Nesse sentido, a variável concentração de iodo encontrada em diferentes regiões tendo reflexo nas fontes para o consumo humano, apresenta consequências diretas na incidência global dos Distúrbios por Deficiência de Iodo (DDI) que aumenta em áreas remotas aos oceanos².

O retardamento mental, redução do QI (Quociente de Inteligência) e na sua pior forma, o cretinismo, são os mais sérios efeitos adversos da deficiência de iodo ocasionados durante a gestação. Em áreas com deficiência severa de iodo, o cretinismo pode afetar de 5 a 15% da população. Em indivíduos de todas as idades, a deficiência também pode promover bócio. Quadros de deficiência de iodo moderada a severa podem aumentar o hipotireoidismo, além de tornar a glândula da tireoide mais suscetível a danos. Em crianças e adolescentes, pode causar comprometimento da função mental e atraso no desenvolvimento físico. Em adultos, pode diminuir o aprendizado e promover a apatia³.

Nesse sentido, considerado um problema de saúde pública, na década de 90, iniciou-se a preocupação por parte de líderes mundiais em prevenir e erradicar os DDI. O primeiro encontro ocorreu em Nova York na *World Summit for Children at the United Nations* e o objetivo foi reafirmado em 1992 na *International Conference on Nutrition* realizada em

Roma. Em 1993, uma coalizão de organizações internacionais formada pela Organização Mundial da Saúde (OMS), Fundo das Nações Unidas para as Crianças (UNICEF) e Conselho Internacional para o Controle de Distúrbio por Deficiência de Iodo (ICCIDD) recomendou a iodação universal do sal de mesa como medida profilática e terapêutica para as doenças provocadas pela deficiência do iodo^{1,4}.

A OMS estima que 2 bilhões de pessoas ao redor do mundo ingerem quantidades diárias de iodo insuficientes para o funcionamento saudável da tireoide⁴. Levantamento realizado em 2007 com o intuito de estimar a prevalência global e regional do problema, demonstrou que desde 2003, o mundo tem reduzido em 5% o número de casos com deficiência de iodo, no qual dos 47 países deficientes, 12 têm progredido para o *status* de suficientes em iodo. As Américas apresentam o menor número de casos (10,6%), enquanto a Europa possui o maior índice, com 52,4%. A baixa prevalência obtida no continente americano deve-se ao elevado e amplo consumo do sal de mesa iodado, atingindo aproximadamente 90% da população. Entretanto, nos países europeus o consumo é baixo, aproximadamente 25%^{3,5}. Por isso, a Europa tem apresentado esforços para reverter o quadro, conseguindo reduzir a prevalência em 30% desde 2003⁶. Em contrapartida, países desenvolvidos que até 1990 eram completamente suficientes em iodo estão reemergindo para o *status* de insuficientes. Mesmo com forte influência marítima, Austrália, Reino Unido e Estados Unidos, passaram por modificações na dieta reduzindo o consumo do sal de mesa iodado a fim de prevenir doenças cardiovasculares. Além de não incorporarem o uso do sal iodado em processos industriais alimentícios, esta mudança de hábito ocasionou prejuízos na ingestão do elemento, comprometendo a prevalência dos DDI².

A iodação do sal é considerada o caminho mais eficiente para controlar os DDI em virtude de ser amplamente aceito pela população mundial, uma vez que não afeta as propriedades organolépticas do sal. Além disso, a produção é limitada a poucas indústrias o que favorece o controle de qualidade. A tecnologia para a iodação é bem estabelecida e simples e o custo é relativamente baixo¹. Provavelmente, nenhuma outra estratégia oferece maior oportunidade de melhoria de vida às pessoas, com baixo custo e em pouco tempo. Estima-se que em países subdesenvolvidos, o custo-benefício chega a 1:70³ e em 5 anos de consumo pode erradicar os DDI².

OMS, UNICEF e ICCIDD estabelecem a iodação do sal na faixa de 20-40 mg kg⁻¹, dependendo da região. O iodo pode ser adicionado nas formas de iodeto de potássio (KI) ou iodato de potássio (KIO₃)^{3,6}. Geralmente o elemento é acrescido após a secagem do sal que pode ocorrer pela borrifação de solução ou pela mistura de sua forma em pó³. A

disponibilidade do iodo presente no sal para o consumo está diretamente relacionada com a estabilidade da espécie adicionada e com a umidade. KIO_3 é considerado mais estável que KI , devido a sua maior resistência à oxidação em presença de impurezas higroscópicas e embalagens porosas, sendo tipicamente utilizado em países tropicais. Embalagens de polietileno de baixa densidade são consideradas ideais para evitar a perda do micronutriente. De acordo com estudo que relacionou o acondicionamento do sal com a umidade, em um ano houve perda de 90% de iodo em embalagens de polietileno com alta densidade, comparado com perda de 10-15% em embalagens de polietileno com baixa densidade⁷.

No Brasil, em 1995, o Ministério da Saúde estabeleceu que todo o sal fornecido para consumo deveria ser acrescido de KIO_3 , e não mais distribuído apenas em regiões deficientes do elemento, como o nordeste⁸. Ao lado de países como Chile, Equador e Uganda, o Brasil é classificado com nutrição excessiva de iodo^{3,8}. De fato, a partir dos resultados obtidos nos estudos ligados ao Projeto Thyromobil, cerca de 50% das amostras de sal analisadas continham mais de 60 mg de iodato/kg de sal⁸. Mesmo assim, o excesso de iodo no organismo representa baixo risco quando comparado com os potenciais danos causados pela sua deficiência³.

Como qualquer outra intervenção de saúde, programas de iodação do sal requerem um sistema eficaz de monitoramento e avaliação, utilizando procedimentos válidos e confiáveis com baixo custo, aliado à conscientização da população a respeito dos danos causados pela falta e pelo excesso do elemento. Além do acompanhamento do *status* da saúde, o controle de qualidade do sal é fundamental para garantir que os níveis ideais de iodo estejam disponíveis ao consumidor. Para este fim, o presente trabalho tem como objetivo o desenvolvimento de procedimento analítico limpo para determinação de iodato em sal de mesa utilizando sistema de análises em fluxo baseado na multicomutação e detecção espectrofotométrica.

1.1. Procedimentos analíticos para determinação de iodato em sal de mesa

Procedimentos analíticos têm sido desenvolvidos para a determinação de iodato em sal de mesa. A titulação iodométrica, recomendada pela *Association of Official Analytical Chemists* (AOAC)⁹, é a mais utilizada em laboratórios de rotina devido ao baixo custo e simplicidade. É baseada na reação de oxirredução entre IO_3^- e um excesso de I^- em meio ácido, originando iodo (I_2) que pode ser titulado com íons tiosulfato em presença de amido como indicador. Porém, o procedimento demanda elevado tempo de análise, principalmente nas etapas de preparo e padronização do titulante^{10,11}.

Procedimentos alternativos são encontrados na literatura baseados em eletroquímica^{12,13}, quimiluminescência¹⁴, espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS)¹⁵, cromatografia iônica^{10,11,16} e espectrofotometria¹⁷⁻²² que são os mais amplamente empregados em função de sua robustez e custo relativamente baixo.

Silva *et al.*¹⁸ desenvolveram procedimento espectrofotométrico para a determinação de iodato em sal de mesa. Sensibilidades diferentes foram alcançadas para dois comprimentos de onda (288 e 352 nm) a partir da conversão do ânion a triiodeto (I_3^-) na presença de iodeto em meio ácido, possibilitando ampla faixa linear ao procedimento. O limite de detecção foi obtido no menor comprimento de onda por apresentar melhor resposta analítica, sendo adequado à análise ($0,035 \text{ mg L}^{-1}$). O consumo de reagentes foi estimado em 0,03 g de KI e 1 mL de H_3PO_4 1 mol L^{-1} , tendo geração de 10 mL de resíduos por determinação.

A oxidação do iodeto a ICl_2^- em presença de iodato e cloreto em meio ácido foi avaliada por Mary *et al.*¹⁹. O produto formado descoloriu o indicador vermelho de metila que foi monitorado em 520 nm. O iodato presente no sal foi reduzido a iodeto em meio ácido usando zinco ou solução de hidrazina. Quando este último foi utilizado, a hidrazina remanescente da reação foi mascarada com formaldeído antes da conversão do iodeto. O limite de detecção foi estimado em $0,02 \text{ mg L}^{-1}$ e coeficiente de variação de 3,6%. O procedimento proposto foi trabalhoso e moroso. Grandes volumes de soluções foram gastos, gerando aproximadamente 60 mL de resíduos por determinação. O procedimento requereu em média 20 min para o desenvolvimento das reações, além da utilização de compostos tóxicos como hidrazina e formaldeído.

George *et al.*²⁰ descreveram procedimento envolvendo a oxidação da hidroxilamina a nitrito na presença de iodato sob condição ácida. O nitrito formado foi determinado a partir da reação de diazo-acoplamento com *p*-nitroanilina e N-(1-naftil)etilenodiamina dicloridrato (NED) em 545 nm. Obteve-se limite de detecção de $0,02 \text{ mg L}^{-1}$ e coeficiente de variação de 1,7%. Neste procedimento, também houve a necessidade de elevados volumes de soluções, totalizando 10 mL de resíduos gerados por determinação e tempo de 10 min para a completa oxidação da hidroxilamina.

O efeito do iodato na reação entre bromato (BrO_3^-) e cloreto (Cl^-) em presença de hidrazina e em meio ácido foi avaliado para a determinação da espécie inorgânica de iodo em sal de mesa²¹. A hidrazina reagiu com os produtos da reação (Br_2 e Cl_2) retardando a reação de descoloração do alaranjado de metila, monitorada em 524 nm. Nesse sentido, o iodato foi determinado devido à interação com a hidrazina, disponibilizando Br_2 e Cl_2 no meio reacional

para a reação com o indicador. O procedimento apresentou limite de detecção apropriado para análise de sal de mesa ($0,02 \text{ mg L}^{-1}$) e baixo coeficiente de variação (1,65%). Porém, foram consumidos 0,005 mg de hidrazina, 0,24 mg de BrO_3^- e 1 mL de H_2SO_4 2 mol L^{-1} , gerando 10 mL de resíduos por determinação. Além disso, as soluções tiveram que ser estabilizadas a $30 \text{ }^\circ\text{C}$ antes do início da reação e o monitoramento foi realizado entre 30 e 180 s, acarretando aumento no tempo de análise.

Estudo publicado recentemente avaliou as propriedades do composto KIO_3 -(DBS-ASA)-KBr para a determinação de IO_3^- em sal de mesa²². Em meio ácido, o ânion oxidou brometo de potássio (KBr) à bromo (Br_2), e este promoveu a descoloração do reagente cromogênico dibromo-p-sulfônico-arsenazo (DBS-ASA) que apresentou máxima absorção em 530 nm. O limite de detecção alcançado foi adequado à análise ($0,048 \text{ mg L}^{-1}$) e coeficiente de variação de 1,51%, porém o procedimento apresentou desvantagens. Foram gerados 10 mL de resíduos por determinação e a reação requereu aquecimento a $100 \text{ }^\circ\text{C}$ seguido de resfriamento, o que ocasionou prejuízo no tempo de análise.

Em vista do grande consumo de reagentes e geração de resíduos, atrelado à morosidade dos procedimentos em batelada, há crescente interesse por parte da academia e das indústrias no desenvolvimento de procedimentos mais simples, rápidos, de baixo custo, com reduzida utilização de solventes e alta sensibilidade, a fim de minimizar o impacto ambiental causado pelas atividades científicas e de processos industriais. Além disso, espera-se obter melhorias econômicas por causa do aumento no número de análises por unidade de tempo com menor custo.

1.1.2. Sistemas de análises em fluxo

Sistemas de análises em fluxo (FIA) representam uma alternativa versátil para o desenvolvimento de procedimentos limpos, sendo empregados especialmente para a mecanização de procedimentos analíticos, nas quais a amostra é introduzida em um fluido carregador que a transporta até o detector. Durante o transporte, a amostra pode ser misturada a reagentes e passar por reações químicas ou por etapas de separação. Esta ferramenta possibilita a redução do consumo de soluções com consequente minimização da geração de resíduos, além de limitar a intervenção do analista e promover melhorias na frequência de amostragem^{23,24}.

Neste contexto, um estudo propôs a determinação de iodato em amostra de sal de mesa utilizando FIA²⁵, seguindo o mesmo princípio da titulação iodométrica convencional, porém

sem a etapa da reação de descoloração com tiosulfato. O procedimento foi baseado na formação do complexo I_3^- -amido com máximo de absorção em 590 nm. Obteve-se limite de detecção adequado para a análise e elevada frequência de amostragem (65 determinações por hora). Comparando o procedimento com a titulação em batelada, reduziu-se em 25 vezes o consumo de reagente utilizado e em 50 vezes a geração de resíduos.

Xie *et al.*¹⁷ propuseram procedimento baseado na mesma reação descrita por Silva *et al.*¹⁸, formando I_3^- que foi monitorado espectrofotometricamente em 351 nm. Utilizou-se sistema de análises em fluxo reverso com três canais. O limite de detecção foi estimado em $0,008 \text{ mg L}^{-1}$ com coeficiente de variação de 0,9% e elevada frequência de amostragem, $100 \text{ determinações h}^{-1}$. O emprego da reação ao FIA, possibilitou redução de 13 vezes no consumo de reagente (KI) e de 10 vezes na geração de resíduos por determinação quando comparado ao procedimento em batelada, além de favorecer o número de análises por unidade de tempo, uma vez que a ferramenta limita a intervenção do analista. Entretanto, em ambos estudos, o preparo de amostra foi moroso necessitando de secagem a $120 \text{ }^\circ\text{C}$, e devido à presença de grande quantidade de NaCl nas amostras, houve problemas com o efeito Schlieren. Com isso, foi necessário o preparo de todas as soluções em meio de NaCl^{17,25}.

Procedimento espectrofotométrico utilizando FIA com inserção contínua de reagentes para determinação de iodato em sal de mesa foi baseado na formação de um complexo violeta ($\lambda = 605 \text{ nm}$) a partir da reação de associação entre IO_3^- com 2-(3,5-Dibromo-2-piridilazo)-5-dietilaminofenol (3,5-Br₂-PADAP) e tiocianato (SCN^-) em meio ácido²⁶. Obteve-se limite de detecção de $0,08 \text{ mg L}^{-1}$ e 80 determinações por hora. Foram consumidos $0,024 \text{ mg}$ de 3,5-Br₂-PADAP, $0,35 \text{ mg}$ de SCN^- , $0,6 \text{ mL}$ de H_2SO_4 $1,8 \text{ mol L}^{-1}$, gerando $2,5 \text{ mL}$ de resíduos por determinação. No entanto, o procedimento sofreu interferência de ânions que podem ser encontrados em sal de mesa, BrO_3^- e IO_4^- .

O uso da multicomutação é um avanço nos sistemas de análises em fluxo, sendo baseada na utilização de dispositivos discretos de comutação, como válvulas e microbombas solenoide, controlados independentemente por microcomputadores para inserção de amostras e reagentes. Desta forma, somente as quantidades realmente necessárias de reagentes são empregadas, resultando em consumo de soluções na ordem de microlitros, contribuindo ainda mais para o desenvolvimento de procedimentos mais limpos²⁷. Microbombas solenoide podem ser empregadas tanto para amostragem quanto para propulsão de soluções. De acordo com a Figura 1, estas são compostas por um suporte fixo (A) na parte superior, uma mola compressível (B), um pistão metálico magnético (C) envolto por um solenoide (D), conectado

a um diafragma flexível (E) na parte inferior. Ao aplicar corrente elétrica (cerca de 100 mA) ao solenoide, campo magnético é gerado, promovendo a movimentação do pistão metálico para cima, comprimindo a mola e expandindo o diafragma. Com isso, ocorre diminuição da pressão no interior da câmara, permitindo o preenchimento do canal F com solução (S). Simultaneamente, ocorre a abertura da válvula G e fechamento da válvula H. Ao cessar a corrente elétrica, o pistão e o diafragma retornam à posição inicial, restabelecendo a pressão no compartimento e liberando a solução devido à abertura da válvula H e fechamento da válvula G. O tempo de funcionamento da microbomba é da ordem de milissegundo e volume fixo de solução é dispensado de maneira precisa a cada pulso aplicado ao solenoide.

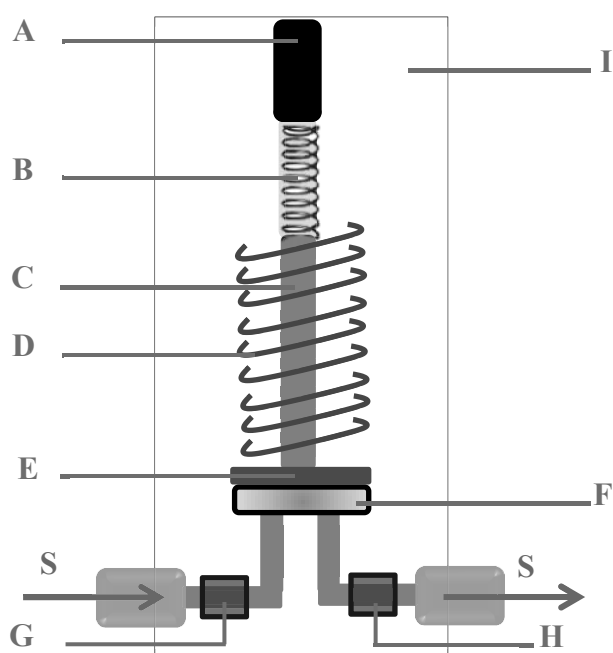


Figura 1. Representação esquemática de uma microbomba solenoide. A: suporte fixo, B: mola compressível, C: pistão metálico magnético, D: solenoide, E: diafragma flexível, F: canal de passagem de soluções, G: válvula de entrada, H: válvula de saída, I: invólucro, S: solução.

Em sistemas com multicomutação, também pode-se explorar a amostragem binária que consiste em inserir pequenas alíquotas de amostra e reagente intercaladamente, o que aumenta o número de interfaces entre as soluções. A sequência das etapas de inserção de soluções é denominada ciclo de amostragem²⁸. Esta estratégia e o fluxo pulsado característico gerado pelas microbombas solenoide promovem melhorias nas condições de mistura entre amostra e reagentes. Com isso, o percurso analítico pode ser reduzido e as perturbações causadas pelas diferenças dos índices de refração das soluções (efeito Schlieren) podem ser atenuadas^{29,30}.

Na literatura, foram propostos poucos estudos abordando multicomutação e detecção espectrofotométrica para a determinação de iodato em sal de mesa. Borges *et al.*³¹ desenvolveram procedimento com determinação fotométrica baseado na reação do iodato com iodeto formando iodo molecular que oxidou N,N-dietil-p-fenilenediamina (DPD) a composto de coloração avermelhada ($\lambda = 520$ nm). O sistema foi composto por 4 microbombas solenoide que reduziu em 3 vezes o consumo de reagente e em 4 vezes a geração de resíduos quando comparado com sistema de análises em fluxo contínuo²⁶. Foram obtidos limite de detecção de $0,017 \text{ mg L}^{-1}$ e coeficiente de variação de 0,9%. A frequência de amostragem foi estimada em 117 determinações por hora, sendo consumidos $0,007 \text{ mg}$ de DPD e gerando $600 \mu\text{L}$ de resíduos por determinação.

Recentemente, outro procedimento foi desenvolvido a partir da reação com DPD, utilizando sistema automatizado e miniaturizado *Micro-Flow-Batch Analyzer* (μFBA) com microbombas solenoide³². O limite de detecção foi estimado em $0,004 \text{ mg L}^{-1}$ e o coeficiente de variação em 1,5%. Este procedimento apresenta vantagens quando comparado com outros sistemas^{17,26,31} em razão de sua configuração possuir características dos sistemas em fluxo e dos procedimentos em batelada. Amostra e reagentes foram transportados à câmara de mistura integrada ao sistema de detecção composto por uma fonte de radiação (LED, 520 nm) e fototransistor. Nessa condição, a câmara funcionou como cela de fluxo, promovendo reduzida geração de resíduos devido à ausência de transportador para o envio da zona de amostra ao detector, além de apresentar elevada frequência de amostragem ($170 \text{ determinações h}^{-1}$). No entanto, em ambos os estudos com esta reação, o preparo de amostra foi demorado, necessitando de elevadas temperaturas e grande quantidade de tempo para o processo de secagem do sal e posterior dissolução em meio ácido.

1.1.3. Reações lentas em sistema de análises em fluxo

As potencialidades dos sistemas FIA geralmente estão atreladas às reações imediatas, favorecendo o aumento do número de análises por tempo. Por outro lado, as reações lentas podem ser exploradas, uma vez que a ferramenta apresenta a típica característica da temporização reprodutível. O tempo que decorre entre a injeção da amostra e reagentes até o detector é sempre o mesmo, não necessitando atingir o equilíbrio químico das reações³³. Todavia, para o desenvolvimento dessas reações é fundamental longos tempos de residência no percurso analítico podendo limitar o desempenho dos sistemas. Uma estratégia promissora para reverter esta restrição é interromper a zona de amostra por um determinado tempo,

denominado parada de fluxo. Entretanto, pode-se reduzir consideravelmente a frequência de amostragem³⁴.

Shabani *et al.*³⁵ propuseram procedimento utilizando FIA para a determinação de iodato em sal de mesa a partir da oxidação da hidroxilamina com iodato²⁰. Obteve-se sensibilidade comparável à literatura, porém teve-se prejuízo na frequência de amostragem (24 determinações por hora) devido à reação de oxidação entre a hidroxilamina e o iodato não ser imediata, necessitando de 90 s de parada de fluxo. Mesmo assim, houve redução de 4 vezes no tempo de análise quando comparado com procedimento em batelada²⁰.

A reação entre iodato e *p*-aminofenol (PAP) em meio ácido foi proposta utilizando FIA, o qual explorou o tempo de residência da zona de amostra no percurso analítico para favorecer a reação monitorada em 540 nm³⁶. Atingiu-se sensibilidade adequada à análise, baixo consumo de reagente e reduzida geração de resíduos. Porém, a frequência de amostragem foi comprometida, sendo estimada em 25 determinações por hora, em razão da baixa vazão (0,43 mL min⁻¹) e extenso percurso analítico (300 cm). De acordo com estudo realizado em batelada³⁷, são necessários 60 min para a reação acontecer em presença de altas concentrações do ânion e de 90 min para baixas concentrações.

Em virtude da escassez de estudos com reações lentas para iodato abordando sistemas de análises em fluxo e detecção espectrofotométrica, torna-se importante a exploração da ferramenta e da técnica com o intuito de desenvolver procedimentos mais limpos e simples, além de enriquecer as alternativas para a química analítica através da ampliação do uso de reações químicas.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Equipamentos e acessórios

2.1.1. Sistemas de análises em fluxo

Como dispositivos de propulsão e inserção de soluções, foram utilizadas microbombas solenoide que dispensam, com precisão, volumes de 22,4 (P_1), 22,8 (P_2) e 20,9 (P_3) μL por pulso. Para a compatibilização da intensidade de corrente e da diferença de potencial necessárias para o acionamento dos dispositivos, foram empregados circuitos integrados do tipo ULN2803 e fonte de diferença de potencial constante (12 V) para alimentação dos solenoides. A aquisição de dados foi realizada com *software* fornecido pelo fabricante, OOIBase (Ocean Optics). As medidas dos sinais foram obtidas por meio de um espectrofotômetro modular, composto por um espectrômetro multicanal (Ocean Optics, USB 2000) acoplado à lâmpada de tungstênio-halogênio (Ocean Optics, LS-1), como pode ser visto na Figura 2a e 2b. Para o transporte da radiação, foram empregadas fibras ópticas (Figura 2c) e as medidas foram efetuadas com cela de fluxo de quartzo com 1 cm de caminho óptico e 80 μL de volume interno (Figura 2d). Como estratégia de aumento da sensibilidade, foi empregada cela de fluxo de longo caminho óptico comercial, constituída de capilar de sílica fundida revestida com Teflon[®] AF 2400 (Ocean Optics), tendo 100 cm de comprimento e volume interno de 250 μL .

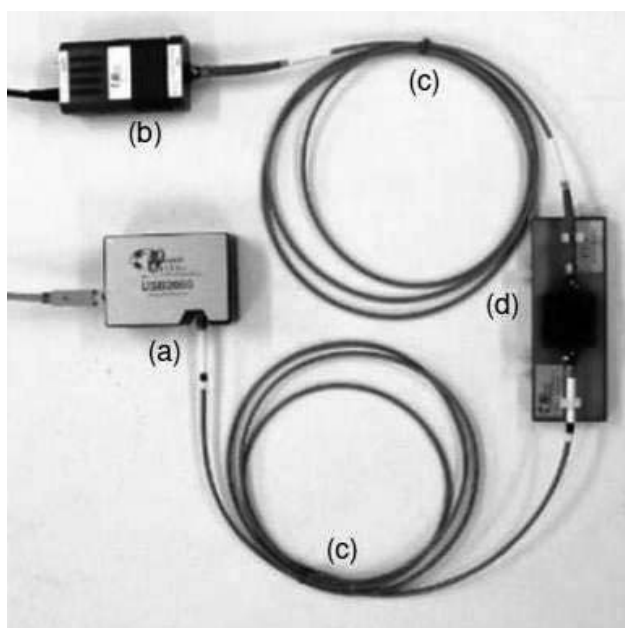


Figura 2. Fotografia do espectrofotômetro modular empregado para as medidas em fluxo. (a) espectrômetro multicanal; (b) fonte de radiação; (c) cabos de fibras ópticas; (d) suporte para cela de fluxo de 1 cm.

2.1.1.1. Módulo de análises com microbombas solenoide

O módulo de análises foi construído com microbombas e válvulas solenoide de 3 vias (Bio-Chem), tubos de polietileno (0,8 mm d.i.) e confluências de acrílico. O controle dos dispositivos foi realizado mediante interface paralela junto a microcomputador (Pentium IV), sendo o programa desenvolvido em linguagem VISUAL BASIC 6.0 (Microsoft), onde as variáveis que definem a rotina de operação (número de pulsos de cada microbomba, ciclos de amostragem, replicatas e tempo de espera) podem ser definidas pelo usuário.

2.1.1.2. Módulo de análises com microbombas e válvula solenoide de 6 vias

O módulo de análises foi construído com microbombas e válvulas solenoide de 3 e 6 vias (Bio-Chem), bomba peristáltica compacta (Welco), tubos de polietileno (0,8 e 3,0 mm d.i.) e confluências de acrílico. O controle dos dispositivos foi realizado por uma placa microcontroladora Arduino modelo DUE³⁸ com o programa elaborado pelo *software* livre Arduino 1.5.5 e gravado no microcontrolador via comunicação USB. Após gravação, este passa a operar independentemente do computador. O ciclo de acionamento das microbombas, válvulas solenoide e bomba peristáltica compacta inicia-se a partir do pressionamento dos botões tipo *Push*.

2.1.2. Avaliação das condições reacionais

Para obtenção dos espectros de absorção molecular foi empregado espectrofotômetro UV-Vis (Agilent Technologies, Cary 60) equipado com cela de quartzo de 1 cm de caminho óptico.

2.2. Reagentes e soluções

Todas as soluções foram preparadas com reagentes de grau analítico e água deionizada por osmose reversa (0,14 $\mu\text{S cm}^{-1}$).

As soluções de referência de IO_3^- $2,28 \times 10^{-5}$ – $1,00 \times 10^{-2}$ mol L^{-1} foram preparadas por diluição da solução estoque $1,95 \times 10^{-2}$ mol L^{-1} de NaIO_3 . O reagente analítico foi preparado com massa apropriada de PAP em solução de HCl 0,025 mol L^{-1} . Água ou HCl foram utilizados como carregador.

Soluções das espécies F^- , Br^- , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{+3} , Cu^{+2} , SO_4^{2-} , Cl^- foram preparadas a partir do sal apropriado dissolvido em água.

Amostras de sal de mesa comercial foram obtidas em supermercados da cidade de Piracicaba/SP. Depois de abertas, as embalagens foram vedadas e mantidas em locais de temperatura ambiente e com ausência de iluminação.

2.3. Procedimentos

2.3.1. Estudos preliminares

Foram avaliadas as condições reacionais e realizado estudo cinético. Os espectros de absorção foram obtidos entre 300 e 800 nm.

2.3.2. Determinação de iodato empregando sistemas em fluxo com multicomutação

As medidas nos sistemas em fluxo foram realizadas em triplicata e baseadas na altura do pico. A inserção de soluções foi realizada por amostragem binária²⁸, introduzindo amostra e reagente intercaladamente no percurso analítico. As microbombas solenoide foram aferidas por pesagem do volume dispensado em 100 pulsos. Para otimização dos sistemas, utilizou-se procedimento univariado, levando em consideração a magnitude dos sinais analíticos e do branco analítico. O efeito do comprimento do reator foi avaliado variando proporcionalmente o número de ciclos de amostragem.

2.3.2.1. Módulo de análises com microbombas solenoide

O módulo de análises, representado na Figura 3, foi construído com 3 microbombas e 1 válvula solenoide de 3 vias, operadas de acordo com a sequência de acionamento descrita na Tabela 1. Alíquotas de amostra e reagente foram introduzidas intercaladamente no percurso analítico pelas microbombas P_1 e P_2 . Foram selecionados 2 pulsos de amostra, 3 pulsos de reagente, 12 ciclos de amostragem e reator de 200 cm. Após a etapa de parada de fluxo de 60, 120 ou 240 s, a zona de amostra foi transportada até o detector por meio do carregador (HCl) inserido pela microbomba P_3 . A medida espectrofotométrica foi realizada em 540 nm. A substituição da amostra foi realizada acionando simultaneamente a microbomba P_1 e a

válvula V, sendo esta responsável pelo direcionamento das soluções para o descarte, evitando a passagem por todo percurso analítico, o que minimiza os riscos de contaminação.

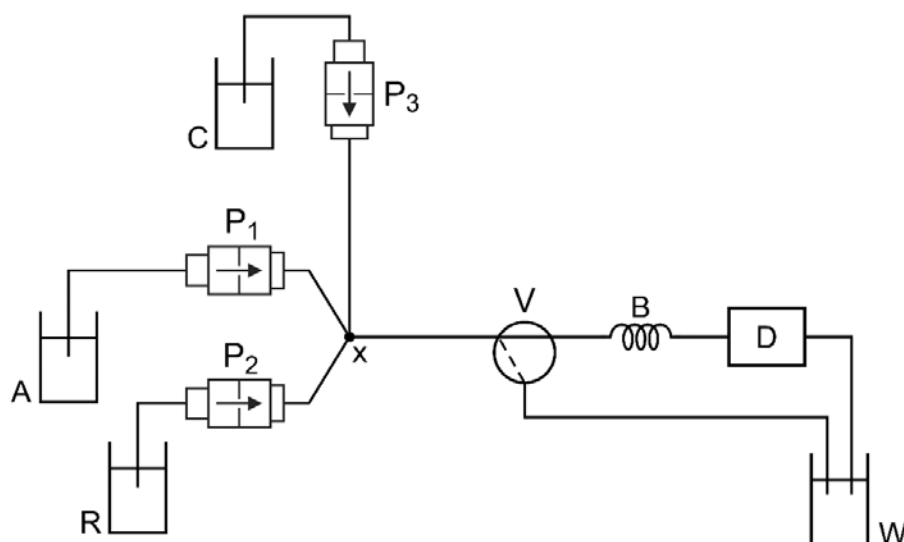


Figura 3. Diagrama de fluxo do módulo de análises para determinação de iodato. P₁-P₃: microbombas solenoide; A: amostra; R: reagente (PAP); C: carregador (HCl); B: reator (200 cm); D: cela de fluxo (1 cm); V: válvula solenoide de 3 vias; W: descarte; x: ponto de confluência.

Tabela 1 – Sequência de acionamento dos dispositivos para determinação de iodato utilizando microbombas solenoide.

Etapa	Descrição	P ₁	P ₂	P ₃	V	Pulsos
1	Inserção de amostra	1/0	0	0	0	2*
2	Inserção de reagente	0	1/0	0	0	3*
3	Parada de fluxo (60, 120 ou 240 s)	0	0	0	0	0
4	Transporte da zona de amostra e detecção	0	0	1/0	0	120
5	Substituição da amostra	1/0	0	0	1	20
		0	0	1/0	1	30

*12 ciclos de amostragem; 1/0: pulsos de corrente na microbomba

Para as medidas realizadas em cela de longo caminho óptico (100 cm), foram empregados 2 pulsos de amostra, 1 pulso de reagente, 8 ciclos de amostragem e reator de 100 cm. Após a retenção por 60, 120 ou 240 s, a zona de amostra foi transportada até o detector, onde a leitura foi realizada em 540 nm. A válvula solenoide V foi utilizada para auxiliar na substituição das soluções e uma segunda válvula foi inserida entre o reator e a cela de 100 cm para atenuar os efeitos da impedância hidrodinâmica.

2.3.2.2. Módulo de análises com microbombas e válvula solenoide de 6 vias

O módulo de análises foi construído com 3 microbombas solenoide, 1 bomba peristáltica compacta, 2 válvulas solenoide de 3 vias e 1 válvula solenoide de 6 vias (Figura 4). De acordo com a sequência de acionamento descrita na Tabela 2, a substituição da amostra ocorreu pelo acionamento simultâneo da microbomba P_1 e da válvula V_1 , com consecutiva limpeza do canal pela bomba peristáltica compacta BPC. Amostra e reagente foram introduzidos no percurso analítico intercaladamente pelas microbombas P_1 e P_2 , empregando 2 pulsos de amostra, 3 pulsos de reagente, 7 ciclos de amostragem, seguido pela inserção de bolha de ar por meio da bomba peristáltica compacta (BPC) acionada por 1 s ($40 \mu\text{L}$). A zona de amostra prosseguiu até a válvula solenoide de 6 vias, sendo direcionada à porta 1 que continha um reator de 70 cm, na qual armazenou 4 replicatas separadas por bolhas de ar. Deste modo, em cada porta da válvula V_3 foi inserido um reator, recebendo quadruplicatas, como está representado na Figura 5. Após a etapa de parada de fluxo, a válvula V_2 foi acionada em sincronia com a válvula solenoide de 6 vias (V_3), onde as portas foram ligadas sequencialmente para que as zonas de amostra de cada reator fossem transportadas pela microbomba P_3 até o detector, realizando a medida espectrofotométrica em 540 nm. Água deionizada foi utilizada como carregador.

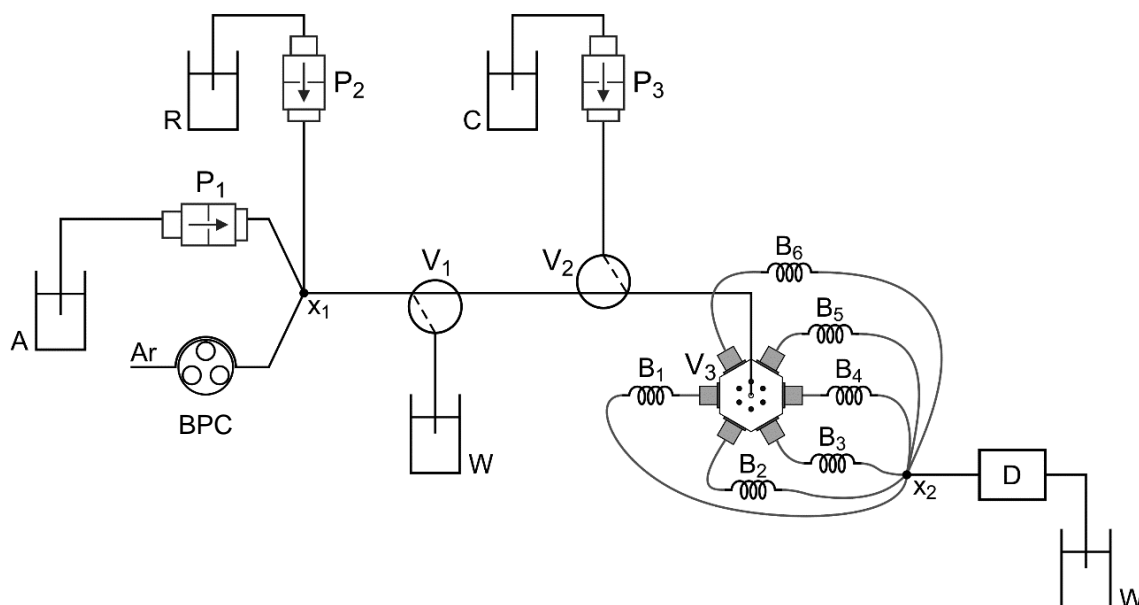


Figura 4. Diagrama de fluxos do módulo de análises para a determinação de iodato. P_1 - P_3 : microbombas solenoide; BPC: bomba peristáltica compacta; A: amostra; R: reagente (PAP); C: carregador (água); Ar: ar; B_1 - B_6 : reator (70 cm e 3 mm d.i.); D: cela de fluxo (1 cm); V_1 e V_2 : válvulas solenoide de 3 vias; V_3 : válvula solenoide de 6 vias; W: descarte; x_1 e x_2 : pontos de confluência.

Tabela 2 – Sequência de acionamento dos dispositivos para determinação de iodato utilizando microbombas e válvula solenoide de 6 vias.

Etapa	Descrição	P ₁	P ₂	P ₃	BPC	V ₁	V ₂	V ₃	Pulsos/ Tempo
1	Substituição da amostra	1/0	0	0	0	1	0	0	20
		0	0	0	1	1	0	0	30 s
2	Inserção de amostra	1/0	0	0	0	0	0	1	2*
3	Inserção de reagente	0	1/0	0	0	0	0	1	3*
4	Inserção de bolha de ar	0	0	0	1	0	0	1	1 s
5	Parada de fluxo	0	0	0	0	0	0	0	480 s
6	Transporte da zona de amostra e detecção	0	0	1/0	0	0	1	1	200

*7 ciclos de amostragem; etapas 2, 3 e 4 foram repetidas por 4 vezes em cada reator; 1/0: pulsos de corrente na microbomba

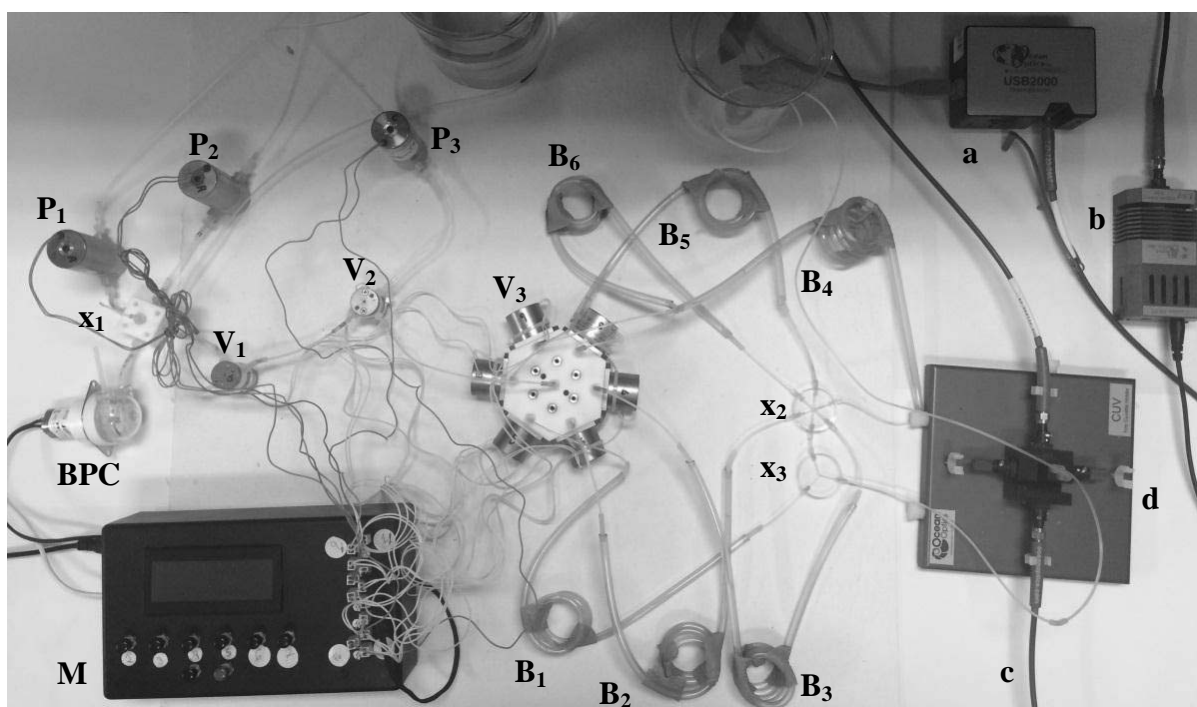


Figura 5. Fotografia do módulo de análises com microbombas e válvula solenoide de 6 vias para determinação de iodato. P₁-P₃:microbombas solenoide; BPC: bomba peristáltica compacta; B₁-B₆: reatores (70 cm e 3 mm d.i.); V₁ e V₂: válvulas solenoide de 3 vias; V₃: válvula solenoide de 6 vias; a: espectrômetro multicanal; b: lâmpada de tungstênio-halogênio; c: cabos de fibra óptica; d: suporte com cela de fluxo (1 cm); M: microcontrolador Arduino; x₁-x₃: pontos de confluência.

2.3.3. Procedimento de Referência

Os ensaios de adição e recuperação foram realizados com o procedimento recomendado pela AOAC⁹, titulação iodométrica. Em Erlenmeyer de 250 mL, foram adicionados 100 mL de solução de amostra de sal de mesa 20% (m/v), 5,0 mL de ácido sulfúrico 1,0 mol L⁻¹, 1,0 mL de solução de iodeto de potássio 10% (m/v) e 2,0 mL de solução recém-preparada de amido 1% (m/v). A mistura foi titulada com tiosulfato de sódio (Na₂S₂O₃) 0,00203 mol L⁻¹, até o desaparecimento completo da coloração azul.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A determinação de iodato em amostras de sais de mesa foi baseada na medida espectrofotométrica do produto da reação entre iodato e *p*-aminofenol, formando composto com máxima absorção em 540 nm (Figura 6). Conforme descrito por Yaqoob *et al.*³⁶ e Fuchs *et al.*³⁷, o iodato oxida o *p*-aminofenol (I) à quinonaimina (II), que se condensa com outra molécula de *p*-aminofenol originando o produto de coloração roxa, indamina (III).

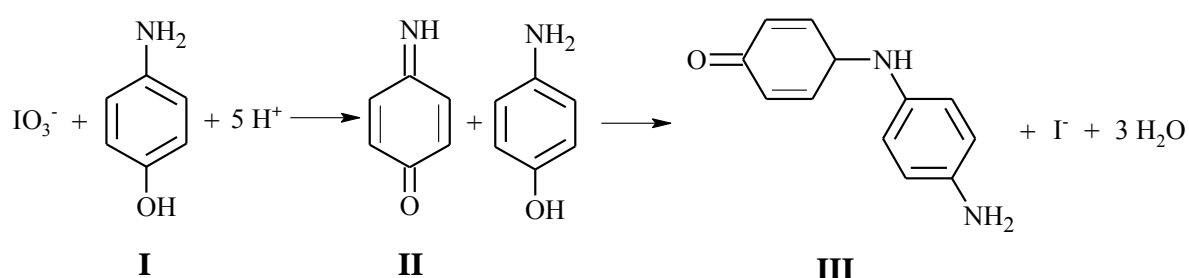


Figura 6. Representação esquemática das reações envolvidas na determinação espectrofotométrica de iodato a partir da formação da indamina.

3.1. Avaliação das condições reacionais

Em virtude da escassez de estudos envolvendo a reação entre iodato e *p*-aminofenol, algumas avaliações preliminares foram realizadas em batelada com o intuito de ampliar o conhecimento da reação antes da sua implementação nos sistemas de análises em fluxo. As avaliações realizadas foram: estudo da concentração de HCl e influência do pH, cinética da reação e efeito da temperatura.

3.1.1. Estudo da concentração de HCl e influência do pH

A reação entre iodato e *p*-aminofenol é favorecida em meio ácido. De acordo com estudos anteriores^{36,37}, a reação ocorre numa faixa de pH que varia entre 1 e 7, podendo apresentar melhores resultados em pH 5. Em vista disso, reproduziu-se a reação nas mesmas condições descritas por Yaqoob *et al.*³⁶ utilizando IO_3^- $0,04 \text{ mol L}^{-1}$ e PAP 0,3% (m/v) preparado em tampão acetato $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e pH 5,00. A solução não apresentou alteração na coloração, e por meio de espectros de absorção, não foram observadas alterações na região do visível. Nesse sentido, para investigar o efeito do pH na reação, realizou-se estudo utilizando

tampão citrato, uma vez que este apresenta ampla faixa de pH (1,10-4,96) diferente do tampão acetato (3,5-5,5). O estudo foi realizado com IO_3^- $7,8 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ e PAP 0,1% (m/v) preparado em tampão citrato em diferentes pHs (1,1, 2,0 e 3,0), conforme Figura 7.

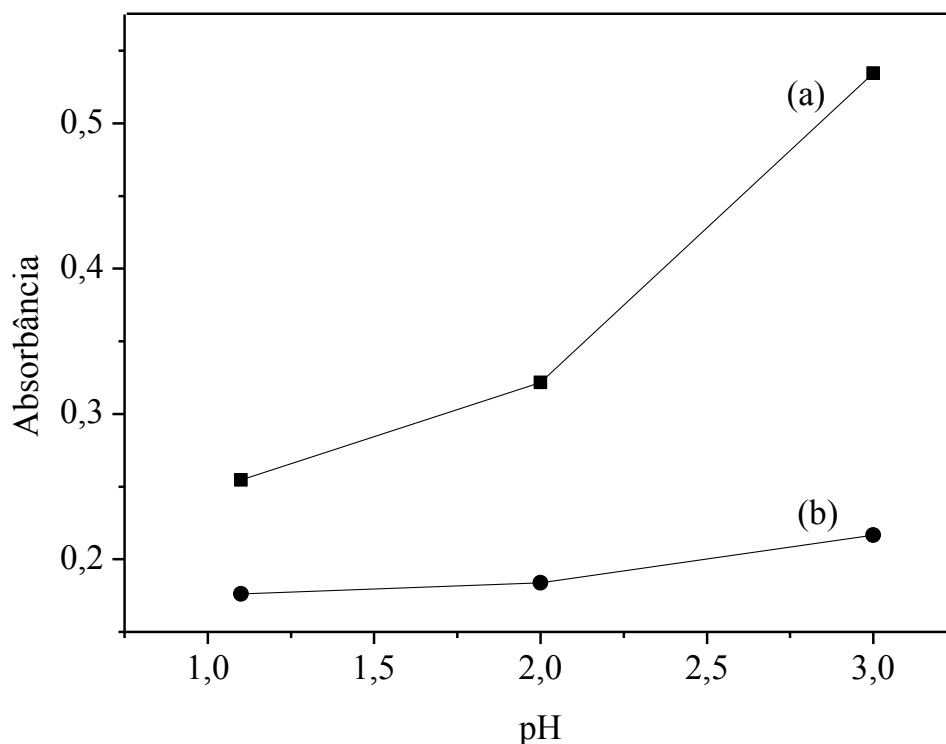


Figura 7. Efeito do pH sobre o sinal analítico (a) e branco analítico (b). Condições experimentais: IO_3^- $7,8 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ e PAP 0,1% (m/v) preparado em tampão citrato.

Nos pHs 4,0 e 5,0 a reação não ocorreu devido a ausência na alteração de coloração. Como pode ser observado, a maior diferença entre o sinal analítico e do branco analítico foi obtida com pH 3,0, apresentando aumento de 60% na medida quando comparado ao pH 2,0. O emprego do tampão como solução carregadora no FIA seria necessário para evitar a alteração da acidez na zona de amostra durante o transporte ao detector. Porém, seu uso implicaria no consumo de grandes quantidades nas análises de rotina. Por isso, concentrações de HCl foram avaliadas entre 0,005 e $0,20 \text{ mol L}^{-1}$, utilizando IO_3^- $1,84 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e PAP 0,1% (m/v).

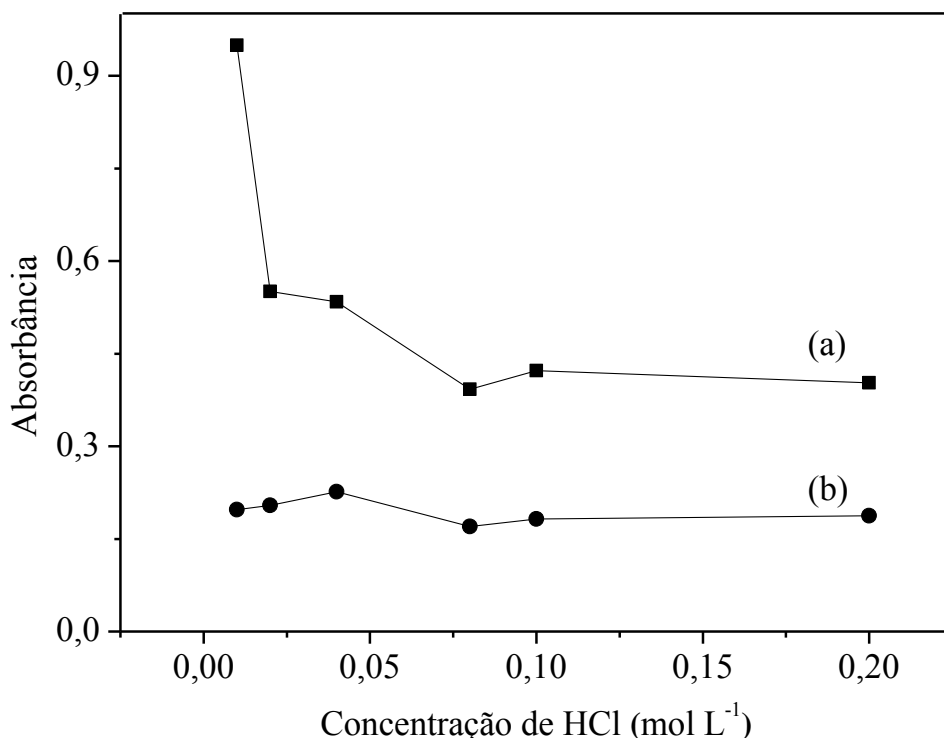
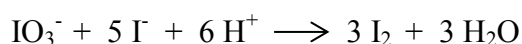


Figura 8. Efeito da concentração de HCl sobre o sinal analítico (a) e branco analítico (b). Condições experimentais: IO_3^- $7,8 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ e PAP 0,1% (m/v) preparado em HCl.

Concentrações de HCl menores que 0,01 mol L⁻¹ foram estudadas, no entanto, a reação não ocorreu. De acordo com a Figura 8, a maior diferença entre os sinais analíticos e do branco analítico foi com a concentração de 0,01 mol L⁻¹, sendo que a partir desta, ocorreu diminuição de 54% da absorbância. Após a concentração de 0,08 mol L⁻¹, o decaimento se estabilizou, promovendo a constância das medidas. Provavelmente, elevadas concentrações de ácido não favorecem a reação entre IO_3^- e PAP por beneficiar a reação do IO_3^- com I^- também em meio ácido³⁹, como descrito abaixo:



Assumindo a proporção estequiométrica apresentada na Figura 6 ($1\text{IO}_3^- : 5\text{H}^+$), ao realizar a reação em meio de HCl 0,08 mol L⁻¹, tem-se excesso de 85 vezes de H^+ , enquanto que o excesso foi de apenas 10 vezes com HCl 0,01 mol L⁻¹. Portanto, a maior concentração de HCl pode favorecer a reação entre as espécies inorgânicas de iodo, tornando o IO_3^- indisponível para reagir com o reagente PAP, o que limita a resposta analítica.

A partir dos resultados obtidos, a melhor resposta analítica deste estudo aconteceu em pH 2,9, sendo concordante ao estudo com tampão citrato que apresentou a melhor condição no pH 3,0. Nesse sentido, os parâmetros HCl 0,01 mol L⁻¹ e tampão citrato 0,0403 mol L⁻¹ (pH 3,00) foram selecionados para verificar a linearidade da reação empregada por meio de curvas analíticas que estão apresentadas na Figura 9.

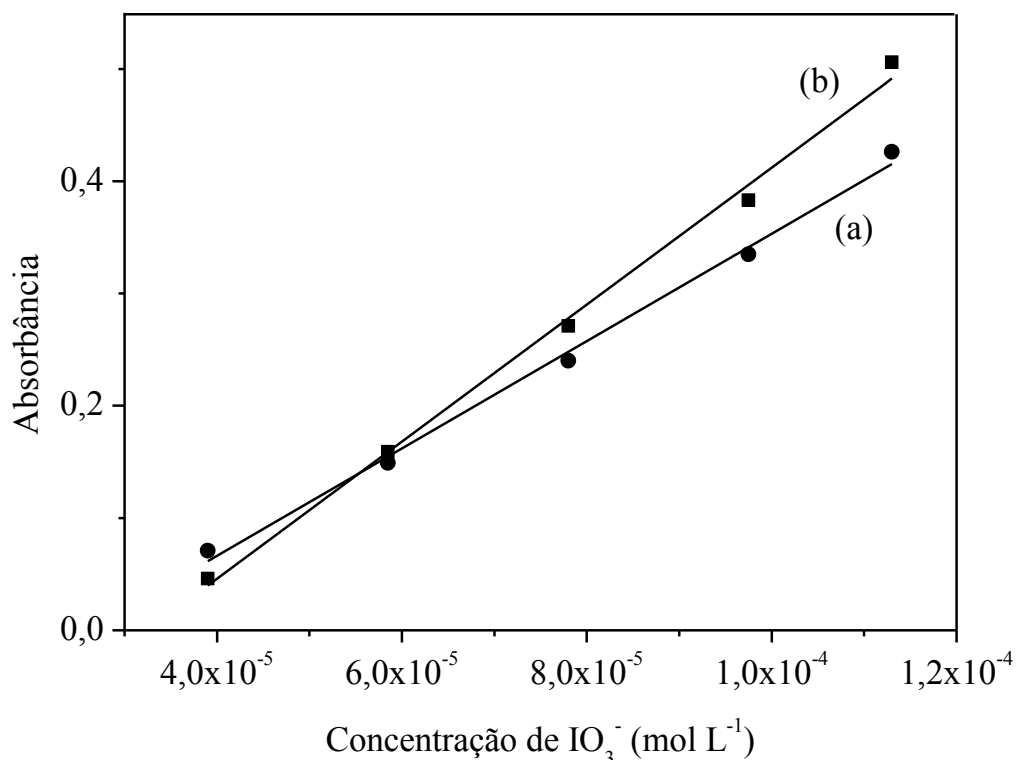


Figura 9. Curvas analíticas em meio de HCl (a) e em tampão citrato (b).

A curva analítica em meio de HCl 0,01 mol L⁻¹, descrita pela equação $A = 4779,7 C - 0,1248$ (mol L⁻¹), $r = 0,994$, não apresentou diferença considerável quando comparada à curva analítica obtida em meio de tampão citrato 0,0403 mol L⁻¹ (pH 3,00), descrita pela equação $A = 6101,6 C - 0,1980$ (mol L⁻¹), $r = 0,995$. Assim, o HCl foi utilizado nos estudos posteriores para a manutenção da acidez no meio reacional.

3.1.2. Cinética da reação

A formação do produto da reação entre IO₃⁻ 1,84x10⁻⁴ mol L⁻¹ e PAP 0,1% (m/v) em HCl 0,01 mol L⁻¹ foi monitorada espectrofotometricamente por 40 min (Figura 10). No intervalo de tempo estabelecido foi observado aumento gradativo do sinal analítico, onde após

10 min de reação, a medida foi 3 vezes maior que a inicial. O estudo está em conformidade com o trabalho de Fuchs *et al.*³⁷ e de Yaqoob *et al.*³⁶ que empregou sistema de análises em fluxo com reator de 300 cm e vazão de 0,43 mL min⁻¹ para beneficiar o desenvolvimento da reação.

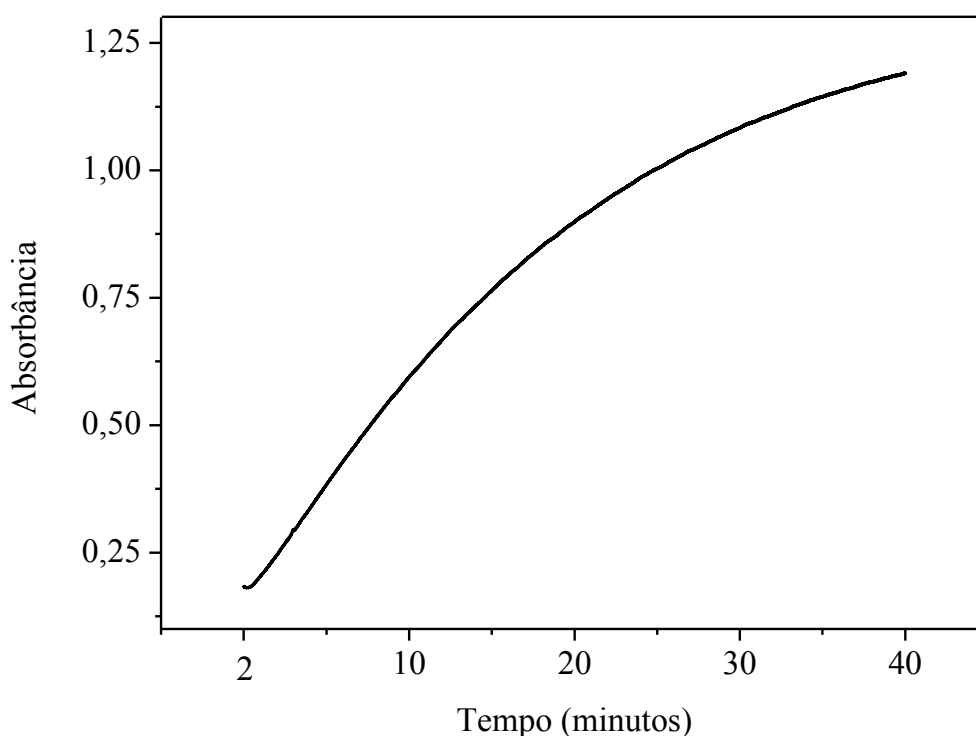


Figura 10. Estudo cinético da reação entre IO_3^- $1,84 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ e PAP 0,1% (m/v) em HCl 0,01 mol L⁻¹.

3.1.3. Avaliação da temperatura

A temperatura é uma variável a qual pode influenciar a velocidade da reação juntamente com pH, concentração de reagentes e força iônica⁴⁰. Nesse contexto, avaliou-se o efeito da temperatura na reação entre IO_3^- $3,65 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ e PAP 0,2% (m/v) em HCl 0,025 mol L⁻¹ a 60 e 90 °C.

Como pode ser observado nos espectros de absorção apresentados na Figura 11, não ocorreu diferença significativa nos sinais analíticos e do branco analítico com e sem aquecimento. O aumento da absorbância ao comparar os sinais analíticos de (a) e (b), ocorreu exclusivamente devido ao maior tempo de contato da reação em (b), que foi de 10 min.

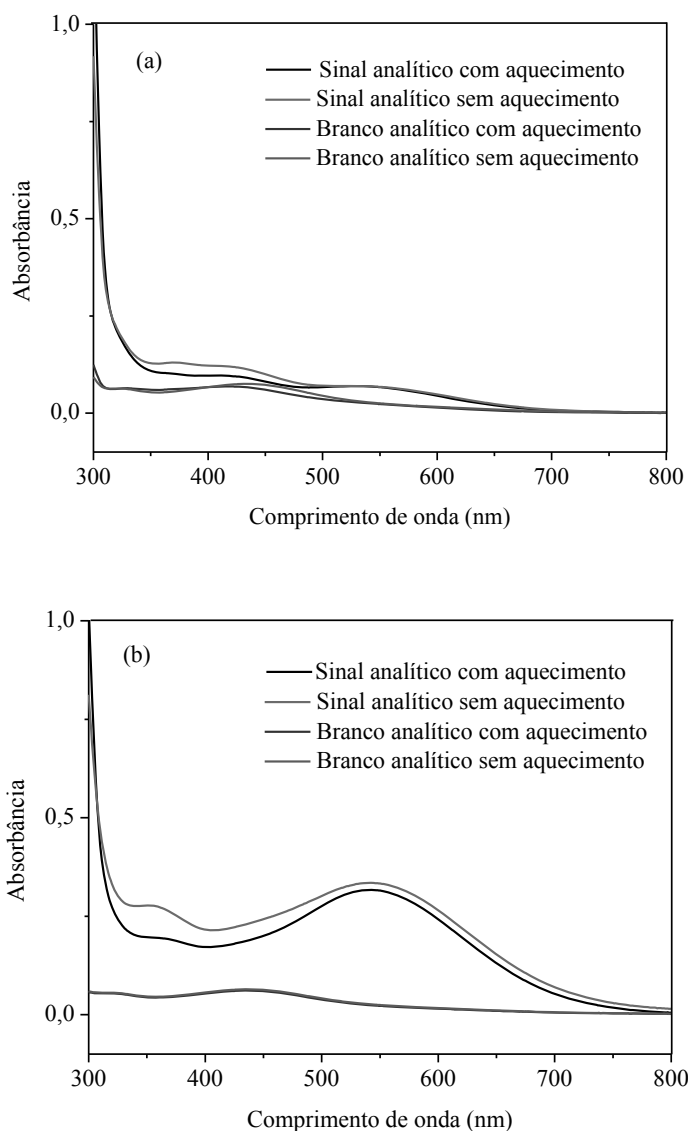


Figura 11. Espectros de absorção UV-Vis em diferentes temperaturas de reação entre IO_3^- $3,65 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e PAP 0,2% (m/v) em HCl $0,025 \text{ mol L}^{-1}$ com 5 min de aquecimento a $60 \text{ }^\circ\text{C}$ (a) e com 10 min a $90 \text{ }^\circ\text{C}$ (b).

Diante das problemáticas encontradas nos estudos preliminares, os sistemas de análises em fluxo podem ser empregados explorando estratégias para o aumento do tempo de residência da zona de amostra no percurso analítico, o que favorece o desenvolvimento de reações lentas, além de promover melhoria da frequência de amostragem, já que as análises são realizadas sem que as reações atinjam o equilíbrio químico.

3.2. Determinação de iodato empregando sistemas de análises em fluxo com multicomutação

3.2.1. Módulo de análises com microbombas solenoide e cela de 1 cm

3.2.1.1. Otimização do procedimento

O módulo de análises empregado é apresentado na Figura 3. Os parâmetros que afetam o desenvolvimento da reação foram investigados a fim de selecionar as melhores condições para a determinação de iodato utilizando multicomutação com cela de 1 cm. Primeiramente, foram avaliados os efeitos do número de pulsos de amostra e reagente sobre o sinal analítico e do branco analítico, variando de 1 a 8 pulsos. Para o estudo, foi utilizado IO_3^- $7,8 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e PAP 0,1% (m/v) em HCl $0,01 \text{ mol L}^{-1}$. Os resultados obtidos são apresentados nas Figuras 12 e 13.

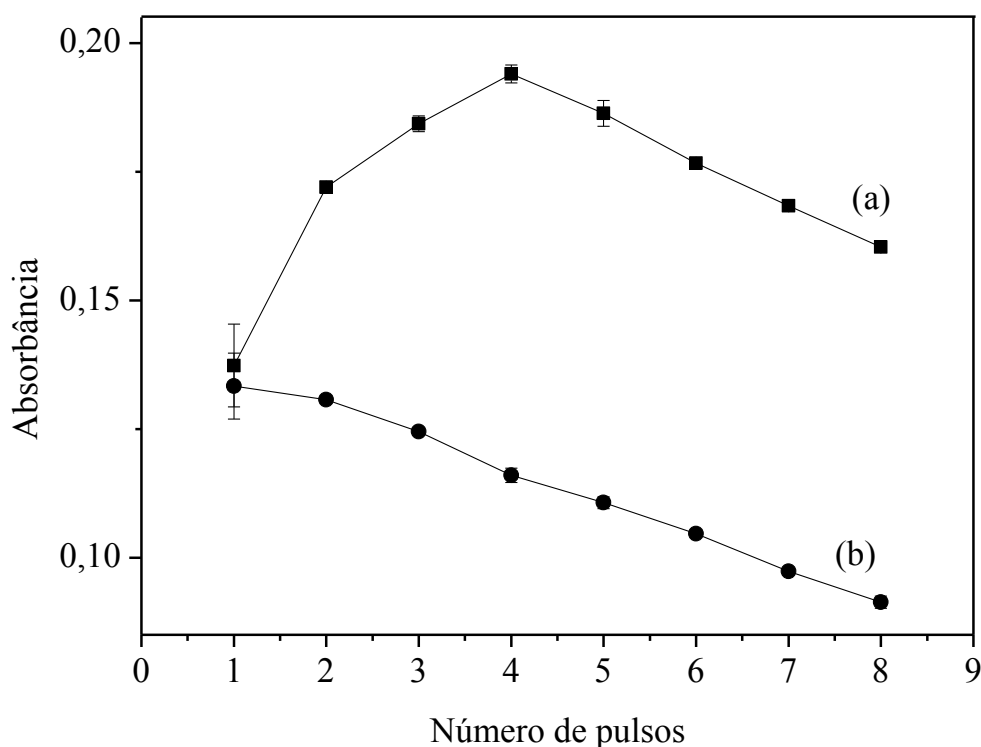


Figura 12. Efeito do número de pulsos de IO_3^- $7,8 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ sobre o sinal analítico (a) e branco analítico (b). Condições experimentais: 6 pulsos de PAP 0,1% (m/v) em HCl $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, 3 ciclos de amostragem, parada de fluxo de 30 s, 150 pulsos de carregador (HCl $0,01 \text{ mol L}^{-1}$) e reator de 100 cm.

Ao elevar o volume de amostra inserido no percurso analítico, ocorreu redução do sinal do branco analítico em função de sua diluição na zona de amostra, enquanto o sinal analítico aumentou gradativamente na faixa de 1 a 4 pulsos de amostra. Todavia, a partir de 5 pulsos o sinal analítico diminuiu devido à falta de estequiometria reacional ($\text{IO}_3^- : 2\text{PAP}$) e do volume no percurso analítico ultrapassar a capacidade do reator de 100 cm ($500 \mu\text{L}$) e da cela de fluxo empregada ($80 \mu\text{L}$). Visando obter maiores sinais analíticos, o número de pulsos de IO_3^- foi fixado em 4, que corresponde ao volume de $80 \mu\text{L}$.

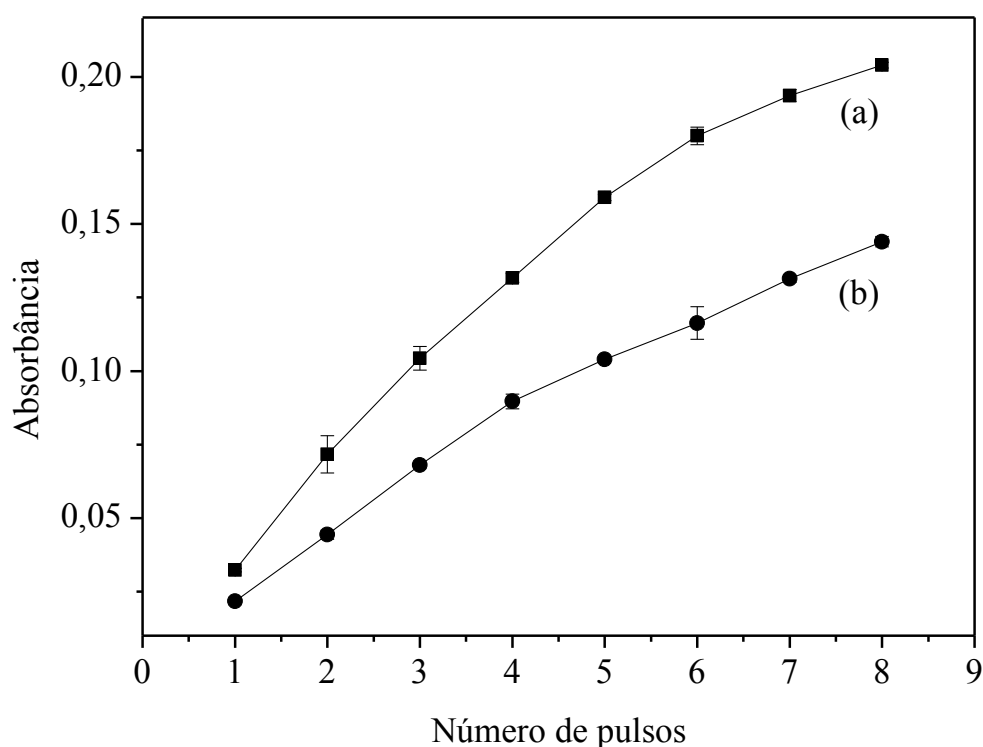


Figura 13. Efeito do número de pulsos de PAP 0,1% (m/v) em HCl $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ sobre o sinal analítico (a) e branco analítico (b). Condições experimentais: 4 pulsos de $\text{IO}_3^- 7,8 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, 3 ciclos de amostragem, parada de fluxo de 30 s, 150 pulsos de carregador (HCl $0,01 \text{ mol L}^{-1}$) e reator de 100 cm.

Na otimização do número de pulsos de reagente, o sinal analítico e do branco analítico aumentaram em todas as condições avaliadas. À medida que maiores volumes de PAP foram inseridos no percurso analítico, o sinal do branco analítico aumentou significativamente, em virtude da absorção de radiação pelo reagente (540 nm). Dessa forma, a melhor resposta analítica, considerando a maior diferença entre a magnitude do sinal analítico e do branco analítico, foi obtida com 6 pulsos de reagente. Como os valores

selecionados estão aos pares, reduziu-se pela metade o número de pulsos de ambos os parâmetros (2 pulsos de amostra e 3 pulsos de reagente), a fim de explorar os ciclos de amostragem, o que contribui para o aumento de interfaces entre as soluções, promovendo melhores condições de mistura juntamente com o fluxo pulsado característico das microbombas solenoide. O efeito do número de ciclos de amostragem (Figura 14) foi avaliado entre 4 e 9, utilizando IO_3^- $7,8 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e PAP 0,1% (m/v) em HCl $0,01 \text{ mol L}^{-1}$.

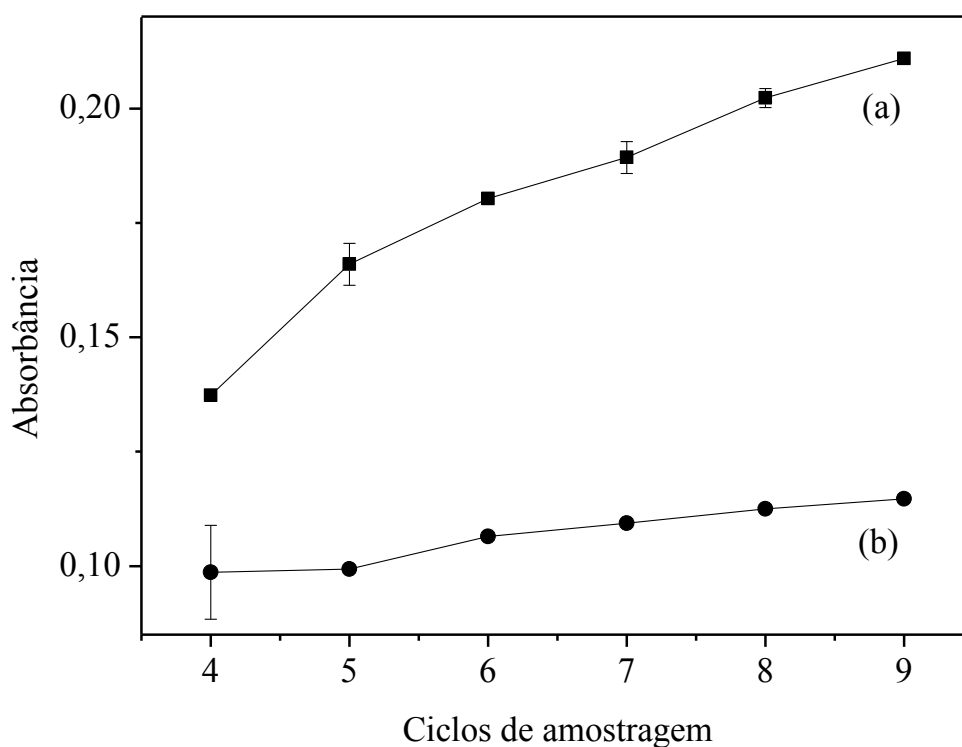


Figura 14. Efeito do número de ciclos de amostragem sobre o sinal analítico (a) e branco analítico (b). Condições experimentais: 2 pulsos de IO_3^- $7,8 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, 3 pulsos de PAP 0,1% (m/v) em HCl $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, parada de fluxo de 30 s, 150 pulsos de carregador (HCl $0,01 \text{ mol L}^{-1}$) e reator de 100 cm.

Ao aumentar o número de ciclos de amostragem, o aumento no sinal analítico não foi significativo como o aumento do volume da zona de amostra. Por exemplo, a variação de 6 para 7 ciclos promoveu aumento de apenas 5% no sinal analítico enquanto que de 14% no volume da zona de amostra. Além disso, acima de 6 ciclos de amostragem, o volume inserido no percurso analítico ultrapassava a capacidade do reator de 100 cm ($500 \mu\text{L}$). Então, foram selecionados 6 ciclos de amostragem.

Com os parâmetros otimizados, o efeito da concentração dos reagentes foi avaliado, variando as concentrações de PAP e de HCl, como pode ser observado nos gráficos representados nas Figuras 15 e 16. Concentrações de PAP entre 0,1 e 0,4% (m/v) foram estudadas sendo preparadas em HCl $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ com $\text{IO}_3^- 7,8 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. Nas concentrações maiores de PAP, 0,3 e 0,4% (m/v), ocorreu aumento significativo no sinal analítico de 57 e 75%, respectivamente, quando comparado com PAP 0,2% (m/v). Entretanto, o sinal do branco analítico sofreu aumento representativo (valores de absorbância acima de 0,300), o que limita a faixa de resposta analítica. Dessa forma, a concentração de PAP selecionada foi de 0,2% (m/v), pois houve aumento de 75% no sinal em relação à menor concentração do reagente, sem afetar consideravelmente o sinal do branco analítico.

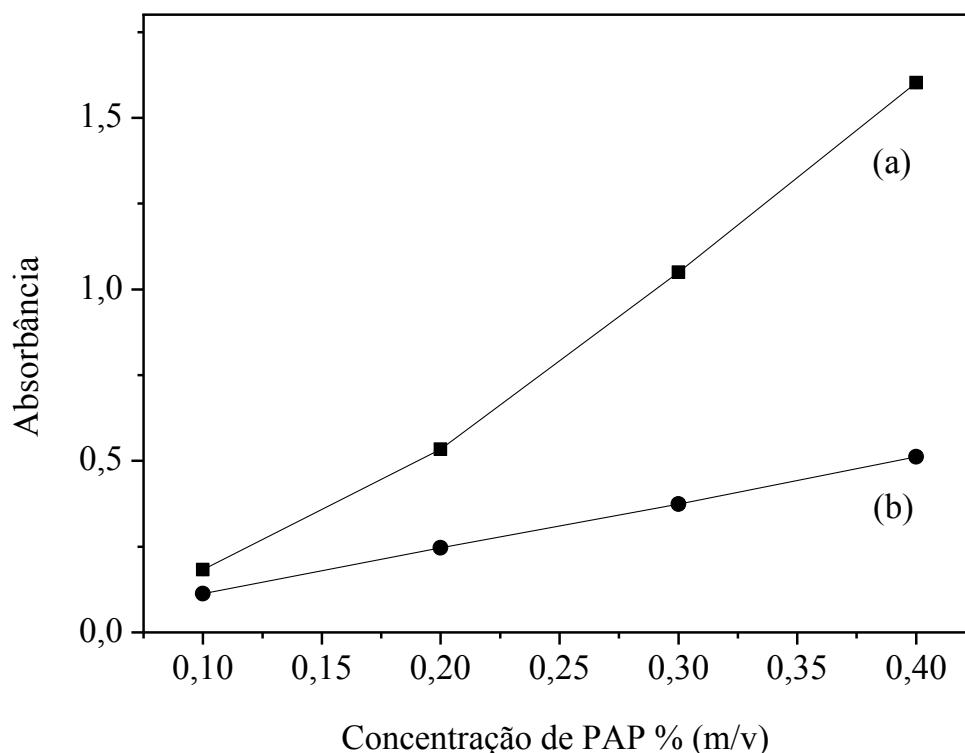


Figura 15. Efeito da concentração de PAP sobre o sinal analítico (a) e branco analítico (b). Condições experimentais: 2 pulsos de $\text{IO}_3^- 7,8 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, 3 pulsos de PAP em HCl $0,05 \text{ mol L}^{-1}$, 6 ciclos de amostragem, parada de fluxo de 30 s, 150 pulsos de carregador (HCl $0,05 \text{ mol L}^{-1}$) e reator de 100 cm.

Como a reação ocorre em meio ácido, o efeito da concentração de HCl foi avaliado na faixa de $0,01$ a $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (Figura 16). Utilizou-se $\text{IO}_3^- 7,8 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, PAP 0,2% (m/v) e as diferentes concentrações avaliadas do ácido foram empregadas no preparo do reagente e na solução do carregador. Maiores concentrações do ácido ($0,075$ e $0,1 \text{ mol L}^{-1}$) promoveram a

diminuição do sinal analítico de aproximadamente 20% em relação à concentração de HCl 0,05 mol L⁻¹, sendo o resultado concordante ao estudo da concentração de HCl realizado em batelada, descrito no item 3.1.1. A variação na magnitude do sinal analítico e do branco analítico não foi significativa (> 5%) entre as concentrações de 0,025 e 0,05 mol L⁻¹, e por isso, selecionou-se HCl 0,025 mol L⁻¹.

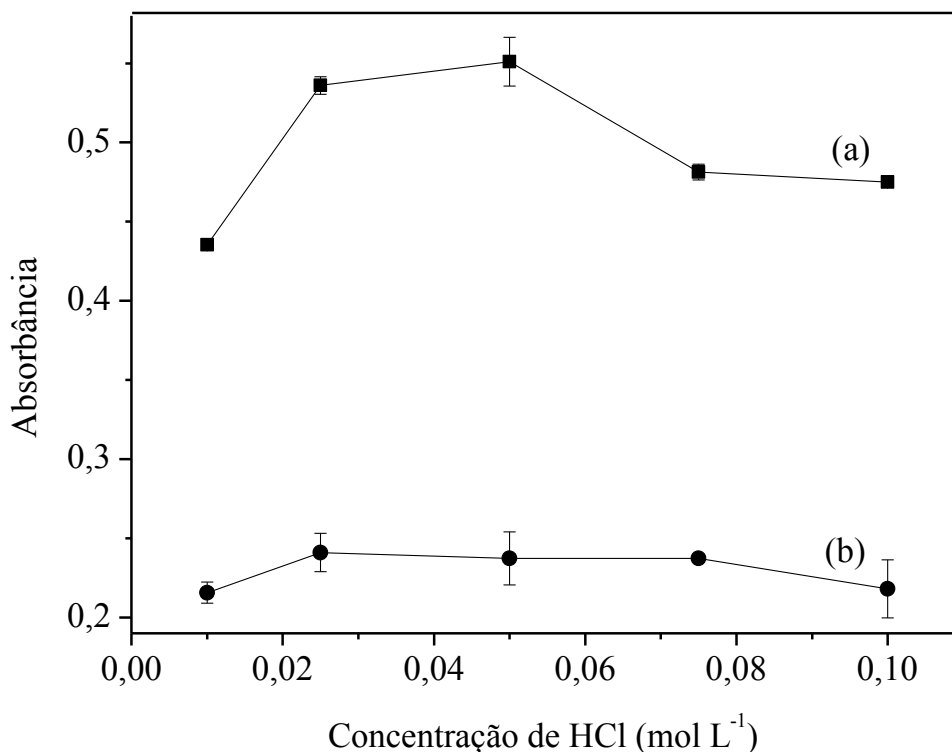


Figura 16. Efeito da concentração de HCl sobre o sinal analítico (a) e branco analítico (b). Condições experimentais: 2 pulsos de IO₃⁻ 7,8x10⁻³ mol L⁻¹, 3 pulsos de PAP 0,2% (m/v) em HCl, 6 ciclos de amostragem, parada de fluxo de 30 s, 150 pulsos de carregador (HCl) e reator de 100 cm.

Em função da reação entre IO₃⁻ e PAP apresentar velocidade lenta, avaliou-se o tamanho do reator de 50 a 300 cm, utilizando IO₃⁻ 7,8x10⁻³ mol L⁻¹ e PAP 0,2% (m/v) em HCl 0,025 mol L⁻¹. Para minimizar o efeito da dispersão, o estudo foi realizado variando proporcionalmente o número de ciclos de amostragem, onde no reator de 50 cm empregou-se 3 ciclos de amostragem, no de 100 cm, 6 ciclos, no de 200 cm, 12 ciclos e no de 300 cm, 24 ciclos. Como pode ser observado na Figura 17, ao duplicar o tamanho do reator de 100 para 200 cm, ocorreu aumento de 30% no sinal analítico, sem afetar significativamente os sinais do branco analítico. Isso se deve ao maior tempo de residência da zona de amostra no percurso analítico, favorecendo assim a reação química. A melhor resposta analítica foi obtida

com o reator de 300 cm. Porém, como houve diferença de apenas 10% no sinal analítico, comparado ao reator de 200 cm, este foi selecionado visando o menor consumo de soluções.

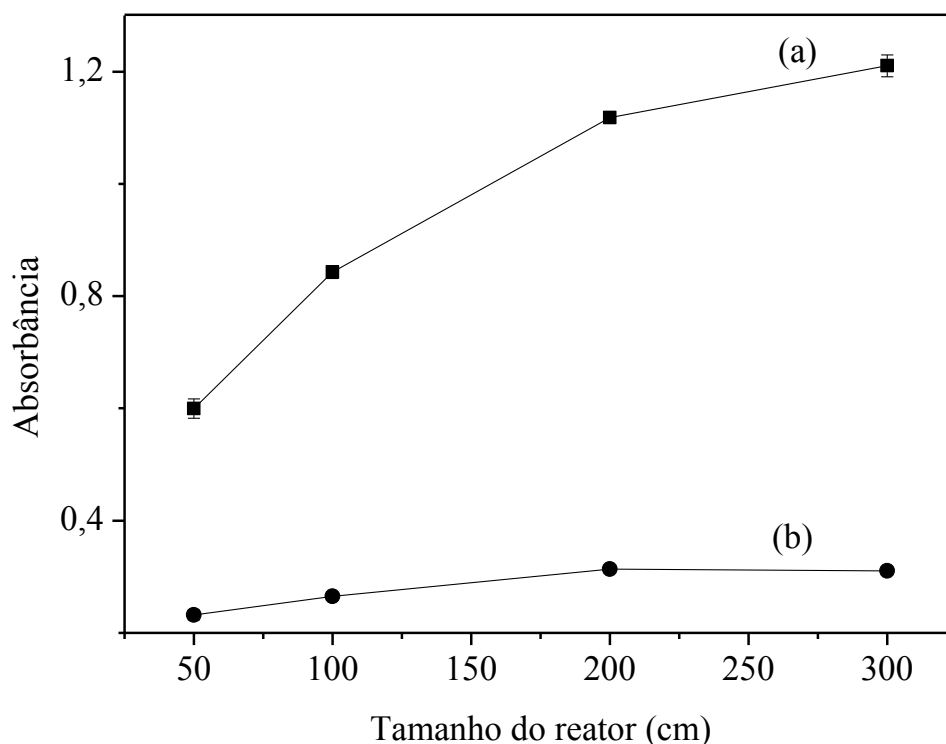


Figura 17. Efeito do tamanho do reator variando proporcionalmente os ciclos de amostragem sobre o sinal analítico (a) e branco analítico (b). Condições experimentais: 2 pulsos de IO_3^- $7,8 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, 3 pulsos de PAP 0,2% (m/v) em HCl $0,025 \text{ mol L}^{-1}$, parada de fluxo de 60 s e 150 pulsos de carregador (HCl $0,025 \text{ mol L}^{-1}$).

Por fim, o último parâmetro otimizado foi a parada de fluxo avaliada entre 0 e 240 s (Figura 18), sendo empregado para o estudo solução de IO_3^- $7,8 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e PAP 0,2% (m/v) em HCl $0,025 \text{ mol L}^{-1}$. Como no estudo anterior, houve aumento gradativo no sinal analítico conforme aumentou o tempo de parada de fluxo, sem afetar consideravelmente o sinal do branco analítico. Condizente com a velocidade reacional lenta, a ausência da parada de fluxo impossibilita a ocorrência da reação. Em contrapartida, houve ganho de 95% no sinal analítico ao variar o tempo de 15 para 240 s. Nesse sentido, a influência do tempo de contato entre amostra e reagente para o favorecimento da reação foi mais proeminente do que o aumento do percurso analítico. Para estimar as características analíticas, foram selecionadas as paradas de fluxo de 60, 120 e 240 s. Os parâmetros otimizados para a determinação de iodato estão resumidos na Tabela 3.

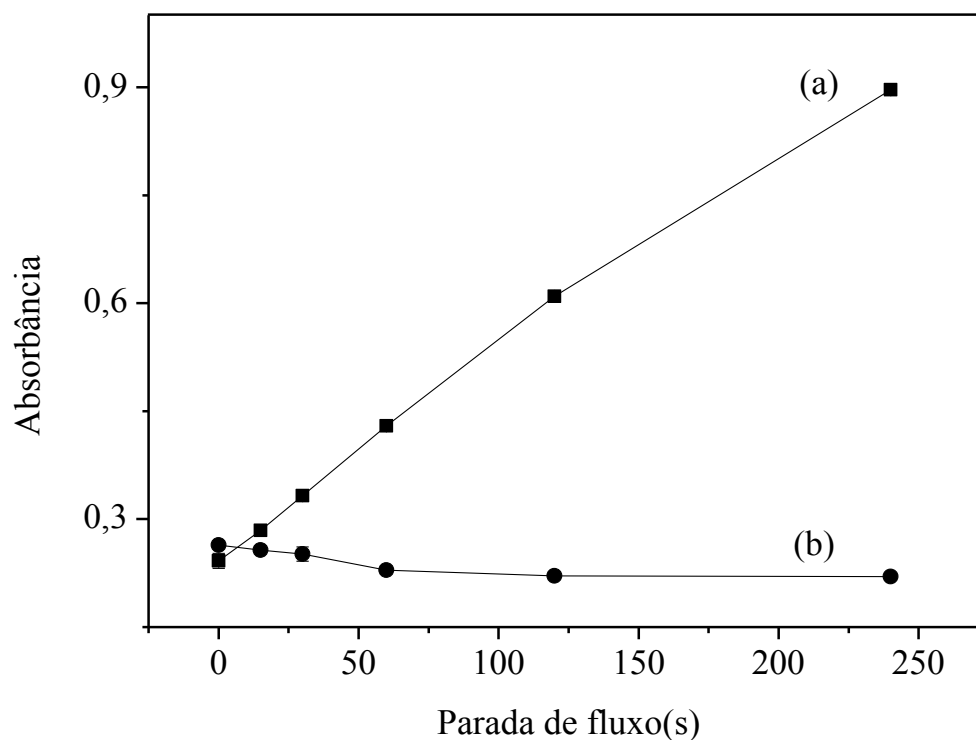


Figura 18. Efeito da parada de fluxo sobre o sinal analítico (a) e branco analítico (b). Condições experimentais: 2 pulsos de IO_3^- $7,8 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, 3 pulsos de PAP 0,2% (m/v) em HCl $0,025 \text{ mol L}^{-1}$, 12 ciclos de amostragem, 150 pulsos de carregador (HCl $0,025 \text{ mol L}^{-1}$) e reator de 200 cm.

Tabela 3 – Parâmetros otimizados utilizando sistema com microbombas solenoide e cela de 1 cm para a determinação de iodato.

Parâmetros	Faixa avaliada	Valor selecionado
Número de pulsos de amostra	1 – 8	2
Número de pulsos de reagente	1 – 8	3
Número de ciclos de amostragem	4 – 9	6
[PAP] (% m/v)	0,10 – 0,4	0,2
[HCl] (mol L^{-1})	0,01 – 0,1	0,025
Tamanho do reator (cm)	50 – 300	200
Parada de fluxo (s)	0 – 240	60, 120, 240

3.2.1.2. Avaliação das características analíticas

Após a otimização, as características analíticas do sistema proposto foram avaliadas nos tempos de 60, 120 e 240 s com o intuito de verificar o comportamento do sistema nessas condições, visto que a reação entre IO_3^- e PAP foi dependente da parada de fluxo. Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 19 e Tabela 4. Curvas analíticas foram obtidas com IO_3^- entre $3,65 \times 10^{-4}$ e $5,84 \times 10^{-3}$ mol L^{-1} e PAP 0,2% (m/v) em HCl 0,025 mol L^{-1} . Limites de detecção foram estimados, a nível de confiança de 99,7%, com 20 medidas do branco analítico e os coeficientes de variação com o mesmo número de medidas, mas com as concentrações $2,92 \times 10^{-3}$, $1,95 \times 10^{-3}$ e $9,75 \times 10^{-4}$ mol L^{-1} de IO_3^- para as paradas de fluxo de 60, 120 e 240 s, respectivamente.

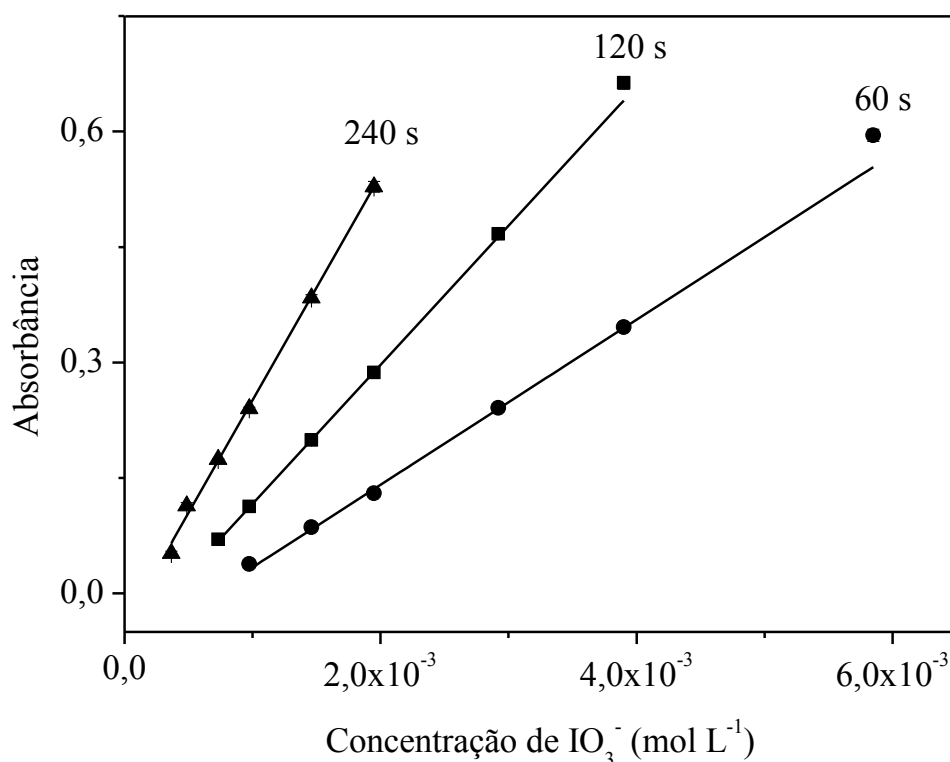


Figura 19. Curvas analíticas obtidas com o sistema proposto otimizado utilizando microbombas solenoide e cela de 1 cm nas paradas de fluxo de 60, 120 e 240 s.

Fica evidente o aumento de sensibilidade que ocorreu ao permitir o maior tempo de contato da reação. Houve aumento de 65% ao comparar os coeficientes angulares das equações da reta obtidos com 60 e 240 s. A mesma vantagem foi obtida no limite de detecção, o qual com maior parada de fluxo apresentou valor 5 vezes inferior ao de menor tempo. Por outro lado, ocorreu perda de 3 vezes na frequência de amostragem ao aumentar a parada de fluxo. Mesmo assim, o procedimento proposto apresenta vantagens para a determinação de iodato em análises de rotina devido à redução do tempo de análise em 12 vezes quando comparado com procedimento descrito na literatura³⁷.

Além disso, houve baixo consumo de PAP, estimado em 1,44 mg, gerando 1,20 mL de resíduos por determinação. Nesse sentido, a utilização de microbombas solenoide favorece as condições de mistura e minimiza o consumo de reagente e geração de resíduos, proporcionando o desenvolvimento de procedimento analítico mais limpo.

Tabela 4 – Características analíticas obtidas com o sistema utilizando microbombas solenoide e cela de 1 cm nas paradas de fluxo de 60, 120 e 240 s.

	Parada de fluxo (s)		
	60	120	240
Resposta linear (mol L ⁻¹)	1,00x10 ⁻³ – 5,85x10 ⁻³	7,31x10 ⁻⁴ – 3,90x10 ⁻³	3,65x10 ⁻⁴ – 1,95x10 ⁻³
Equação da reta	A = -0,0634 + 100 C (r = 0,986)	A = -0,0634 + 180 C (r = 0,999)	A = -0,0424 + 293 C (r = 0,993)
Limite de detecção, mol L⁻¹ (99,7% nível de confiança)	4,00x10 ⁻⁴	1,80x10 ⁻⁴	0,80x10 ⁻⁴
Coefficiente de variação, % (n=20)	1,17	1,31	0,90
Frequência de amostragem (determinações h⁻¹)	35	30	12

3.2.2. Módulo de análises com microbombas solenoide e cela de longo caminho óptico

Para ampliar o uso do sistema proposto, foi investigado o emprego da cela de longo caminho óptico (100 cm), com o intuito de determinar iodato em águas naturais. A determinação de espécies de iodo no ambiente aquático requer procedimentos altamente sensíveis⁴¹, visto que a concentração do ânion é estimada na ordem de $\mu\text{g L}^{-1}$. Sabendo que celas de longo caminho óptico (LCW, do inglês *Liquid Core Waveguide*) representam uma estratégia para aumento de sensibilidade em espectrofotometria UV-Vis⁴², foi acoplada ao módulo de análises representado na Figura 3, cela de 100 cm com a inserção de válvula solenoide antes da cela para minimizar o efeito da impedância hidrodinâmica exercida pelo acessório no sistema.

3.2.2.1. Otimização do procedimento

Os números de pulsos de amostra e reagente, ciclos de amostragem, tamanho do reator, parada de fluxo e concentrações dos reagentes foram otimizados novamente para avaliar os efeitos exercidos pelo aumento do caminho óptico. Para início dos estudos foi necessário reduzir em 40 vezes a concentração do reagente PAP, devido a absorção de radiação do mesmo. O número de pulsos da amostra foi avaliado variando de 1 a 6. Para o estudo, utilizou-se IO_3^- $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e reagente PAP 0,005% (m/v) em HCl $0,025 \text{ mol L}^{-1}$.

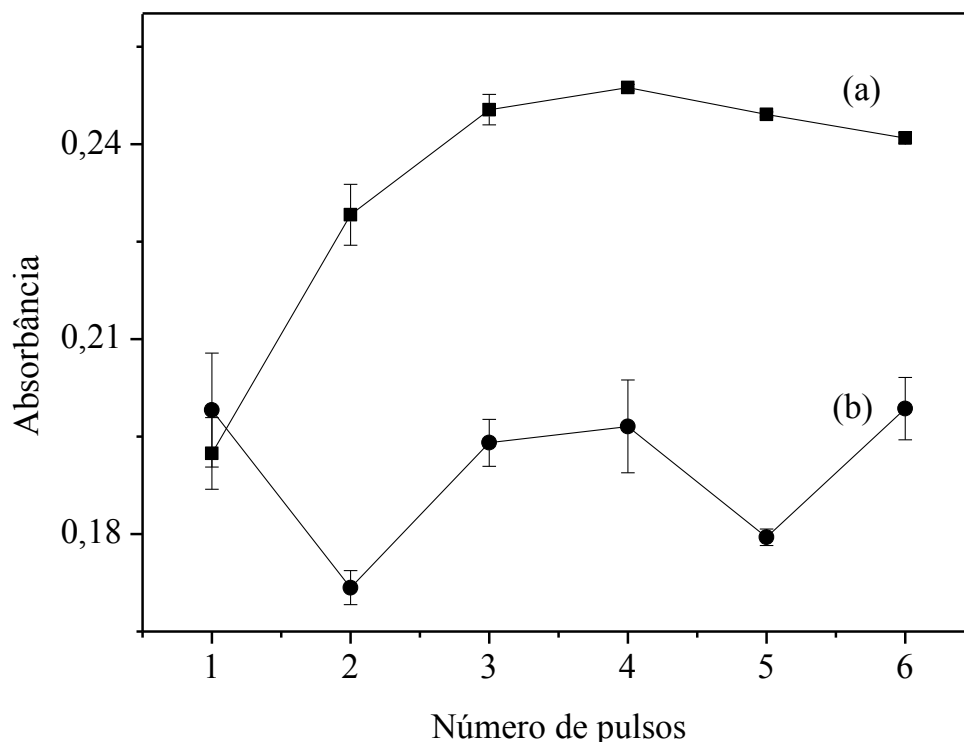


Figura 20. Efeito do número de pulsos da amostra sobre o sinal analítico (a) e branco analítico (b). Condições experimentais: 3 pulsos de PAP 0,005% (m/v) em HCl 0,025 mol L⁻¹, 3 ciclos de amostragem, parada de fluxo de 60 s, 200 pulsos de carregador (HCl 0,025 mol L⁻¹) e reator de 100 cm.

Como pode ser observado na Figura 20, até 3 pulsos da amostra houve aumento no sinal analítico e os sinais do branco analítico não apresentaram aumento considerável. A maior diferença na magnitude do sinal analítico e do branco analítico foi obtida com 5 pulsos da amostra. Nessa condição, realizou-se a avaliação do efeito do número de pulsos do reagente, utilizando IO₃⁻ 5,0x10⁻³ mol L⁻¹ e PAP 0,005% (m/v) em HCl 0,025 mol L⁻¹. De acordo com a Figura 21, os sinais analíticos e do branco analítico foram proporcionais ao aumento do número de pulsos. Entretanto, após 4 pulsos, o volume inserido no percurso analítico ultrapassou a capacidade do reator de 100 cm (500 µL). Então, selecionou-se 3 pulsos de reagente.

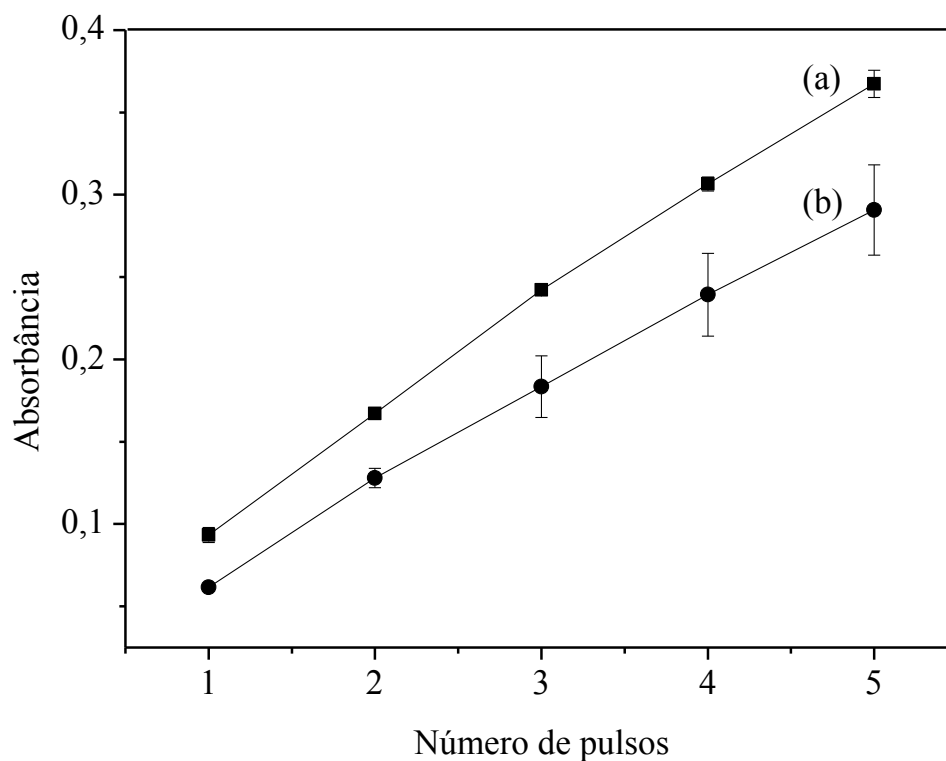


Figura 21. Efeito do número de pulsos de PAP 0,005% (m/v) em HCl 0,025 mol L⁻¹ sobre o sinal analítico (a) e branco analítico (b). Condições experimentais: 5 pulsos de IO₃⁻ 5,0x10⁻³ mol L⁻¹, 3 ciclos de amostragem, parada de fluxo de 60 s, 200 pulsos de carregador (HCl 0,025 mol L⁻¹) e reator de 100 cm.

Com o intuito de investigar com maior amplitude os ciclos de amostragem, reduziu-se os pulsos de amostra e reagente para 2 e 1, respectivamente. A partir desses parâmetros, o número de ciclos de amostragem foi otimizado, variando de 1 a 8 ciclos (Figura 22), sendo utilizada solução de IO₃⁻ 5,0x10⁻³ mol L⁻¹ e PAP 0,005% (m/v) em HCl 0,025 mol L⁻¹.

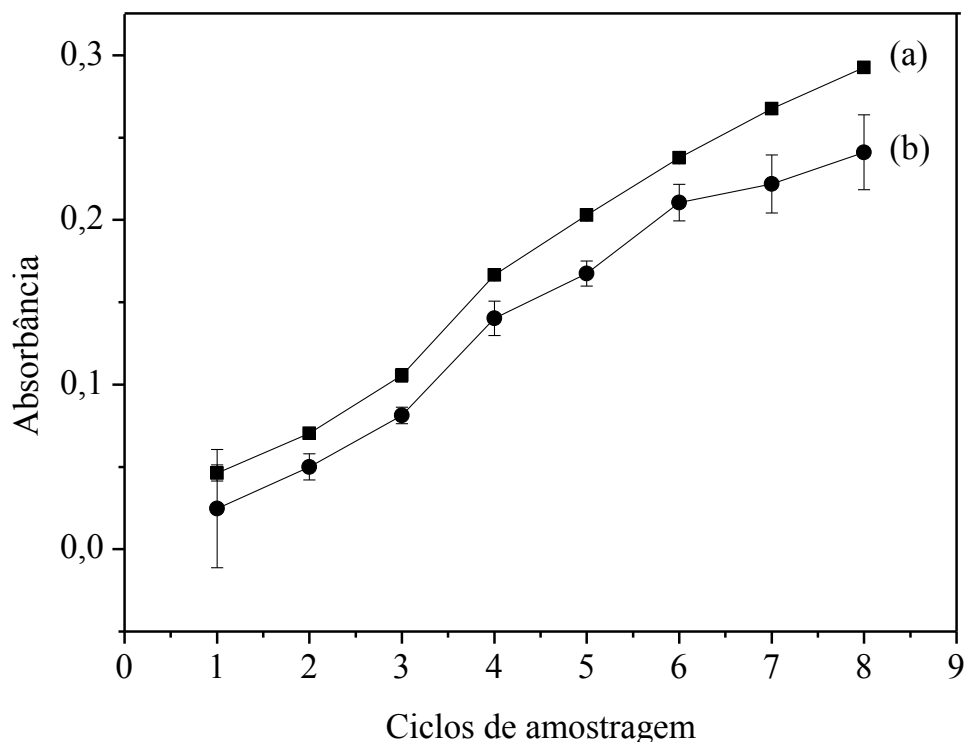


Figura 22. Efeito do número de ciclos de amostragem sobre o sinal analítico (a) e branco analítico (b). Condições experimentais: 2 pulsos de IO_3^- $5,0 \times 10^{-3}$ mol L^{-1} , 1 pulso de PAP 0,005% (m/v) em HCl 0,025 mol L^{-1} , parada de fluxo de 60 s, 200 pulsos de carregador (HCl 0,025 mol L^{-1}) e reator de 100 cm.

O efeito do número de ciclos de amostragem sobre o sinal analítico e do branco analítico seguiu a mesma tendência da avaliação dos pulsos de reagente. Houve aumento nos sinais analíticos e nos brancos analíticos ao aumentar o número de ciclos de amostragem. Mesmo com o maior volume de reagente sendo inserido no percurso analítico, a absorbância do branco analítico foi considerada adequada, apresentando valores inferiores a 0,300. A maior diferença obtida entre os sinais foi com 8 ciclos de amostragem, sendo este selecionado para os estudos posteriores.

Em seguida, avaliou-se o tamanho do reator de 50 a 300 cm para possibilitar maior tempo de residência da zona de amostra, utilizando IO_3^- $5,0 \times 10^{-3}$ mol L^{-1} e PAP 0,005% (m/v) em HCl 0,025 mol L^{-1} . O número de ciclos de amostragem foi variado proporcionalmente para evitar o efeito da dispersão, onde no reator de 50 cm empregou-se 4 ciclos de amostragem, no de 100 cm, 8 ciclos, no de 200 cm, 16 ciclos e no de 300 cm, 24 ciclos. Como mostrado na Figura 23, o sinal do branco analítico aumentou ao inserir maior volume de reagente, mas se tornou constante com os reatores de 200 e 300 cm. Em contrapartida, o sinal

analítico aumentou com o reator de maior comprimento. A maior diferença entre os sinais foi obtida com reator de 300 cm (0,09 em valor de absorbância), porém com reator de 100 cm, a diferença em valor de absorbância foi 0,07 e o consumo de amostra e reagente diminuiu em 3 vezes quando comparado ao anterior. Por esses motivos, os estudos subsequentes foram realizados com reator de 100 cm.

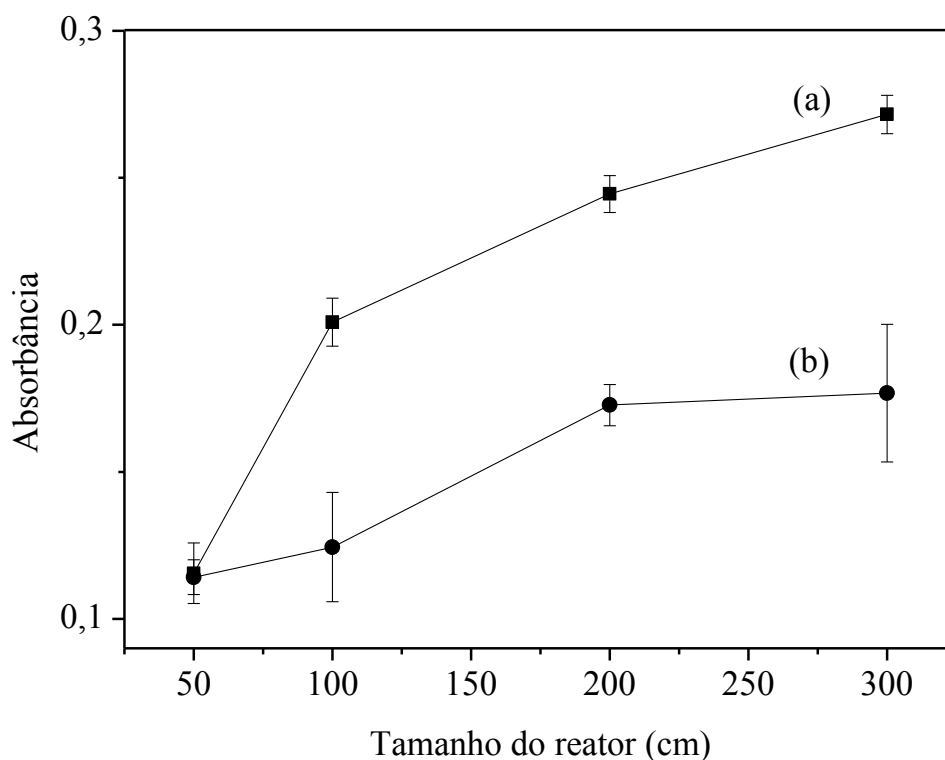


Figura 23. Efeito do tamanho do reator variando proporcionalmente os ciclos de amostragem sobre o sinal analítico (a) e branco analítico (b). Condições experimentais: 2 pulsos de IO_3^- $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, 1 pulso de PAP 0,005% (m/v) em HCl $0,025 \text{ mol L}^{-1}$, parada de fluxo de 60 s e 200 pulsos de carregador (HCl $0,025 \text{ mol L}^{-1}$).

As concentrações dos reagentes PAP e HCl foram avaliadas variando de 0,003 a 0,02% (m/v) e 0,005 a $0,05 \text{ mol L}^{-1}$, respectivamente, utilizando IO_3^- $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. Os resultados são apresentados nas Figuras 24 e 25. Como visto anteriormente, o aumento da concentração de PAP acarretou em aumento do sinal do branco analítico. Ao aumentar a concentração de PAP, ocorreu aumento de 30% no sinal analítico ao comparar as concentrações de 0,008 e 0,01% (m/v), entretanto, o sinal do branco analítico também aumentou na mesma proporção, limitando o desempenho analítico. Nesse sentido, a concentração de PAP selecionada foi de 0,008% (m/v).

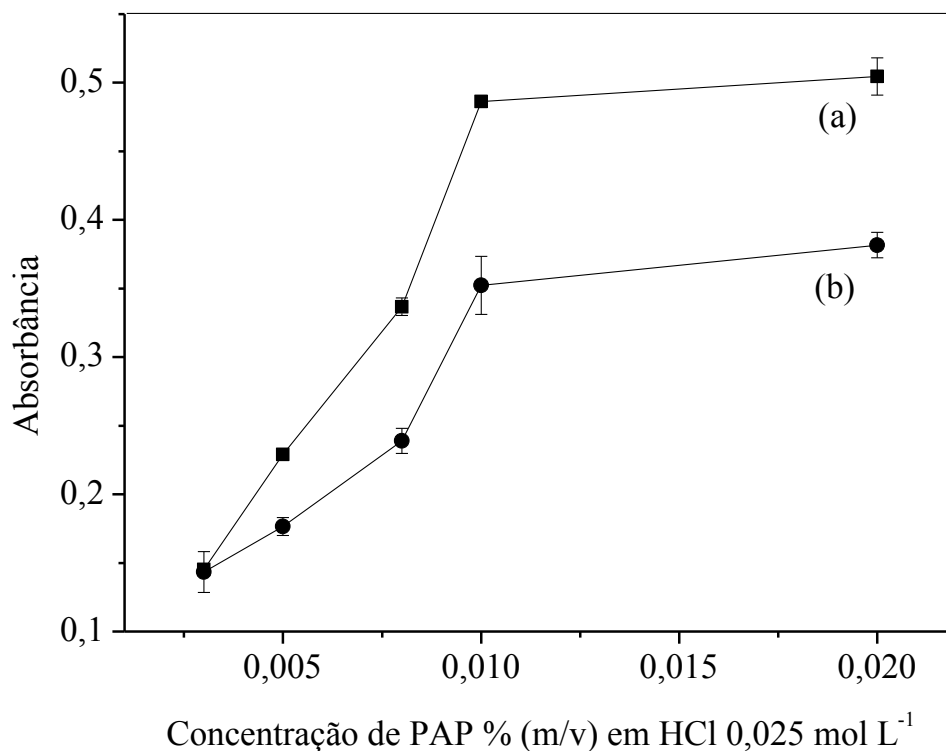


Figura 24. Efeito da concentração de PAP sobre o sinal analítico (a) e branco analítico (b). Condições experimentais: 2 pulsos de IO_3^- $5,0 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹, 1 pulso de PAP em HCl 0,025 mol L⁻¹, 8 ciclos de amostragem, parada de fluxo de 60 s, 200 pulsos de carregador (HCl 0,025 mol L⁻¹) e reator de 100 cm.

Analisando o efeito do ácido na reação, a partir da concentração de 0,025 mol L⁻¹, não houve diferença significativa nos sinais analíticos. Comparando as concentrações de HCl 0,01 e 0,025 mol L⁻¹, a diferença entre os sinais analíticos e do branco analítico foram de 0,05 e 0,08 em valores de absorbância, respectivamente. Por isso, a concentração otimizada do ácido no módulo de análises com cela de 1 cm foi mantida, preparando o reagente PAP 0,008% (m/v) em HCl 0,025 mol L⁻¹.



Figura 25. Efeito da concentração de HCl sobre o sinal analítico (a) e branco analítico (b). Condições experimentais: 2 pulsos de IO_3^- $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, 1 pulso de PAP 0,008% (m/v) em HCl, 8 ciclos de amostragem, parada de fluxo de 60 s, 200 pulsos de carregador (HCl) e reator de 100 cm.

O último parâmetro otimizado foi a parada de fluxo, sendo variada entre 0 e 300 s e utilizando IO_3^- $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e PAP 0,005% (m/v) em HCl $0,025 \text{ mol L}^{-1}$. De acordo com a Figura 26 e em concordância com os resultados obtidos nos estudos anteriores, o maior tempo de contato da reação proporcionou aumento significativo no sinal analítico. Neste caso, ao variar a parada de fluxo de 30 para 240 s houve aumento de 70% no sinal analítico, sem afetar consideravelmente o sinal do branco analítico. Com o intuito de comparar o desempenho dos sistemas empregando cela de 1 cm e cela de 100 cm, as características analíticas foram estimadas nas paradas de fluxo de 60, 120 e 240 s. Os parâmetros otimizados para a determinação de iodato empregando cela de longo caminho óptico estão resumidos na Tabela 5.

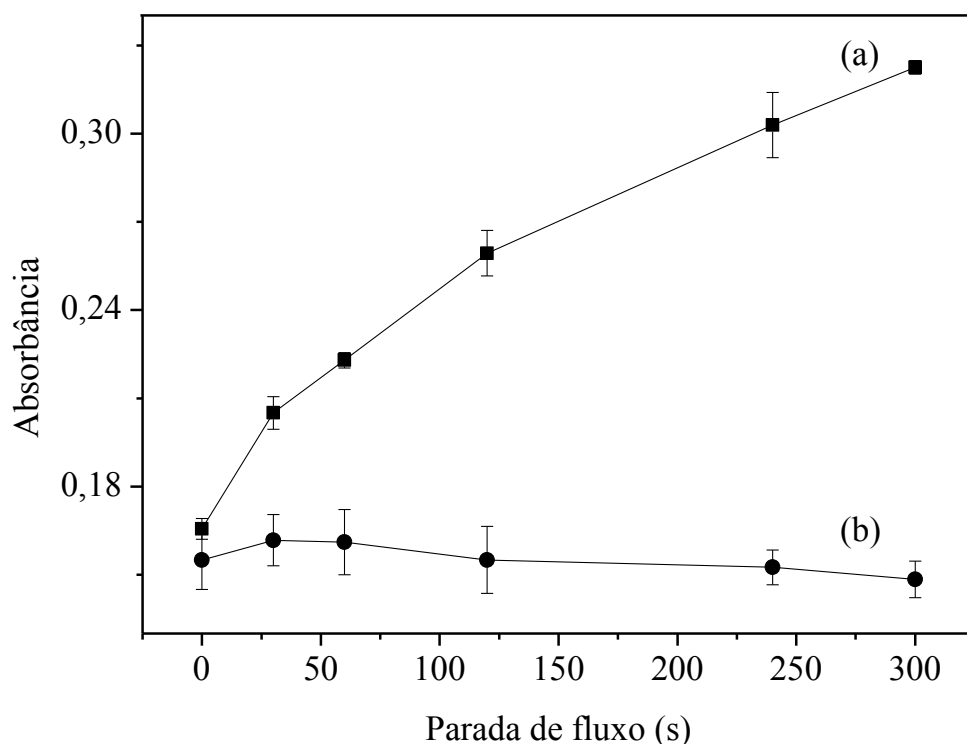


Figura 26. Efeito da parada de fluxo sobre o sinal analítico (a) e branco analítico (b). Condições experimentais: 2 pulsos de IO_3^- $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, 1 pulso de PAP 0,005% (m/v) em HCl $0,025 \text{ mol L}^{-1}$, 8 ciclos de amostragem, 200 pulsos de carregador (HCl $0,025 \text{ mol L}^{-1}$) e reator de 100 cm.

Tabela 5 – Parâmetros otimizados utilizando sistema com microbombas solenoide e cela de 100 cm para a determinação de iodato.

Parâmetros	Faixa avaliada	Valor selecionado
Número de pulsos de amostra	1 – 6	2
Número de pulsos de reagente	1 – 5	1
Número de ciclos de amostragem	1 – 8	8
[PAP] (% m/v)	0,003 – 0,02	0,008
[HCl] (mol L^{-1})	0,005 – 0,05	0,025
Tamanho do reator (cm)	50 – 300	100
Parada de fluxo (s)	0 – 300	60, 120, 240

3.2.2.2. Avaliação das características analíticas

As características analíticas foram estimadas com os parâmetros otimizados, sendo comparadas às obtidas utilizando o módulo de análises com cela de 1 cm (Tabela 6). Construíram-se curvas analíticas com IO_3^- entre $6,25 \times 10^{-4}$ e $7,5 \times 10^{-3}$ mol L^{-1} e PAP 0,008% (m/v) em HCl 0,025 mol L^{-1} , com paradas de fluxo de 60, 120 e 240 s, utilizando o módulo de análises acoplado à cela de longo caminho óptico (Figura 27). Limites de detecção foram estimados, a nível de confiança de 99,7%, com 20 medidas do branco analítico e os coeficientes de variação com o mesmo número de medidas, mas com as concentrações $1,00 \times 10^{-2}$, $7,50 \times 10^{-3}$ e $3,75 \times 10^{-3}$ mol L^{-1} de IO_3^- para as paradas de fluxo de 60, 120 e 240 s, respectivamente.

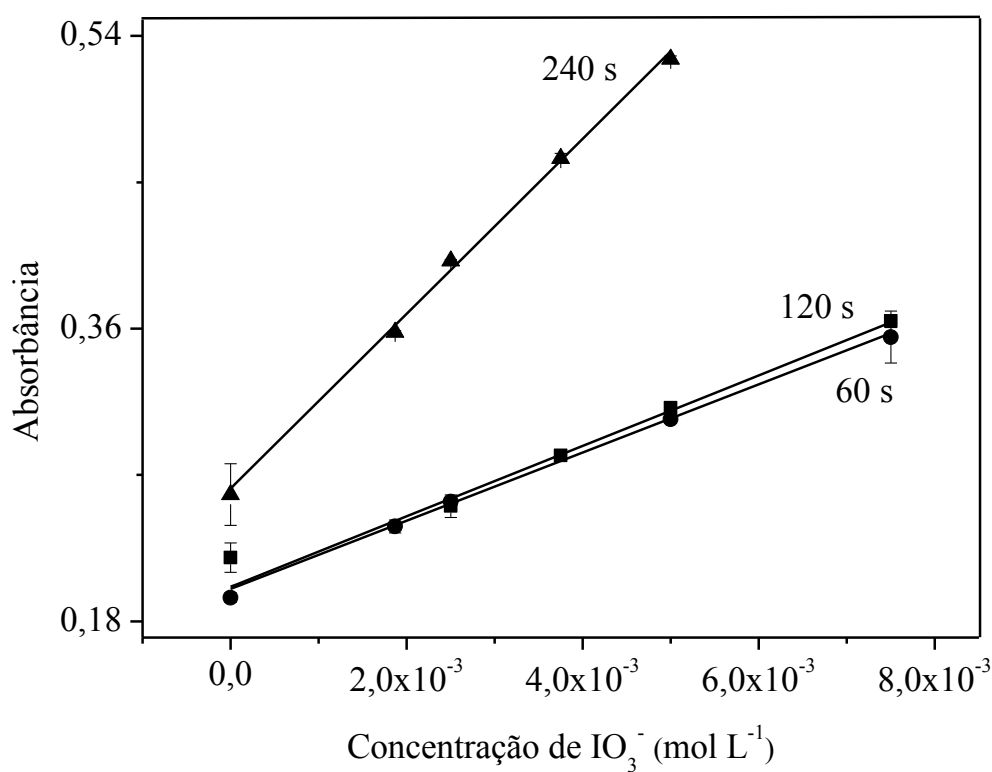


Figura 27. Curvas analíticas obtidas com o sistema proposto otimizado utilizando microbombas solenoide e cela de 100 cm nas paradas de fluxo de 60, 120 e 240 s.

Os coeficientes angulares das equações da reta obtidos com as paradas de fluxo de 60 e 120 s foram similares, não apresentando variação significativa ($> 5\%$). Em contrapartida, o mesmo aumento de sensibilidade de 65% ocorrido com o módulo de análises utilizando cela de 1 cm foi observado ao comparar o menor e o maior tempo de contato da reação. Seguindo a mesma tendência do estudo anterior, houve redução cerca de 5 vezes no limite de detecção e de 3 vezes na frequência de amostragem ao variar de 60 para 240 s. O consumo de PAP e a geração de resíduos foram inferiores ao primeiro módulo, sendo estimados em 0,013 mg e 0,50 mL por determinação, respectivamente. Esta redução ocorreu em virtude da menor concentração de PAP utilizada com a cela de 100 cm e pelos menores volumes de soluções inseridos no percurso analítico a partir da otimização dos parâmetros analíticos.

Ao comparar as características analíticas dos módulos de análises com cela de 1 cm e de 100 cm, a frequência de amostragem sofreu pouca variação nas diferentes paradas de fluxo. Cerca de 80% da sensibilidade foi reduzida ao comparar os coeficientes angulares das equações da reta obtidas com os diferentes módulos nas 3 paradas de fluxo. Em consequência, os limites de detecção apresentaram aumento de aproximadamente 90%. Nesse contexto, acredita-se que as características analíticas foram inferiores para a cela de 100 cm ao comparar com a cela de 1 cm devido à limitação do reagente utilizado. Como não foi possível utilizar altas concentrações de PAP (cerca de 13 vezes menor que a ideal), a estequiometria da reação não foi atingida ($\text{IIO}_3^- : 2\text{PAP}$), limitando a formação do produto. Portanto, para a reação empregada, o aumento do caminho óptico não representa uma alternativa viável no desenvolvimento de procedimento mais sensível, uma vez que o reagente PAP limita o desempenho analítico por absorver radiação no comprimento de onda utilizado (540 nm).

Tabela 6 – Características analíticas obtidas com o sistema utilizando microbombas solenoide e cela de 1 cm e de 100 cm nas paradas de fluxo de 60, 120 e 240 s.

	Cela de fluxo (cm)	Parada de fluxo (s)		
		60	120	240
Resposta linear (mol L ⁻¹)	1	1,00x10 ⁻³ – 5,85x10 ⁻³	7,31x10 ⁻⁴ – 3,90x10 ⁻³	3,65x10 ⁻⁴ – 1,95x10 ⁻³
	100	2,50x10 ⁻³ – 7,50x10 ⁻³	1,87x10 ⁻³ – 7,50x10 ⁻³	9,37x10 ⁻⁴ – 2,50x10 ⁻³
Equação da reta	1	A = - 0,0634 + 100 C (r = 0,986)	A = - 0,0634 + 180 C (r = 0,999)	A = - 0,0424 + 293 C (r = 0,993)
	100	A = 0,2110 + 20 C (r = 0,984)	A = 0,1976 + 21 C (r = 0,998)	A = 0,2524 + 56 C (r = 0,994)
Limite de detecção, mol L⁻¹ (99,7% nível de confiança)	1	4,00x10 ⁻⁴	1,80x10 ⁻⁴	8,00x10 ⁻⁵
	100	3,50x10 ⁻³	2,20x10 ⁻³	5,50x10 ⁻⁴
Coefficiente de variação, % (n=20)	1	1,17	1,31	0,90
	100	0,49	1,38	0,51
Frequência de amostragem (determinações h ⁻¹)	1	35	30	12
	100	29	21	12

3.2.3. Módulo de análises com microbombas e válvula solenoide de 6 vias

Com o intuito de promover melhorias ao módulo de análises composto de microbomba solenoide e cela de 1 cm, visando aumentar o tempo de residência da zona de amostra para favorecer a reação sem causar prejuízos à frequência de amostragem, foi proposto módulo de análises com válvula solenoide de 6 vias, como representado nas Figuras 4 e 5. Neste módulo de análises, em cada porta da válvula solenoide de 6 vias foi inserido um reator de 70 cm de comprimento e 3 mm de diâmetro interno. O *software* Arduíno foi programado para a inserção de quatro zonas de amostra em cada reator e, após a parada de fluxo, estas foram transportadas à cela de medida. Para evitar a sobreposição das zonas de amostra, diminuir o efeito da dispersão e favorecer a limpeza dos canais, foram inseridas bolhas de ar entre as replicatas. Desta maneira, esperava-se aumentar o tempo de residência e a frequência de amostragem.

3.2.3.1. Otimização do procedimento

Alguns parâmetros foram avaliados para exprimir o melhor rendimento do sistema. Na otimização da concentração de PAP com cela de 1 cm, foi verificado que a utilização da concentração de 0,25% (m/v) promoveu aumento no sinal analítico ao comparar com a concentração de 0,20% (m/v), sendo esta selecionada como melhor condição no estudo anterior. Para comprovar a observação, foram avaliadas as duas concentrações no módulo de análises proposto, utilizando IO_3^- $3,65 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. Houve aumento de 47% no sinal analítico ao utilizar a maior concentração do reagente, sem afetar consideravelmente o sinal do branco analítico. Nesse sentido, PAP 0,25% (m/v) em HCl $0,025 \text{ mol L}^{-1}$ foi utilizado nos experimentos posteriores.

Em seguida, foi avaliado o tamanho da zona de amostra inserida no percurso analítico por meio da variação dos ciclos de amostragem entre 3 e 12 ciclos (Figura 28), utilizando IO_3^- $3,65 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e PAP 0,25% (m/v) em HCl $0,025 \text{ mol L}^{-1}$.

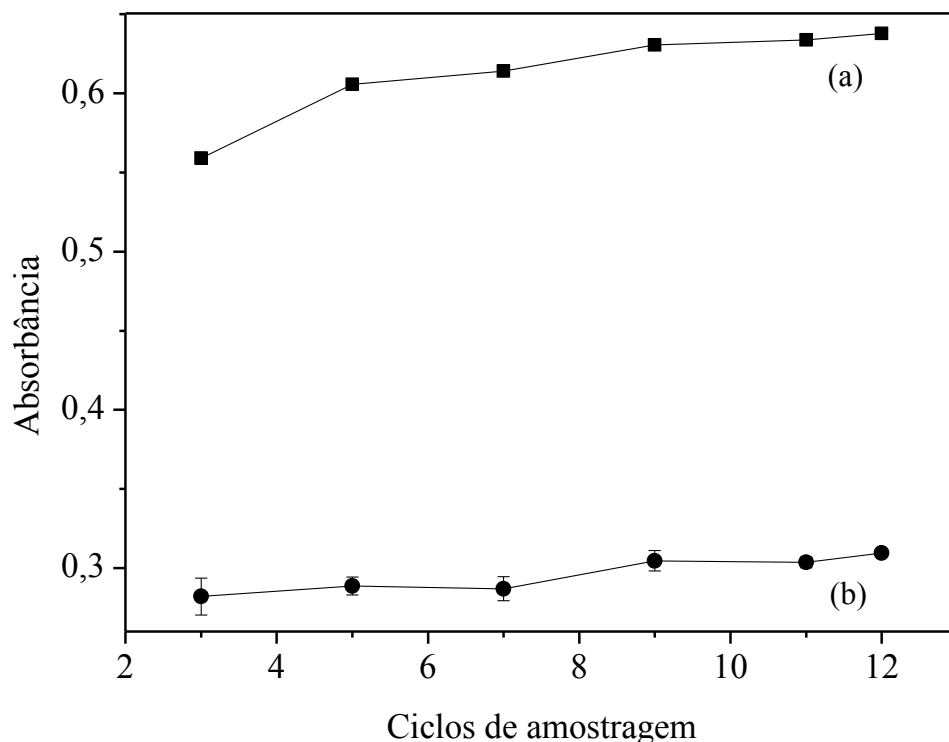


Figura 28. Efeito do número de ciclos de amostragem sobre o sinal analítico (a) e branco analítico (b). Condições experimentais: 2 pulsos de IO_3^- $3,65 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, 3 pulsos de PAP 0,25% (m/v) em HCl $0,025 \text{ mol L}^{-1}$, bolha de ar de 1 s ($40 \mu\text{L}$), parada de fluxo de 240 s, 200 pulsos de carregador (HCl $0,025 \text{ mol L}^{-1}$) e reator de 70 cm (3 mm d.i.).

Como o efeito da dispersão foi limitado e não houve diferença significativa na magnitude dos sinais analíticos e dos brancos analíticos, a escolha pela quantidade de ciclos de amostragem foi selecionada pela formação de um patamar que possibilitava a aquisição de dados. Como pode ser visto no perfil dos sinais representados na Figura 29, as replicatas foram separadas por bolha de ar inserida através da bomba peristáltica compacta (BPC) com tempo de acionamento de 1 s ($40 \mu\text{L}$). O patamar formado representa a medida do sinal analítico, sendo separado por perturbações causadas pela passagem de ar na cela de medida. Nesse sentido, a melhor visualização dos sinais ocorreu com 7 ciclos de amostragem, sendo esta a condição selecionada.

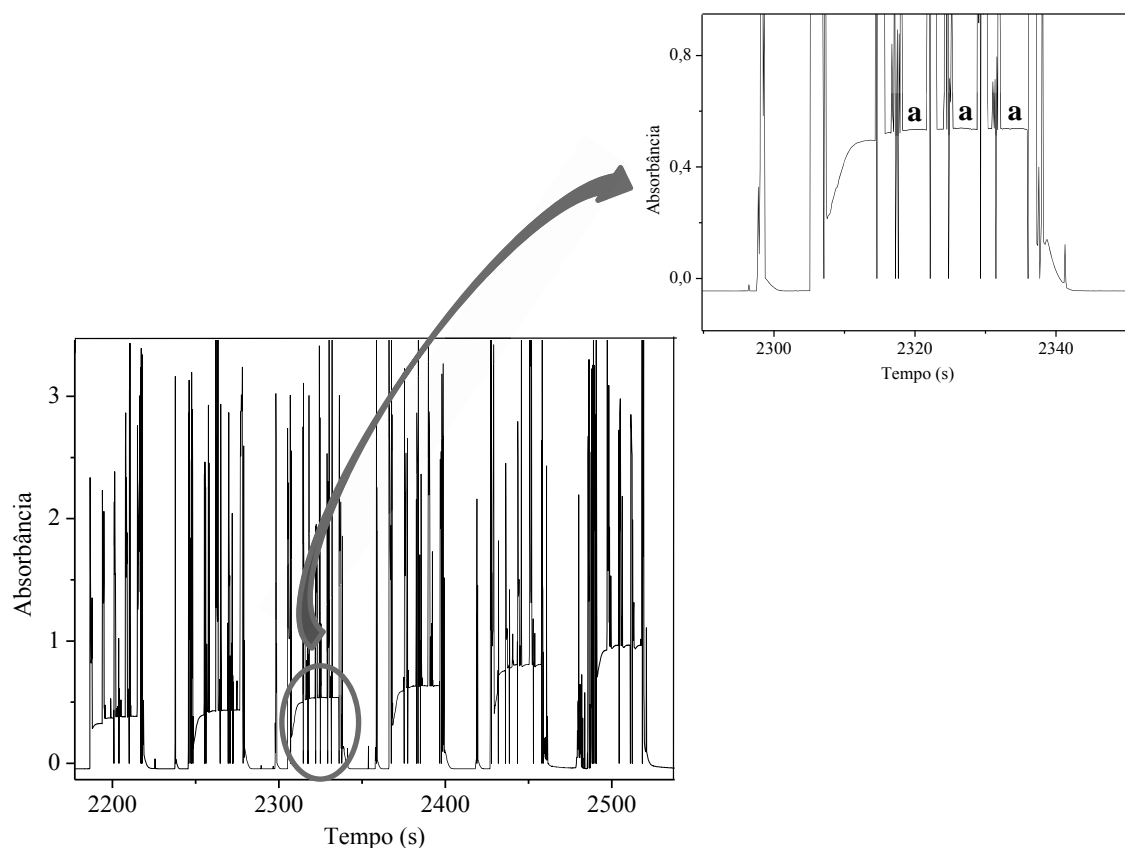


Figura 29. Representação esquemática do perfil dos sinais obtidos com o módulo de análises construído com microbombas e válvula solenoide de 6 vias, onde (a) corresponde aos patamares formados retratando o sinal analítico entre perturbações ocasionadas pela bolha de ar.

Por último, foi avaliada a parada de fluxo variando de 0 a 900 s, demonstrada na Figura 30. Para o estudo foi utilizado IO_3^- $3,65 \times 10^{-4}$ mol L^{-1} e PAP 0,25% (m/v) em HCl 0,025 mol L^{-1} . O sinal analítico aumentou gradativamente com o aumento da parada de fluxo. No entanto, ao comparar a variação do sinal analítico entre 480 e 600 s, não houve diferença e somente com 900 s o sinal analítico aumentou 15%, porém, a frequência de amostragem decresceu em 25% ao comparar com 480 s. Por isso, foi selecionada parada de fluxo de 480 s. Os parâmetros otimizados para a determinação de iodato empregando microbomba e válvula solenoide de 6 vias estão resumidos na Tabela 7.

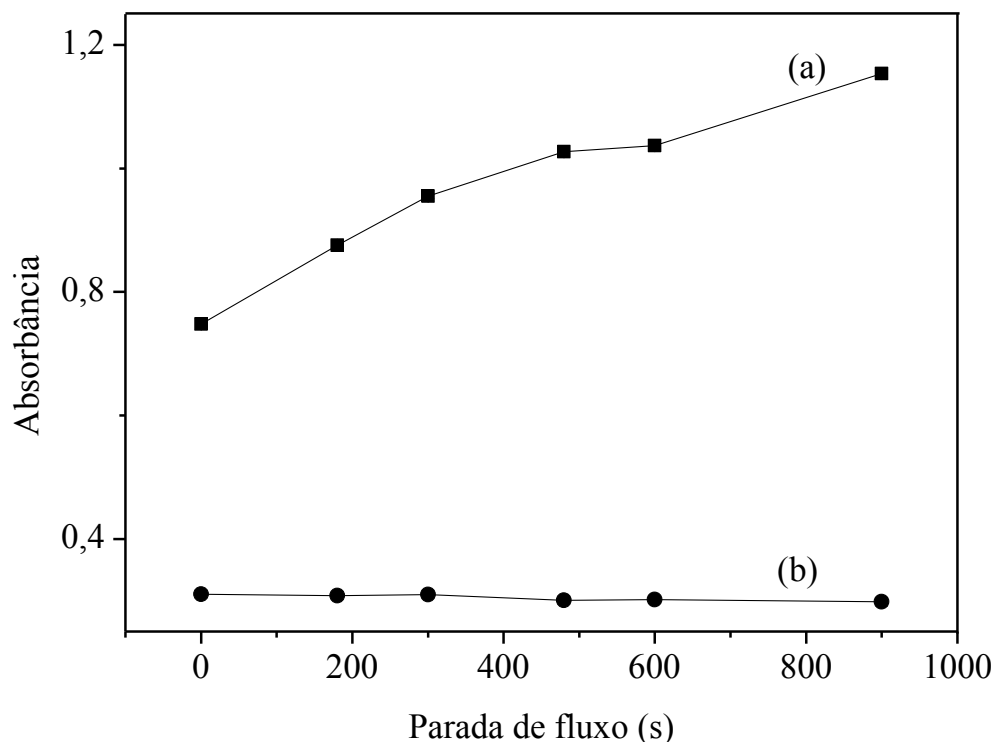


Figura 30. Efeito da parada de fluxo sobre o sinal analítico (a) e branco analítico (b). Condições experimentais: 2 pulsos de IO_3^- $3,65 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, 3 pulsos de PAP 0,25% (m/v) em HCl $0,025 \text{ mol L}^{-1}$, 7 ciclos de amostragem, bolha de ar de 1 s ($40 \mu\text{L}$), 200 pulsos de carregador (HCl $0,025 \text{ mol L}^{-1}$) e reator de 70 cm (3 mm d.i.).

Tabela 7 – Parâmetros otimizados utilizando sistema com microbombas e válvula solenoide de 6 vias para a determinação de iodato.

Parâmetros	Faixa avaliada	Valor selecionado
Número de ciclos de amostragem	3 – 12	7
[PAP] (% m/v)	0,2 e 0,25	0,25
Parada de fluxo (s)	0 – 900	480

3.2.3.2. Avaliação das características analíticas

Após a otimização dos principais parâmetros experimentais, sinais transientes e curva analítica foram obtidos com IO_3^- entre $2,28 \times 10^{-5}$ e $3,65 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ (Figura 31). Limite de detecção, a nível de confiança de 99,7%, e coeficiente de variação foram estimados com 20 medidas do branco analítico e IO_3^- $1,37 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹, respectivamente.

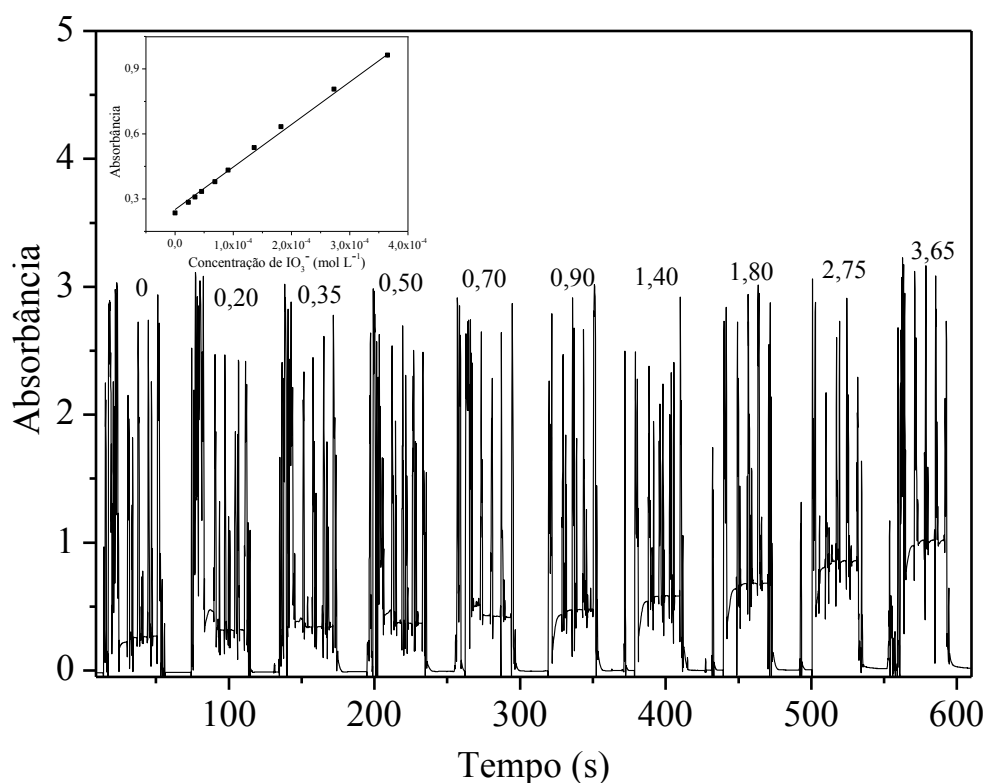


Figura 31. Sinais transientes e curva analítica obtidos com o módulo de análises composto por microbomba e válvula solenoide de 6 vias para a determinação de iodato. Os números presentes acima dos sinais referem-se as concentrações de iodato em 10^{-4} mol L⁻¹.

Foi observada resposta linear entre $2,28 \times 10^{-5}$ e $3,65 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ de IO_3^- , descrita pela equação $A = 0,2443 + 2030 C$ (mol L⁻¹), $r = 0,997$. O limite de detecção, o coeficiente de variação e a frequência de amostragem foram estimados em $8,2 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹, 0,42% e 70 determinações por hora, respectivamente.

As características analíticas do procedimento proposto foram, em sua maioria, superiores às obtidas em outros procedimentos baseados na reação com PAP^{36,37}, inclusive quando comparada às alcançadas pelo módulo de análises com microbomba solenoide e cela de 1 cm proposto nesse trabalho (Tabela 8). O limite de detecção foi 90% inferior ao

observado no procedimento em batelada e no sistema com cela de 1 cm. Porém, mesmo não afetando na análise de iodato em sal de mesa, o procedimento proposto apresenta limite de detecção superior ao sistema FIA em linha única. Em contrapartida, a frequência de amostragem merece destaque, sendo 4, 70 e 6 vezes maior quando comparado ao sistema de análises em fluxo, batelada e procedimento com cela de 1 cm, respectivamente. Mesmo requerendo 1 min para o preenchimento de cada reator, somados ao tempo de parada de fluxo (8 min), ao iniciar a leitura da primeira replicata, em 6 min, tem-se 24 medidas com 14 min para a reação se desenvolver. Nesse sentido, reações lentas são favorecidas com o uso de sistema de análises em fluxo empregando microbombas solenoide que melhora as condições de mistura e válvula solenoide de 6 vias com 6 reatores acoplados que permite aumento do tempo de residência da zona de amostra e elevada frequência de amostragem, como demonstrado nos resultados obtidos.

Outra vantagem do procedimento proposto é o baixo consumo do reagente PAP, reduzindo cerca de 3 vezes em comparação ao FIA. Como características inerentes dos sistemas de análises em fluxo, há reduzido volume de resíduos gerados por determinação. Ao comparar o procedimento proposto com o realizado em batelada, ocorre uma redução de aproximadamente 80% no volume de resíduo gerado, favorecendo para o desenvolvimento de procedimentos mais limpos.

Tabela 8 – Características analíticas de procedimentos para a determinação de iodato.

Procedimento	Limite de detecção* (mol L⁻¹)	Frequência de amostragem (determinações h⁻¹)	Consumo de PAP (mg/determinação)	Geração de resíduos (mL/determinação)
FIA ³⁶	5,00x10 ⁻⁶	17	3,10	1,05
Batelada ³⁷	1,14x10 ⁻⁴	1	1,00	4,00
Procedimento proposto com cela de 1 cm ^a	0,80x10 ⁻⁴	12	1,44	1,20
Procedimento proposto com válvula solenoide de 6 vias	8,20x10 ⁻⁶	70	1,05	0,70

*99,7% nível de confiança; ^a Resultados obtidos com tempo de parada de fluxo de 240 s

3.2.3.3. Efeito de espécies concomitantes

O efeito de alguns íons que podem ser encontrados em amostras de sal de mesa foi avaliado a fim de verificar a influência na reação entre IO_3^- e PAP. Para o estudo, foi empregada solução de IO_3^- $1,36 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e concomitantes em concentrações elevadas. Os sinais referentes ao IO_3^- $1,36 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ foram obtidos na ausência e na presença dos íons F^- , Br^- , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} , SO_4^{2-} , Cl^- , sendo considerado não interferente em variação de absorvância menor que 5%. Na Tabela 9 são apresentadas as concentrações toleráveis das espécies para o procedimento proposto.

Tabela 9 – Limite de tolerância para íons concomitantes na determinação de IO_3^- com PAP.

Íon concomitante	Limite de tolerância (mg L^{-1})
Cl^-	500
Br^-	500
Cu^{2+}	500
F^-	100
SO_4^{2-}	100
Zn^{2+}	50
Ca^{2+}	50
Mg^{2+}	25
Fe^{3+}	25

Pelo procedimento proposto, as espécies com maior potencial interferente na determinação de iodato são os íons Mg^{2+} e Fe^{3+} por apresentarem menor concentração tolerável para a reação. Porém, de acordo com análise utilizando espectrometria de absorção atômica, a concentração encontrada do íon Fe^{3+} em 8 amostras de sal de mesa foi cerca de 3 mg L^{-1} . Nesse sentido, nenhuma das espécies estudadas causa interferência significativa, uma vez que o procedimento apresenta alto limite de tolerância aos íons.

3.2.3.4. Análise de amostras de sal de mesa para consumo humano

Estudos de adição e recuperação de iodato ($4,56 \times 10^{-5}$ e $1,82 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹) em amostras de sal de mesa foram realizados pelo procedimento proposto e pelo de referência⁹, como está apresentado na Tabela 10. As porcentagens de recuperação foram estimadas entre 88 e 104% para o procedimento proposto e entre 96 e 99% para o procedimento em batelada.

Tabela 10 – Estudo de adição e recuperação de iodato em amostras de sal de mesa.

Amostra	Concentração adicionada ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Concentração encontrada ($\mu\text{mol L}^{-1}$)		Recuperação (%)	
		Procedimento proposto	Procedimento de referência ⁹	Procedimento proposto	Procedimento de referência ⁹
1	45,6	47,3 \pm 0,93	44,0 \pm 0,00	104,00 \pm 2,03	96,00 \pm 0,00
2	45,6	42,4 \pm 1,23	44,3 \pm 0,35	93,00 \pm 2,70	97,00 \pm 0,80
3	45,6	40,9 \pm 1,10	45,0 \pm 0,00	90,00 \pm 2,43	98,00 \pm 0,00
4	45,6	40,0 \pm 1,83	45,2 \pm 0,35	88,00 \pm 4,02	99,00 \pm 0,80
5	182,0	167,0 \pm 1,10	177,0 \pm 0,35	92,00 \pm 0,60	97,00 \pm 0,20
6	182,0	164,0 \pm 1,95	174,0 \pm 0,70	90,00 \pm 1,10	96,00 \pm 0,40
7	182,0	161,0 \pm 1,62	176,0 \pm 0,35	88,00 \pm 0,90	97,00 \pm 0,20
8	182,0	161,0 \pm 1,60	175,0 \pm 0,70	88,00 \pm 0,90	96,00 \pm 0,40

4. CONCLUSÕES

O sistema de análises em fluxo desenvolvido, composto por microbombas e válvula solenoide de 6 vias, mostrou ser uma alternativa simples, rápida e robusta para a determinação de iodato em amostra de sal de mesa. Foi obtida sensibilidade adequada à análise, elevada frequência de amostragem com reduzido consumo de reagente e baixa geração de resíduos.

O emprego de cela de longo caminho óptico (100 cm) não foi uma estratégia viável para aumento de sensibilidade em espectrofotometria UV-Vis, devido ao reagente PAP limitar o desempenho analítico por absorver radiação no comprimento de onda utilizado (540 nm).

Em contrapartida, a reação lenta entre IO_3^- e PAP foi favorecida com o emprego de válvula solenoide de 6 vias, uma vez que esta permitiu a utilização de 6 reatores simultâneos que favoreceram o tempo de residência da zona de amostra no percurso analítico sem causar prejuízos no número de análises por unidade de tempo. Além disso, houve a minimização do efeito da dispersão devido ao emprego do sistema monossegmentado. O fluxo pulsado inerente das microbombas solenoide e a exploração da amostragem binária auxiliaram na melhoria das condições de mistura entre amostra e reagente, e o uso da multicomutação minimizou o consumo de reagente e geração de resíduos, proporcionando o desenvolvimento de procedimento analítico mais limpo.

O procedimento apresentou alto limite de tolerância aos íons que podem ser encontrados em amostras de sal de mesa, não causando interferência significativa. Estudos de adição e recuperação apresentaram recuperação adequada sendo estimadas entre 88 e 104% para o procedimento proposto e entre 96 e 99% para o procedimento em batelada.

REFERÊNCIAS

1. WHO. **Effect and safety of salt iodization to prevent iodine deficiency disorders: a systematic review with meta-analyses**. Geneva, 2014.
2. FUGE, R.; JOHNSON, C. C. Iodine and human health, the role of environmental geochemistry and diet, a review. **Applied Geochemistry**, Oxford, v. 63, p. 282-302, 2015.
3. ZIMMERMANN, M. B.; JOOSTE, P. L.; PANDAV, C. S. Iodine-deficiency disorders. **Lancet**, London, v. 372, p. 1251-1262, 2008.
4. WHO/ISSICC/UNICEF. **Assessment of the iodine deficiency disorders and monitoring their elimination**. Geneva, 2001. (WHO/NHD/01.1).
5. ANDERSSON, M.; BENOIST, B.; ROGERS, L. Epidemiology of iodine deficiency: Salt iodisation and iodine status. **Best Practice & Research Clinical Endocrinology & Metabolism**, Amsterdam, v. 24, p. 1-11, 2010.
6. ZIMMERMANN, M. B.; ANDERSSON, M. Prevalence of iodine deficiency in Europe in 2010. **Annales d'Endocrinologie**, Paris, v. 72, p. 164-166, 2011.
7. DIOSADY, L. L.; ALBERTI, J. O. Stability of iodine in iodized salt. **Food and Nutrition Bulletin**, Tokyo, v. 19, p. 240-250, 1998.
8. MEDEIROS-NETO, G. Iodine nutrition in Brazil: where do we stand? **Arquivos Brasileiros de Endocrinologia & Metabologia**, Rio de Janeiro, v. 53, n. 4, p. 470-474, 2009.
9. WILLIAMS, S. **Official methods of analysis of the AOAC**. 14. ed. Arlington: AOAC International, 1984. 637 p.
10. HUANG, Z.; SUBHANI, Q.; ZHU, Z.; GUO, W.; ZHU, Y. A single pump cycling-column-switching technique coupled with homemade high exchange capacity columns for the determination of iodate in iodized edible salt by ion chromatography with UV detection. **Food Chemistry**, Barking, v. 139, p. 144-148, 2013.
11. REBARY, B.; PAUL, P.; GHOSH, P. K. Determination of iodide and iodate in edible salt by ion chromatography with integrated amperometric detection. **Food Chemistry**, Barking, v. 123, p. 529-534, 2010.

-
12. WANG, T.; ZHAO, S.; SHEN, C.; TANG, J.; WANG, D. Determination of iodate in table salt by transient isotachopheresis–capillary zone electrophoresis. **Food Chemistry**, Barking, v. 112, p. 215-220, 2009.
13. NELLAIAPPAN, S.; KUMAR, A. S. Selective flow injection analysis of iodate in iodized table salts by riboflavin immobilized multiwalled carbon nanotubes chemically modified electrode. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 109, p. 59-66, 2013.
14. ZUI, O. V.; TERLETSKAYA, A. V. Rapid chemiluminescence method for the determination of iodate traces. **Fresenius Journal Analytical Chemistry**, Berlin, v. 351, p. 212-215, 1995.
15. JUDPRASONG, K.; JONGJAITHET, N.; CHAVASIT, V. Comparison of methods for iodine analysis in foods. **Food Chemistry**, Barking, v. 193, p. 12-17, 2016.
16. KUMAR, S. D.; MAITI, B.; MATHUR, P. K. Determination of iodate and sulphate in iodized common salt by ion chromatography with conductivity detection. **Talanta**, London, v. 53, p. 701-705, 2001.
17. XIE, Z.; ZHAO, J. Reverse flow injection spectrophotometric determination of iodate and iodide in table salt. **Talanta**, London, v. 63, p. 339-343, 2004.
18. SILVA, R. L. G. N. P.; OLIVEIRA, A. F.; NEVES, E. A. Spectrophotometric determination of iodate in table salt. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, São Paulo, v. 9, n. 2, p. 171-174, 1998.
19. MARY, G.; BALASUBRAMANIAN, N.; NAGARAJA, K. S. Spectrophotometric determination of iodine species in table salt and pharmaceutical preparations. **Chemical and Pharmaceutical Bulletin**, Tokyo, v. 56, n. 7, p. 888-893, 2008.
20. GEORGE, M.; NAGARAJA, K. S.; BALASUBRAMANIAN, N. Spectrophotometric determination of iodine species in table salt, pharmaceutical preparations and sea water. **Eurasian Journal of Analytical Chemistry**, Ankara, v. 6, p. 129-139, 2011.
21. ALFKHAMI, A.; MOSAED, F. Sensitive kinetic spectrophotometric determination of iodate in iodized table salt based on its accelerating effect on the reaction of bromate and chloride ion in the presence of hidrazine. **Analytical Sciences**, Tokyo, v. 18, p. 667-670, 2002.

-
22. HU, W. H.; ZHAI, Q. Z.; ZHANG, X. M. Determination of trace amount of IO_3^- with KIO_3 -KBr-(DBS-Arsenazo) system by spectrophotometry. **Journal of Analytical Chemistry**, New York, v. 69, n. 5, p. 438-441, 2014.
23. REIS, B. F. Análise química por injeção em fluxo: vinte anos de desenvolvimento. **Química Nova**, São Paulo, v. 19, n. 1, p. 51-58, 1996.
24. REIS, B. F.; GINÉ, M. F.; KRONKA, E. A. M. Análise por injeção em fluxo contínuo. **Química Nova**, São Paulo, v. 12, n. 1 p. 82-91, 1989.
25. CHOENGCHAN, N.; URAISIN, K.; CHODEN, K.; VEERASAI, W.; GRUDPAN, K.; NACAPRICHA, D. Simple flow injection system for colorimetric determination of iodate in iodized salt. **Talanta**, London, v. 58, p. 1195-1201, 2002.
26. SUM, J.; CHEN, X.; HU, Z. Spectrophotometric flow injection determination of trace iodide in table salt and laver through the reaction of iodate with 3,5- Br_2 -PADAP and thiocyanate. **Fresenius' Journal of Analytical Chemistry**, Berlin, v. 357, p. 1002-1005, 1997.
27. ROCHA, F. R. P.; REIS, B. F.; ZAGATTO, E. A. G.; LIMA, J. L. F. C.; LAPA, R. A. S.; SANTOS, J. L. M. Multicommutation in flow analysis: concepts, applications and trends. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 468, p. 119-131, 2002.
28. REIS, B. F.; GINÉ, M. F.; ZAGATTO, E. A. G.; LIMA, J. L. F. C.; LAPA, R. A. Multicommutation in flow analysis. Part 1. Binary sampling: concepts, instrumentation and spectrophotometric determination of iron in plant digests. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 293, p. 129-138, 1994.
29. ROCHA, F. R. P.; NÓBREGA, J. A. Efeito Schlieren em sistemas de análise por injeção em fluxo. **Química Nova**, São Paulo, v. 9, n. 6, p. 636-640, 1996.
30. DIAS, A. C. B.; SANTOS, J. L. M.; LIMA, J. L. F. C.; QUINTELLA, C. M.; LIMA, A. M. V.; ZAGATTO, E. A. G. A critical comparison of analytical flow systems exploiting streamlined and pulsed flows. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, Heidelberg, v. 388, p. 1303-1310, 2007.
31. BORGES, S. S.; PEIXOTO, J. S.; FERES, M. A.; REIS, B. F. Downscaling a multicommutated flow injection analysis system for the photometric determination of iodate in table salt. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 668, p. 3-7, 2010.

-
32. LIMA, M. B.; BARRETO, I. S.; ANDRADE, S. I. E.; ALMEIDA, L. F.; ARAÚJO, M. C. U. A micro-flow-batch analyzer with solenoid micro-pumps for the photometric determination of iodate in table salt. **Talanta**, London, v. 100, p. 308-312, 2012.
33. MELCHERT, W. R.; REIS, B. F.; ROCHA, F. R. P. Green chemistry and the evolution of flow analysis. A review. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 714, p. 8-19, 2012.
34. VIDA, A. C. F.; SASAKI, M. K.; GOMES, T. F.; SILVA, C. R.; FERES, M. A.; ZAGATTO, E. A. G. Zone trapping/merging zones in flow analysis: A novel approach for rapid assays involving relatively slow chemical reactions. **Talanta**, London, v. 85, p. 259-263, 2011.
35. SHABANI, A. M. H.; ELLIS, P. S.; MCKELVIE, I. D. Spectrophotometric determination of iodate in iodised salt by flow injection analysis. **Food Chemistry**, Barking, v. 129, p. 704-707, 2011.
36. YAQOUB, M.; MASOOM, M. Flow-injection procedures for determination of iodide and iodate/iodide with spectrofluorimetric and spectrophotometric detection, respectively. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 248, p. 219-224, 1991.
37. FUCHS, J.; JUNGREIS, E.; BEN-DOR, L. The spectrophotometric determination of iodate and iodide with p-aminophenol. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 31, p. 187-189, 1964.
38. KAMOGAWA, M. Y.; MIRANDA, J. C. Uso de hardware de código fonte aberto “arduino” para acionamento de dispositivo solenoide em sistemas de análises em fluxo. **Química Nova**, São Paulo, v. 36, n. 8, p. 1232-1235, 2013.
39. VOGEL, A. **Química analítica qualitativa**. 5. ed. São Paulo: Editora Mestre Jou, 1981.
40. SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; WEST, D. M. **Fundamentos de química analítica**. 8. ed. São Paulo: Editora Thomson Pioneira, 2005.
41. GILFEDDER, B. S.; PETRI, M.; WESSELS, M.; BIESTER, H. An iodine mass-balance for Lake Constance, Germany: Insights into iodine speciation changes and fluxes. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, New York, v. 74, p. 3090-3111, 2010.
42. ROCHA, F. R. P.; TEIXEIRA, L. S. G. Estratégias para aumento de sensibilidade em espectrofotometria UV-Vis. **Química Nova**, São Paulo, v. 27, n. 5, p. 807-812, 2004.