

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
CENTRO DE ENERGIA NUCLEAR NA AGRICULTURA**

**Desenvolvimento de instrumentação e procedimentos analíticos
automáticos para a determinação espectrofotométrica de
tensoativos em águas**

ANDRÉ FERNANDO LAVORANTE

Tese apresentada ao Centro de Energia Nuclear
na Agricultura da Universidade de São Paulo
para obtenção do título de Doutor em Ciências.
Área de concentração: Química na Agricultura e
no Ambiente.

Piracicaba

2006

André Fernando Lavorante

Químico Industrial

**Desenvolvimento de instrumentação e procedimentos analíticos
automáticos para a determinação espectrofotométrica de
tensoativos em águas**

Tese apresentada ao Centro de Energia Nuclear
na Agricultura da Universidade de São Paulo
para obtenção do título de Doutor em Ciências.
Área de concentração: Química na Agricultura e
no Ambiente.

Orientador:

Prof. Dr. BOAVENTURA FREIRE DOS REIS

Piracicaba

2006

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Seção Técnica de Biblioteca - CENA/USP

Lavorante, André Fernando

Desenvolvimento de instrumentação e procedimentos analíticos automáticos para a determinação espectrofotométrica de tensoativos em águas / André Fernando Lavorante; orientador Boaventura Freire dos Reis. - - Piracicaba, 2006.

171 p. : fig.

Tese (Doutorado – 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. Análise em fluxo contínuo 2. Efluentes 3. Multicomutação
4. Química analítica instrumental 5. Surfactantes I. Título

CDU 543.42

Dedico este trabalho

À DEUS

À Cherrine pelo amor, amizade, paciência e
compreensão. Minha companheira de todas as
horas

Aos meus pais Orides e Helena e meus irmãos Neide, Osmir
e Magali pelo amor, confiança e apoio

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Boaventura pela orientação, amizade, confiança, paciência, compreensão, ensinamentos científicos e exemplo de vida, e também, pelos cafés que renderam inúmeras discussões científicas, políticas, culturais, etc;

Ao CENA e ao programa de Pós-graduação, pela oportunidade oferecida;

Ao Professor Miguel de la Guardia (Faculdade de Química - Universidade de Valência, Espanha) pela oportunidade de trabalhar junto ao seu grupo de pesquisa;

Ao Professor Àngel Morales-Rubio, (Faculdade de Química - Universidade de Valência, Espanha) pela amizade, coorientação e apoio durante a estadia em Valência;

Ao Sr. Francisco, Dona Guadalupe e Guadalupe, pela maravilhosa acolhida em Valência, pela amizade e aulas de cultura espanhola ao redor de uma saborosa paella. Minha família espanhola durante seis meses;

À professora Maria Fernanda Guiné pela amizade e seus valiosos ensinamentos científicos e de cultura geral;

À Ana Paula G. Gervásio pela amizade, incentivo, apoio e sugestões na redação deste trabalho;

Aos professores Elias A. G. Zagatto e Francisco J. Krug pelos ensinamentos e harmoniosa convivência;

Aos Professores Jarbas J. R. Rohwedder (IQ-UNICAMP) e Fábio R. P. Rocha (IQ-USP) pelos ensinamentos em Visual Basic.

Aos amigos Mário, Milton, Sivan, Eduardo, Alfredo, Dário, Gláucia, Rejane, Ausberta, Carla pela amizade, apoio e ótima convivência.

À Sheila pela amizade, disposição de todos os dias, auxílio no preparo das soluções no laboratório e colaboração nos trabalhos burocráticos;

Ao Estagiário Rodrigo Nery pela colaboração no desenvolvimento deste trabalho;

À Iolanda Rufini (Tatinha) pela amizade e sugestões na redação deste trabalho;

À Fátima e Valdemir, pela amizade e colaboração sempre que necessária;

À Marília pelo auxílio na correção das referências bibliográficas;

À seção de biblioteca do CENA, pela atenção e colaboração na aquisição das referências bibliográficas;

À Seção de Pós-graduação do CENA pela atenção e paciência;

À FAPESP pela bolsa concedida e apoio financeiro para o desenvolvimento deste trabalho;

À CAPES pela bolsa concedida para a realização do doutorado sanduíche na Espanha;

À todos os pós-graduandos e estagiários da Seção de Química Analítica do CENA pela harmoniosa convivência;

Enfim, a todas as pessoas que contribuíram na execução deste trabalho.

Aprender é a única coisa de que a mente
nunca se cansa, nunca tem medo
e nunca se arrepende.

(Leonardo da Vinci)

RESUMO

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

Neste trabalho, propõe-se o desenvolvimento de instrumentação e procedimentos analíticos automáticos para a determinação de tensoativos em águas empregando o conceito de multicomutação em fluxo. Visando a miniaturização do sistema, a minimização do consumo de reagentes, e da geração de efluentes foram utilizadas mini-bombas solenóide para a propulsão dos fluidos e válvulas solenóide de estrangulamento para controlar a manipulação das soluções. Estes dispositivos foram controlados por um microcomputador equipado com uma interface eletrônica baseada no circuito integrado ULN2803A a qual foi acoplada à saída da impressora. Como sistema de detecção foram empregados um espectrofotômetro HP8452A, um espectrofotômetro multicanal com arranjo linear de fotodetectores do tipo CCD e um fotômetro baseado em dois LEDs (azul e vermelho) como fonte de radiação e um fotodiodo de silício (IPL10530DAL) como detector. A aquisição dos dados do fotômetro foi realizada com um multímetro digital com saída serial RS232, empregando um programa escrito em linguagem VISUAL BASIC 3.0. No mesmo programa foram incluídas rotinas para controle do módulo de análise. Primeiramente, foram desenvolvidos a instrumentação e os procedimentos analíticos para a determinação independente de tensoativos aniônicos e catiônicos em águas. O mesmo módulo de análises foi utilizado para os dois tensoativos e foi constituído

de quatro mini-bombas solenóide. O procedimento proposto para a determinação de tensoativos aniônicos foi baseado na substituição do reagente cromogênico alaranjado de metila (MO) pelo tensoativo aniônico dodecilbenzeno sulfonato de sódio (DBS), formando o par-iônico com o tensoativo catiônico cloreto de cetilpiridino (CPC) em pH 5,0. A instrumentação proposta possibilitou a obtenção de resposta linear entre $1,4 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ e $1,4 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ($0,5 - 5 \text{ mg L}^{-1}$) ($R = 0,997$, $n = 7$), limite de detecção de $9,8 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ ($0,034 \text{ mg L}^{-1}$), e frequência de amostragem de 60 determinações por hora. O desvio padrão relativo foi estimado em 0,8 % ($n = 11$) usando uma solução de referência contendo $5,7 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ (2 mg L^{-1}) de DBS. Os resultados obtidos pelo método proposto processando amostras de efluentes domésticos e industriais foram comparados com os obtidos empregando-se o método de referência, e não foi observada diferença significativa em nível de confiança de 95 %. Para a determinação de tensoativos catiônicos em águas foi desenvolvido um procedimento baseado na formação do complexo ternário entre tensoativo catiônico CPC, Fe (III) e cromazurol S (CAS) em pH 4,5. Com o sistema proposto, utilizando-se uma cela de detecção de 40 mm de comprimento, obteve-se resposta linear entre $0,1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ e $3,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ($0,34 - 10,2 \text{ mg L}^{-1}$) ($R = 0,999$, $n = 9$), limite de detecção estimado em $1,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ ($0,035 \text{ mg L}^{-1}$), desvio padrão relativo de 0,6 % ($n = 11$) empregando uma solução de referência contendo $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ($3,4 \text{ mg L}^{-1}$) de CPC, e frequência de amostragem de 72 determinações por hora. O procedimento foi aplicado em amostras de águas coletadas no rio Piracicaba. Empregando-se teste de adição e recuperação foi observada recuperação entre 91 % e 106 %. O módulo de análise para a determinação seqüencial de tensoativos aniônicos e catiônicos foi constituído de duas mini-bombas solenóide e seis válvulas solenóide de estrangulamento. Com o

sistema proposto, as características analíticas para os tensoativos aniônicos foram: resposta linear entre $0,1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ e $3,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ($0,35 - 10,5 \text{ mg L}^{-1}$) ($R = 0,9992$, $n = 7$); limite de detecção estimado em $1,6 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ ($0,056 \text{ mg L}^{-1}$); desvio padrão relativo de 0,6 % ($n = 11$) usando uma solução de referência contendo $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ($3,5 \text{ mg L}^{-1}$) de DBS. Para os tensoativos catiônicos obteve-se resposta linear entre $0,1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ e $3,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ($0,34 - 10,2 \text{ mg L}^{-1}$) ($R = 0,9992$, $n = 7$); limite de detecção estimado em $1,4 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ ($0,05 \text{ mg L}^{-1}$); desvio padrão relativo de 0,5 % ($n = 11$) usando uma solução de referência contendo $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ($3,4 \text{ mg L}^{-1}$) de CPC. O consumo das soluções de reagentes e de amostra foram de 400 μL e 200 μL , respectivamente, e frequência de amostragem de 60 determinações por hora, para ambos tensoativos. O sistema foi aplicado em amostras de águas coletadas no rio Corumbataí, e os resultados obtidos com testes de adição e recuperação variaram entre 91 % e 105 %. Aplicando-se teste-*t* entre os resultados obtidos pelo procedimento proposto e pelos métodos de referência (aniônicos) e de validação (catiônicos), os resultados foram concordantes em nível de 95 % de confiança.

Palavra-chave: Tensoativos; Análise por injeção em fluxo, Multicomutação; Mini-bombas; Águas; Espectrofotometria

ABSTRACT

LAVORANTE, A.F. **Development of the instrumentation and automatic analytical procedures for spectrophotometric determination of surfactants in waters.**

2006. 171 f. Thesis (Doctoral) - Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2006.

In this work, development of the instrumentation and automatic analytical procedures for spectrophotometric determination of surfactants in waters employing the multicommutation concept were proposed. Aiming to system miniaturization, reduction of reagents consumption and effluents generation, solenoids micro-pump and solenoids pinch valves were used for the fluids propulsion and for solutions management, respectively. These devices were controlled by a microcomputer equipped with an electronic interface based on the integrate circuit ULN2803A that was coupled to the printer output. As system detection was employed an spectrophotometer model HP8452A, a multichannel spectrophotometer with CCD array linear arrangement of photodetectors and a homemade LED based photometer comprising two LEDs (blue and red) as radiation source and a photodiode (IPL10530DAL) as detector. In this case, the data acquisition was accomplished with a digital multimeter with serial out put RS232 employing a software wrote in VISUAL BASIC 3.0. The software comprised also routines to control the analysis module. Firstly, instrumentation and analytical procedures for independent determination of anionic and cationic surfactants in waters were developed. The same flow system comprised of four solenoid micro-pumps and it was employed for both surfactants. The procedure proposed for the determination of anionic surfactant was based on the

substitution reaction of orange methyl (MO) by anionic surfactant (sodium dodecylbenzene sulfonate - DBS) to form an ion-pair with the cetyl pyridine (CPC) at pH 5.0. The proposed instrumentation allowed the achievement of a lineal response range between $1.4 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ and $1.4 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ($0.5 - 5.0 \text{ mg L}^{-1}$) ($R = 0.997$, $n = 7$), a detection limit of $9.8 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ (0.034 mg L^{-1}), a relative standard deviation of 0.8% ($n = 11$) for a reference solution containing $5.7 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ (2.0 mg L^{-1}) DBS and sampling throughput of 60 determinations per hour. Results obtained applying the proposed procedure for domestic and industrial effluent samples were compared with those obtained using reference method and no significant differences at the 95 % confidence level was observed. For the determination of cationic surfactant in waters the procedure was developed based on the ternary complex formation between CPC, Fe (III) and chromazurol S at pH 4.5. The proposed system comprised a flow cell device with 40 mm optical path-length presented the following features: a linear response range between $0.1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ e $3.0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ($0.34 - 10.2 \text{ mg L}^{-1}$) ($R = 0.999$, $n = 9$); a detection limit of $1.0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ (0.035 mg L^{-1}); a relative standard deviation of 0.6 % ($n = 11$) for a reference solution containing $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ (3.4 mg L^{-1}) CPC; and a sampling throughput of 72 determinations per hour. The procedure was applied to samples waters collected in the Piracicaba River. Using standard addition test recoveries between 91 % and 106 % were observed. The flow network for the sequential determination of anionic and cationic surfactants comprised two solenoid micro-pumps and six solenoid pinch valves. Employing the system proposed for the determination of anionic surfactants the following analytical characteristics: linear response range between $0.1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ e $3.0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ($0.35 - 10.5 \text{ mg L}^{-1}$) ($R = 0.9992$, $n = 7$); a detection limit of $1.6 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ (0.056 mg L^{-1}); a relative

standard deviation of 0.6 % (n = 11) for a reference solution containing $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ (3.5 mg L⁻¹) DBS were observed. For cationic surfactants a linear response range between $0.1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ e $3.0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ (0.34 - 10.2 mg L⁻¹) (R = 0.9992, n = 7), a detection limit of $1.4 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ (0.05 mg L⁻¹), a relative standard deviation of 0.5 % (n = 11) for a reference solution containing $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ (3.4 mg L⁻¹) CPC were observed. In both cases, the reagents and sample consumption were 400 μL and 200 μL , respectively. The sampling throughput of 60 determinations per hour was achieved for both surfactants. The system was applied to waters samples from the Corumbataí River. The results obtained using the standard addition test presented recoveries between 91 % and 105 %. Applying *t*-test between the results obtained by the proposed procedures and those obtained using reference procedures showed that for anionic and cationic surfactants, the results were concordant at 95% confidence level.

Keywords: Surfactants; Flow injection analysis, Multicommutation; Micro-pumps; Water; Spectrophotometry

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Ilustração da estratégia de amostragem binária. • solução transportadora, • solução de amostra, • solução de reagente	54
Figura 2 - Desenho da cela de detecção. (a) blocos de acrílico; (b) conexões para fixar e alinhar os cabos de fibra óptica; (c) cabos de fibra óptica; (d) lâmina de poliéster	75
Figura 3 - Diagrama de blocos dos sistemas utilizando o conceito da multicomutação. As válvulas solenóide de estrangulamento foram utilizadas somente no sistema para a determinação seqüencial de tensoativos aniônicos e catiônicos	80
Figura 4 - Diagrama da interface de controle do módulo de análises. P_1, P_2, P_3 e P_4 = mini-bombas solenóide; V_1, V_2, V_3, V_4, V_5 e V_6 = válvulas solenóide de estrangulamento	80
Figura 5 - Ilustração do detector de arranjos de fotodetectores tipo CCD (OCEANOPTICS, Inc., 2004)	82
Figura 6 - Espectros dos LEDs empregando-se o espectrofotômetro tipo CCD. (a) LED azul; (a) LED verde; (c) LED amarelo; (d) LED vermelho	83
Figura 7 - Espectros da lâmpada de mercúrio empregando-se o espectrofotômetro tipo CCD. Valores entre parênteses representam os comprimentos de onda (nm) referente à literatura (LIDE, 1997) ...	84
Figura 8 - Circuito eletrônico do fotômetro. LED_1 = LED azul alto brilho; LED_2 = LED vermelho alto brilho; CI_1 e CI_2 = LM317; R_1 e R_2 = resistores variáveis de $5K\Omega$; DET = fotodiodo IPL10530DAL; AO = amplificador operacional OP07	86
Figura 9 - Curva de resposta do detector em função do comprimento de onda ..	86
Figura 10 - Acoplamento dos LEDs e do detector à cela de fluxo. a - LED azul; b -LED vermelho; c_1, c_2, c_3 - blocos de celeron; d_1 e d_2 - blocos de acrílico; e - lâminas de poliéster; f - cabo de fibra óptica e g - fotodiodo	87
Figura 11 - Formulários para a interação com o usuário. (a) formulário principal; (b) formulário secundário	91

- Figura 12 - Diagrama de fluxos do módulo de análise. A = solução de referência ou amostra; R₁ = MO preparado em solução de acetato 0,1 mol L⁻¹, pH 5,0; R₂ = CPC; Cs = solução transportadora, H₂O; P₁, P₂, P₃ e P₄ = mini-bombas solenóide; B₁ e B₂ = reatores, 0,8 mm d. i. TPFE; x e y = pontos de confluências; Det = espectrofotômetro; D = descarte. Diagrama de tempo. t₁, t₂, t₃ e t₄ = acionamento por pulsos 0,1s/0,1s (ligado/desligado) das mini-bombas P₁, P₂, P₃ e P₄, respectivamente, At = Amostragem, Lt = Leitura. As superfícies em negrito indicam que as mini-bombas estão ligadas 93
- Figura 13 - Diagrama de fluxo do método comparativo para a determinação de tensoativos catiônicos em águas (PATEL & PATEL, 1999) 101
- Figura 14 - Diagrama de fluxos do módulo de análises. V₁, V₂, V₃, V₄, V₅, e V₆ = válvulas solenóide de estrangulamento; P₁ e P₂ = mini-bombas solenóide; A = solução de referência ou amostra; R₁ = MO; R₂ = CPC; R₃ = CAS; R₄ = Fe (III); Cs = solução transportadora, H₂O; x, y, z e w = pontos de confluência; B₁ e B₂ = reatores (10 cm); Det = Detector (cela de detecção com 40 mm de caminho óptico, 225 µL de volume); D = descarte 103
- Figura 15 - Espectros obtidos a partir da interação entre MO⁻-CPC⁺ e CPC⁺-DBS⁻. (a) MO = 1,0 x 10⁻⁴ mol L⁻¹ pH 5,0; CPC, 1 - 0; 2 - 2,0 x 10⁻⁵ mol L⁻¹; 3 - 4,0 x 10⁻⁵ mol L⁻¹; 4 - 6,0 x 10⁻⁵ mol L⁻¹; 5 - 8,0 x 10⁻⁵ mol L⁻¹; 6 - 1,0 x 10⁻⁴ mol L⁻¹. (b) MO = 1,0 x 10⁻⁴ mol L⁻¹ pH 5,0; CPC = 1,0 x 10⁻⁴ mol L⁻¹; DBS, 1 - 1,4 x 10⁻⁶ mol L⁻¹ (0,5 mg L⁻¹); 2 - 2,8 x 10⁻⁶ mol L⁻¹ (1,0 mg L⁻¹); 3 - 5,7 x 10⁻⁶ mol L⁻¹ (2,0 mg L⁻¹); 4 - 8,6 x 10⁻⁶ mol L⁻¹ (3,0 mg L⁻¹); 5 - 1,1 x 10⁻⁵ mol L⁻¹ (4,0 mg L⁻¹); 6 - 1,4 x 10⁻⁵ mol L⁻¹ (5,0 mg L⁻¹); 7 - 1,7 x 10⁻⁵ mol L⁻¹ (6,0 mg L⁻¹) 108
- Figura 16 - Influência da concentração dos reagentes MO e CPC na magnitude do sinal analítico de 5,7 x 10⁻⁶ mol L⁻¹ (2 mg L⁻¹) de DBS. DBS:(MO-CPC) = 1:1 (v/v); 50 ciclos de amostragem; B₁ e B₂ = 100 cm 110
- Figura 17 - Influência da razão volumétrica entre DBS e mistura dos reagentes MO e CPC na magnitude do sinal analítico de 5,7 x 10⁻⁶ mol L⁻¹ (2 mg L⁻¹) de DBS. MO = 1,2 x 10⁻⁴ mol L⁻¹, pH 5,0; CPC = 1,0 x 10⁻⁴ mol L⁻¹; MO:CPC = 1:1 (v/v); 50 ciclos de amostragem 111
- Figura 18 - Sinais transientes obtidos variando-se o tempo de acionamento (ligado/desligado) das mini-bombas P₁, P₂ e P₃. a - 0,1s/0,1s; b - 0,2s/0,2s; c - 0,4s/0,4s; d - 0,6s/0,6s; e - 0,8s/0,8s; f - 1,0s/1,0s. DBS = 5,7 x 10⁻⁶ mol L⁻¹ (2 mg L⁻¹); MO = 1,2 x 10⁻⁴ mol L⁻¹, pH 5,0; CPC = 1,0 x 10⁻⁴ mol L⁻¹; DBS:(MO-CPC) = 1:2 (v/v); 50 ciclos de amostragem 112

- Figura 19 - Sinais transientes obtidos variando-se o tempo de acionamento (ligado/desligado) da mini-bomba P₄, a - 0,1s/0,1s; b - 0,2s/0,2s; c - 0,4s/0,4s; d - 0,6s/0,6s; e - 0,8s/0,8s. MO = $1,2 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹, pH 5,0; CPC = $1,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹; DBS = $5,7 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹ (2 mg L⁻¹); DBS:(MO-CPC) = 1:2 (v/v); 50 ciclos de amostragem 113
- Figura 20 - Influência do comprimento do reator na magnitude do sinal analítico de $5,7 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹ de DBS (2 mg L⁻¹). - ■ - B₁; - ● - B₂. MO = $1,2 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹, pH 5,0; CPC = $1,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹; DBS:(MO-CPC) = 1:2 (v/v); tempo de acionamento, 0,1s/0,1s (ligado/desligado); 50 ciclos de amostragem 114
- Figura 21 - Influência do número de ciclos de amostragem na magnitude do sinal analítico de $5,7 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹ (2 mg L⁻¹) de DBS. MO = $1,2 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹, pH 5,0; CPC = $1,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹; (DBS:(MO-CPC) = 1:2 (v/v); B₁ = 10 cm; B₂ = 40 cm; tempo de acionamento, 0,1s/0,1s (ligado/desligado) 115
- Figura 22 - Sinais transientes referentes à determinação de tensoativos aniônicos em águas. Soluções de referência contendo, a - 0; b - 0,5 mg L⁻¹ ($1,4 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹); c - 1,0 mg L⁻¹ ($2,9 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹); d - 2,0 mg L⁻¹ ($5,7 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹); e - 3,0 mg L⁻¹ ($8,6 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹); f - 4,0 mg L⁻¹ ($1,1 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹); g - 5,0 mg L⁻¹ ($1,4 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹) de DBS. 1 - 5 amostras. Condições estabelecidas: MO = $1,2 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹, pH 5,0; CPC = $1,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹; DBS:(MO-CPC) = 1:2 (v/v); B₁ = 10 cm; B₂ = 40 cm; tempo de acionamento das mini-bombas, 0,1s/0,1s (ligado/desligado); 30 ciclos de amostragem 116
- Figura 23 - Espectros obtidos a partir da interação CAS-Fe (III)-CPC. (1) CAS, (2) CAS-CPC (CPC= $1,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹), (3) CAS-Fe (III), (4) CAS-Fe (III)-CPC (CPC= $1,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹), (5) CAS-Fe (III)-CPC (CPC= $3,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹); (6) CAS-Fe (III)-CPC (CPC= $5,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹). CAS = $1,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ pH 4,5; Fe (III) = $1,5 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ 122
- Figura 24 - Resultados obtidos a partir da variação volumétrica (CAS-Fe (III)):CPC. (a) 4:1 (v/v), (b) 3:1 (v/v), (c) 2:1 (v/v), (d) 1:1 (v/v), (e) 1:2 (v/v), (f) 1:3 (v/v), (g) 1:4 (v/v). CAS = $1,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ em solução de acetato 0,1 mol L⁻¹ pH 4,5, Fe (III) = $2,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹, CPC entre $0,25 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ e $3,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ 128
- Figura 25 - Estudo do comprimento do reator. -■- B₁; -●- B₂. CAS = $1,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ em solução de acetato 0,1 mol L⁻¹ pH 4,5, Fe (III) = $2,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹, CPC = $1,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹. (CAS-Fe (III)):CPC = 2:1 (v/v), 30 ciclos de amostragem 129
- Figura 26 - Estudo do número de pulsos. CAS = $1,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ em solução de acetato 0,1 mol L⁻¹ pH 4,5, Fe (III) = $2,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹, CPC = $1,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ (CAS-Fe (III)):CPC = 2:1 (v/v), B₁ e B₂ = 10 cm 130

- Figura 27 - Curvas analíticas utilizando-se diferentes celas de detecção. (a) 40 mm de comprimento, 225 μL de volume interno (b) 10 mm de comprimento, 80 μL de volume interno. CAS = $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ pH 4,5; Fe (III) = $2,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; (CAS-Fe (III)):CPC = 2:1 (v/v); B₁ e B₂ = 10 cm; 20 ciclos de amostragem 131
- Figura 28 - Avaliação dos potenciais interferentes. Concentrações em mg L^{-1} . CPC = 3,4; TX = 50; LAS = 20; Na⁺ = 100; K⁺ = 100; Cu²⁺ = 20; Zn²⁺ = 100 Ni²⁺ = 10; Mn²⁺ = 50; Ca²⁺ = 50; Mg²⁺ = 50; Al³⁺ = 10; NO₃⁻ = 100; NO₂⁻ = 50; PO₄³⁻ = 100 e SO₄²⁻ = 1000 133
- Figura 29 - Sinais transientes referentes às soluções de referência de CPC. (a) 0; (b) $0,1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ (0,34 mg L^{-1}); (c) $0,25 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ (0,85 mg L^{-1}); (d) $0,5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ (1,7 mg L^{-1}); (e) $0,75 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ (2,55 mg L^{-1}); (f) $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ (3,4 mg L^{-1}); (g) $1,5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ (5,1 mg L^{-1}); (h) $2,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ (6,8 mg L^{-1}); (i) $2,5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ (8,5 mg L^{-1}); (j) $3,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ (10,2 mg L^{-1}). CAS = $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ em solução acetato 0,1 mol L^{-1} pH 4,5; Fe (III) = $2,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; (CAS-Fe (III)):CPC = 2:1 (v/v); B₁ e B₂ = 10 cm; 20 ciclos de amostragem 134
- Figura 30 - Efeito do comprimento do reator B₃ na magnitude do sinal de $0,5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de CPC. CAS = $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ em solução de acetato 0,1 mol L^{-1} pH 4,5, Fe (III) = $2,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; (CAS-Fe (III)):CPC = 2:1 (v/v), B₂ = 10 cm; 30 ciclos de amostragem 140
- Figura 31 - Efeito do número de ciclos de amostragem na magnitude do sinal de $0,5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de CPC. CAS = $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ em solução de acetato 0,1 mol L^{-1} pH 4,5, Fe (III) = $2,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; (CAS-Fe (III)):CPC = 2:1 (v/v), B₁ e B₂ = 10 cm; 30 ciclos de amostragem . 141
- Figura 32 - Efeito do número de ciclos de amostragem na magnitude do sinal de $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de DBS. MO = $0,6 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ em solução de acetato 0,1 mol L^{-1} (pH 5,0); CPC = $0,6 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. (MO-CPC):DBS = 2:1 (v/v), B₁ e B₂ = 10 cm 143
- Figura 33 - Curva analítica referente ao procedimento proposto otimizado para os tensoativos aniônicos. MO = $0,6 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ em solução de acetato 0,1 mol L^{-1} (pH 5,0), CPC = $0,6 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, razão (MO-CPC):DBS = 2:1 (v/v), B₂ = 10 cm, 25 ciclos de amostragem 144

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Exemplos de tensoativos	26
Tabela 2 - Características de LEDs encontrados comercialmente (DASGUPTA et al., 1993)	71
Tabela 3 - Correlação entre o comprimento de onda e o número do fotodetector durante o desenvolvimento dos procedimentos propostos	84
Tabela 4 - Seqüência operacional do sistema em fluxo apresentado na Fig. 14	104
Tabela 5 - Parâmetros analíticos do sistema proposto e do método de referência na determinação de tensoativos aniônicos em águas	117
Tabela 6 - Comparação entre as características analíticas de alguns procedimentos em fluxo para a determinação de tensoativos aniônicos em águas	119
Tabela 7 - Comparação dos resultados obtidos na determinação de tensoativos aniônicos em efluentes domésticos e industriais	120
Tabela 8 - Resultados obtidos a partir da variação do pH. CAS = $1,0 \times 10^{-4}$ mol L ⁻¹ em solução tampão acetato 0,1 mol L ⁻¹ ; Fe (III) = $1,5 \times 10^{-4}$ mol L ⁻¹ ; CPC entre $0,5 \times 10^{-5}$ mol L ⁻¹ e $3,0 \times 10^{-5}$ mol L ⁻¹ , razão volumétrica (CAS-Fe (III)):CPC = 2:1 (v/v); 30 ciclos de amostragem	124
Tabela 9 - Estudo das concentrações de CAS em solução de acetato 0,1 mol L ⁻¹ pH 4,5 e Fe (III). Concentração do CPC entre $0,25 \times 10^{-5}$ mol L ⁻¹ e $3,0 \times 10^{-5}$ mol L ⁻¹ ; razão volumétrica (CAS-Fe (III)):CPC = 2:1 (v/v); 30 ciclos de amostragem	126
Tabela 10 - Comparação entre as características analíticas de procedimentos em fluxo para a determinação de tensoativos catiônicos em águas ..	135
Tabela 11 - Resultados obtidos de tensoativos catiônicos, expressados em termos de CPC, em amostras de águas	137
Tabela 12 - Avaliação do volume dispensado pela mini-bomba utilizando o módulo de análises apresentado no diagrama de fluxos na Figura 14	139
Tabela 13 - Efeito das concentrações de MO em solução de acetato 0,1 mol L ⁻¹ (pH 5,0) e Fe (III). Concentração do DBS entre $0,1 \times 10^{-5}$ mol L ⁻¹ e $3,0 \times 10^{-5}$ mol L ⁻¹ ; (MO-CPC)-DBS = 2:1 (v/v), B ₁ e B ₃ = 10 cm; 30 ciclos de amostragem	142

Tabela 14 - Características analíticas do sistema para a determinação espectrofotométrica seqüencial de tensoativos aniônicos e catiônicos em águas	145
Tabela 15 - Avaliação da estabilidade do fotômetro variando-se o número de leituras e o fundo de escala para os tensoativos aniônicos	146
Tabela 16 - Curvas analíticas referentes às variações do fundo de escala do fotômetro para a determinação dos tensoativos aniônicos	147
Tabela 17 - Avaliação da estabilidade do fotômetro variando-se o número de leituras e o fundo de escala para os tensoativos catiônicos	148
Tabela 18 - Curvas analíticas referentes às variações do fundo de escala do fotômetro para a determinação dos tensoativos catiônicos	149
Tabela 19 - Parâmetros experimentais estabelecidos para a determinação espectrofotométrica seqüencial de tensoativos aniônicos e catiônicos em águas	150
Tabela 20 - Determinação de tensoativos aniônicos e catiônicos em amostras de águas superficiais	151

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	21
2 REVISÃO DE LITERATURA	24
2.1 Tensoativos	24
2.1.1 Aspectos gerais	24
2.1.2 Interação dos tensoativos em solução aquosa	30
2.1.3 Tensoativos aniônicos	36
2.1.4 Tensoativos catiônicos	45
2.2 Multicomutação em sistemas de análise por injeção em fluxo	52
2.3 Mini-bombas solenóide como unidades propulsoras de fluidos em sistemas de análise por injeção em fluxo	58
2.4 Espectrofotômetros multicanal em sistemas de análise por injeção em fluxo .	67
2.5 LEDs e fotodetectores	70
3 MATERIAL E MÉTODO	74
3.1 Equipamentos e Acessórios	74
3.2 Soluções	76
3.2.1 Soluções estoque	76
3.2.2 Soluções de trabalho	77
3.2.2.1 Soluções de trabalho para a determinação de tensoativos aniônicos	78
3.2.2.2 Solução de trabalho para a determinação de tensoativos catiônicos	78
3.3 Amostras	79
3.4 Descrição geral dos sistemas	79
3.5 Espectrofotômetro multicanal com arranjo de fotodetectores tipo CCD	81
3.5.1 Descrição do espectrofotômetro	81
3.5.2 Calibração do espectrofotômetro	82
3.6 Construção de um fotômetro empregando LEDs como fonte de radiação	85
3.7 Descrição dos programas	88
3.8 Desenvolvimento do procedimento para a determinação de tensoativos aniônicos em águas	92
3.8.1 Estudo da interação entre MO^- -CPC ⁺ e DBS^- -CPC ⁺	93

3.8.2	Influência da concentração dos reagentes MO e CPC	95
3.8.3	Influência dos parâmetros físicos do sistema	95
3.8.4	Análises das Amostras	96
3.9	Método de referência para a determinação de tensoativos aniônicos	96
3.10	Desenvolvimento do procedimento para a determinação de tensoativos catiônicos em águas	97
3.10.1	Estudos da formação do complexo CAS-Fe (III)-CPC	97
3.10.2	Influência da concentração hidrogeniônica (pH) do CAS	98
3.10.3	Influência da concentração dos reagentes CAS e Fe (III)	98
3.10.4	Influência dos parâmetros físicos do sistema	99
3.10.5	Avaliação dos potenciais interferentes	99
3.10.6	Análises das amostras	100
3.11	Método de validação para a determinação de tensoativos catiônicos	100
3.12	Desenvolvimento do sistema para a determinação espectrofotométrica seqüencial de tensoativos aniônicos e catiônicos em águas	101
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	107
4.1	Desenvolvimento do procedimento para a determinação de tensoativos aniônicos em águas	107
4.1.1	Estudo da interação entre MO^- -CPC ⁺ e DBS^- -CPC ⁺	107
4.1.2	Influência da concentração dos reagentes MO e CPC	109
4.1.3	Influência dos parâmetros físicos do sistema	110
4.1.4	Figuras de mérito	115
4.1.5	Análises das amostras	120
4.2	Desenvolvimento do procedimento para a determinação de tensoativos catiônicos em águas	121
4.2.1	Estudos da formação do complexo CAS-Fe (III)-CPC	121
4.2.2	Influência da concentração hidrogeniônica (pH) do CAS	123
4.2.3	Influência da concentração dos reagentes CAS e Fe (III)	125
4.2.4	Influência dos parâmetros físicos do sistema	127
4.2.5	Avaliação dos potenciais interferentes	132
4.2.6	Figuras de mérito	133
4.2.7	Análises das amostras	136

4.3 Desenvolvimento do sistema para a determinação espectrofotométrica seqüencial de tensoativos aniônicos e catiônicos em águas	138
4.3.1 Análises das amostras	150
5 CONCLUSÃO	152
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	154

1 INTRODUÇÃO

Os tensoativos abrangem uma classe de produtos químicos de uso em larga escala e, seu consumo aumenta com o desenvolvimento econômico e com a aglomeração das populações. Em contrapartida, ocorre aumento da carga de poluentes, os quais alcançam os cursos d'água e os mananciais. Em vista disso, há uma preocupação crescente dos órgãos públicos e das organizações envolvidas com a qualidade da água e sua preservação, tendo autoridade para fiscalizar e coibir os agentes poluidores (CONSELHO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE - CONAMA, 2005; COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL - CETESB, 2005). Nesta mesma vertente, se encontram os órgãos de abastecimento de água potável nas cidades, os quais precisam monitorar a qualidade da água nas fontes de captação, bem como na saída das estações de tratamento de efluentes.

Os tensoativos estão entre os compostos mais utilizados na indústria química, pois está presente em diversos produtos, tais como óleos industriais, detergentes, xampus, sabões, cosméticos em geral, etc (WEST; HARWELL, 1992). A análise química dessas espécies é de grande interesse ambiental, pois facilita o controle dos efluentes em processos industriais, onde seu uso é freqüente, como também no monitoramento da qualidade das águas dos rios, lagos e represas utilizadas para captação e consumo humano.

No Brasil, aproximadamente 10 % da população urbana e 5 % da população rural tem o seu esgoto doméstico tratado (PHILIPPI et al., 1999). Por conseqüência, nossos rios e lagos recebem, constantemente, quantidades consideráveis de esgoto não tratado onde seu principal constituinte é o tensoativo. O monitoramento de efluentes em processos industriais e a qualidade da água para

consumo humano são obtidos através da determinação destes compostos em águas, além disso, os resultados são de importância tanto ambiental como de saúde pública (HINO, 1994).

Tendo em vista que a água é um bem que afeta a qualidade de vida de toda a população (DAVIES; MAZUMDER, 2003), foram adotadas normas para disciplinar o seu uso e estabelecer os limites máximos permitidos para uma gama de substâncias nos corpos d'água (CONSELHO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE - CONAMA, 2003). Para que as normas estabelecidas impliquem em resultados, é necessário o monitoramento destas substâncias nos corpos d'água, bem como nos efluentes industriais e/ou agrícolas. Para atender às especificações de qualidade de água, vários parâmetros físico-químicos devem ser determinados, sendo que, para maior segurança esses parâmetros deveriam ser monitorados em intervalos de tempo cada vez menores. O ideal seria o monitoramento contínuo, com acesso à informação em tempo real. Neste sentido, a disponibilidade de equipamento com capacidade para determinar vários parâmetros de maneira simultânea ou seqüencial, facilitariam a implementação de um programa de monitoramento e de controle.

Os procedimentos analíticos empregados para o monitoramento da qualidade da água são, em geral, baseados em técnicas eletroquímicas, espectrofotométricas UV-Vis, cromatográficas, espectrométricas de emissão óptica e de massas com plasma indutivamente acoplado. Porém, à exceção dos métodos eletroquímicos e espectrofotométricos, as técnicas de detecção acima citadas estão limitadas ao uso em campo (MANAHAN, 1991).

Equipamentos baseados em detecção espectrofotométrica têm a possibilidade de atender parte desta demanda, visto que as espécies de interesse

podem ser determinadas com procedimentos analíticos baseados na absorção da radiação na região UV-Vis. Entretanto, para isso é necessário que se disponha de um meio eficiente para a manipulação das soluções de reagentes. Esse meio é conseguido utilizando a análise por injeção de fluxo (FIA) que proporciona a automatização de procedimentos analíticos (RUZICKA; HANSEN, 1975).

A propulsão de soluções em sistemas FIA pode ser realizada tanto por bomba peristáltica como por outros tipos de unidades propulsoras, tais como as mini-bombas solenóide. O fluxo pulsado, característico das mini-bombas solenóide, tem sido estudado no sentido de permitir uma melhor condição de mistura utilizando-se pequenas quantidades de soluções de amostra e de reagente (LAPA et al., 2002).

A utilização de mini-bombas solenóide para propulsão de fluidos em sistemas FIA foi, primeiramente, descrita por LAPA et al. (2002). Neste caso, foi possível a introdução de pequenos volumes de soluções de amostras e/ou reagentes (3 - 250 μL), seqüencial e/ou simultaneamente, no percurso analítico.

Neste trabalho, objetivou-se o desenvolvimento de instrumentação e procedimentos analíticos para a determinação espectrofotométrica de tensoativos aniônicos e catiônicos em águas. Para isso, desenvolveram-se procedimentos analíticos automáticos empregando o conceito de multicomutação em fluxo e amostragem binária utilizando válvulas solenóide de estrangulamento associadas à mini-bombas solenóide. Neste sentido, pretendeu-se minimizar o consumo de reagentes e geração de efluentes, além da obtenção de um equipamento compacto, de fácil operação e de baixo custo, visando potencializar suas aplicações em análises de campo.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Tensoativos

2.1.1 Aspectos gerais

Os tensoativos, também conhecidos como surfactantes, são espécies químicas anfifílicas orgânicas ou organometálicas que formam colóides ou micelas em solução aquosa. Os tensoativos possuem duas regiões estruturais distintas, conhecidas como hidrofóbicas ou apolar e hidrofílicas ou polar (FENDLER; FENDLER, 1975). Em soluções diluídas, os tensoativos dissolvem-se formando monômeros, mas quando sua concentração excede a concentração micelar crítica (CMC), estes monômeros se associam, espontaneamente, formando agregados ou micelas. A formação das micelas é resultante da característica dos tensoativos de possuírem duas regiões distintas, a parte hidrofóbica, que não interage com a água, e a parte hidrofílica, que interage fortemente com a água (CHATTOPADHYAY; MITTAL, 1996).

A região hidrofóbica, denominada como calda do tensoativo, é constituída por uma ou mais cadeias alquílicas ou alquilfenílicas, contento entre oito e dezoito átomos de carbono. A região hidrofílica, denominada como cabeça do tensoativo, é constituída por grupos iônicos ou não-iônicos polares ligados à cadeia carbônica. A presença dessas duas regiões em uma mesma molécula faz com que os tensoativos apresentem grande capacidade de adsorção na interface ar-água ou óleo-água. A formação de um filme molecular ordenado nestas interfaces reduz a tensão superficial, sendo responsável pelas propriedades dos tensoativos, tais como

detergência, emulsificação, lubrificação, solubilização, dispersão de fases e umectação (TRADOS, 1984).

Os tensoativos são divididos em naturais e sintéticos. Os tensoativos naturais são aqueles derivados de açúcares e de aminoácidos, tais como alquilglucoses, alquilglucamidas, açúcares ésteres e ácidos graxos (HOLMBERG, 2001). Os biossurfactantes também são considerados como tensoativos naturais, os quais são sintetizados por organismos vivos, tais como bactérias, fungos e leveduras. Neste caso, as principais propriedades tensoativas são diminuição da tensão superficial e alta capacidade emulsificante (CAMEOTRA; MAKKAR, 1998). As principais classes dos biossurfactantes são os glicolipídios, os lipopeptídios, as lipoproteínas, os fosfolipídios, os ácidos graxos e poliméricos (KOSARIC; CAIMS, 1987).


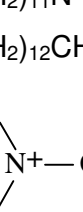
Os tensoativos sintéticos são normalmente sintetizados a partir de derivados de petróleo e são classificados em função da dissociação em presença de um eletrólito e de suas propriedades físico-químicas. Esses tensoativos podem ser iônicos e não-iônicos (TRADOS, 1984).

Os tensoativos iônicos apresentam forte afinidade com a água devido à sua atração eletrostática e são divididos em aniônicos, catiônicos, anfóteros ou anfotéricos. Os tensoativos aniônicos são espécies que, em solução aquosa, se dissociam em íons carregados negativamente (ânions) e íons carregados positivamente (cátions). O ânion carrega as propriedades dos tensoativos. Os tensoativos catiônicos são aqueles que em solução aquosa também se dissociam em cátion e ânion. Neste caso, é o cátion que carrega as propriedades do tensoativo. A maioria dos tensoativos catiônicos são baseados em átomos de nitrogênio carregados positivamente. Os tensoativos anfotéricos são aqueles que,

em solução aquosa contêm ânion e cátion em sua molécula e, dependendo de sua composição e da concentração hidrogeniônica (pH), podem apresentar propriedades aniônicas e catiônicas.

Os tensoativos não-iônicos são moléculas que em solução aquosa não se dissociam em íons. A solubilidade destas substâncias em água é proveniente do grupo polar. Na maioria dos tensoativos não-iônicos, o grupo polar é um poliéter constituído de moléculas de oxietileno produzidas pela polimerização do óxido de etileno. Os óxidos de aminas também são classificados como tensoativos não-iônicos (ATTWOOD; FLORENCE, 1983). Alguns exemplos de tensoativos iônicos e não-iônicos estão mostrados na Tabela 1.

Tabela 1 - Exemplos de tensoativos

Tensoativos	
Aniônicos	
Dodecilbenzeno sulfonato de sódio (DBS)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}$  $\text{SO}_3^- \text{Na}^+$
Dodecilsulfato de sódio (SDS)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SO}_4^- \text{Na}^+$
Catiônicos	
Brometo de cetiltrimetil amônio (CTAB)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}^+(\text{CH}_3)_3 \text{Br}^-$
Brometo de dodeciltrimetil amônio (DTAB)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{N}^+(\text{CH}_3)_3 \text{Br}^-$
Cloreto de tetradeciltrimetil amônio TDTAC)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3 \text{Cl}^-$
Cloreto de cetilpiridínio (CPC)	 $\text{N}^+ - \text{C}_{16}\text{H}_{33} \text{Cl}^-$
Anfotéricos	
N-dodecil-N,N-dimetil betaína	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{COO}^-$
3-(N-dodecil-N,N-dimetil amônio)-propano-1-sulfonato	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{N}^+(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_3 \text{SO}_3^-$
Não-iônicos	
Éter cetil (20)-polioxietilênico (Brij 58) [®]	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{20}\text{OH}$
Éter 1,1,3,3-tetrametil-butyl-fenil (9,5)-polioxietilênico (Triton X-100) [®]	$\text{C}_8\text{H}_{17}-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{10}\text{OH}$

A utilização de tensoativos tem sido reportada desde a antiguidade, aproximadamente 600 a.C.. Neste período, os sabões eram produzidos a partir de ácidos graxos através de saponificação de triglicérides (DAVIDSOHN; MILWIDSKY, 1987).

No período entre a 1^a e a 2^a Guerra Mundial surgiram os primeiros tensoativos sintéticos, os quais substituíram os antigos sabões produzidos com óleos e gorduras. O ápice do surgimento de novos tensoativos foi após a 2^a Guerra Mundial, quando surgiram os detergentes produzidos à base de sulfonados, que correspondem a aproximadamente 50 % dos tensoativos usados atualmente no mundo.

A produção mundial de tensoativos era aproximadamente de 18 milhões de toneladas em 1970, de 25 milhões de toneladas em 1990 e de 40 milhões de toneladas em 2000. Aproximadamente 25 % desse total correspondem ao consumo do mercado americano e outros 25 % ao mercado europeu (SALAGER, 2002).

Em 1940, a produção mundial de detergentes era de, aproximadamente, 1,6 milhões de toneladas e consistia de sabões à base de sais de ácidos graxos. Por volta de 1950, o tetrâmero de propileno de cadeia ramificada ligada ao benzeno, tornou-se o composto predominante para a produção de tensoativo sulfonado, devido ao baixo custo de propileno e a possibilidade de polimerização para produção de grupos hidrofóbicos com cadeias de 9, 12 e 15 átomos de carbono. Deste modo, os tensoativos sintéticos de alquilbenzeno sulfonatos (ABS) dominaram o mercado de detergentes para uso doméstico (SALAGER, 2002).

Entretanto, na década de 60, muitos rios e lagos que recebiam os efluentes de esgoto doméstico e industrial começaram a formar grandes quantidades de espumas que resultaram em dano ecológico, reduzindo consideravelmente a

quantidade de oxigênio dissolvido presente nas águas superficiais. Após estudos, foi observado que o grupo alquilato ramificado do ABS confere uma resistência à biodegradação. Por consequência, foram aprovadas leis de proteção ambiental que restringiram o uso de detergentes à base de cadeia alquílica ramificada.

Como alternativa, foram pesquisadas novas matérias-primas para a produção de detergentes. Neste período, foi observado que os compostos de cadeias lineares como os álcoois e ácidos graxos sulfatados apresentavam uma biodegradabilidade adequada. Assim sendo, foi substituído o composto de alquilbenzeno ramificado por alquilbenzeno linear como matéria-prima para a produção de detergentes.

Nos anos 70 surgiram novas fórmulas à base de óxido de etileno para a produção de tensoativos não-iônicos. Neste mesmo período, surgiram também os tensoativos catiônicos e anfotéricos, entretanto, seu uso foi restringido devido ao seu alto custo de produção. Nas décadas subseqüentes, a produção de tensoativos iônicos e não-iônicos aumentou significativamente, devido ao desenvolvimento econômico e à explosão demográfica (SALAGER, 2002).

A aplicação dos tensoativos aniônicos e não-iônicos se concentra na indústria química voltada para a fabricação de produtos de limpeza, tais como detergentes e sabões, na indústria de cosméticos e higiene pessoal como xampus, condicionadores, creme dental e cosmético em geral, e na indústria petrolífera, na produção de óleos para automóveis e prospecção de petróleo. Os tensoativos catiônicos à base de quaternários de amônio têm sido empregados na fabricação de desinfetantes de uso doméstico, industrial e hospitalar, devido às suas propriedades anti-sépticas.

Atualmente, cerca de 75 % dos tensoativos consumidos pelos países industrializados são sintéticos, em contrapartida, os países em desenvolvimento utilizam mais tensoativos de origem natural ou biosurfactantes (BOGNOLO, 1999).

Devido à ação antropogênica, os tensoativos sintéticos estão presentes em efluentes sem que nenhum tratamento tenha sido feito para seu descarte. Devido às altas concentrações, o seu efeito é tóxico em organismos aquáticos e são considerados potenciais contaminantes ambientais (LEWIS; SUPRENANT, 1983; DORN et al., 1993).

Os efeitos deletérios dos tensoativos em sistemas aquáticos têm sido amplamente estudados utilizando-se as células branquiais de peixes como modelo em toxicologia aquática. A partir dos estudos realizados com 10 tensoativos sintéticos (aniônicos, catiônicos, não-iônicos e anfotéricos) foi possível avaliar os efeitos tóxicos em células branquiais epiteliais, hepatócitos e *Daphna magna* para prever toxicidade aguda (LC₅₀) dos surfactantes em peixes. Os estudos de toxicidade demonstraram que todas as espécies avaliadas foram sensíveis a todos os tensoativos estudados, reduzindo drasticamente o número de células com o aumento da concentração dos tensoativos, principalmente, para os tensoativos catiônicos dodecil, tetradecil e hexadecil trimetilamônio brometo (SANDBACKA et al., 2000).

Devido ao grande número de tensoativos em contato com os humanos, inúmeros estudos *in vitro* têm sido realizados para avaliar os seus efeitos toxicológicos, principalmente, com relação às alergias cutâneas e oculares. O efeito prejudicial de tensoativos em células do sistema imunológico (linfócitos) foi observado por HRABAK et al. (1982). Os autores concluíram que os tensoativos

catiônicos apresentaram maior toxicidade em relação aos tensoativos aniônicos, anfotéricos e não-iônicos.

Estudos demonstraram que os tensoativos aniônicos tendem a lesar a pele humana, onde o comprimento da cadeia alquil sulfatos influencia no potencial de irritação. Cadeias com 18 carbonos causam mais desnaturação das proteínas e destruição das células cutâneas, conseqüentemente, maior desidratação da pele (KOTANI et al., 1994; WILHELM et al. 1994).

2.1.2 Interação dos tensoativos em solução aquosa

A dissolução de um tensoativo em solução aquosa provoca o surgimento de interações entre sua parte apolar e a água devido ao aumento da tensão interfacial entre água e hidrocarboneto e a organização das moléculas de água ao redor da cadeia hidrofóbica. Os monômeros do tensoativo tendem a adsorver nas interfaces ar-água ou óleo-água, de modo a reduzir a energia livre do sistema. Aumentando-se a concentração do tensoativo, esses monômeros tendem a associar-se espontaneamente formando dímeros, trímeros e tetrâmeros, resultando em um aumento da energia livre do sistema. Para reduzi-la, ocorre a formação das micelas nas quais a parte hidrofóbica dos monômeros se agrupam formando o núcleo e a parte hidrofílica se dispõe voltada para a água. A concentração mínima para a formação das micelas é denominada concentração micelar crítica (MYERS, 1991).

Em solução aquosa, as micelas podem ser detectadas pelas mudanças das propriedades físicas da solução, tais como tensão superficial, condutividade e viscosidade, ou por propriedades espectroscópicas adicionando-se indicador na

solução micelar, obtendo-se a interação indicador-tensoativo (GARCIA; SANZMEDEL, 1986). A mudança na banda de absorção é acompanhada pela variação de cor do indicador, caracterizando a formação do par iônico indicador-tensoativo.

As interações entre indicadores e tensoativos em solução aquosa têm sido amplamente estudadas, principalmente, em processos de aderência de indicadores em substratos como celulose e fibras de queratina (BROWN et al., 1985), em tingimento têxteis, onde a coloração da fibra têxtil é controlada pelo tensoativo, fotografia, tintas de impressão, como também nas áreas de bioquímica, química analítica e fotossensibilização (BILSKI; CHIGNELL, 1994; BILSKI et al., 1997).

SIMONCIC e SPAN (1998) propuseram duas hipóteses para a formação do complexo indicador-tensoativo. A formação do complexo é devido à interação entre cargas opostas em solução aquosa ou à adsorção competitiva de cargas equivalentes de indicador e tensoativo em fibras têxteis.

Em solução aquosa, a interação entre o indicador e o tensoativo é atribuída à formação de agregados ou micelas, e depende da concentração micelar crítica (CMC) de cada tensoativo. Estes agregados são unidos por dois tipos de forças: força eletrostática devido à interação entre os sistemas dinâmicos de equilíbrio das cargas e força resultante de efeitos hidrofóbicos. A soma destas forças deve ser maior que a força de repulsão do sistema em equilíbrio (SARKAR; PODDAR, 2000).

NAVARRO e SANZ (2001) estudaram a complexação entre tensoativo não-iônico da série dos laurilaminas polioxietilenato e o indicador vermelho direto 1, utilizando a técnica voltamétrica. Os autores calcularam as constantes de

estabilidade do indicador, dos tensoativos e do par iônico indicador-tensoativo a temperatura de 25 °C e de 60 °C. Os resultados demonstraram que a constante de estabilidade decresce uma ordem de grandeza a temperatura de 60° C, e a estequiometria do par-iônico formado depende da quantidade de óxido de etileno presente no tensoativo não-iônico.

A interação entre indicador aniônico e tensoativos catiônicos em solução aquosa e aquosa-etanol foi investigada por BRACKO e SPAN (2000) e (2001). Utilizando detecção condutivimétrica, os autores observaram a interação dos tensoativos cloreto de dodecilpiridínio (DPC) e cloreto de hexadecilpiridínio (CPC) com o indicador aniônico C.I. laranja ácido 7 (AO7), variando a temperatura entre 15 e 45° C em solução aquosa e a concentração do etanol entre 5 e 20 % (v/v). Aplicando dois modelos matemáticos teóricos, baseados em equações termodinâmicas, foi possível determinar a constante de equilíbrio do indicador, do tensoativo livre e do par iônico formado. Com o aumento da temperatura e da concentração do etanol na solução aquosa foi observada a redução na interação indicador-tensoativo. Isso devido à diminuição da constante dielétrica do meio causando um aumento das interações elétricas e diminuição das interações eletrostáticas. Também foi observado que o comprimento da cadeia hidrofóbica interfere na formação do par iônico devido às forças eletrostáticas da cadeia longa dos hidrocarbonetos, entretanto, foi constatado que, além das interações eletrostáticas, as interações não eletrostáticas também são significativas para a formação do par iônico indicador-tensoativo. Estudos ponteciométricos de interação entre indicadores e tensoativos foram realizados em concentrações submicelares e micelares usando um eletrodo de membrana seletiva aos tensoativos catiônicos.

SIMONCIC e SPAN (1998) realizaram estudos de interação entre os indicadores aniônicos, AO7 e C.I. vermelho ácido 88 (AR88) e os tensoativos catiônicos, DPC, CPC, brometo de dodeciltrimetil amônio (DTAB) e o tensoativo aniônico dodecil sulfato de sódio (SDS). Para tanto, foram avaliadas as formações dos pares iônicos CPC-AO7, DCP-AO7, DCP-AR88 e SDS-AO7 em solução aquosa, a temperatura de 25° C. Os autores determinaram a concentração do tensoativo catiônico livre e complexado e a estequiometria do par iônico formado. Os estudos demonstraram a formação dos pares iônicos CPC-AO7, DCP-AO7, DCP-AR88 sendo calculadas as constantes de formação e a entalpia dos complexos. Também foi observado que o indicador AR88 apresentou maior interação em relação ao AO7, com o tensoativo DCP. Este fato foi devido ao AR88 ser mais hidrofóbico quando comparado ao AO7. No estudo entre SDS e AO7 não foi observada a formação do par iônico. Desse modo, os autores concluíram que as interações entre indicadores aniônicos e tensoativos catiônicos são devidas às interações eletrostáticas e não eletrostáticas. Foi observada a ocorrência de repulsão eletrostática entre o SDS e o AO7, pois ambos possuem a mesma carga. Posteriormente, SIMONCIC e SPAN (2000) avaliaram a formação do par iônico CPC-AO7 em presença de NaCl. Nesse trabalho, foi observado que a constante de formação do par iônico decresce com a adição de eletrólito, devido à atração entre o íon Na^+ e o indicador aniônico e, entre o íon Cl^- e o tensoativo catiônico. Contudo, foi concluído que tanto as interações eletrostáticas como as interações hidrofóbicas regem a formação do par iônico indicador aniônico-tensoativo catiônico.

SIMONCIC e KERT (2002) realizaram estudos potenciométricos de interação entre AR88 e DTAB em misturas com o tensoativo não-iônico Triton X-100 (TX-100) a 25° C. Os experimentos demonstraram que a adição de TX-100 à mistura

AR88 - DTAB reduz significativamente a constante de formação do par iônico AR88-DTAB. Este fato, é decorrente da solubilização do par iônico AR88 - DTAB em presença de micelas do tensoativo TX-100, o que influencia no balanço hidrofóbico - hidrofílico do par iônico, como também ocorrem interações entre DTAB - TX-100 e AR88 - TX-100 em solução.

Empregando métodos de variação contínua, FORTE-TAVCER (2004) investigou a interação dos indicadores AR88 e AO7 com os tensoativos catiônicos CPC, DPC, cloreto de decilpiridínio e brometo de octadeciltrimetil amônio em solução aquosa submicelar. Aplicando os métodos Schaeppi-Treadwell's e Schwarzenbach's foi possível calcular a fração equimolar e a constante de equilíbrio dos pares iônicos formados. Esta investigação confirmou que as interações entre os indicadores aniônicos e os tensoativos catiônicos são influenciadas pela atração eletrostática e pela interação hidrofóbica.

Utilizando modelos matemáticos, ANACKER (1994) propôs estudos espectrofotométricos de interação indicador-tensoativo e determinação da CMC do tensoativo catiônico DTAB utilizando reagente cromogênico azul de Chicago 6B e azul de Evans. Aplicando quatro diferentes modelos matemáticos desenvolvidos na linguagem FORTRAN, e utilizando como variável determinante a variação espectral decorrente da formação do par iônico, observou-se que a concentração do indicador, a solubilidade do indicador e do tensoativo influenciam na absorção molecular do par iônico formado, conseqüentemente, na concentração micelar crítica (CMC) e na formação das micelas.

SAKAI et al. (1992) estudaram a formação de complexos ternários para a determinação espectrofotométrica de tensoativos catiônicos. O procedimento se baseou na interação entre corante aniônico, quinidina e tensoativos catiônicos e,

posterior, extração com solvente orgânico. Para o estudo, foram utilizados os indicadores azul de bromofenol e azul de bromoclorofenol e os tensoativos cloreto de benzetônio, cloreto de benzalcônio, cetilperidínio e trimetilestearado de amônio e diversos solventes orgânicos. Os autores concluíram que a melhor condição para a determinação de tensoativos catiônicos foi observada na relação 1:1 entre a quinidina e o indicador aniônico, e extração com 1,2-dicloroetano em pH entre 7,7 e 8,3.

KARUKSTIS et al. (1998), realizaram estudos espectroscópicos da interação do indicador alaranjado de metila com tensoativos catiônicos da série dos brometos de alquiltrimetil amônio em solução aquosa. Abaixo da CMC observou-se o deslocamento do máximo de absorção de 462 nm para 350 nm. Neste estudo, foi demonstrado que a formação do par iônico ocorreu quando a cadeia de hidrocarbonetos foi superior a 14 carbonos.

SARKAR e PODDAR (2000) investigaram a interação entre o indicador catiônico violeta de metila e os tensoativos, SDS, TX-100 e CTAB em concentrações submicelar e micelar. De acordo com os resultados obtidos, houve a interação entre o violeta de metila e o SDS na concentração submicelar. No entanto, não foram observadas interações do indicador com os tensoativos Triton X-100 e CTAB nas concentrações submicelar e micelar.

CHIRILA et al. (2000) realizaram estudos espectrofotométricos para avaliar a interação dos reagentes cromogênicos rodamina B, metil violeta e fucsina básica com os tensoativos aniônicos, condensado de formaldeído-naftalenosulfonato de sódio (FNS) e condensado de formaldeído-melamina sulfonato de sódio (FMS), em solução aquosa. Os estudos experimentais demonstraram que houve interação entre os reagentes cromogênicos e os tensoativos aniônicos, as quais dependem da

característica química do indicador e da estrutura do tensoativo. A presença do tensoativo FNS com indicadores rodamina B, metil violeta e fucsina básica produz mudança do máximo do espectro de absorção para a região do vermelho, denominado como efeito batocrômico. Em contrapartida, a interação do tensoativo FMS com os indicadores metil violeta e fucsina básica produz um efeito hipsocrômico que consiste na diminuição do máximo do espectro de absorção do par iônico formado e, não foi observada a interação da rodamina B com o FMS.

GOKTURK e TUNCAY (2003) investigaram as interações espectrofotométricas do reagente cromogênico safranin-O com os tensoativos SDS, dodecilsulfonato de sódio (SDSo), Tween 20, Brij 35, DTAB e lauril sulfobetaína (LSB) em meio aquoso e em presença dos solventes orgânicos, metanol, dimetilformaldeído e 1,4 dioxan. Os estudos demonstraram que o reagente cromogênico safranin-O proporcionou melhor interação com os tensoativos não-iônicos Tween 20, Brij 35, posteriormente, com os aniônicos SDS, SDSo, e com o anfotérico LSB e, não apresentou interação com o tensoativo catiônico DTAB. Em presença dos solventes orgânicos, observou-se a inibição na formação das micelas obtendo-se um aumento da CMC, principalmente, para os tensoativos SDS e Tween 20.

2.1.3 Tensoativos aniônicos

Tensoativos aniônicos são compostos de natureza anfifílica, onde a parte hidrofóbica (apolar) é constituída por cadeia alquílica linear ou ramificada entre 10 e 14 átomos de carbono, tais como éster de alquifenil, alquilbenzenos, éter de alquilsulfatos, éster de alquilsulfonatos. A parte hidrofílica (polar), onde se encontra o

ânion, é representado por grupos derivados de íon carboxalato, fosfato, sulfato ou sulfonatos (MARCOMINI; GIGER, 1987).

Os tensoativos à base de alquibenzeno sulfonatos de cadeia linear são os compostos mais importantes na indústria química, e estão presentes em formulações de detergentes domésticos e industriais. Sua popularidade se deve ao fato de apresentar baixo custo de produção e, principalmente, devido às suas características de detergência, de agente emulsificante, molhante e espumante e de resistência à presença de sais de cálcio e magnésio.

A determinação de tensoativos aniônicos em amostras de águas é baseada no método do azul de metileno que consiste na detecção espectrofotométrica do par iônico formado após a extração líquido-líquido. Entretanto, esse procedimento requer um elevado consumo de clorofórmio, gerando grande quantidade de efluente, como também, oferece risco ao operador devido às características tóxicas do solvente orgânico (YAMAMOTO; MOTOMIZU, 1991; NEMCOVÁ et al., 2000; MASADONE, 2002).

Metodologias clássicas para a determinação de tensoativos aniônicos são baseadas na formação de pares iônicos com reagentes cromogênicos catiônicos e extrações líquido-líquido com solventes orgânicos.

MOTOMIZU et al. (1982) avaliaram reagentes cromogênicos e solventes orgânicos para a determinação espectrofotométrica de tensoativos aniônicos DBS e SDS em amostras de água e efluentes. Para tanto, foram testados 4 reagentes cromogênicos, para-rosanilina, cristal violeta, violeta de etila e azul de metileno, e os solventes 1,2-diclorometano, clorofórmio, clorobenzeno, benzeno e tolueno. Os resultados experimentais, monitorados em 615 nm, demonstraram que o violeta de etila e o tolueno foram mais eficientes na formação e extração do par iônico com

DBS e SDS, respectivamente. Utilizando-se 100 mL de solução da amostra, 5 mL de tolueno e 10 minutos de agitação obteve-se resposta linear até $5 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$, recuperação entre 97 % e 107 % e desvio padrão relativo de 1,6 %.

A determinação espectrofotométrica de SDS em amostras de águas marinhas, baseada na formação do par iônico com bis[2-(5-trifluorometil-2-piridilazo)-5-dietilaminofenolato] cobalto (III) e extração com tolueno monitorado em 560 nm, foi proposta por KASAHARA et al. (1995). O método proposto não apresentou interferências em relação à matriz da amostra obtendo-se resposta linear entre 0,01 e 0,4 mg L^{-1} de SDS, limite de detecção de 0,005 mg L^{-1} e desvio padrão relativo de 2 %.

No intuito de minimizar o consumo de soluções de amostra, de reagente e de solvente, KOGA et al. (1999) propuseram a redução dos volumes de soluções do método oficial do azul de metileno para a determinação de tensoativos aniônicos em águas. De acordo com os resultados obtidos, os autores reduziram o consumo da solução da amostra, do solvente e o tempo de agitação em 2, 10 e 6 vezes, respectivamente, sem perdas de sensibilidade. O procedimento foi aplicado em amostras de águas naturais e os resultados foram concordantes com o método oficial obtendo-se coeficiente de correlação de 0,993.

KAMAYA et al. (1998) propuseram um procedimento baseado na adsorção em politetrafluoroetileno (PTFE) do par iônico formado entre SDS e rodamina 6G. Após a agitação vigorosa por 5 minutos, a solução resultante foi descartada e o par iônico retido na parede do frasco de PTFE foi dissolvido em 5 mL de metil celosolve e mensurado em 534 nm. Utilizando-se 50 mL de solução de amostra, obteve-se coeficiente de variação de 6,2 % e a sensibilidade foi semelhante ao método do azul de metileno.

O desenvolvimento de eletrodos seletivos associados a sistemas em fluxo têm sido propostos para determinação de tensoativos aniônicos. MASADONE et al. (1997) desenvolveram um eletrodo seletivo para tensoativo aniônico à base de polivinil cloreto. O método proposto para a determinação de tensoativos aniônicos polieletrólitos foi baseado na detecção do íon DBS^- livre produzido pela interação entre o cloreto de poli(dialil-dimetil amônio) e os tensoativos aniônicos polieletrólitos poli (vinil sulfato) de potássio e alginato de sódio. A sensibilidade e a seletividade do método proposto dependem tanto das constantes de estabilidade relativas dos pares iônicos cloreto de poli(dialil-dimetil amônio) – DBS^- e cloreto de poli(dialil-dimetil amônio) – tensoativos aniônico polieletrólitos, como também da sensibilidade do eletrodo seletivo ao íon DBS^- . A resposta linear foi obtida entre a magnitude do sinal analítico e o logaritmo da concentração do poli (vinil sulfato) de potássio obtendo-se uma resposta linear entre $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, com coeficiente angular de $30 \text{ mV decada}^{-1}$. Com o método proposto obteve-se limite de detecção de $2,5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, desvio padrão relativo de 1,3 % para solução de $2,5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de poli (vinil sulfato) de potássio e frequência de amostragem de 10 amostras por hora.

MARTÍNEZ-BARRACHINA et al. (1999) propuseram um sistema em fluxo com pré-concentração e detecção potenciométrica para a determinação de tensoativos aniônicos em águas de rio e efluentes. O eletrodo tubular seletivo a tensoativos aniônicos foi construído em uma base de resina epóxi-grafite, utilizando membrana de PVC empregando dodecilbenzeno sulfonato de amônio como íon responsável pela seletividade. Com o sistema proposto, obteve-se pré-concentração de 16 vezes utilizando-se 3 mL de solução de amostra e eluição com solução de 75 % de acetonitrila (v/v), resposta linear entre $1,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ e $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$

(0,03 - 2,66 mg L⁻¹) de SDS, coeficiente angular entre 56 e 59 mV década⁻¹, precisão de 2 % para uma solução de 1,0 x 10⁻⁶ mol L⁻¹ de SDS e frequência de amostragem de 10 amostras por hora. Com a pré-concentração foi possível eliminar potenciais interferentes inorgânicos presentes na matriz da amostra.

Métodos espectrofotométricos, baseados em extrações líquido-líquido empregando sistemas FIA, têm sido propostos com o intuito de automatizar as extrações, minimizar o consumo de solventes e, conseqüentemente, diminuir os riscos de contaminação das análises e intoxicação do operador.

AGUDO et al. (1994) desenvolveram um sistema em fluxo onde a extração líquido-líquido foi monitorada constantemente utilizando detecção espectrofotométrica. A metodologia foi baseada na formação do par iônico entre o azul de metileno e o SDS e, posterior, extração com clorofórmio. Como a fase orgânica era continuamente monitorada em 650 nm, a pré-concentração do analito foi controlada através da curva cinética entre o tempo e a absorbância, que correspondeu ao enriquecimento do analito na fase orgânica. Com o sistema otimizado, os autores obtiveram limite de detecção de 20 mg L⁻¹, desvio padrão relativo de 6,7 % e frequência de 20 amostras por hora utilizando 200 µL de clorofórmio.

Posteriormente, utilizando membranas de microporos de PTFE, LIU e JIANG (2001) propuseram um sistema de extração líquido-líquido em fluxo para determinação de DBS em águas utilizando a reação do azul de metileno. O sistema proposto consiste de uma cela de extração de 8 cm. O lado acceptor foi construído de PTFE por onde foi bombeada a solução de clorofórmio, e o lado doador construído de Nylon por onde fluía o azul de metileno. O método proposto, utilizando 40 µL de solução de amostra, apresentou linearidade entre 0,2 mmol L⁻¹ e 2,0 mmol L⁻¹, limite

de detecção de $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$, desvio padrão relativo de 1,8 % para uma solução de $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de DBS e frequência de 50 determinações por hora. O sistema foi aplicado para a determinação de tensoativos aniônicos em amostras de detergentes e os resultados foram concordantes como o método oficial.

SAKAI et al. (1998) desenvolveram um sistema em fluxo com separador de fases utilizando membrana de PTFE. O sistema químico foi baseado na interação do SDS com o indicador verde de malaquita em pH 5,0 e, posterior, extração em linha com tolueno e metilsobutil cetona. O procedimento proposto apresentou resposta linear entre $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ e $0,4 \text{ mg L}^{-1}$, limite de detecção de $0,018 \text{ mg L}^{-1}$, desvio padrão relativo de 1,1 % e frequência de amostragem de 20 determinações por hora e foi aplicado para amostras de água de rio.

Com a intenção de diminuir o consumo de solvente e o volume de efluente gerado na análise de tensoativos aniônicos em águas utilizando o método de referência (azul de metileno), RÓDENAS-TORRALBA et al. (2005a), desenvolveram um procedimento de extração líquido-líquido aplicando a multicomutação em fluxo. Para tanto, foram testadas 5 diferentes câmaras de separação confeccionadas em vidro. A inserção das soluções de amostra, azul de metileno e clorofórmio foram realizadas por gravidade. O volume introduzido na parte superior da cela de extração foi controlado por válvulas solenóide de três vias. Posteriormente, pela parte inferior da cela foi bombeado ar para promover a mistura entre o par iônico azul de metileno-SDS e o clorofórmio. Para melhorar a mistura foram inseridos na cela pequenos fragmentos de Teflon. Depois da separação das fases, a fase orgânica foi aspirada através de uma válvula de três vias até o detector e monitorada em 650 nm. Com o procedimento otimizado, o consumo da solução de amostra, azul de metileno e clorofórmio foram de 3,6 mL, 0,24 mL e 0,7 mL,

respectivamente, por determinação. Deste modo, teve-se uma redução de 35 vezes no volume de efluente gerado sem perdas de sensibilidade. Como figuras de mérito, obteve-se resposta linear entre $0,7 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ e $6,1 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ ($0,2 - 1,7 \text{ mg L}^{-1}$) de SDS, desvio padrão relativo de 5,9 % e frequência de amostragem de 40 determinações por hora. Também foram realizados estudos de potenciais interferentes, onde não foram observadas interferências significativas. O procedimento foi aplicado para amostras de efluentes domésticos e industriais e os resultados foram comparados com o método de referência onde não foi observada diferença significativa em nível de 95 % de confiança.

A titulação fotométrica de tensoativos aniônicos SDS e DBS em presença de tetrabromofenoltaleína etil éster e cloreto de disterildimetil amônio foi proposta por MOTOMIZU et al. (1992a). Primeiramente, a solução indicadora tetrabromofenoltaleína etil éster e o cloreto de disterildimetil amônio foram homogeneizados, apresentando absorção em 605 nm. Posteriormente, SDS ou DBS foi adicionado como titulante, formando um complexo ternário com máximo de absorção em 420 nm. O sistema apresentou resposta linear ente $5,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ e $2,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e desvio padrão de 1,65 % e, foi aplicado em amostras de detergentes comerciais.

Baseados no efeito solvatocrômico da interação entre indicador azo e íons hidrofóbicos, MOTOMIZU e GAO (1994) propuseram um sistema em fluxo para a determinação de tensoativos aniônicos com os indicadores azo alaranjado de metila, etila, propila e butila. O procedimento foi baseado na reação entre SDS ou DBS e íon hidrofóbico de quaternário de amônio cloreto de alquiltrimetil amônio formando um íon complexo estável. A fração residual do íon hidrofóbico reage com o indicador azo deslocando o máximo de absorção do indicador de 400 para 510 nm.

Os melhores resultados foram observados quando foi utilizado o indicador alaranjado de propila, obtendo-se resposta linear entre $0,5 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ e $8,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, limite de detecção de $5,0 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ e freqüência analítica de 50 determinações por hora.

LIU (1997), também utilizando o efeito solvatocrômico, propôs um método de análise em fluxo empregando o indicador azo *p*-difenilaminoazobenzeno sulfonato em solução aquosa e em meio ácido pH 1,0. O procedimento foi baseado, primeiramente, na formação do par iônico entre *p*-difenilaminoazobenzeno sulfonato e o tensoativo catiônico CTAB, com máximo de absorção em 430 nm. Com a adição do DBS, tende-se a formar o par iônico DBS – CTAB, devido à constante de associação ser maior que do complexo *p*-difenilaminoazobenzeno sulfonato – CTAB e tem-se o deslocamento do máximo de absorção para 530 nm. Como figuras de mérito, o procedimento apresentou linearidade entre 0 e $4,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, limite de detecção de $2,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$, desvio padrão relativo de 0,9 % para uma solução de $2,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, e freqüência de amostragem 60 determinações por hora. Este método foi aplicado para amostras de efluentes domésticos apresentando resultados concordantes com o método de referência.

Outro procedimento utilizando sistema FIA, baseado na precipitação de indicadores catiônicos com tensoativos aniônicos para a formação de pares iônicos, foi proposto por PATEL e PATEL (1998). Para isso, os autores investigaram os indicadores catiônicos, verde brilhante, verde de malaquita, azul de metileno, violeta de etila e cristal violeta com os tensoativos aniônicos SDS e DBS. Os melhores resultados foram observados quando utilizou-se o indicador catiônico verde brilhante para a formação de pares iônicos com SDS e DBS. Com o procedimento proposto, obteve-se linearidade entre 1 mg L^{-1} e 20 mg L^{-1} , limite de detecção de $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ e

freqüência de amostragem de 50 determinações por hora. Foram avaliados potenciais interferentes, onde não foi observada interferência significativa. O procedimento foi aplicado em amostra de águas de rio e efluentes domésticos.

HE e CHEN (2000) propuseram um método em fluxo baseado na competição entre tensoativo aniônico, DBS e SDS, e o indicador azo alaranjado de metila para formação do par iônico com o tensoativo catiônico CPC. Foram avaliados íons inorgânicos como possíveis interferentes, não se observando interferências significativas. Como figuras de mérito, o procedimento apresentou linearidade entre $1,4 \text{ mg L}^{-1}$ e 25 mg L^{-1} , limite de detecção de $0,2 \text{ mg L}^{-1}$, desvio padrão relativo de 0,4 % e freqüência analítica de 90 determinações por hora. O procedimento foi aplicado para amostras de detergentes comerciais e efluentes industriais e domésticos, e os resultados foram comparados com o método de referência, não apresentando diferenças significativas.

Outras metodologias têm sido propostas para a determinação de tensoativos aniônicos em águas e detergentes comerciais, tais como: interação do SDS com 4-4-(dimetilaminofenilazo)-2-metil-quinolina seguida de extração líquido-líquido com clorofórmio e detecção espectrofotométrica e a formação do par iônico rodamina B - SDS seguida de extração líquido-líquido com benzeno e detecção espectrofluorimétrica (MOTOMIZU; KOBAYASHI, 1992); interação do SDS com a proteína albumina bovina em presença do reagente fluorescente 8-anilina-1-naftalenosulfônico ácido (RUIZ et al., 1998); adsorção de pares iônicos alaranjado de metila - tensoativo catiônico ou picrato de sódio - tensoativo catiônico em sílica gel e, posterior, associação com SDS (ZAPOROZHETS et al., 1998); interação do DBS com reagente fluorescente cianino hidrofóbico (ZHU et al., 2004); associação do DBS com o reagente *o*-tolidina e detecção turbidimétrica em 400 nm (MARCH et

al., 2005); efeito desquimiluminescente do SDS na reação luminol - NaIO_4^- ciclodextrina (CAO et al., 2004); cromatografia líquida de alta eficiência com detecção UV e espectrometria de massas (WANGKARN et al., 2005) e extração em fase sólida em colunas de C_{18} com metanol e acetonitrila do par iônico brometo de tetrabutil amônio - DBS com detecção espectrofotométrica em 225 nm (HU et al., 2005).

2.1.4 Tensoativos catiônicos

A natureza química e a estrutura dos tensoativos catiônicos apontam para uma série de propriedades comuns que determinam o comportamento físico-químico destas substâncias. A superfície ativa dos tensoativos catiônicos é composta por um ou dois grupos alquil com cadeias entre 8 e 22 átomos de carbono. Um dos grupos alquil pode ser substituído por grupo menor, tais como metil ou benzil (RUBINGH; HOLLAND, 1991).

Os tensoativos catiônicos com cadeia entre 8 e 14 carbonos apresentam como principal característica a ação desinfetante e, aqueles com cadeia acima de 15 carbonos são utilizados no abrandamento de fibras têxteis. Essas características são devidas às atrações com as cargas negativas da superfície de contato (HUBER, 1984).

Uma das classes mais importantes dos tensoativos catiônicos é a quaternário de amônio, que apresenta atividade germicida/bactericida, sendo empregada em desinfetantes e formulações antisépticas de uso doméstico, industrial e hospitalar (ATTWOOD; FLORENCE, 1983). Também são utilizados na formulação

de amaciantes de roupas, condicionadores de cabelos e como agentes emulsificantes de cremes em geral.

A determinação de tensoativos catiônicos em águas é baseada na extração líquido-líquido do par iônico e detecção espectrofotométrica. TSUBOUCHI et al. (1981) propuseram a titulação fotométrica em fase orgânica. Primeiramente, o tensoativo catiônico foi misturado com o indicador tetrabromofenolftaleína etil éster e, posteriormente, foi adicionado o solvente 1,2-dicloroetano. O par iônico formado entre o indicador e o tensoativo catiônico foi extraído para a fase orgânica, apresentando coloração azul. A fase orgânica foi titulada com tetrafenilborato até o ponto final da titulação, caracterizada pela cor amarela.

A formação de complexo ternário foi explorada na determinação de tensoativos catiônicos, cloreto de benzetônio, benzalcônio, cetilperidínio e trimetilesteril amônio, utilizando os indicadores azul de bromofenol e bromoclorofenol e o reagente quinidina. A quinidina reage com o par iônico indicador - tensoativo catiônico em pH 7,8. Neste complexo, foram adicionados 10 mL de 1,2 dicloroetano e realizada a agitação por 5 minutos. Após a separação das fases, a fase orgânica contendo o complexo ternário foi mensurada em 605 nm. O procedimento foi aplicado em amostras de detergentes comerciais (SAKAI et al., 1992).

A adsorção em PTFE também foi proposta por KAMAYA et al. (1999) para a determinação de quaternários de amônio em águas naturais. O procedimento proposto baseou-se na formação do par iônico com tetrafenilporfirina tetrasulfônico. O par iônico foi aderido na parede de frascos de PTFE por agitação vigorosa. Posteriormente, o par iônico retido no PTFE foi dissolvido em etanol e mensurado em 415 nm.

A titulação fotométrica usando polivinil sulfato de potássio com titulante foi proposta por MASADOME (2004). A adição do titulante na amostra contendo violeta cristal decresce em função da quantidade, devido à maior constante de associação entre o tensoativo catiônico, cloreto de tetradecildimetilbenzil amônio e o polivinil sulfato de potássio que o cloreto de tetradecildimetilbenzil amônio e o cristal violeta. O ponto final foi observado quando ocorreu o decréscimo brusco da absorção do complexo cloreto de tetradecildimetilbenzil amônio - polivinil sulfato de potássio, o que indicava o começo da formação do par iônico cloreto de tetradecildimetilbenzil amônio - cristal violeta.

A determinação fotométrica usando adsorção em sílica gel consiste da adsorção do tensoativo catiônico CPC em sílica gel e a reação com o azul de bromotimol para formar o par iônico na fase sólida em pH 4. Após centrifugação, o excesso de azul de bromotimol foi mensurado em 490 nm. Para a obtenção de uma reposta linear entre $0,5 \times 10^{-5}$ e $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ foram necessários 50 mL de solução de amostra (CHEBOTAREV et al., 2004).

MOTOMIZU et al. (1994) propuseram um procedimento para a determinação de tensoativos catiônicos de quaternário de amônio (Q^+) utilizando como reagente cromogênico o éster etil tetrabromofenolftaleína (TBPE) e titulação fotométrica. O método baseou-se na formação do par iônico em meio ácido, pH 3,6. Nesse pH, a coloração da solução era amarela devido à dissociação do reagente TBPE em solução aquosa. Quando era adicionado o tensoativo Q^+ ocorria a formação do complexo de cor azul. Para a titulação fotométrica foi utilizado o tensoativo aniônico DBS. Adicionando-se o titulante DBS, forma-se o par iônico $Q^+ - DBS^-$, liberando o indicador TBPE em solução que foi monitorado em 630 nm.

A determinação simultânea de mistura binária de tensoativos catiônicos e não-iônicos baseada na CMC requer o uso de procedimentos para a formação de pré-micela e micela. A pré-micela do tensoativo catiônico brometo de ditetradecildimetil amônio (DTDAB) foi induzida pelo indicador azul brilhante G Comassie formando um par iônico. Utilizando-se SDS como titulante, foi observado o deslocamento do máximo de absorção de 590 para 605 nm. A formação das micelas do tensoativo não-iônico, Brij 35, não causou alterações espectrais, mas melhorou a sensibilidade do sinal analítico. Assim, curvas de calibração foram construídas para a determinação simultânea de DTDAB e Brij 35 em amostras de amaciantes. O procedimento permitiu a determinação dos tensoativos na faixa de ng mL^{-1} , com desvio padrão relativo inferior a 5 % (BORREGO et al., 2000).

Um eletrodo seletivo para tensoativo catiônico foi desenvolvido baseado na hidrofobicidade do borato 3-5-bis(trifluorometil)fenil tetrasódico recoberto por uma membrana de polivinil cloreto. Respostas à equação de Nernst possibilitaram a determinação de DTAB em amostras de desinfetantes nas concentrações entre $8 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ e $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ com coeficiente angular de $55,3 \pm 2,0 \text{ mV decada}^{-1}$ (MASADOME, 2002).

A determinação de tensoativos aplicando a técnica de ressonância de luz difusa foi proposta por YANG et al. (2002) utilizando um espectrofluorímetro com incidência de radiação em 90° e um detector UV/ Visível. Em solução tampão $0,03 \text{ mol L}^{-1}$ pH 6,0, o indicador azovioleta interage com os tensoativos catiônicos CTAB, cloreto de tetradecildimetilbenzil amônio resultando em sinais característicos em 470, 480 e 495 nm, proporcionais à concentração dos tensoativos entre $0,2 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ e $6,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ obtendo-se limite de detecção de $3,8 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$. Com o sistema proposto, foi possível determinar os tensoativos

CTAB, cloreto de tetradecildimetilbenzil amônio em amostras de águas naturais com recuperação entre 90,5 e 108,6 %.

Métodos espectrofotométricos baseados em extrações com filtros de membrana PTFE associados a indicadores TBPE (KAMAYA et al.,1999), azul de bromofenol (HUI-FENG et al., 2001) e eritrosina B (YAMAMOTO et al., 2002) e, posteriormente, dissolvidos em metil celosove, N,N-dimetilformamida e/ou etanol, e mensurados em 536 ou 605 nm, apresentam características semelhantes. Contudo, esses métodos são muito morosos, pois necessitam de etapas de adsorção, extração e dissolução dos tensoativos.

Para contornar esse problema, foi desenvolvido procedimento utilizando o processo de análise por injeção em fluxo com um separador de fases com membrana de PTFE, que se mostrou mais econômico, rápido e reprodutível (KAWASE, 1980).

Determinações espectrofométricas de tensoativos catiônicos em sistemas de análises em fluxos, sem extração com solvente, têm sido realizadas baseadas no decréscimo da absorção (descolorimetria) a 588 nm. O método baseia-se na interação do tensoativo catiônico com indicadores verde de bromocrezol, azul de bromotimol, azul de bromofenol e vermelho de bromocrezol preparados em solução tampão fosfato $0,03 \text{ mol L}^{-1}$. Nesse experimento, foram avaliados os parâmetros experimentais do FIA e a concentração do indicador. Também foram estimados os possíveis interferentes que estão presentes em amostras de águas, tais como NH_4^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , Br^- , NO_3^- , HCO_3^- , ClO_4^- e SO_4^{2-} . As concentrações dos tensoativos foram determinadas em nível de $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, com frequência analítica de 30 amostras por hora (YAMAMOTO; MOTOMIZU,1991).

Com o intuito de automatizar a determinação de tensoativos catiônicos, MOTOMIZU et al. (1992b) e MOTOMIZU; GAO (1994) desenvolveram sistemas FIA baseados na interação com indicador azo, laranja de metila, de etila, propila e butila em presença de tensoativo não-iônico. Os melhores resultados foram observados com o indicador alaranjado de propila. A reação foi investigada em pH 6,8. Nesta condição, o indicador está protonado apresentando máximo de absorção em 510 nm. Os tensoativos de quaternários de amônio reagem com o alaranjado de propila com máximo de absorção em 400 nm. Em presença do tensoativo aniônico TX-100 forma-se um agregado (micela) do par iônico quaternário de amônio - alaranjado de propila, com absorção em 485 nm (descolorimetria). Em ambos procedimentos, obtiveram-se resposta linear na faixa de 10^{-6} mol L⁻¹ e foram aplicados em amostras de águas naturais para as determinações dos tensoativos catiônicos cloreto de aquiltrimetil amônio e cloreto de diestearildimetil amônio.

Método espectrofotométrico utilizando sistema FIA baseado em formação de complexos ternários entre Fe (III), tiocianato de amônio e tensoativo catiônico DTAB, TTAB, CTAB e CPC, foi proposto por PATEL e PATEL, (1999). O método consiste no aumento da absorção em 410 nm com a adição do tensoativo catiônico ao complexo Fe (III)-tiocianato. Com o procedimento obteve-se linearidade entre 0,5 e 30 mg L⁻¹, limite de detecção de 0,25 mg L⁻¹ e frequência de amostragem de 100 determinações por hora. Estudos de potenciais interferentes não apresentaram interferência significativa. O procedimento foi aplicado em amostras de águas, efluentes domésticos, detergentes e xampus.

NEMCOVA et al. (2000) propuseram um sistema FIA para determinação de tensoativos catiônicos e não-iônicos baseando-se na formação com Cu(II)-cromazurol S. Nesse caso, foram avaliadas as potencialidades analíticas do sistema

FIA proposto obtendo-se resposta linear entre 0 e 13 mg L⁻¹, desvio padrão relativo entre 4,4 % e 0,5 % e freqüência de amostragem de 120 determinações por hora.

LUCY e TSANG (2000) propuseram um sistema de titulação em fluxo com detecção fluorescente para a determinação de tensoativos aniônicos, catiônicos, não-iônicos e anfotéricos. O procedimento baseou-se na formação do complexo entre os tensoativos e o reagente fluorescente sulfato de 1,8-anilino-naftaleno, excitados em 370 nm e detectados em 490 nm. As amostras foram transportadas por uma câmara de mistura onde eram ajustados o pH e a força iônica do meio e, posteriormente, adicionava-se o reagente fluorescente. O sistema foi aplicado em amostras de referência dos tensoativos SDS, CTAB e Triton X-100, com recuperação entre 82 e 108% para o SDS.

SAFAVI e KARIMI (2002) propuseram a determinação de tensoativos catiônicos baseando-se na quimiluminescência gerada durante a oxidação do luminol por N-bromosuccinimida a N-clorosuccinimida em meio alcalino. Em presença dos tensoativos, essa emissão da radiação é reduzida. Esse procedimento foi aplicado para a determinação de DTAB, CTAB e CPC em amostras de xampu. Outras metodologias têm sido propostas para a determinação de tensoativos catiônicos em águas, detergentes e cosméticos em geral, baseadas em detecção fluorimétrica usando brometo de 3,6-bis (dimetilamino)-10-dodecilacridino (MASADONE, 1998), detecção espectrofotométrica em fase sólida usando bis[4-hidroxi-3-(8-quinol)azo-1-naftalenosulfonato] cobalto (III) (TAGUCHI et al., 1999), extração líquido-líquido com membrana PTFE acoplada à cromatografia líquida fase normal (NORBERG et al., 2000) e sistema de análise por injeção seqüencial baseado na detecção espectrofotométrica do par iônico azul de bromofenol - tensoativo catiônico (FENG et al., 2005).

2.2 Multicomutação em sistemas de análise por injeção em fluxo

O processo de análise por injeção em fluxo (FIA) tem como conceito básico, a inserção da solução da amostra em um fluido carregador, que transporta a solução em direção à cela de detecção. Ao longo do percurso analítico, adiciona-se a solução de reagente, como também pode-se realizar etapas de processamentos, tais como extração líquido-líquido, pré-concentração, diluição em linha, etc (KRONKA et al., 1997).

RUZICKA e HANSEN (1975) propuseram o conceito de FIA visando a automatização de procedimentos analíticos. Neste sistema, a solução da amostra era injetada no percurso analítico com uma seringa hipodérmica que perfurava com a agulha um septo de borracha colocado em um dispositivo que foi chamado de injetor. A grande aceitação desse processo de análise química se deve à simplicidade da instrumentação e à versatilidade do módulo de análise, possibilitando a implementação de procedimentos analíticos automáticos utilizando instrumentos de baixo custo. Entretanto, com esse dispositivo, a repetibilidade dos resultados era afetada pela precisão na seleção das alíquotas de amostra e por alterações na vazão. Assim, os resultados eram dependentes da experiência do operador (REIS; BERGAMIN FILHO, 1993).

O desenvolvimento do FIA iniciou-se a partir da implementação de válvula rotativa e injetor proporcional para a introdução de alíquotas de soluções de amostra e reagente no percurso analítico em sistemas em fluxo. O emprego deste dispositivo corrigiu o principal problema da técnica, a repetibilidade dos resultados. Uma revisão sobre os diferentes injetores utilizados em sistemas FIA foram apresentados por KRUG et al., (1986) e REIS e BERGAMIN FILHO (1993). Nestes trabalhos, os

autores enfatizaram a versatilidade do injetor proporcional, a introdução da solução de amostra e a possibilidade de implementar diferentes sistemas para o gerenciamento de soluções.

Todavia, esses dispositivos trabalham com apenas dois estados de repouso e, desse modo, foi denominado de comutação solidária. Desta forma, todas as etapas envolvidas no desenvolvimento dos métodos de análise em fluxo deveriam ser implementadas em apenas dois estágios, o que limitava a versatilidade dos sistemas (REIS et al., 1994).

Para a correção deste problema, REIS et al. (1994) propuseram a utilização de dispositivos de acionamento discreto, válvulas solenóide, que foram empregadas para o gerenciamento independente das soluções, aumentando a versatilidade dos sistemas de análises em fluxo. Com o emprego desses dispositivos controlados por um microcomputador, foi possível construir módulos de análise que operavam com o mínimo de envolvimento do operador. Com o uso desses dispositivos discretos em sistemas FIA originou-se o termo multicomutação. O conceito de multicomutação tem como intuito o desenvolvimento da instrumentação analítica e a implementação da técnica de manipulação de soluções de reagentes e de amostras, denominada de amostragem binária.

A introdução de soluções utilizando o processo de amostragem binária consiste na inserção alternada de pequenas alíquotas de solução de amostra e de reagente no percurso analítico. Desse modo, durante o transporte da zona da amostra até o detector, ocorre a dispersão mútua nas interfaces das soluções, gerando maior interpenetração entre as alíquotas, produzindo uma mistura homogênea (REIS et al., 1994). A série de inserção sequencial contendo soluções de amostra e de reagente é denominado como ciclo de amostragem. O processo de

amostragem binária, representado na Figura 1, demonstra que mantendo-se o mesmo volume de soluções de amostra e de reagente, entretanto, inserindo em pequenas alíquotas, aumenta-se as interfaces de mistura entre as soluções de amostra e de reagentes, na relação $2n - 1$, sendo que n é número de ciclos de amostragem (ROCHA, 2000).

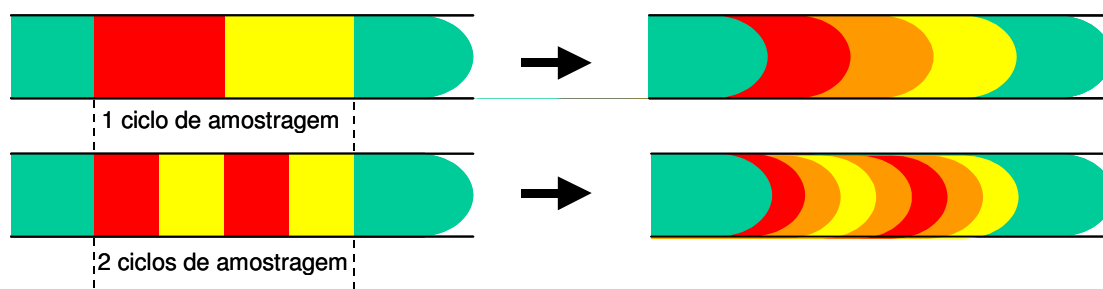


Figura 1. Ilustração da estratégia de amostragem binária. • solução transportadora, • solução de amostra, • solução de reagente

A principal vantagem da utilização do processo de multicomutação e amostragem binária é a economia de reagente, pois o procedimento analítico visa à adição discreta de cada solução no percurso analítico. Outra característica importante é a flexibilidade do sistema, uma vez que permite a introdução de diferentes reagentes em estágios alternativos, possibilitando a utilização de reagentes para determinações sequenciais de dois ou mais analitos (ROCHA et al., 2002).

Na série sobre multicomutação, REIS et al. (1994) propuseram um módulo de análise com um conjunto de válvulas solenóide de três vias e uma bomba peristáltica para propulsão dos fluídos. As válvulas e a bomba peristáltica eram controladas por um microcomputador usando um programa de controle, escrito em *QuickBASIC*. Nesse trabalho, foram destacadas algumas potencialidades do

sistema, como a versatilidade, a possibilidade de manipular pequenos volumes e a redução no consumo de amostra e de reagentes, conseqüentemente, menor geração de efluentes. Esse sistema foi aplicado para a determinação de ferro em amostras vegetais.

Posteriormente, MARTELLI et al. (1995) demonstraram a viabilidade do sistema multicomutado para determinação espectrofotométrica de níquel, ferro e crômio em ligas metálicas, empregando dimetilglioxima, ácido salicílico e difenilcarbazida, respectivamente. Nesse trabalho, foram exploradas a adição intermitente de diferentes reagentes e a alteração das condições reacionais, ampliando as possibilidades de se efetuar determinações seqüenciais em sistemas de análises em fluxo, sem a necessidade de alterar sua configuração.

OLIVEIRA et al. (1996), utilizando o conceito de multicomutação, propuseram um sistema para a determinação simultânea de cobre e zinco em amostras vegetais. Os autores avaliaram a cinética de reação de descomplexação dos íons metálicos complexados com cianeto pela presença de formaldeído, utilizando zincon como reagente cromogênico. Para tanto, usaram uma válvula solenóide de três vias que permitiu a divisão da zona de amostra em duas partes, seguindo por percursos analíticos distintos até a cela de detecção. Devido aos diferentes tempos de residência, dois sinais analíticos foram gerados, sendo o primeiro proporcional à concentração de zinco e o segundo proporcional a soma dos dois íons metálicos. A concentração do cobre foi obtida pela diferença entre os dois sinais.

Desde então, a eficiência da multicomutação em fluxo e amostragem binária tem sido demonstrada em diversos procedimentos analíticos para

determinação de diferentes espécies químicas, diferentes técnicas para a manipulação das soluções e diferentes tipos de detecção.

Procedimento titulométrico com detecção espectrofotométrica baseada em procura binária de frações volumétricas foi proposto primeiramente por KORN et al. (1995). O sistema automático, gerenciado por um microcomputador, tomava as decisões nas variações do volume da solução da amostra e do titulante, mantendo-se constante o volume total até o ponto final da titulação. O sistema foi testado na titulação de HCl com NaOH.

Posteriormente, MARTELLI et al. (1999) utilizando o processo de procura binária, implementaram um procedimento para titulação potenciométrica ácido-base em fluxo monossegmentado. Neste caso, o volume da solução da amostra foi mantido constante e a fração volumétrica do titulante era variada, mantendo-se o volume final constante e adicionando-se diluente.

PAIM et al. (2000) explorando a reação com 1,2 dicloroindofenol, propuseram um procedimento para titulação espectrofotométrica automática de ácido ascórbico em sucos de frutas e refrigerantes, baseada na variação da fração volumétrica. As etapas envolvendo as decisões dos volumes das soluções foram definidas automaticamente em função da resposta do detector. Com o sistema proposto, obteve-se linearidade entre 0,6 e 6,0 mmol L⁻¹, desvio padrão relativo de 1,1 % e frequência de amostragem entre 5 e 30 determinações por hora, dependendo do número de etapas até chegar ao ponto final da titulação.

Sistemas de diluição automática trabalhando com diferentes níveis de dispersão, variando-se o volume da solução da amostra e o comprimento do percurso analítico foram propostos para expandir a faixa linear em medidas espectrofotométricas, e obter diluições sucessivas permitindo a obtenção de vários

sinais transientes com o mesmo volume de solução de amostra injetada (RUZICKA; HANSEN, 1988; LAPA et al., 1997; ROCHA et al., 1998; VIEIRA et al., 1998).

Procedimentos de pré-concentração e separação de matriz da amostra utilizando resinas de troca iônica também foram desenvolvidos aplicando-se o conceito de multicomutação em sistemas de análise em fluxo. Esses sistemas foram hifenados à espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica em filamento de tungstênio (SILVA et al., 1996; SILVA et al., 1998) para a determinação de cádmio, níquel e chumbo e à espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (MIRANDA et al., 2002).

Sistemas em fluxo explorando multicomutação e reações enzimáticas têm-se mostrado uma alternativa para a redução no consumo de soluções de enzimas (KRONKA et al., 1999). Recentemente, a imobilização de enzimas de kit comerciais em esferas de vidro para a análise de metabólicos em sangue animal, utilizando detecção espectrofotométrica e quimiluminescente reduziu significativamente o consumo das enzimas, conseqüentemente, o custo das análises (PIRES; REIS, 2005).

Procedimentos em fluxo explorando extração líquido-líquido na determinação de molibdênio e chumbo em plantas (COMITRE; REIS, 2003; COMITRE; REIS, 2004) e de tensoativos aniônicos em águas (RÓDENAS-TORRALBA et al., 2005a) vêm demonstrando a eficiência dos sistemas multicomutados para a redução significativa no consumo de solventes orgânicos e na geração de efluentes.

ROCHA et al. (2002) publicaram uma revisão de multicomutação em análises em fluxo descrevendo conceitos, aplicações e tendências, enfatizando a

implementação dos sistemas em fluxo e procedimentos para o controle de diluições, determinações seqüenciais, titulações, separações e pré-concentrações em linha.

2.3 Mini-bombas solenóide como unidades propulsoras de fluidos em sistemas de análise por injeção em fluxo

Em sistemas de análises por injeção em fluxo, usualmente, as unidades de propulsão de fluidos são baseadas em fluxo constante utilizando-se bomba peristáltica ou seringa. Este tipo de fluxo apresenta, como desvantagem, baixa homogeneização entre a solução de amostra e de reagente. Entretanto, devido à versatilidade dos sistemas FIA que compreende suas características físicas intrínsecas, tais como ótimo gerenciador de soluções, baixo consumo de reagentes e elevada freqüência analítica, têm sido propostos procedimentos automáticos que solucionam o problema de homogeneidade das soluções. Dentre eles, podem-se citar a multicomutação (ROCHA et al., 2002), o sistema de análises por injeção seqüencial (RUZICKA; MARSHALL, 1990), análises em fluxo descontínuo (CATTRALL ; SCOLLARY, 1995), "lab-on-valve" (RUZICKA, 2000) e sistemas pulsados (FRANCIS et al., 2002).

O fluxo pulsado surgiu como uma tentativa de tornar mais eficiente a etapa de mistura das soluções, e ainda, empregando pequenos volumes de soluções. OWENS et al. (1980) foram os pioneiros na implementação de um sistema utilizando fluxo pulsado. Para a obtenção do fluxo pulsado utilizaram uma bomba de seringa acoplada a um computador, que através de uma freqüência selecionada, obtiveram uma velocidade de fluxo constante entre 2 e 9 m s⁻¹ com pulsos entre 0,4 e 0,8 segundo. Este sistema foi aplicado para determinação de constantes de

complexação de primeira e segunda ordem do $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} + \text{IrCl}_6^{2-}$ e $\text{Fe}(\text{phen})_3^{3+} + \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, respectivamente, e estudos de oxidação do Cu (I) por complexos Cu (III)-peptídeos usando a combinação de fluxo pulsado e parado.

Posteriormente, JACOBS et al. (1984), aperfeiçoando o sistema desenvolvido por OWENS et al. (1980), propuseram um equipamento baseado em um sistema digital de alta resolução. O perfil de fluxo acelerado entre 2 e 13 m s^{-1} , com incremento de $0,053 \text{ m s}^{-1}$, foi utilizado para medidas de constante de reação rápida em solução. As medidas em função da velocidade do fluxo possibilitou a determinação de constantes de reação de pseudo-primeira ordem entre 300 e 12000 s^{-1} . O sistema foi aplicado na determinação de constantes para reações de transferência de elétrons em solução aquosa de quatro sistemas, $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+} + \text{Fe}_{\text{aq}}^{2+}$, $\text{Ce}(\text{IV}) + \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, $\text{IrCl}_6^{2-} + \text{Fe}_{\text{aq}}^{2+}$, e $\text{IrCl}_6^{2-} + \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, utilizando-se 6 mL de solução de reagente.

NEMETH et al. (1987) e BOWERS et al. (1997) desenvolveram um espectrofotômetro de fluxo pulsado-acelerado com detecção UV-VIS que permitiam medidas de razão constante de primeira ordem, na faixa de 124000 s^{-1} ($t_{1/2} = 15,6 \mu\text{s}$) e de 500000 s^{-1} ($t_{1/2} = 1,4 \mu\text{s}$), respectivamente. Os autores demonstraram a aplicabilidade do espectrofotômetro em medidas de constantes de reação de pseudo-primeira ordem e segunda ordem em sistemas de transferência de elétrons e prótons, hidrólises e reações redox de não-metals.

KORENAGA et al. (1994) propuseram a utilização de micro-bombas de pistão dentro de cilindros de capacidade de 5,0 mL, com volumes de solução por pulso variando-se entre 0,01 a 5,0 mL. Quando acionadas por computador, as micro-bombas aspiravam e dispensavam volumes fixos, resultando na inserção intermitente das soluções. O movimento axial da bomba de pistão resulta em um

fluxo pulsante. O programa permitiu ajustar o raio da micro-bomba de pistão, a frequência da bomba e o volume de cada pulso. Estes parâmetros foram avaliados observando-se a variação na dispersão utilizando-se o cromóforo azul básico 3.

Com o intuito de substituir a bomba peristáltica por outra unidade propulsora de fluidos, WEEKS e JOHNSON (1996) propuseram um procedimento de análises em fluxo para determinação colorimétrica de nitrito em amostras de água utilizando três bombas solenóide de diafragma controladas por um microprocessador. O sistema proposto possibilitou a determinação de 60 amostras por hora, com vazão de $0,5 \text{ ml min}^{-1}$ para as soluções de amostra e de reagente, obtendo-se coeficiente de variação de 1 % e limite de detecção de $0,1 \mu\text{mol L}^{-1}$ de NO_2^- . Quando comparado ao sistema com bomba peristáltica, o sistema proposto apresentou performance semelhante, contudo, foi observada maior flexibilidade devido ao controle independente das bombas de diafragma.

CARLSSON et al. (1997) desenvolveram um sistema em fluxo contínuo utilizando bombas tipo pistão confeccionadas em Al_2O_3 . O acionamento foi obtido empregando-se motor de passo com 48 passos por rotação. Para cada rotação completa foi inserido no percurso analítico volume de solução entre 3 e $4 \mu\text{L}$. O sistema foi aplicado na determinação de fosfato em amostras de referência com frequência de amostragem de 45 determinações por hora e consumo total de reagentes de $40 \mu\text{L}$ por determinação.

Posteriormente, CARLSSON et al. (1999) aplicaram o mesmo sistema utilizado por CARLSSON et al. (1997) para a determinação de cloro livre e complexado em amostras de águas. O sistema químico foi baseado na reação com N,N-dietil-p-fenilenodiamina. As soluções de amostra, de reagente e de tampão foram bombeadas continuamente à razão de fluxo de $90 \mu\text{L min}^{-1}$. Com este

procedimento foi possível obter um limite de detecção de $3,02 \mu\text{mol L}^{-1}$ para cloro livre e de $1,9 \mu\text{mol L}^{-1}$ para monocloroamina.

Esta mesma estratégia também foi utilizada por CARLSSON e KARLBERG (2000a) e (2000b) em sistema de extração líquido-líquido em fluxo monossegmentado, utilizando micro volumes para a determinação de cafeína com o solvente clorofórmio e a determinação do coeficiente de partição octanol-água, respectivamente. Nos dois trabalhos o volume de solvente foi inferior a 250 nL.

Posteriormente, foi desenvolvido um sistema de análises em fluxo monossegmentado para a titulação e determinação das constantes de dissociação de ácidos fracos utilizando-se detecção espectrofotométrica em 552 nm. O sistema baseou-se na introdução seqüencial de ar, solução de fenolftaleína, solução de amostra em meio ácido, solução de NaOH e ar. A concentração do ácido variou entre 35 e 100 mmol L⁻¹, desvio padrão relativo inferior a 2 % e tempo de titulação inferior a 2 minutos. Os resultados foram obtidos introduzindo-se 1 μL de solução de amostra (CARLSSON; KARLBERG, 2001).

WANG et al. (1998) desenvolveram um instrumento baseado em fluxo pulsado controlado por computador. Neste caso, as frequências eram selecionadas pelo operador variando-se entre 0,1 e 2 Hz, onde cada pulso era equivalente a 50 μL . Este sistema proporcionou uma variação volumétrica entre 0 e 100 % e foi avaliado na determinação de cálcio em amostras de águas empregando-se titulação potenciométrica. A linearidade do procedimento proposto foi obtida entre 10^{-4} e $5,0 \times 10^{-3}$, coeficiente angular de 28,9 mV/pCa com desvio padrão relativo inferior a 1 %. Os resultados foram obtidos em um intervalo de 1 minuto. Além disso, em função do fluxo pulsante, parâmetros com relação à mecânica de fluidos, tais como a baixa dispersão axial, a perspectiva de obtenção de fluxo turbulento, o volume

preciso de cada pulso, e principalmente, a versatilidade dos módulos de análises foram discutidos.

Aplicando-se um modelo teórico e obtendo-se dados experimentais (VAN AKKER et al., 1999) compararam-se os sistemas de injeção em fluxo contínuo, pulsado e parado. A parte experimental foi investigada avaliando-se a dispersão da solução do cromóforo verde de bromocresol em solução tampão. Para os estudos foram utilizados volumes de 0,067 μL de solução de verde de bromocresol e 0,047 μL de solução foi utilizado para a detecção. Para o sistema com fluxo contínuo, variou-se a vazão entre 0,5 e 5 $\mu\text{L min}^{-1}$, com o fluxo pulsado variou-se a frequência entre 5 e 0,1 Hz e, com o fluxo parado, intervalo de tempo entre 10 e 400 segundos. Os resultados obtidos para o fluxo contínuo, empregando método matemático, foram concordantes com os resultados experimentais. Para o fluxo parado e pulsado, foram observadas diferenças entre os resultados experimentais e matemáticos, entretanto, essas diferenças foram atribuídas ao coeficiente de difusão adotado. Também, o fluxo pulsado não apresentou diferença significativa em comparação com o fluxo contínuo quando a frequência de pulsação foi entre 1 e 3 Hz e, com fluxo parado não foi observado o efeito da dispersão da solução.

LEWIS et al. (2000) propuseram um sistema de análise em fluxo pulsado acoplado à detecção quimiluminescente. O fluxo pulsado proporcionou uma mistura mais rápida e eficiente entre as soluções do reagente quimiluminescente luminol e das amostras. O sistema foi aplicado para a determinação de morfina em amostras farmacêuticas. Como características analíticas, o método proposto apresentou frequência de amostragem de 120 determinações por hora, baixo consumo de soluções de reagentes (500 μL por determinação), limite de detecção de $2,0 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ com desvio padrão relativo inferior a 1 %. Os resultados foram

comparados ao sistema FIA convencional e, não foi observada diferença significativa em nível de confiança de 95 %.

LEWIS et al. (2002), aplicando o mesmo sistema apresentado por LEWIS et al. (2000), propuseram um procedimento para a determinação e monitoramento de uréia em fluidos de hemodiálise baseando-se na oxidação da uréia com hipobromito. Os resultados apresentaram desvio padrão relativo de 1,6 % para $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de uréia ($n=10$) e limite de detecção de $9,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$.

Uma nova estratégia para a propulsão de fluidos baseada no uso de mini-bombas solenóide controladas por computador foi proposta por LAPA et al.(2002), em substituição à bomba peristáltica. Este sistema compreende diversas mini-bombas solenóide, onde são capazes de introduzir no percurso analítico pequenos volumes de soluções de amostras e/ou reagentes (3-250 μL) seqüencial e/ou simultaneamente. A versatilidade do sistema proposto foi demonstrada utilizando as estratégias de amostragem binária e zonas coalescentes para introdução de solução de amostra. Deste modo, o sistema foi caracterizado como fluxo pulsado, ressaltando a eficiência na introdução e na mistura das soluções de amostra e reagente. O sistema foi proposto para a determinação espectrofotométrica de Cr (VI) em águas naturais, baseada na reação entre Cr (VI) e o reagente 1,5-difenilcarbazida. As curvas analíticas foram obtidas em diferentes condições de pulsação e obtiveram-se coeficientes de correlação estimados em 0,999 ($n=15$). O sistema foi avaliado durante seis meses e apresentou reprodutibilidade com desvio padrão relativo inferior a 0,5 %.

Recentemente, PRIOR et al. (2003) implementaram um sistema de análise em fluxo pulsado explorando as estratégias de introdução de amostra, zonas coalescentes, amostragem binária e volume único para a determinação

espectrofotométrica de isoniazida em formulações farmacêuticas. Neste sistema, foram utilizadas mini-bombas solenóide que dispensam volumes entre 3 a 25 μL por pulso e bombas de seringa com volumes entre 1 e 4 μL por pulso. O sistema químico foi baseado na reação da isoniazida com o reagente 1,2-naftolquinona-4-sulfonato. Os resultados demonstraram que a melhor condição de homogeneidade foi obtida utilizando-se 1 μL por pulso e a técnica de amostragem binária. As características do procedimento proposto foram: desvio padrão relativo de 1,48 % ($n=10$); linearidade entre 2,0 $\mu\text{g mL}^{-1}$ e 18,0 $\mu\text{g mL}^{-1}$ com coeficiente de correlação de 0,9967 e frequência de amostragem de 20 determinações por hora.

As potencialidades dos sistemas aplicando-se as mini-bombas solenóide como unidades de propulsão de fluidos têm sido descritas na literatura demonstrando a eficiência na introdução das soluções de amostra e de reagentes, seja simultânea ou seqüencial, no controle do volume injetado e na simplicidade e versatilidade dos procedimentos analíticos, minimizando o consumo de solução de amostra e reagentes, conseqüentemente, reduzindo a produção de efluentes (LIMA et al., 2004).

CARNEIRO et al. (2002) propuseram um procedimento analítico para a determinação espectrofotométrica de ácido fítico em extratos de plantas. Este procedimento envolve uma etapa de extração do ácido fítico, realizada manualmente e, posterior, reação com Fe(III) - salicilato. O sistema foi constituído de 3 mini-bombas solenóide, o qual foi dimensionado para permitir que as estratégias de amostragem binária e zonas coalescentes fossem exploradas na introdução das soluções da amostra e do reagente. Estudos demonstraram que a introdução das soluções por zonas coalescentes foi mais eficiente na mistura das soluções, melhorando o limite de detecção e a repetibilidade. O procedimento analítico

proposto apresentou limite de detecção de $1,0 \text{ mg L}^{-1}$, desvio padrão relativo inferior a 1 %, coeficiente de regressão linear entre 5 e 100 mg L^{-1} estimado em 0,999, baixo consumo de reagentes, $1,3 \times 10^{-2} \mu\text{g}$ de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $7,7 \times 10^{-3} \mu\text{g}$ salicilato de sódio por determinação e frequência de amostragem de 80 determinações por hora.

Sistemas em fluxo usando as mini-bombas solenóide para propulsão das soluções também têm sido explorados na análise de preparações farmacêuticas. Utilizando detecção espectrofotométrica foram propostas determinações de bromexina baseada na reação com 3-metil-2-benzotiazolinona hidrazona e Ce (IV) em 550 nm (DIAS et al., 2003), de dipirona baseada na reação com *p*-dimetilamonobezaldeido em 430 nm (LIMA et al., 2003), de ambroxol baseada na reação com *p*-dimetilamonobezaldeido em 413 nm (SANTOS et al., 2005).

Explorando a análise por injeção seqüencial associada às mini-bombas solenóide, PINTO et al., (2005) propuseram a determinação fluorimétrica (excitação em 278 nm e emissão em 358 nm) de indometacina em fármacos baseada na hidrólise alcalina em meio micelar. O sistema consistiu de uma válvula multi-posição e duas mini-bombas solenóide, uma para a aspiração da solução de amostra e reagente e outra para o transporte da zona de amostragem até o detector. O procedimento proposto proporcionou linearidade até $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, limite de detecção de $1,6 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$, desvio padrão relativo inferior a 1,2 % e frequência de amostragem de 30 determinações por hora.

RÓDENAS-TORRALBA et al., (2005b) propuseram determinação espectrofotométrica de fenóis em águas baseada na reação entre fenol, nitroprussiato de sódio e hidrocloreto de hidroxilamina em meio alcalino pH 12,3 e detecção em 700 nm. O sistema proposto consiste de quatro mini-bombas

solenóide, as quais foram utilizadas para a inserção das soluções de amostra, reagentes e transporte das soluções até o detector. Com o procedimento proposto, obteve-se resposta linear entre 50 e 3500 ng mL⁻¹, limite de detecção de 13 ng mL⁻¹, desvio padrão relativo de 0,5 % e frequência de amostragem de 65 determinações por hora. O uso da multicomutação associada às mini-bombas solenóide proporcionou uma redução de 25 vezes no consumo de reagente, de 225 vezes no consumo de amostra e de 30 vezes na geração de efluentes quando comparado ao método em batelada.

A possibilidade de explorar a associação de válvulas solenóide de três vias e mini-bombas solenóide foi proposta por PONS et al., (2005) para a extração em fase sólida e especiação de Fe (II) e Fe (III) em águas. Para a extração foi utilizada membrana quelante de suporte polimérico (poli[estirenodivinilbenzeno] funcionalizado por ligações de átomos de nitrogênio para grupos ácidos aminodiacético. O peróxido de hidrogênio e o tiocianato de amônio foram usados para a oxidação do Fe (II) em Fe (III) e como reagente cromogênico para a determinação de Fe (III) em 475 nm, respectivamente. O módulo de análise foi constituído de cinco mini-bombas solenóide e uma válvula solenóide de três vias. A válvula solenóide somente foi acionada quando a pré-concentração era necessária. Utilizando a pré-concentração, obteve-se resposta linear para Fe (III), em massa, entre 0,01 e 1,75 µg, repetibilidade (RSD) de 1,6 % estimado com 10 repetições e frequência de amostragem de 9 determinações por hora. Sem a pré-concentração, obteve-se resposta linear para Fe (III) entre 0,05 e 10 mg L⁻¹ e para Fe total entre 0,2 e 15 mg L⁻¹, desvio padrão relativo de 1,0 % (n=10) e 120 determinações por hora. O sistema proposto foi avaliado utilizando-se amostras certificadas de água de rio e peixe.

Procedimentos automáticos explorando o conceito da multicomutação associado às mini-bombas solenóide como unidades de propulsão de fluidos têm-se caracterizados como sistemas de análises compactos, de fácil operação, versáteis na manipulação das soluções e, principalmente, proporcionando redução significativa no consumo de soluções de amostra e reagentes e na produção de efluentes.

2.4 Espectrofotômetros multicanal em sistemas de análise por injeção em fluxo

O acoplamento entre sistemas em fluxo e detectores multicanal baseados em arranjo linear de fotodetectores apresenta-se como principal característica a multideterminação, isto é, a determinação simultânea e/ou seqüencial de mais de uma espécie (MELGAREJO et al., 1990).

Espectrofotômetros baseados em arranjos lineares de fotodiodos (PDA) estão entre os detectores multicanal mais utilizados em química analítica. Este fato deve-se à possibilidade da rápida aquisição dos espectros, na ordem de milisegundos, com boa repetibilidade e estabilidade que é proporcionada pela ausência de componentes móveis no sistema de detecção (LÁZARO et al., 1986).

ANDERSON et al. (1979) foram os pioneiros na utilização de espectrofotômetros multicanal acoplados ao FIA. Os autores empregaram um espectrofotômetro do tipo PDA para a determinação de níquel e cobalto em amostras de água de baterias utilizando o reagente cromogênico acetato de etil-bis(5-tetrazolilazo) disódico. Os espectros foram obtidos entre 320 e 670 nm. As diferenças nos espectros de absorção dos complexos formados foram exploradas e,

através de equações matemáticas foi possível determinar as concentrações dos analitos de interesse.

BLANCO et al. (1987) estudaram o acoplamento FIA-PDA com o intuito de obter espectros mais sensíveis e reprodutíveis estimando-se a concentração de Fe (II) e Fe (III). Os autores avaliaram três procedimentos para o tratamento dos resultados, ou seja, sistemas de equações, programa para determinações simultâneas adquirido da *Hawlett-Packard* e método gráfico com regressão linear múltipla. Os autores destacaram que o tratamento utilizando sistemas de equações não apresentou resultados satisfatórios, pois os espectros dos complexos formados apresentavam sobreposição muita acentuada. Os melhores resultados foram obtidos utilizando o programa para determinações simultâneas e o método gráfico de regressão múltipla que foi recomendado pelos autores, devido à facilidade de seleção da faixa de comprimento de onda.

A determinação simultânea de Fe (II) e Cu (II) empregando espectrofotômetro PDA foi proposto por WADA et al. (1987). O reagente cromogênico 1-(2-piridilazo)-2-hidro-7-sulfanaftaleno foi utilizado para formar complexos com as duas espécies. O complexo de Cu (II) apresenta máxima absorção em 545 nm e o complexo de Fe (II) em 530 e 750 nm. Esse procedimento foi aplicado em amostra de soro sanguíneo.

BLANCO et al. (1989) propuseram a determinação de cálcio e magnésio utilizando o reagente arsenazo (III). Os espectros foram obtidos empregando um espectrofotômetro PDA e, posteriormente, as concentrações das espécies foram calculadas através de regressão linear de mínimos quadrados. Os mesmos autores utilizaram este procedimento de cálculo para a determinação de Fe (II), Co (II) e Zn (II), contudo, neste trabalho foi desenvolvido um sistema FIA-PDA com parada de

fluxo de dois segundos, num intervalo de tempo de 150 segundos, para a obtenção dos espectros dos complexos. Os íons Fe (III), Co (II) e Zn (II) foram previamente complexados com ácido (etilenoglicolbis 2-aminoetil éter) N, N, N',N'-tetra acético e, posteriormente, com 4-(2-piridilazo)-resorcinol sendo monitorados nos comprimentos de onda de 508, 522 e 504 nm, respectivamente.

ROCHA et al. (2001a) desenvolveram um sistema híbrido de análise em fluxo acoplado a um espectrofotômetro multicanal tipo CCD para a determinação de Fe (II), Cu (II), Zn (II) e Ni (II) em amostras de ligas metálicas e farmacêuticas sem alteração na configuração do sistema, utilizando um único reagente cromogênico, o 4-(2-piridilazo)-resorcinol. Os autores exploraram a adição intermitente dos reagentes mascarantes e mudanças de pH para garantir a seletividade na determinação das quatro espécies. Com o sistema proposto foi possível realizar 80 determinações por hora, com coeficiente de variação inferior a 2% para as quatro espécies determinadas.

Explorando o conceito de multicomutação em fluxo e de multidetecção, ROCHA et al. (2001b) propuseram a determinação seqüencial de ferro, zinco, cobre, cálcio e magnésio e, ROCHA et al. (2003) a determinação seqüencial de ácido ascórbico, tiamina, riboflavina e piridoxina em preparações farmacêuticas. Os sistemas foram compostos por oito válvulas solenóide e um espectrofotômetro multicanal tipo CCD. Os sistemas foram controlados por um microcomputador através de um programa desenvolvido em linguagem Visual Basic com a função de controle das variáveis e aquisição dos dados. Os procedimentos propostos apresentaram desvio padrão relativo entre 1,0 e 2,0% para todas as espécies analisadas sendo possível realizar 60 determinações por hora.

Um sistema de multicomutação em fluxo acoplado a um espectrofotômetro do tipo CCD foi proposto para a determinação seqüencial de ânions nitrato, nitrito, cloreto e fosfato em amostras de águas. O sistema foi composto por nove válvulas solenóide de três vias controladas por um microcomputador, e colunas de troca aniônica para pré-concentração em linha e uma coluna de cádmio para redução do nitrato para nitrito. Empregou-se o conceito de fluxo reverso, que consiste na introdução da solução de amostra de forma contínua em substituição à solução transportada. Os reagentes específicos para cada ânion foram adicionados intermitentemente. Para a correção do efeito Schlieren, os autores realizaram leituras simultâneas em dois comprimentos de onda, no máximo de absorção do complexo, e em 800 nm onde a absorção da radiação era desprezível. O sistema proporcionou uma diminuição significativa no consumo de reagentes quando comparado aos sistemas FIA convencionais e em batelada. Os coeficientes de variação variaram entre 1,5 e 2,3 % para as espécies analisadas (ROCHA et al., 2001c).

Sistema FIA utilizando o conceito da multicomutação acoplado a dispositivos capazes de realizar multidetecção torna-se uma ferramenta eficiente para o monitoramento e determinação de várias espécies, simultânea ou seqüencialmente, com baixo consumo de reagente e de efluentes gerados.

2.5 LEDs e fotodetectores

Diodos emissores de luz (LEDs) são dispositivos que emitem radiação nas regiões do espectro UV, visível e do infravermelho próximo. Seus espectros são caracterizados por emissão em faixas de comprimento de onda com largura

espectral a meia altura média, da ordem de 30 nm (DASGUPTA et al., 1993). Essa característica favorece o uso desse dispositivo como fonte de radiação em substituição às fontes de emissão contínua dos espectrofotômetros, pois elimina a necessidade de se utilizar dispositivos que discriminem os comprimentos de onda, tais como filtros, redes de difração, lentes e espelhos (HAUSER et al., 1995).

Os LEDs são semicondutores que em processos de recombinação elétron-lacuna nas junções p-n causam transformação de energia elétrica em luz (BOYLESTAD; NASHELSKY, 1972). Esse fenômeno é denominado como eletroluminescência, onde o comprimento de onda da radiação emitida é relacionado à diferença de energia as bandas de condução e a valência do semicondutor. O comprimento de onda de emissão dos LEDs é variado pela alteração na composição do material semicondutor no processo de dopagem (DASGUPTA et al., 1993). Na Tabela 2, são apresentados alguns LEDs comerciais com características de emissão dependendo da composição do material semicondutor e suas respectivas regiões de emissão.

Tabela 2 - Características de LEDs encontrados comercialmente (DASGUPTA et al., 1993)

LED	Composição	λ_{\max} (nm)	Faixa de intensidade (nm)
Azul	GaN	435, 482	418 – 510
Verde	GaP	565	548 – 576
Amarelo	GaAsP / GaP	583	565 – 601
Vermelho	GaAsP	655	643 – 667
Infravermelho	GaAs	940	929 – 978

Como detectores da radiação emitida pelos LEDs são comumente utilizados fotodiodos ou fototransistores. Contudo, os fotodiodos são mais utilizados, pois apresentam menor tempo de resposta e maior faixa linear para a radiação incidente (TROJANOWICZ et al., 1988). Esses fotodetectores são geralmente conectados a amplificadores de sinal, melhorando a performance do fotômetro.

Assim, fotômetros construídos utilizando LEDs e fotodetectores tornam-se uma ferramenta simples, compacta e de baixo custo, sendo empregados freqüentemente em laboratórios de química analítica, principalmente, acoplados a sistemas FIA. O acoplamento dos LEDs e fotodetectores às celas de fluxo tem sido realizado utilizando-se cabos de fibra óptica para o transporte da radiação, permitindo o emprego de um conjunto de LEDs e possibilitando a construção de fotômetros para medidas em toda a região do visível (HAUSER et al., 1995).

TROJANOWICZ et al.(1991) propuseram um sistema FIA acoplado a um fotômetro com três LEDs para determinação de ferro, zinco e alumínio empregando o reagente cromogênico alaranjado de xilenol. Os LEDs verde, amarelo e vermelho foram alinhados a um fotodetector e a radiação emitida foi selecionada seqüencialmente, realizando as medidas fotométricas nas três regiões do espectro.

Sistemas de análise em fluxo para a determinação simultânea de fosfato e amônio em amostras de águas naturais, empregando dois fotômetros baseados em LEDs, como fonte de radiação, e fotodetectores foram propostos por FERNANDES e REIS (2002) e ROCHA et al., (2004). Em ambos sistemas foram utilizados LEDs vermelhos com máximo de emissão em 660 nm e a associação de um injetor proporcional e válvulas solenóide de três vias. Para melhorar a sensibilidade do método, FERNANDES e REIS (2002) propuseram o aumento do tempo de

residência da zona de amostragem, enquanto ROCHA et al., (2004) utilizaram resinas de troca aniônica e catiônica para a pré-concentração dos analitos.

O acoplamento entre os fotômetros empregando LEDs e fotodetectores em sistemas de análises em fluxo tem sido utilizado com muita eficiência para a miniaturização de sistemas (DAYKIN; HASWELL, 1995; FERES; REIS, 2005), monitoramento de processos (HUANG et al., 1992; GABRIEL et al., 1998) e medidas em campo (CLINCH et al., 1987).

3 MATERIAL E MÉTODO

3.1 Equipamentos e acessórios

Para a determinação dos tensoativos aniônicos, o módulo de análise foi construído empregando-se quatro mini-bombas solenóide (Ref. P/N 090SPSP12-8 12VDC) com capacidade de 8 μL por pulso, fabricadas por BIO-CHEM Valve Inc, Boonton, USA. Tubos de polietileno (0,8 mm d.i.) foram utilizados para a confecção de linhas de fluxo. Para a detecção foi empregado o espectrofotômetro de varredura modelo 8452A, fabricado pela Hewlett-Packard (Waldbronn, Germany), equipado com uma cela de fluxo de quartzo de 10 mm de caminho óptico e 50 μL de volume interno.

O módulo de análise para a determinação dos tensoativos catiônicos foi o mesmo utilizado na determinação dos tensoativos aniônicos. Para a detecção foi utilizado o espectrofotômetro multicanal com arranjo linear de fotodetectores tipo CCD modelo PC1000 (Ocean Optics, Inc), cela de fluxo de vidro com 10 mm de caminho óptico e 80 μL de volume, fabricada pela Hellma.

Para a determinação seqüencial de tensoativos aniônicos e catiônicos, o módulo de análise foi construído empregando-se duas mini-bombas solenóide de 8 μL por pulso e 6 válvulas solenóide de estrangulamento, 5 normalmente fechadas (Nresearch 161P011) e 1 normalmente aberta (Nresearch 161P021). Para a detecção foi construído um fotômetro empregando LED como fonte de radiação. Para a conversão analógica/digital foi usado um multímetro digital modelo ET-2210, fabricado pela Minipa.

Foi construída uma cela de detecção em acrílico com 40 mm de caminho óptico e 225 μL de volume interno. Utilizou-se um bloco de acrílico de 40 mm como corpo da cela e dois blocos de 10 mm para a fixação dos cabos de fibra óptica. Nas extremidades da cela foram adaptadas as conexões com lentes convergentes para alinhamento dos cabos de fibra óptica. Entre os blocos de acrílico (a) foram posicionadas lâminas de poliéster (lâminas de transparência) com a função de vedar a cela e produzir uma janela para a passagem do feixe de radiação incidente e transmitida. A cela de detecção utilizada no sistema proposto para a determinação de tensoativos catiônicos em águas superficiais é mostrada na Figura 2.

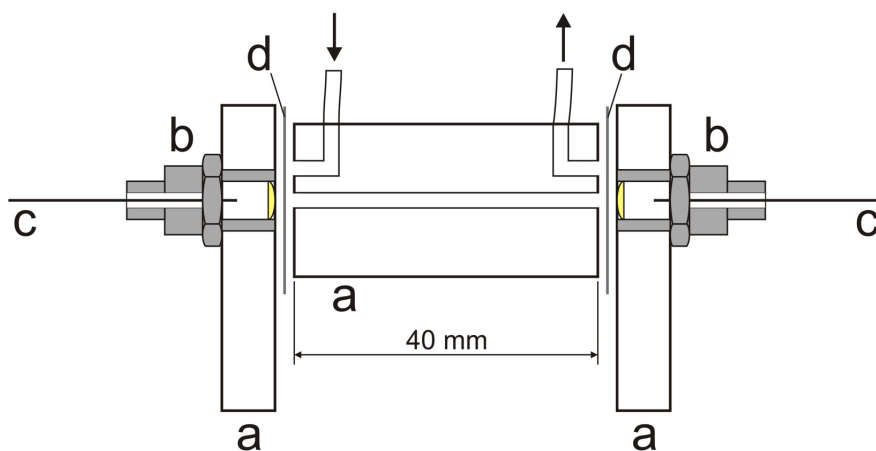


Figura 2. Desenho da cela de detecção. (a) blocos de acrílico; (b) conexões para fixar e alinhar os cabos de fibra óptica; (c) cabos de fibra óptica; (d) lâmina de poliéster

Equipamentos e acessórios complementares, tais como funis de separação, balões volumétricos, injetor proporcional, espectrofotômetro Femto, modelo 700 Plus equipado com uma cubeta de quartzo de 10 mm de caminho óptico e 80 μL de volume interno foram utilizados nos procedimentos para validação dos

procedimentos propostos para a determinação dos tensoativos aniônicos e catiônicos em águas.

3.2 Soluções

Todas as soluções foram preparadas com água destilada e deionizada ($18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$) obtida do sistema Milli-Q fabricado pela Millipore (Molsheim, France) e com reagentes de grau analítico.

3.2.1 Soluções estoque

Solução estoque DBS ($\text{C}_{18}\text{H}_{29}\text{NaO}_3\text{S}$, pureza 80 %) (Fluka) $0,001 \text{ mol L}^{-1}$ - pesaram-se 0,0436 g do reagente, dissolveram-se em aproximadamente 80 mL de água, transferiu-se para um balão volumétrico de 100 mL e completou-se o volume com água.

Solução de CPC ($\text{C}_{21}\text{H}_{38}\text{NCl}$, pureza 99 %) (Sigma-Aldrich) $0,001 \text{ mol L}^{-1}$ - pesaram-se 0,0340 g do reagente, dissolveram-se em aproximadamente 80 mL de água, transferiu-se para um balão volumétrico de 100 mL e completou-se o volume com água.

Solução de CTAB ($\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{BrN}$, pureza 99 %) (Merck) $0,001 \text{ mol L}^{-1}$ - pesaram-se 0,0365 g do reagente, dissolveram-se em aproximadamente 80 mL de água, transferiu-se para um balão volumétrico de 100 mL e completou-se o volume com água.

Solução de MO ($C_{14}H_{15}N_3NaO_3S$, pureza 99 %) (Merck) $0,001 \text{ mol L}^{-1}$ - pesaram-se 0,0327 g do reagente, dissolveram-se em aproximadamente 80 mL de água, transferiu-se para um balão volumétrico de 100 mL e completou-se o volume com água.

Solução de CAS ($C_{23}H_{13}Cl_2 Na_3O_9S$, pureza 65 %) (Sigma-Aldrich) $0,001 \text{ mol L}^{-1}$ - pesaram-se 0,0931 g do reagente, dissolveram-se em aproximadamente 100 mL de água, transferiu-se para um balão volumétrico de 100 mL e completou-se o volume com água.

Solução de Fe (III) $0,001 \text{ mol L}^{-1}$ - pesaram-se 0,1351 g de $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (pureza 99 %) (Merck) dissolveram-se em aproximadamente 400 mL de água, adicionou-se 5 mL de HCl concentrado e completou-se o volume com água para 500 mL.

Solução de acetato de potássio (CH_3COOK , pureza 99 %) (Merck) $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ - pesaram-se 49,075 g do sal, dissolveram-se em aproximadamente 400 mL de água, transferiu-se para um balão volumétrico de 500 mL e completou-se o volume com água.

Solução de ácido acético $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ - diluíram-se 5,71 mL do ácido acético glacial (Merck) em aproximadamente 800 mL de água e completou-se o volume com água para 1000 mL.

3.2.2 Soluções de trabalho

As soluções de trabalho foram preparadas a partir de diluições das soluções estoque.

3.2.2.1 Soluções de trabalho para a determinação de tensoativos aniônicos

Soluções de referência entre $0,1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ e $3,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ($0,35 - 10,5 \text{ mg L}^{-1}$) de DBS foram preparadas, diariamente, por diluição da solução de $0,001 \text{ mol L}^{-1}$.

Soluções entre $0,2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e $1,4 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de MO foram preparadas por diluição da solução $0,001 \text{ mol L}^{-1}$ em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de solução de acetato de potássio, ajustado o pH para 5,0 com ácido acético $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

Soluções entre $0,2 \times 10^{-4}$ e $1,4 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de CPC foram preparadas, diariamente, por diluição da solução de $0,001 \text{ mol L}^{-1}$.

3.2.2.2 Solução de trabalho para a determinação de tensoativos catiônicos

Soluções entre $0,1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ e $3,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de CPC foram preparadas, diariamente, por diluição da solução de $0,001 \text{ mol L}^{-1}$.

Soluções entre $0,1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ e $3,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de CTAB foram preparadas, diariamente, por diluição da solução da $0,001 \text{ mol L}^{-1}$.

Soluções entre $0,25 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e $2,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de CAS foram preparadas, diariamente, por diluição da solução $0,001 \text{ mol L}^{-1}$ em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de solução de acetato de potássio, ajustado o pH entre 4,0 e 8,0 com ácido acético $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

Soluções entre $0,5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e $4,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de Fe (III) foram preparadas por diluição da solução $0,001 \text{ mol L}^{-1}$.

Solução de potenciais interferentes Na^+ , K^+ , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} , NO_3^- , NO_2^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , Triton X-100 and LAS em concentrações entre

10 mg L⁻¹ e 1000 mg L⁻¹ foram preparadas em presença de 1,0 x 10⁻⁵ mol L⁻¹ (3,4 mg L⁻¹) de CPC.

3.3 Amostras

As amostras de efluentes domésticos e industriais foram coletadas em diferentes pontos de descarte. As amostras de águas superficiais foram coletadas em diferentes pontos dos rios Piracicaba e Corumbataí. Posteriormente, foram filtradas utilizando filtro 0,42 µm (Whatman) para remoção de sólidos em suspensão e estocadas em frascos âmbar à temperatura de 4^o C.

3.4 Descrição geral dos sistemas

O diagrama de blocos, representativo dos sistemas FIA empregado na determinação dos tensoativos aniônicos e catiônicos em águas, é mostrado na Figura 3. Um microcomputador, modelo Pentium 166 MHz, foi utilizado para o desenvolvimento de um programa escrito em linguagem VISUAL BASIC 3.0, para o controle das variáveis do sistema e aquisição dos dados. As mini-bombas solenóide e as válvulas solenóide de estrangulamento foram empregadas na construção do módulo de análises, em substituição às válvulas solenóide de três vias e à bomba peristáltica. O controle destes dispositivos foi realizado pelo microcomputador, através de uma interface eletrônica que foi confeccionada usando o circuito integrado ULN2803A, acoplada à saída da impressora que foi habilitada através do endereço &H378 (&H indica que o endereço é expresso em hexadecimal). A interface eletrônica é mostrada na Figura 4. Para o acionamento das mini-bombas

utilizou-se uma interface de potência de 12 V e intensidade de corrente de aproximadamente 2 A. Como sistema de detecção utilizou-se um espectrofotômetro Hewlett-Packard modelo 8452A, um espectrofotômetro multicanal com arranjo linear de fotodetectores tipo CCD e um fotômetro empregando LED como fonte de radiação acoplado a um multímetro digital com interface RS232, para a aquisição dos dados e conversão analógica/digital.

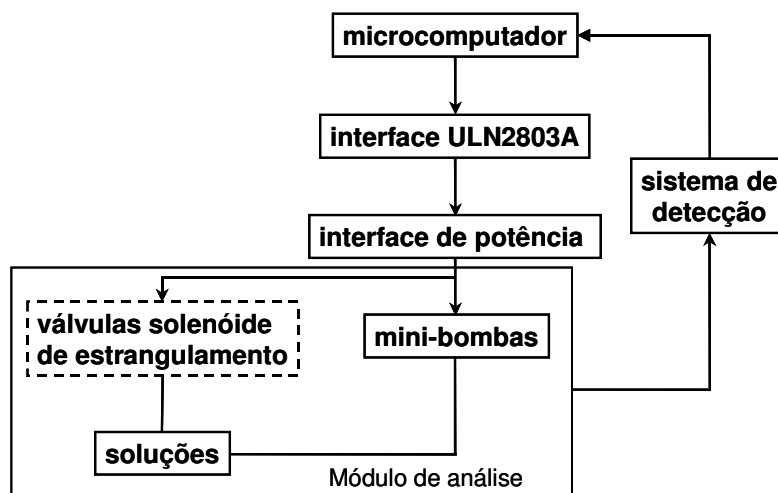


Figura 3. Diagrama de blocos dos sistemas utilizando o conceito da multicomutação. As válvulas solenóide de estrangulamento foram utilizadas somente no sistema para a determinação seqüencial de tensoativos aniônicos e catiônicos

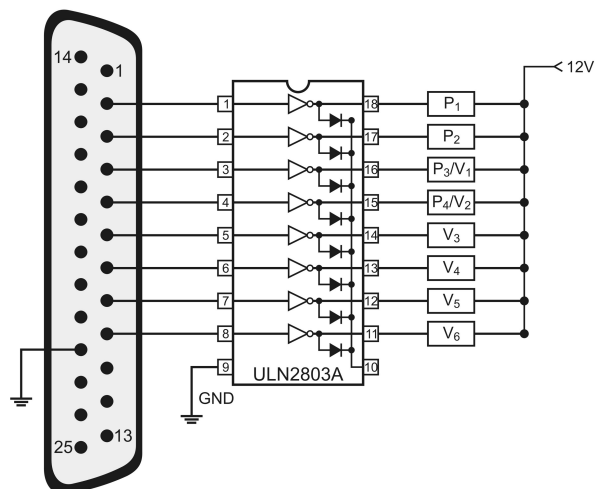


Figura 4. Diagrama da interface de controle do módulo de análises. P₁, P₂, P₃ e P₄ = mini-bombas solenóide; V₁, V₂, V₃, V₄, V₅ e V₆ = válvulas solenóide de estrangulamento

3.5 Espectrofotômetro multicanal com arranjo de fotodetectores tipo CCD

3.5.1 Descrição do espectrofotômetro

O espectrofotômetro multicanal com arranjo linear de fotodetectores tipo CCD consiste de uma lâmpada de tungstênio-halogênio como fonte de radiação, alimentada por uma fonte de 9 V. Cabos de fibra óptica com 0,5 mm de diâmetro foram utilizados para transporte da radiação até a cela de detecção e, posteriormente, até a interface contendo o monocromador e o arranjo de fotodetectores. A cela de fluxo foi posicionada em um suporte contendo conexões com lentes convergentes para a focalização do feixe de radiação, o qual permite o alinhamento dos cabos de fibra óptica na entrada e na saída da cela. O sistema de detecção é composto por um monocromador que permite a dispersão da radiação incidente sobre o arranjo linear de 1024 fotodetectores do tipo CCD e uma interface analógica/digital que permite a aquisição de dados num intervalo de comprimento de onda entre 280 e 840 nm.

O princípio de funcionamento do espectrofotômetro baseia-se nos fotodetectores inversamente polarizados acoplados a capacitores. Inicialmente, os capacitores estão carregados. A incidência da radiação sobre os fotodetectores, causa a descarga dos capacitores, a qual é proporcional à quantidade de radiação incidente. A diferença de potencial referente à carga remanescente em cada capacitor é transferida para um conjunto de dispositivos temporários e, posteriormente, para o microcomputador através da interface analógica/digital de 12 bits. O ciclo entre a incidência da radiação e a aquisição dos dados ocorre em intervalos de tempo de 100 ms. Na Figura 5 é apresentado o sistema de detecção

do espectrofotômetro com arranjos de fotodetectores tipo CCD fornecido pela Ocean Optics Inc.

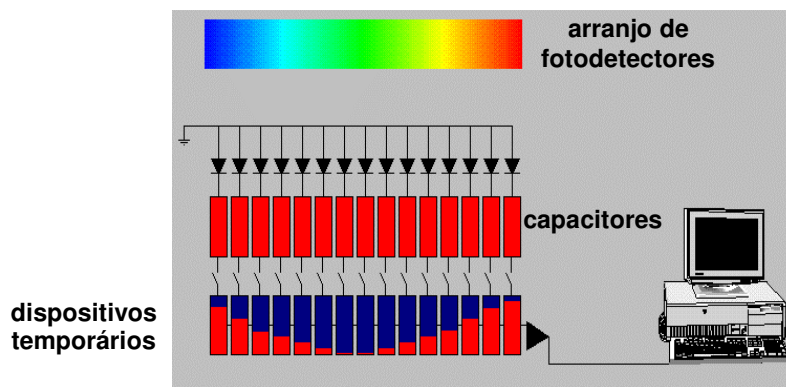


Figura 5. Ilustração do detector de arranjos de fotodetectores tipo CCD (OCEANOPTICS, Inc., 2004)

3.5.2 Calibração do espectrofotômetro

A calibração do espectrofotômetro multicanal é definida pela relação entre número do fotodetector e comprimento de onda. O fabricante recomenda que a calibração seja realizada periodicamente utilizando-se lâmpada de vapor de mercúrio. Entretanto, a calibração foi executada empregando quatro LEDs (azul, verde, amarelo e vermelho), previamente selecionados, com máximos de emissão conhecida, azul (424 nm), verde (564 nm), amarela (583 nm) e vermelho (656 nm). Os espectros dos LEDs estão apresentados na Figura 6.

Durante o desenvolvimento dos procedimentos propostos, realizaram-se três calibrações do espectrofotômetro multicanal. Na Tabela 3 são mostradas as correlações entre o comprimento de onda λ (nm) e o número do fotodetector (nf) no máximo de emissão dos LEDs. Nesta tabela, observa-se que não houve variação

entre as equações lineares durante o período de estudos, demonstrando robustez e estabilidade do espectrofotômetro multicanal em função das condições ambientais do laboratório. O coeficiente de correlação foi de 0,9999 indicando que o ajuste linear é adequado para a calibração do espectrofotômetro. Definida a equação, a mesma foi inserida no programa de aquisição de dados, desenvolvido na linguagem VISUAL BASIC 3.0, de forma que os sinais referentes a cada fotodetector sejam correlacionados ao comprimento de onda específico.

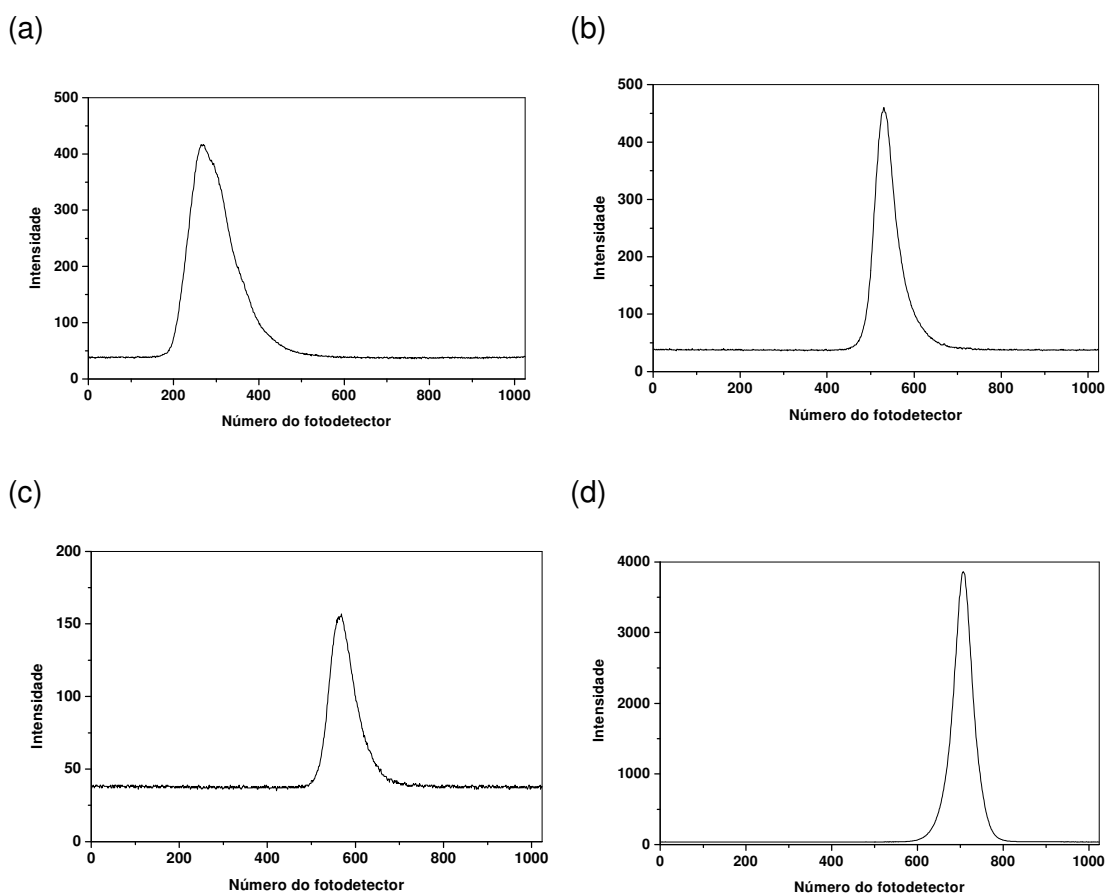


Figura 6. Espectros dos LEDs empregando-se o espectrofotômetro tipo CCD. (a) LED azul; (a) LED verde; (c) LED amarelo; (d) LED vermelho

Tabela 3 - Correlação entre o comprimento de onda e o número do fotodetector durante o desenvolvimento dos procedimentos propostos

Período (mês/ano)	Equação linear	Coefficiente de correlação (R)
Março/2003	$\lambda \text{ (nm)} = (284 \pm 4) + (0,524 \pm 0,007) * nf^a$	0,9998
Agosto/2004	$\lambda \text{ (nm)} = (281 \pm 1) + (0,531 \pm 0,003) * nf$	0,9999
Fevereiro/2005	$\lambda \text{ (nm)} = (283 \pm 3) + (0,523 \pm 0,005) * nf$	0,9999

^a número do fotodetector

Após a primeira calibração, realizou-se a leitura do espectro com uma lâmpada de vapor de mercúrio para avaliar a eficiência da calibração com o conjunto de LEDs. O espectro de comprimento de onda, apresentado na Figura 7 foi concordante com os descritos na literatura (LIDE, 1997), demonstrando a possibilidade da utilização do conjunto de LEDs como calibradores secundários em espectrofotômetros multicanal.

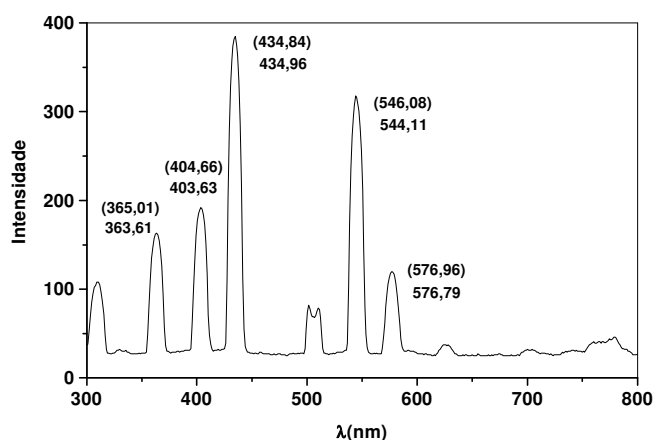


Figura 7. Espectros da lâmpada de mercúrio empregando o espectrofotômetro tipo CCD. Valores entre parênteses representam os comprimentos de onda (nm) referente à literatura (LIDE, 1997)

3.6 Construção de um fotômetro empregando LEDs como fonte de radiação

Foi construído um fotômetro empregando dois LEDs (azul de alto brilho, $\lambda_{\text{max}} = 470 \text{ nm}$ e vermelho de alto brilho, $\lambda_{\text{max}} = 652 \text{ nm}$) como fonte de radiação e um fotodiodo como detector, conforme o circuito eletrônico apresentado na Figura 8. Os LEDs foram acionados pelo computador, através de linhas de saída da porta da impressora (pino 1 e 14), utilizando-se o circuito integrado ULN2803A que foi utilizado como chave, aterrando os cátodos dos LEDs. O brilho dos LEDs foram ajustados através da variação da tensão de saída do CI₁ e CI₂, a qual foi controlada pelos resistores variáveis R₁ e R₂ que alterando suas resistências permitiram o ajuste da intensidade da radiação dos LEDs.

Através do programa de controle, foram habilitadas as saídas digitais da porta de impressora (Figura 8, pino 1 ou 14) chaveando o circuito de controle dos LEDs. Desta forma, foi possível a passagem da corrente elétrica através dos LEDs (LED₁ ou LED₂), proporcionando a emissão da radiação eletromagnética na região visível correspondente ao LED azul ou LED vermelho.

Como detector, foi empregado um fotodiodo de silício (IPL10530DAL) que possui em sua extremidade uma lente de convergência que focaliza a radiação emitida pelos LEDs através da cela de detecção em seu próprio sistema de amplificação de sinal. Na Figura 9 é mostrada a curva de resposta do fotodiodo em função do comprimento de onda. Nota-se que a sensibilidade do fotodetector é maior na região do espectro infravermelho próximo, contudo, pode ser aplicado para a região do espectro visível. Associado ao fotodiodo foi utilizado um amplificador operacional (OP07), cuja função foi amplificar o sinal analítico e compatibilizar a impedância entre o sinal de saída do detector e a interface de conversão

analógica/digital, que foi constituída por um multímetro digital com interface serial RS232.

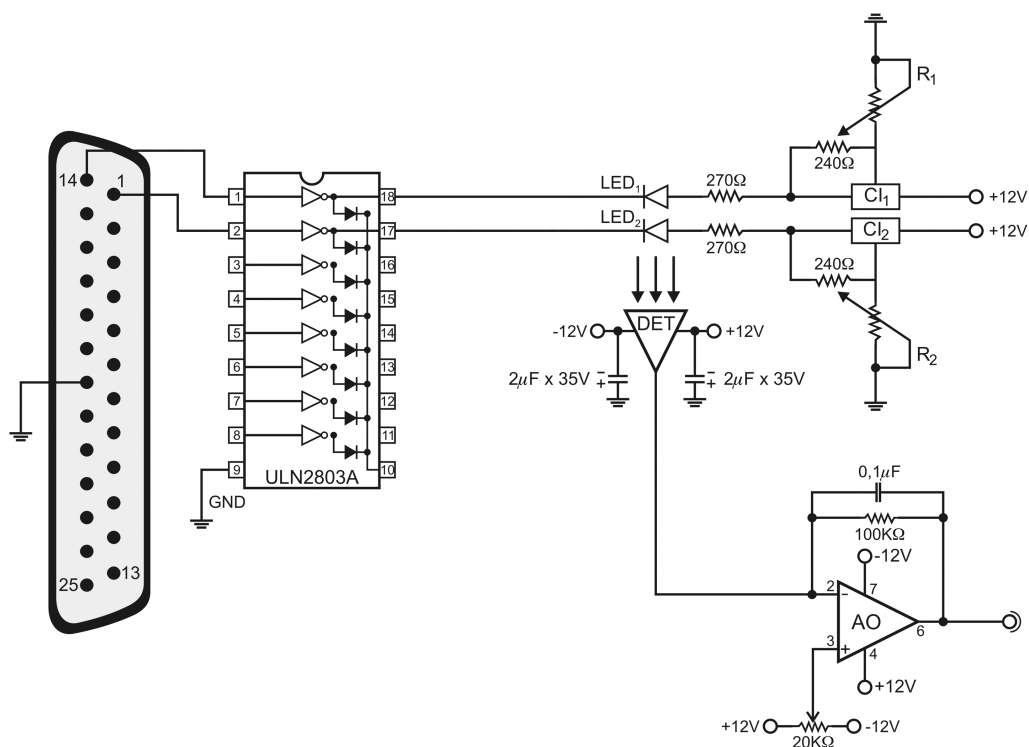


Figura 8. Circuito eletrônico do fotômetro. LED₁ = LED azul alto brilho; LED₂ = LED vermelho alto brilho; C₁ e C₂ = LM317; R₁ e R₂ = resistores variáveis de 5KΩ; DET = fotodiodo IPL10530DAL; AO = amplificador operacional OP07

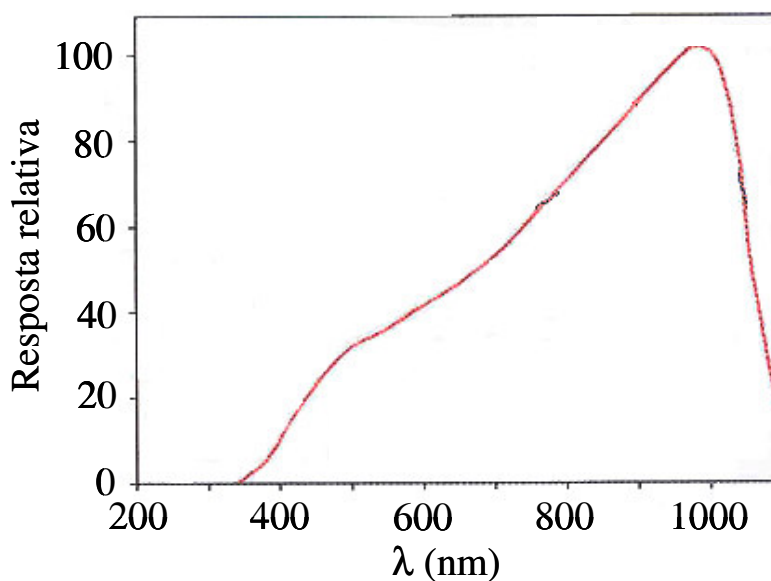


Figura 9. Curva de resposta do detector em função do comprimento de onda

Na Figura 10 é mostrada a fonte de radiação acoplada à cela de fluxo. Os LEDs azul (a) e vermelho (b) com máximos de emissão em 470 nm e 650 nm, respectivamente, foram lixados até formarem um ângulo de 45° e, posteriormente, colados e fixados em um suporte de acrílico. Um suporte de celeron (C₁) foi utilizado para fixar a fibra óptica de 2 mm de espessura (f). Este suporte com a fibra óptica foi estrategicamente posicionado no ponto onde o feixe de radiação dos dois LEDs se cruzam. Desta forma, parte da radiação emitida pelos LEDs é coletada pela fibra óptica, que a conduz até a cela de fluxo. A cela de fluxo foi construída em acrílico, com 40 mm de comprimento e 300 µL de volume interno. Os blocos de celeron, c₂ e c₃ foram fixados nas extremidades do bloco d₁ com a função de fixar e de alinhar o cabo de fibra óptica (f) e o detector (g), respectivamente, no corpo da cela (d₁). Um segundo suporte de acrílico (d₂) foi utilizado para proporcionar maior estabilidade ao cabo de fibra óptica na entrada da cela de detecção. Lâminas de poliéster (e) foram usadas para vedar a entrada e a saída da cela de fluxo, os quais funcionaram como janela para a passagem da radiação proveniente da fonte de radiação.

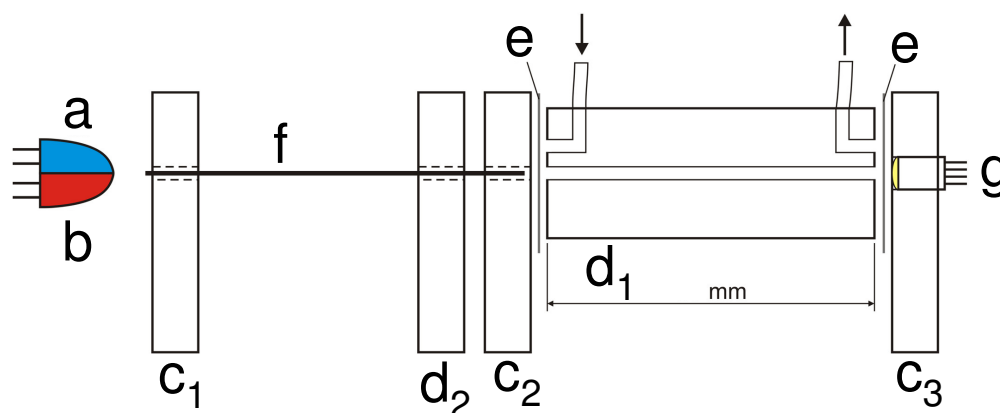


Figura 10. Acoplamento dos LEDs e do detector à cela em fluxo. a - LED azul; b - LED vermelho; c₁, c₂, c₃ - blocos de celeron; d₁ e d₂ - blocos de acrílico; e - lâminas de poliéster; f - cabo de fibra óptica e g - fotodiodo

3.7 Descrição dos programas

Os programas foram desenvolvidos em linguagem VISUAL BASIC 3.0, os quais foram estruturados para realizar o controle das variáveis dos sistemas propostos e a aquisição dos dados. Para a aquisição dos dados nos procedimentos de determinação dos tensoativos aniônicos e catiônicos foi empregada a interface analógica/digital do espectrofotômetro multicanal. Entretanto, quando desenvolveu-se o procedimento para a determinação seqüencial dos tensoativos aniônicos e catiônicos utilizou-se como interface analógica/digital um multímetro com saída serial RS232.

Empregando o espectrofotômetro multicanal, foi possível a obtenção de espectros de absorção relacionando-se absorbância versus comprimento de onda e absorbância versus tempo, em diferentes comprimentos de onda.

Para a obtenção dos espectros em absorbância (A) em função do comprimento de onda, isto é, intensidades geradas pelos 1024 fotodetectores, devem ser realizadas leituras na ausência de radiação proveniente da lâmpada de tungstênio-halogênio (medidas no escuro) e das respectivas soluções de referência. Desse modo, aplicando-se a equação $A = -\log((I_2 - I_0) / (I_1 - I_0))$ onde, I_0 = intensidade no escuro, I_1 = intensidade com a solução de referência e I_2 = intensidade com a solução da amostra, pode-se calcular a absorbância relativa da solução da amostra. Para as medidas de absorbância em função do tempo realizou-se o mesmo procedimento, no entanto, apenas são armazenados os dados correspondentes aos comprimentos de onda previamente selecionados (ROCHA, 2000).

A apresentação visual do programa foi realizada na forma de formulários ou telas, que permite ao usuário interagir com o programa selecionando as variáveis de entrada de dados através de caixas de texto (MICROSOFT® VISUAL BASIC™, 1993).

Para o desenvolvimento desse trabalho foram escritos programas independentes para os tensoativos a serem determinados, contudo, manteve-se a estrutura básica de programação. Para tanto, foram desenvolvidos dois formulários para a interação com o usuário, semelhantes ao apresentado por ROCHA (2000).

O primeiro formulário (Figura 11a), permite que o usuário entre com as variáveis de interesse, tais como tempo de leitura, número de replicatas, número de ciclos de amostragem, tempo de acionamento das mini-bombas solenóide e comprimento de onda. O comprimento de onda relaciona-se automaticamente através de linhas de programação, definindo o número do fotodetector correspondente para que a aquisição dos espectros de absorção em função do tempo sejam gerados no comprimento de onda definido pelo usuário. Na parte central do formulário foram reservados quatro espaços, onde os sinais transientes são visualizados em quatro comprimentos de onda diferentes. Entretanto, pode-se programar para que sejam gerados espectros em quantos comprimentos de onda forem necessários.

Previamente, através da linha de Menu Arquivo, situado na parte superior do formulário principal, define-se o caminho para que os dados gerados sejam salvos. Posteriormente, realiza-se a leitura no escuro através de um botão de comando inserido no formulário. Caso essas operações não sejam executadas, caixas de mensagens inseridas no programa informam ao usuário as operações que

devem ser realizadas antes da execução do programa para introdução de soluções de amostra e reagente e aquisição dos dados.

Foram inseridos no formulário, botões de comandos independentes que executam os programas para a determinação dos tensoativos. As leituras de referência são realizadas antes da inserção da amostra. Após a aquisição dos sinais transientes, os dados são salvos em matrizes independentes onde os valores de tempos são associados aos valores de absorbância nos diferentes comprimentos de onda.

Para acessar o segundo formulário foi criado um caminho através da linha de Menu Arquivo. O segundo formulário (Figura 11b) permite a aquisição de espectros (em absorbância ou em intensidade) em função do comprimento de onda, como também, a calibração do espectrofotômetro. Nesse formulário foram inseridos quatro botões de comando, Leitura, Salvar, Limpar e Calibração espectro.

Antes de executar a leitura da amostra, deve-se proceder à leitura no escuro e de referência, respectivamente. Após a aquisição dos espectros, os mesmos devem ser salvos utilizando-se o botão de comando Salvar, onde está previamente definido o diretório que deve ser salvo. Os arquivos são criados como descrito no formulário principal, contudo, os valores de comprimentos de onda são associados a valores de absorbância.

A partir do botão de comando Calibração Espectro é possível executar a calibração do espectro através de leituras seqüenciais dos LEDs, previamente selecionados, descritos na secção 3.5.2.

(a)

(b)

Figura 11. Formulários para a interação com o usuário. (a) formulário principal; (b) formulário secundário

3.8 Desenvolvimento do procedimento para a determinação de tensoativos aniônicos em águas

A determinação dos tensoativos aniônicos em águas foi baseada na substituição do reagente cromogênico alaranjado de metila (MO) pelo tensoativo aniônico, dodecilbenzeno sulfonato de sódio (DBS), na formação do par iônico com o tensoativo catiônico, cloreto de cetilpiridino (CPC) em pH 5,0. Primeiramente, realizou-se a formação do par iônico MO^- - CPC^+ e, posteriormente, adicionando-se o tensoativo aniônico, ocorre a formação do par iônico DBS^- - CPC^+ , liberando o íon MO^- que foi monitorado na faixa de comprimento de onda entre 300 e 800 nm.

O diagrama de fluxos, baseado no conceito de multicomutação e amostragem binária para a determinação de tensoativos aniônicos em águas é apresentado na Figura 12.

Inicialmente, com o percurso analítico todo preenchido, os reagentes MO e CPC estão misturados no reator B_1 até a confluência y , e a solução transportadora (água) preenche o restante do percurso analítico, da confluência y até a cela de fluxo.

A estratégia de amostragem binária foi empregada para a inserção das alíquotas de amostra e reagente. As mini-bombas P_2 e P_3 foram acionadas simultaneamente (ligado/desligado), inserindo as alíquotas das soluções de reagentes R_1 e R_2 . Ambas mini-bombas foram acionadas seqüencialmente, com a mini-bomba P_1 inserindo a solução de referência ou amostra, conforme apresentado no diagrama de tempo (Fig. 12). Posteriormente, acionava-se P_4 para o transporte da zona de amostragem e detecção do analito. As mini-bombas P_1 , P_2 , P_3 e P_4 foram

acionadas com frequência de 5 Hz, correspondendo ao tempo de acionamento de 0,1s/0,1s (ligado/desligado).

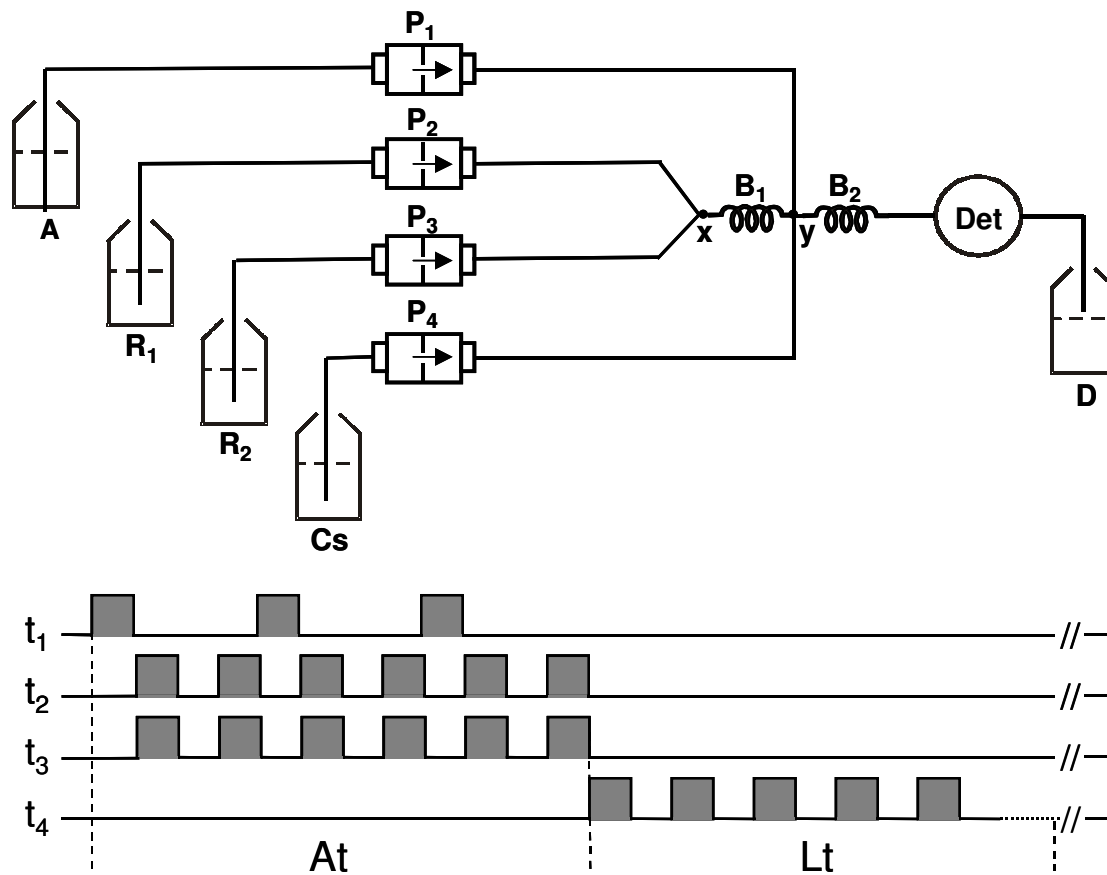


Figura 12. Diagrama de fluxos do módulo de análise. A = solução de referência ou amostra; R₁ = MO preparado em solução de acetato 0,1 mol L⁻¹, pH 5,0; R₂ = CPC; Cs = solução transportadora, H₂O; P₁, P₂, P₃ e P₄ = mini-bombas solenóide; B₁ e B₂ = reatores, 0,8 mm d.i. TPFPE; x e y = pontos de confluências; Det = espectrofotômetro; D = descarte. Diagrama de tempo. t₁, t₂, t₃ e t₄ = acionamento por pulsos 0,1s/0,1s (ligado/desligado) das mini-bombas P₁, P₂, P₃ e P₄, respectivamente, At = Amostragem, Lt = Leitura. As superfícies em negrito indicam que as mini-bombas estão ligadas

3.8.1 Estudo da interação entre MO⁻-CPC⁺ e DBS⁻-CPC⁺

A interação entre o reagente cromogênico MO e o tensoativo catiônico CPC e, posterior, adição do tensoativo DBS foi estudada com o intuito de avaliar a

formação dos pares iônicos MO^- - CPC^+ e DBS^- - CPC^+ . Para a interação entre MO e CPC realizaram-se 50 ciclos entre R_1 e R_2 (Fig. 12) para garantir a mistura homogênea entre os reagentes, e para que a cela de detecção estivesse totalmente preenchida com a mistura dos reagentes. Após 50 ciclos, foram realizadas as aquisições dos espectros de absorção na faixa de comprimento de onda entre 300 e 800 nm. Após a aquisição dos dados acionou-se a mini-bomba P_4 para a limpeza do sistema. Neste estudo, fixou-se a concentração de MO em $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e variaram-se as concentrações de CPC entre $2,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ e $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.

O mesmo processo foi utilizado para a formação do par iônico DBS^- - CPC^+ . Para tanto, as mini-bombas P_2 e P_3 foram acionadas simultaneamente e, posteriormente, acionou-se a mini-bomba P_1 inserindo a solução de referência ou amostragem. Desta forma, também foram realizados 50 ciclos de amostragem, garantindo que o percurso analítico e a cela de detecção fossem preenchidos com a zona de amostra. Após 50 ciclos, foram realizadas as aquisições dos espectros de absorção na faixa de comprimento de onda entre 300 e 800 nm. Após a aquisição dos dados acionou-se a mini-bomba P_4 para a limpeza do sistema. Neste estudo, fixou-se a concentração de MO e CPC em $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e variaram-se as concentrações de DBS entre $1,4 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ e $1,7 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.

Para os estudos posteriores, o íon alaranjado de metila foi monitorado em 464 nm (máximo de absorção do MO) e 700 nm para correções de possíveis perturbações causadas por efeito Schlieren (ZAGATTO et al., 1990; ROCHA e NOBREGA, 1996) ou surgimento de bolhas no sistema. O sinal analítico foi considerado como sendo a diferença dos sinais em 464 nm e 700 nm (ZAGATTO et al., 1990).

3.8.2 Influência da concentração dos reagentes MO e CPC

A concentração dos reagentes MO e CPC influenciam na sensibilidade do procedimento proposto para a quantificação do tensoativo aniônico. Para tanto, empregando o módulo de análises apresentado na Figura 12, avaliou-se a concentração do CPC entre $0,2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e $1,4 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e do MO entre $0,6 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e $1,4 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ em meio acetato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 5,0. Fixou-se a concentração do DBS em $5,7 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ ($2,0 \text{ mg L}^{-1}$), o comprimento dos reatores B_1 e B_2 em 100 cm, razão volumétrica entre a mistura dos reagentes e a solução de referência em 1:1(v/v) e 50 ciclos de amostragem.

3.8.3 Influência dos parâmetros físicos do sistema

Os parâmetros físicos do sistema proposto podem influenciar no desenvolvimento da reação para a formação dos pares iônicos $\text{MO}^- \text{-CPC}^+$ e $\text{DBS}^- \text{-CPC}^+$. Assim, foram estudados: razão volumétrica entre a mistura dos reagentes e a solução de referência variando-se entre 4:1 (v/v) e 1:2 (v/v), que foi controlado pelo número de pulsos em cada ciclo; o tempo de acionamento das mini-bombas solenóide (ligado/desligado) para a introdução das soluções de referência e reagentes variando-se entre 0,1 s e 1,0 s; o comprimento dos reatores B_1 e B_2 variando-se entre 10 e 125 cm; número de ciclos de amostragem variando-se entre 10 e 50 ciclos.

3.8.4 Análises das amostras

Com a realização dos estudos pertinentes para o desenvolvimento do procedimento proposto para a determinação de tensoativos aniônicos em águas, foram analisadas 5 amostras de efluentes domésticos e industriais. Para isso, empregou-se curva analítica e o método de adição de padrão. Os testes de adição e recuperação foram realizados adicionando-se concentrações da solução de DBS entre 1,0 e 3,0 mg L⁻¹. Os resultados obtidos pelo método proposto foram comparados com o método de referência.

3.9 Método de referência para a determinação de tensoativos aniônicos

Para a comparação dos resultados, as amostras foram analisadas empregando-se o método oficial (A.P.H.A. et al., 1999) adaptado por KOGA et al. (1999) e RÓDENAS-TORRALBA (2005a). No balão de separação de 250 mL foram adicionados 100 mL de amostra, 10 mL de 1,0 x 10⁻³ mol L⁻¹ de azul de metileno em 0,75 mol L⁻¹ de H₂SO₄ e 15 mL de clorofórmio. Agitou-se vigorosamente durante 1 minuto e deixou-se em repouso. Após a separação das fases, a fração orgânica foi coletada. Para cada amostra, foram realizadas mais três extrações adicionais com 10 mL de clorofórmio. Após as extrações, as alíquotas da fase orgânica foram homogeneizadas e completou-se o volume com clorofórmio para 50 mL. As medidas foram realizadas monitorando-se em 654 nm. A curva analítica foi obtida empregando-se soluções de referência do tensoativo DBS entre 0,1 e 0,5 mg L⁻¹ (3,0 x 10⁻⁷ - 1,4 x 10⁻⁷ mol L⁻¹), aplicando-se o mesmo procedimento apresentado no processamento da amostra.

3.10 Desenvolvimento do procedimento para a determinação de tensoativos catiônicos em águas

A determinação de tensoativos catiônicos em águas foi baseada na formação do complexo ternário CAS-Fe (III)-CPC. Para o desenvolvimento do procedimento proposto utilizou-se o mesmo sistema apresentado na Figura 12, contudo, R₁ e R₂ correspondem às soluções de CAS e Fe (III), respectivamente.

A estratégia de amostragem foi semelhante ao citado na seção 3.8. As mini-bombas P₂ e P₃ foram acionadas seqüencialmente com P₁, e P₄ permaneceu desligada, como mostrado no diagrama de tempo na Figura 12. Os tempos de acionamento das mini-bombas solenóide foram mantidos em 0,1s/0,1s (ligado/desligado).

3.10.1 Estudos da formação do complexo CAS-Fe (III)-CPC

Primeiramente, estudou-se a formação do complexo ternário CAS-Fe (III)-CPC empregando-se o espectrofotômetro multicanal, monitorando-se entre 300 nm e 800 nm. Utilizando-se a estratégia de amostragem binária, realizaram-se 50 ciclos de amostragem, garantindo a homogeneidade entre a solução de amostra e a mistura dos reagentes, e o preenchimento da cela de detecção. Após 50 ciclos, foram realizadas as aquisições dos espectros de absorção do complexo formado. Após a aquisição dos dados, acionou-se a mini-bomba P₄ para limpeza do sistema para, posteriormente, iniciar um novo ciclo. Para este estudo, foram utilizadas as soluções de CAS $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ em solução acetato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 5,0, de Fe (III) $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e de CPC variando-se entre $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ e $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.

Nos estudos subseqüentes, os sinais transientes foram monitorados simultaneamente em 650 nm, máximo de absorção do complexo formado, e em 750 nm para a correção de perturbações de correntes do efeito Schlieren (ZAGATTO et al., 1990). A diferença entre os sinais transientes foi estimada como sinal analítico.

3.10.2 Influência da concentração hidrogeniônica (pH) do CAS

O efeito da concentração hidrogeniônica (pH) na solução de CAS $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, preparada em solução acetato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ foi avaliado variando-se o pH entre 4,0 e 8,0. Mantiveram-se constantes a concentração da solução de Fe (III) em $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, a razão volumétrica entre solução de referência e de reagentes em 1:1 (v/v), o comprimento dos reatores B_1 e B_2 em 100 cm e 30 ciclos de amostragem. A solução de referência de CPC foi variada entre $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ e $3,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.

3.10.3 Influência da concentração dos reagentes CAS e Fe (III)

Após a seleção da concentração hidrogeniônica (pH) da solução de CAS, realizou-se o estudo da concentração da solução de CAS e de Fe (III). Para tanto, variaram-se as concentrações das soluções de CAS entre $0,5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e $2,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ em solução acetato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 4,5, e da solução de Fe (III) entre $0,5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e $3,5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. Neste estudo, utilizaram-se soluções de CPC entre $0,25 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ e $3,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ (0,85 - 10,2 mg L^{-1}). Os parâmetros

físicos do sistema foram mantidos constantes, conforme apresentado na secção anterior.

3.10.4 Influência dos parâmetros físicos do sistema

Depois de selecionados todos os parâmetros químicos do sistema proposto, avaliaram-se os parâmetros físicos, relação volumétrica entre as soluções dos reagentes CAS-Fe (III) e CPC, comprimento das bobinas de reação B₁ e B₂ e número de ciclos de amostragem. Para o estudo da razão volumétrica do complexo, variaram-se as relações de (CAS-Fe (III)):CPC em 4:1(v/v), 3:1 (v/v), 2:1 (v/v), 1:1 (v/v), 1:2 (v/v) e 1:3 (v/v). Posteriormente, variou-se o número de ciclos de amostragem entre 10 e 50, e o comprimento da bobina de reação B₁ entre 10 cm e 100 cm e B₂ entre 10 cm e 120 cm. Para estes estudos, fixaram-se as concentrações das soluções de CAS e Fe (III) em $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e $2,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, respectivamente, e variou-se a concentração do CPC entre $0,25 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ e $3,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ (0,85 - 10,2 mg L⁻¹).

Para melhorar a sensibilidade do procedimento proposto foi utilizada a cela de detecção apresentada na secção 3.1, Figura 2. Para tanto, variou-se a concentração do CPC entre $0,1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ e $3,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ (0,34 - 10,2 mg L⁻¹).

3.10.5 Avaliação dos potenciais interferentes

Estudos de interferências foram realizados com os potenciais interferentes TX-100, LAS, Na⁺, K⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Ni²⁺, Mn²⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Al³⁺, NO₃⁻, NO₂⁻, PO₄³⁻ e

SO_4^{2-} variando-se as concentrações destas soluções entre 10 mg L^{-1} e 1000 mg L^{-1} em presença de $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ($3,4 \text{ mg L}^{-1}$) de CPC.

3.10.6 Análises das amostras

Com o sistema proposto otimizado, realizaram-se análises de 10 amostras de águas coletadas no rio Piracicaba, sendo que seis amostras foram analisadas diretamente e em quatro amostras foram adicionados tensoativos catiônico CPC e/ou CTAB nas concentrações de $3,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ ($1,0 \text{ mg L}^{-1}$), $4,4 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ ($1,5 \text{ mg L}^{-1}$), $8,8 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ ($3,0 \text{ mg L}^{-1}$) e $1,2 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ($4,0 \text{ mg L}^{-1}$). As amostras foram analisadas com o sistema proposto utilizando-se curva analítica e pelo método de adição de padrão. Também, foram realizados testes de adição e recuperação, adicionando-se às soluções de amostras da solução de CPC nas concentrações entre $0,5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ e $2,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ($1,7 - 6,8 \text{ mg L}^{-1}$).

3.11 Método de validação para a determinação de tensoativos catiônicos

Para a comparação dos resultados, as amostras foram analisadas empregando o procedimento em fluxo proposto por PATEL e PATEL (1999), conforme apresentado na Figura 13. O método foi baseado na formação do complexo Fe (III)-SCN⁻-CPC, em meio ácido. O procedimento consiste na introdução contínua dos reagentes Fe $1,5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ em meio ácido $0,005 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$ ($0,8 \text{ mL min}^{-1}$) e tiocianato de amônio $0,7 \text{ mol L}^{-1}$ ($0,6 \text{ mL min}^{-1}$). A solução de

amostra (600 μL) foi inserida na solução transportadora (água, $0,8 \text{ mL min}^{-1}$) onde reage com o Fe e, posteriormente, com o tiocianato de amônio formando o complexo ternário que foi monitorado em 475 nm.

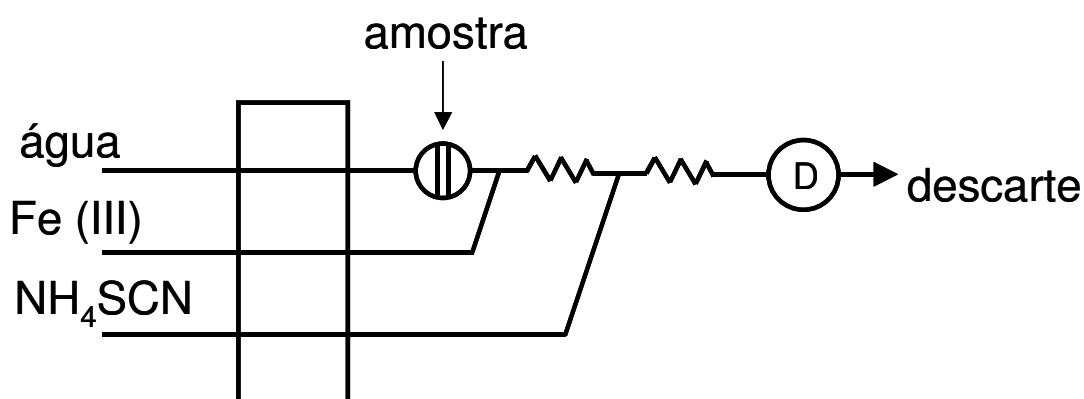


Figura 13. Diagrama de fluxo do método comparativo para a determinação de tensoativos catiônicos em águas (PATEL; PATEL, 1999)

3.12 Desenvolvimento do sistema para a determinação espectrofotométrica seqüencial de tensoativos aniônicos e catiônicos em águas naturais

O diagrama de fluxos para a determinação seqüencial dos tensoativos aniônicos e catiônicos, baseado no conceito de multicomutação e amostragem binária, é apresentado na Figura 14. As válvulas V_1 , V_2 , V_3 , V_4 e V_5 são normalmente fechadas, isto é, quando estão desligadas não permitem o fluxo das soluções para o sistema, e V_6 é normalmente aberta, então, quando desligada, permite o fluxo das soluções.

O módulo de análise foi gerenciado de acordo com seqüência de acionamento das válvulas solenóide de estrangulamento e mini-bombas solenóide apresentada na Tabela 4. Para os estudos de otimização do sistema foi empregado

o espectrofotômetro multicanal. Posteriormente, realizaram-se estudos referentes à utilização do fotômetro utilizando LEDs como fonte de radiação, e a determinação dos tensoativos em águas superficiais.

Inicialmente, com o percurso analítico todo preenchido, os reagentes MO e CPC estão misturados no reator B₁, os reagentes Fe (III) e CAS estão misturados no reator B₂, e a solução transportadora (água) preenche o percurso analítico desde a confluência z até a cela de detecção.

A estratégia de amostragem binária foi empregada para a inserção das alíquotas de soluções de amostra e de reagentes. A mini-bomba P₁ foi empregada para a inserção das soluções de reagentes e de amostra (Tabela 4, etapas 1 e 3) e a mini-bomba P₂, para o transporte da zona de amostragem até a detecção e limpeza do sistema (Tabela 4, etapas 2 e 4). As mini-bombas foram acionadas com frequência de 5 Hz, que corresponde ao tempo de acionamento de 0,1s/0,1s (ligado/desligado).

Para a determinação dos tensoativos aniônicos, a válvula V₆ foi mantida acionada e as válvulas V₁, V₂ e V₃ foram acionadas seqüencialmente, sendo que, quando V₁ era acionada, simultaneamente acionava-se P₁ (1 pulso) para a introdução da solução de referência ou amostra (A) e, quando V₂ e V₃ foram acionadas, simultaneamente acionou-se P₁ (2 pulsos) para cada válvula, para a introdução das soluções dos reagentes R₁ e R₂. Desta forma, alíquotas de soluções de referência ou amostra foram inseridas em B₃ em *tanden* (ROCHA, 2002) com a solução de mistura dos reagentes. Após os ciclos de amostragem, todas as válvulas foram desligadas e acionou-se a mini-bomba P₂ (180 pulsos) para o transporte da zona de amostragem até a cela de detecção e limpeza do sistema, conforme

apresentado na Tabela 4. Os sinais transientes foram monitorados em 464 nm e 730 nm e a diferença entre os sinais foi estimada como sinal analítico.

Para a determinação dos tensoativos catiônicos, o acionamento das válvulas e das mini-bombas foi semelhante ao apresentado anteriormente para a determinação dos tensoativos aniônicos. Contudo, para a introdução das soluções dos reagentes Fe (III) e CAS foram utilizadas as válvulas V_4 e V_5 , respectivamente (Tabela 4, etapa 3). Os sinais analíticos foram monitorados em 650 e 750 nm.

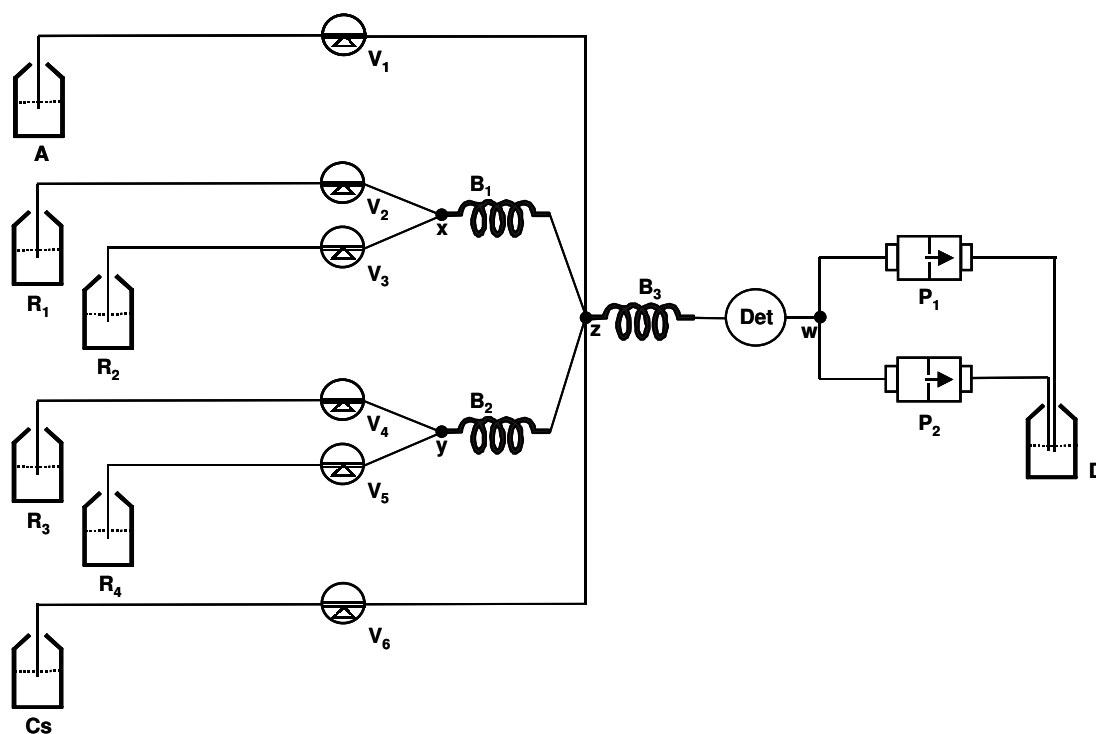


Figura 14. Diagrama de fluxos do módulo de análises. V_1 , V_2 , V_3 , V_4 , V_5 , e V_6 = válvulas solenóide de estrangulamento; P_1 e P_2 = mini-bombas solenóide; A = solução de referência ou amostra; R_1 = MO; R_2 = CPC; R_3 = CAS; R_4 = Fe (III) ; Cs = solução transportadora, H_2O ; x, y, z e w = pontos de confluência; B_1 e B_2 = reatores (10 cm); Det = Detector (cela de detecção com 40 mm de caminho óptico, 225 μ L de volume); D = descarte

Tabela 4 - Seqüência operacional do sistema em fluxo apresentado na Fig. 14

Tensoativo	Etapa	Evento	V ₁	V ₂	V ₃	V ₄	V ₅	V ₆	P ₁	P ₂	Pulsos	Ciclos
Aniônico	1	Introdução de A, R ₁ e R ₂ Transporte da zona	1	0	0	0	0	1	1/0	0	1	30
			0	1	0	0	0	1	1/0	0	2	
			0	0	1	0	0	1	1/0	0	2	
	2	de amostragem e detecção	0	0	0	0	0	0	0	1/0	180	1
Catiônico	3	Introdução de A, R ₃ e R ₄ Transporte da zona	1	0	0	0	0	1	1/0	0	1	30
			0	0	0	1	0	1	1/0	0	2	
			0	0	0	0	1	1	1/0	0	2	
	4	de amostragem e detecção	0	0	0	0	0	0	0	1/0	180	1

Inicialmente, foi avaliada a capacidade de aspiração das mini-bombas através de um longo percurso, pois as mini-bombas foram posicionadas depois da cela de detecção. Para tanto, variou-se o número de pulsos de P_1 , que corresponde a mini-bomba solenóide utilizada para a inserção das soluções de amostra e reagentes, entre 10 e 40 pulsos, acionando-se, separadamente, as válvulas V_1 e V_5 , que correspondem a inserção da solução de amostra e do reagente Fe (III), respectivamente. O volume dispensado pela mini-bomba solenóide foi determinado por gravimetria. Posteriormente, avaliou-se a eficiência de mistura das alíquotas de soluções de amostra e da mistura dos reagentes variando-se o comprimento da bobina de reação B_3 entre 10 e 200 cm. Para tanto, fixou-se a concentração de CAS, Fe (III) e CPC em $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $2,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e $0,5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, respectivamente, ciclos de amostragem em 30, razão volumétrica (CAS-Fe (III)):CPC em 2:1 (v/v) e bobina de reação, B_2 , em 10 cm.

Para a determinação dos tensoativos catiônicos foi estudado o número de ciclos de amostragem variando-se entre 10 e 50 ciclos. Os demais parâmetros, tais como razão volumétrica, concentrações dos reagentes e concentração hidrogeniônica foram mantidas constantes, pois os estudos de otimização foram apresentados na secção 3.10 e, posteriormente, serão discutidos na secção 4.2.

Devido à utilização de uma cela de fluxo de longo caminho óptico, diferente da utilizada no primeiro experimento para a determinação dos tensoativos aniônicos, realizou-se novamente a otimização das concentrações dos reagentes CPC e MO. Para tanto, utilizando-se soluções de referência de DBS entre $0,1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ e $3,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ($0,349 - 10,5 \text{ mg L}^{-1}$) variaram-se as concentrações de MO e CPC entre $0,2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. Posteriormente, foi estudado o número de ciclos de amostragem variando-se entre

10 e 50 ciclos. A razão volumétrica entre a solução dos reagentes e da amostra foi mantida em 2:1 (v/v).

Depois de estabelecidos os parâmetros químicos e físicos do sistema proposto para a determinação de tensoativos aniônicos e catiônicos em águas, desenvolveu-se um fotômetro com LEDs e fotodetector para a análise das amostras de água.

Neste sentido, foram realizados estudos para avaliar a sensibilidade do fotômetro. Foi empregada a estratégia de fluxo-parado em sistemas de análises em fluxo para melhorar a sensibilidade do método proposto. Deste modo, avaliou-se a estabilidade do sinal analítico em diferentes fundos de escala. Para determinação dos tensoativos aniônicos variou-se o número de leituras entre 3 e 30 utilizando-se fundo de escala de 0,5 V e 1,0 V. Neste estudo, fixou-se a concentração dos reagentes MO e CPC em $0,6 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, do DBS em $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, razão volumétrica (MO-CPC):DBS em 2:1 (v/v) e 30 ciclos de amostragem. Posteriormente, realizaram-se a aquisição de curvas analíticas em 0,5 V, 0,75 V e 1,0 V variando-se a concentração do DBS entre $0,1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ e $3,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.

O mesmo estudo foi realizado para a determinação dos tensoativos catiônicos, entretanto, foram empregados os fundos de escala 0,5 V, 0,75 V, 1,0 V e 2,0 V.

Depois de ajustadas as condições de trabalho do fotômetro, realizaram-se as determinações dos tensoativos aniônicos e catiônicos em amostras de águas do rio Corumbataí, as quais foram comparadas com o método oficial adaptado (aniônico) e com o método de validação (catiônico) apresentados nas secções 2.13 e 2.15, respectivamente.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Desenvolvimento do procedimento para a determinação de tensoativos aniônicos em águas

4.1.1 Estudo da interação entre MO^- - CPC^+ e DBS^- - CPC^+

Para o desenvolvimento do procedimento proposto para a determinação dos tensoativos aniônicos em águas, primeiramente, estudou-se a formação dos pares iônicos MO^- - CPC^+ e CPC^+ - DBS^- em solução aquosa. Os resultados desse estudo estão mostrados na Figura 15. É importante ressaltar que em pH 5,0, o grupo sulfonato, presente no MO está dissociado, pois o pK_a do MO é 3,7 (VOGEL, 2002). Nesta condição, o reagente MO está na forma de espécies aniônicas (MO^-), apresentando máximo de absorção em 464 nm (Fig.15a, espectro a). Com a adição de CPC, observa-se o deslocamento do máximo de absorção de 464 nm para 358 nm (Fig.15a, espectros b - f), evidenciando a formação do par iônico MO^- - CPC^+ . Posteriormente, com a adição do tensoativo DBS observa-se o aumento gradual do máximo de absorção em 464 nm (Fig. 15b). Nota-se que a quantidade de MO^+ livre é diretamente proporcional à concentração de DBS^+ adicionado para a formação do par-iônico DBS^- - CPC^+ , (Fig.15b, espectros a - g). A partir desse estudo, pode-se inferir que a constante de formação do par iônico DBS^- - CPC^+ é maior que do par iônico MO^- - CPC^+ devido à capacidade do DBS^+ substituir o MO^+ na formação do par iônico com o CPC^- (HE; CHEN, 2000). Empregou-se o método da variação contínua para avaliar a estequiometria do par iônico MO^- - CPC^+ , o que possibilitou estimar a razão volumétrica de 1:1.

O mecanismo da cinética de reação para a formação dos pares iônicos MO^- - CPC^+ e DBS^- - CPC^+ é demonstrada nas equações 1 e 2.

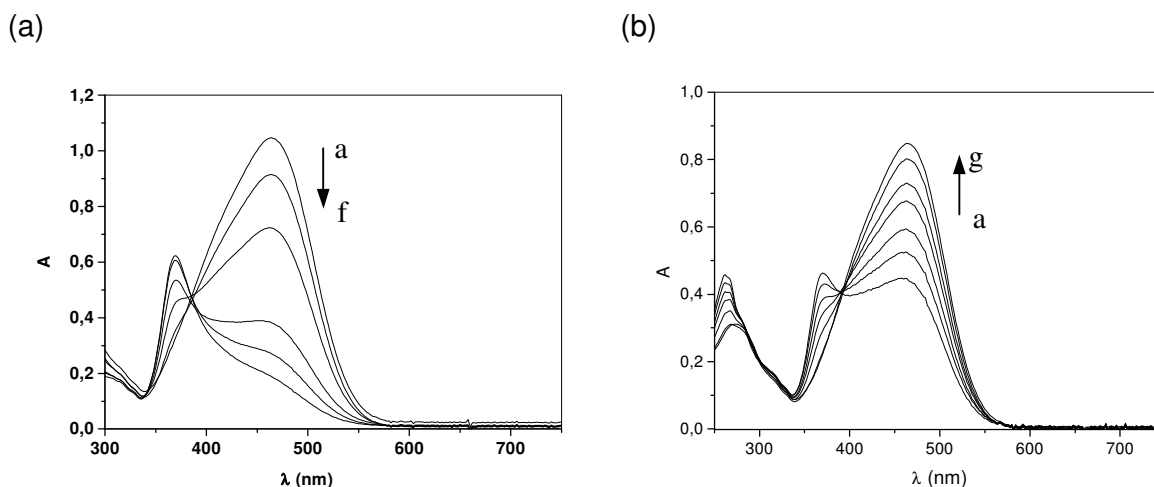
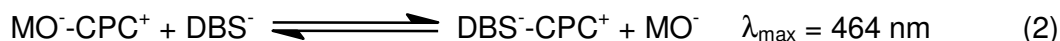
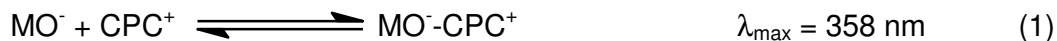


Figura 15. Espectros obtidos a partir da interação entre MO^- - CPC^+ e CPC^+ - DBS^- . (a) $\text{MO} = 1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ pH 5,0; CPC , a - 0; b - $2,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; c - $4,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; d - $6,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; e - $8,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; f - $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. (b) $\text{MO} = 1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ pH 5,0; $\text{CPC} = 1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; DBS , a - $1,4 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ ($0,5 \text{ mg L}^{-1}$); b - $2,8 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ ($1,0 \text{ mg L}^{-1}$); c - $5,7 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ ($2,0 \text{ mg L}^{-1}$); d - $8,6 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ ($3,0 \text{ mg L}^{-1}$); e - $1,1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ($4,0 \text{ mg L}^{-1}$); f - $1,4 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ($5,0 \text{ mg L}^{-1}$); g - $1,7 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ($6,0 \text{ mg L}^{-1}$)

Assim, para a determinação dos tensoativos aniônicos em águas, a quantidade de íons MO^- livre em solução foi monitorada em 464 nm, explorando a formação do par iônico DBS^- - CPC^+ .

4.1.2 Influência da concentração dos reagentes MO e CPC

As concentrações dos reagentes influenciam significativamente na determinação do tensoativo aniônico DBS, pois a presença de espécies livres de MO^- e CPC^+ podem influenciar na quantificação dos tensoativos aniônicos, uma vez que a metodologia é baseada na formação de pares iônicos. Com a presença de CPC^+ livre em solução, o tensoativo aniônico, DBS, tende a formar o par iônico DBS^- - CPC^+ sem a substituição do MO^- presente no par iônico MO^- - CPC^+ . Deste modo, variaram-se as concentrações das soluções de MO e CPC entre $0,6 \times 10^{-4}$ e $1,4 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e entre $0,2 \times 10^{-4}$ e $1,4 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, respectivamente. A concentração da solução do DBS foi fixada em $5,7 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ (2 mg L^{-1}). Para este estudo fixou-se a razão volumétrica entre o par iônico MO^- - CPC^+ e DBS^- em 1:1 (v/v), as bobinas de reação em 100 cm e 50 ciclos de amostragem. Na Figura 16 é apresentado o efeito da concentração dos reagentes na magnitude do sinal analítico. Nesta Figura, pode-se observar que os reagentes são interdependentes, ou seja, à medida que aumentou a concentração de ambos os reagentes houve um aumento do sinal analítico até as concentrações $1,2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de MO e $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de CPC. Posteriormente, o sinal analítico permaneceu constante com o aumento da concentração de ambos os reagentes. A partir desses resultados, selecionaram-se estas concentrações para a continuidade do desenvolvimento do procedimento para a determinação dos tensoativos aniônicos em amostras de águas.

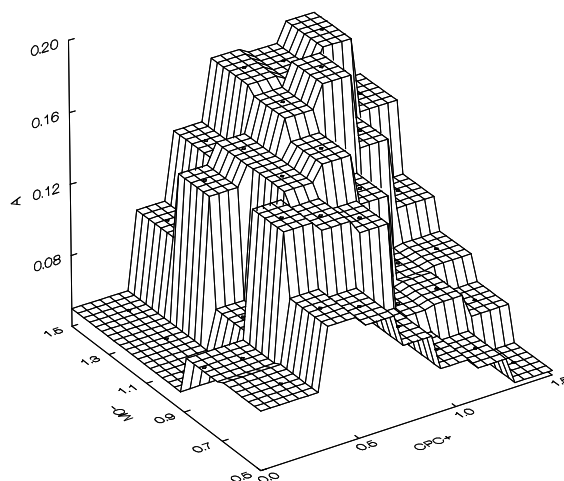


Figura 16. Influência da concentração dos reagentes MO e CPC na magnitude do sinal analítico de $5,7 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ (2 mg L^{-1}) de DBS. DBS:(MO-CPC) = 1:1 (v/v); 50 ciclos de amostragem; B_1 e $B_2 = 100 \text{ cm}$

4.1.3 Influência dos parâmetros físicos do sistema

A cinética para a formação dos pares iônicos $\text{MO}^- \text{-CPC}^+$ e $\text{DBS}^- \text{-CPC}^+$, pode ser influenciada pelos parâmetros físicos do sistema. Neste sentido, avaliou-se a razão volumétrica entre a mistura dos reagentes e a solução de referência variando-se entre 4:1 (v/v) e 1:2 (v/v). Este parâmetro foi controlado variando-se o número de pulsos em cada ciclo de amostragem. A mistura entre os reagentes MO e CPC foi mantida na razão 1:1 (v/v). O estudo da razão volumétrica DBS:(MO-CPC) é mostrado na Figura 17. Nesta Figura, pode-se observar que aumentando-se o volume das soluções dos reagentes até a condição de 1:2 (v/v) de DBS:(MO-CPC) obteve-se aumento na magnitude do sinal analítico. Quando se trabalhou com as razões de 1:3 (v/v) e 1:4 (v/v) observou-se a diminuição do sinal analítico. Este fato ocorreu em função da diluição da solução de referência com o aumento do volume

da solução dos reagentes. A partir desses resultados, selecionou-se a razão DBS:(MO-CPC) de 1:2 (v/v).

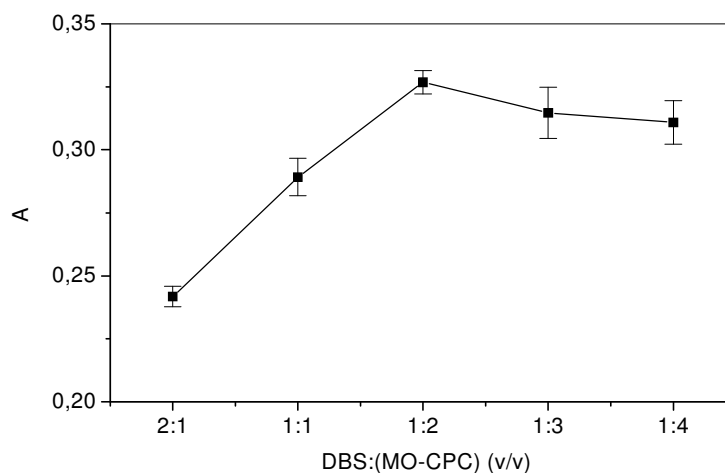


Figura 17. Influência da razão volumétrica entre DBS e mistura dos reagentes MO e CPC na magnitude do sinal analítico de $5,7 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ (2 mg L^{-1}) de DBS. MO = $1,2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, pH 5,0; CPC = $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; MO:CPC = 1:1 (v/v); 50 ciclos de amostragem

O tempo de acionamento das mini-bombas solenóide para a introdução das soluções modifica a vazão das soluções de amostra e de reagentes, influenciando no tempo de reação para a formação dos pares iônicos e na frequência de amostragem. Deste modo, variou-se o tempo de acionamento das mini-bombas entre 0,1s/0,1s e 1,0s/1,0s (ligado/desligado). Na Figura 18 são mostrados os sinais transientes referentes ao acionamento das mini-bombas P₁, P₂ e P₃ que correspondem à introdução das soluções de amostra, de MO e de CPC, respectivamente. Nota-se nesta figura que a magnitude dos sinais analíticos permanece constante com o aumento do tempo de acionamento das mini-bombas, demonstrando que os volumes das soluções de amostra e reagentes introduzidos no

percurso analítico se mantêm constante, mesmo alterando o tempo de acionamento das mini-bombas. Este fato está de acordo com o fabricante, ou seja, o volume da solução dispensado pelas mini-bombas solenóide não está relacionado com o tempo de acionamento, isto é uma característica própria da mini-bomba, onde o volume dispensado é constante independente da freqüência de pulsação. Neste caso, as mini-bombas solenóide utilizadas dispensaram volumes de 8 μL por pulso.

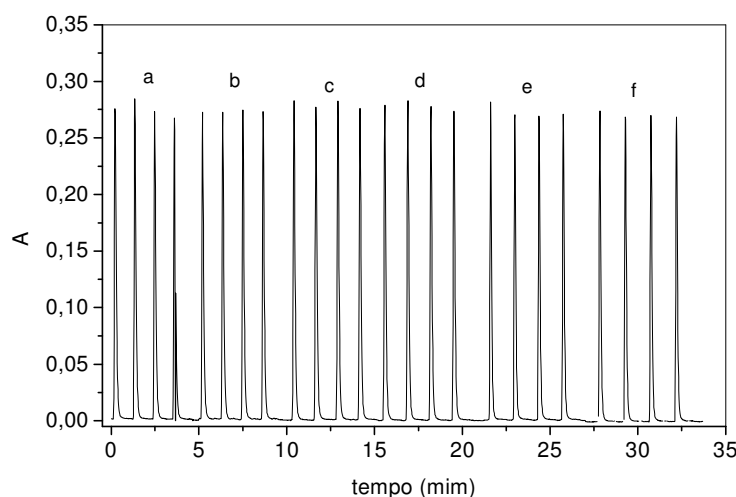


Figura 18. Sinais transientes obtidos variando-se o tempo de acionamento (ligado/desligado) das mini-bombas P_1 , P_2 e P_3 . a - 0,1s/0,1s; b - 0,2s/0,2s; c - 0,4s/0,4s; d - 0,6s/0,6s; e - 0,8s/0,8s; f - 1,0s/1,0s. DBS = $5,7 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ (2 mg L^{-1}); MO = $1,2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, pH 5,0; CPC = $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; DBS:(MO-CPC) = 1:2 (v/v); 50 ciclos de amostragem

O tempo de acionamento da mini-bomba P_4 , que tem a função de transportar a zona de amostragem até a cela de detecção, influencia no tempo de reação entre o par iônico MO^- -CPC⁺ e o DBS⁻ e, na freqüência de amostragem. Na Figura 19, são apresentados os sinais transientes referente ao acionamento da mini-bomba P_4 , variando-se a tempo de acionamento entre 0,1s/0,1s e 0,8s/0,8s (ligado/desligado), que corresponde a vazão da solução transportada entre 2,1 e

0,4 mL min⁻¹. Pode-se observar na Figura 19 que aumentando-se o tempo de acionamento de P₄, o sinal analítico permanece constante. Não obstante, a frequência de amostragem é influenciada negativamente, uma vez que houve diminuição da vazão da solução transportada com o aumento do tempo de acionamento da mini-bomba P₄. Como a vazão de bombeamento da solução transportadora não influencia na sensibilidade do procedimento proposto, pode-se concluir que a cinética da reação é rápida, e a formação do par iônico MO⁻-CPC⁺ e o DBS⁻ ocorre imediatamente após a introdução das soluções de amostra e da mistura dos reagentes. Deve ser ressaltada a eficiência na homogeneidade entre a fração de solução de amostra e dos reagentes. Uma vez que a mini-bomba tem como característica trabalhar com um fluxo pulsado, pode-se obter uma maior interpenetração entre as interfaces de solução de amostra e dos reagentes e, conseqüentemente, melhor eficiência na mistura da zona de amostragem.

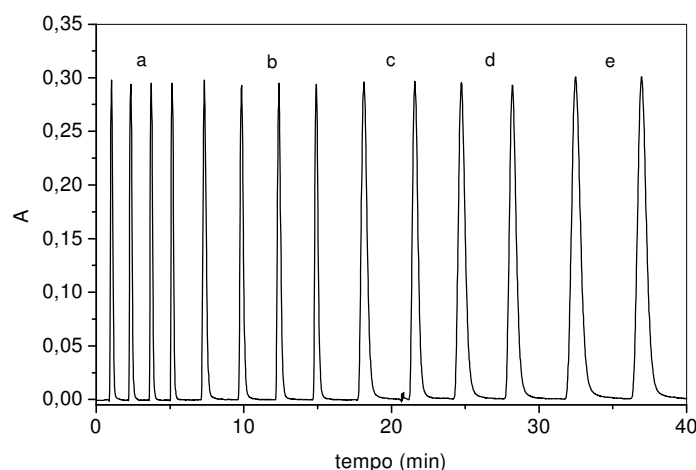


Figura 19. Sinais transientes obtidos variando-se o tempo de acionamento (ligado/desligado) da mini-bomba P₄, a - 0,1s/0,1s; b - 0,2s/0,2s; c - 0,4s/0,4s; d - 0,6s/0,6s; e - 0,8s/0,8s. MO = 1,2 × 10⁻⁴ mol L⁻¹, pH 5,0; CPC = 1,0 × 10⁻⁴ mol L⁻¹; DBS = 5,7 × 10⁻⁶ mol L⁻¹ (2 mg L⁻¹); DBS:(MO-CPC) = 1:2 (v/v); 50 ciclos de amostragem

Sabendo-se que o percurso analítico pode influenciar na homogeneidade da zona de amostragem, avaliou-se o comprimento do reator B₁ entre 10 e 100 cm e B₂ entre 10 e 125 cm. Os resultados obtidos variando-se o comprimento das bobinas de reação são mostrados na Figura 20. Pode-se observar nesta Figura que não houve diferença significativa na magnitude do sinal analítico para ambos os reatores, demonstrando a eficiência de mistura para a formação dos pares iônicos MO⁻-CPC⁺ e DBS⁻-CPC⁺. Assim, fixou-se o comprimento do reator B₁ em 10 cm e B₂ em 40 cm.

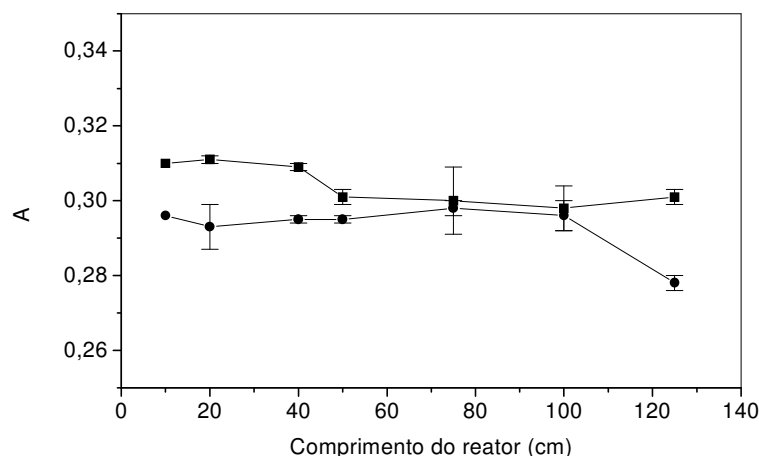


Figura 20. Influência do comprimento do reator na magnitude do sinal analítico de $5,7 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ de DBS (2 mg L^{-1}). -■- B₁; -●- B₂. MO = $1,2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, pH 5,0; CPC = $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; DBS:(MO-CPC) = 1:2 (v/v); tempo de acionamento, 0,1s/0,1s (ligado/desligado); 50 ciclos de amostragem

Posteriormente, avaliou-se o número de ciclos de amostragem entre 10 e 50 e os resultados estão apresentados na Figura 21. De acordo com os resultados, observou-se que houve aumento do sinal analítico até 30 ciclos, acima deste valor, o sinal analítico permaneceu constante. Desta forma, fixou-se em 30 o número de ciclos de amostragem, que corresponde ao volume de $240 \mu\text{L}$ de solução de amostra e $480 \mu\text{L}$ da solução dos reagentes.

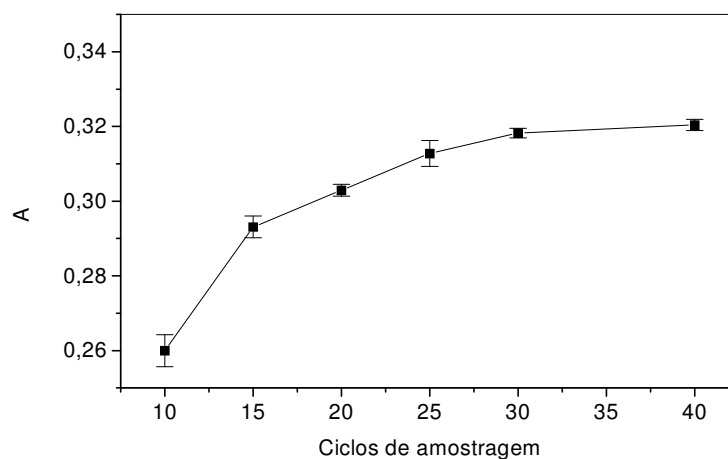


Figura 21. Influência do número de ciclos de amostragem na magnitude do sinal analítico de $5,7 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ (2 mg L^{-1}) de DBS. MO = $1,2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, pH 5,0; CPC = $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; (DBS):(MO-CPC) = 1:2 (v/v); $B_1 = 10 \text{ cm}$; $B_2 = 40 \text{ cm}$; tempo de acionamento, 0,1s/0,1s (ligado/desligado)

4.1.4 Figuras de mérito

Os sinais transientes obtidos para as soluções de referência e de amostra na determinação de tensoativos aniônicos em águas empregando o procedimento proposto são apresentados na Figura 22. Estes sinais transientes são resultados da subtração dos sinais monitorados em 464 e 750 nm. Pode-se observar na Figura 22 a estabilidade da linha de base e a repetibilidade dos sinais transientes. Deste modo, ressaltando a viabilidade de se utilizar o fluxo pulsado em análise por injeção em fluxo e empregar mini-bombas solenóide como unidade propulsora de fluidos como alternativa à bomba peristáltica.

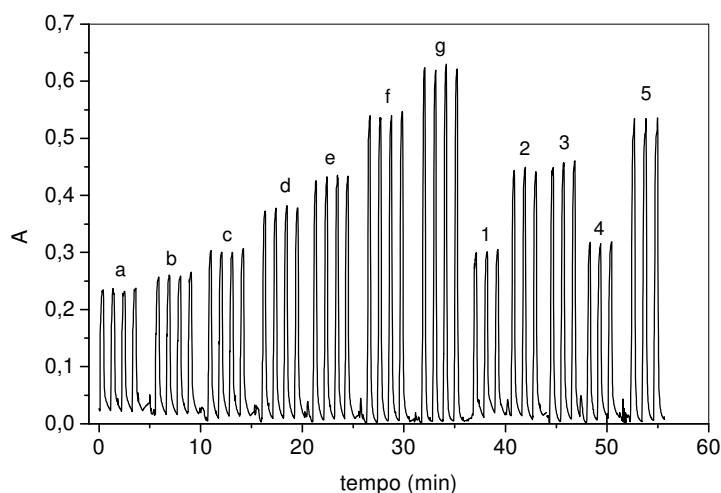


Figura 22. Sinais transientes referentes à determinação de tensoativos aniônicos em águas. Soluções de referência contendo, a - 0; b - $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ ($1,4 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$); c - $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ ($2,9 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$); d - $2,0 \text{ mg L}^{-1}$ ($5,7 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$); e - $3,0 \text{ mg L}^{-1}$ ($8,6 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$); f - $4,0 \text{ mg L}^{-1}$ ($1,1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$); g - $5,0 \text{ mg L}^{-1}$ ($1,4 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) de DBS. 1 - 5 amostras. Condições estabelecidas: MO = $1,2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, pH 5,0; CPC = $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; DBS:(MO-CPC) = 1:2 (v/v); $B_1 = 10 \text{ cm}$; $B_2 = 40 \text{ cm}$; tempo de acionamento das mini-bombas, 0,1s/0,1s (ligado/desligado); 30 ciclos de amostragem

A tabela 5 mostra a comparação entre as características analíticas do procedimento proposto e o método de referência (oficial) na determinação espectrofotométrica de tensoativos aniônicos em amostras de águas. Nesta tabela observa-se que ambas as metodologias apresentam limite de detecção da mesma ordem de grandeza, contudo, o método proposto apresenta melhor precisão dos resultados. Em relação ao consumo de soluções e geração de efluentes, obteve-se uma redução de 400 vezes no consumo de solução de amostra, de 70 vezes na geração de efluentes e de 21 vezes no consumo do corante (indicador) e, principalmente, a ausência do uso de solvente orgânico quando comparado ao método de referência.

Tabela 5 - Parâmetros analíticos do sistema proposto e do método de referência na determinação de tensoativos aniônicos em águas

Parâmetros	Método proposto	Método de referência
Curva analítica	$y = 0,193 + 0,071 x$	$y = 0,052 + 0,22 x$
Coeficiente de correlação (R)	0,997	0,998
Linearidade (mol L ⁻¹)	$1,4 \times 10^{-6} - 1,4 \times 10^{-5}$	$2,9 \times 10^{-7} - 1,4 \times 10^{-6}$
Linearidade (mg L ⁻¹)	0,5 - 5,0	0,1 - 0,5
RSD (%) ^a	0,8	5,5
LOD (mol L ⁻¹)	$9,8 \times 10^{-8}$	$5,5 \times 10^{-8}$
LOD (mg L ⁻¹)	0,034	0,019
Consumo de amostra (mL) ^b	0,24	100
Consumo de corante (mL) ^b	0,48	10
Consumo de CPC (mL) ^b	0,48	-
Consumo de solvente (mL) ^b	-	45
Efluente gerado (mL) ^c	2,3	155
Freqüência analítica (h ⁻¹)	60	1

^a RSD (%): desvio padrão relativo correspondente a 11 medidas. Concentração DBS, 2 mg L⁻¹ e 0,2 mg L⁻¹ para o sistema proposto e o método de referência, respectivamente

^b Consumo de soluções de amostra e de reagentes correspondente a 1 determinação

^c Volume de efluente gerado por determinação

As características analíticas do procedimento proposto também foram comparadas a outros procedimentos em fluxo para a determinação de tensoativos aniônicos.

Para comparação dos resultados, na Tabela 6 são mostrados os resultados obtidos nos procedimentos espectrofotométricos em fluxo propostos por

outros autores utilizando-se bomba peristáltica para a propulsão dos fluidos e aqueles obtidos com o procedimento proposto. Pode-se observar que o procedimento proposto apresentou menor consumo de reagentes e de efluentes gerados. Também apresentou melhor limite de detecção, sendo apenas inferior ao de RÓDENAS-TORRALBA et al. (2005), entretanto, este procedimento utilizou extração líquido-líquido com clorofórmio. Deste modo, o procedimento proposto apresentou como uma alternativa para a determinação e monitoramento de tensoativos aniônicos em águas superficiais. O emprego das mini-bombas solenóide como unidades propulsoras de fluidos também proporcionou a miniaturização do módulo de análises. Esse aspecto é importante, uma vez que pode-se viabilizar a construção de um equipamento compacto de baixo custo para o monitoramento e determinação de tensoativos em campo, como também de outras espécies de interesse ambiental.

Tabela 6 - Comparação entre as características analíticas de alguns procedimentos em fluxo para a determinação de tensoativos aniônicos em águas

Parâmetros	Método proposto	AGUDO et al. (1994) ^c	LIU (1997) ^c	PATEL e PATEL (1998)	HE e CHEN (2000)	LIU e JIANG (2001)	RÓDENAS-TORRALBA et al. (2005a) ^c
Linearidade (mg L ⁻¹)	0,5 - 5,0	100 - 1000	0 - 7,0	1 - 20,0	1,4 - 25,0	70 - 700	0,2 - 1,7
LOD (mg L ⁻¹)	0,034	20	0,07	0,1	0,22	35	0,019
RSD (%)	0,8	6,7	0,9	0,5	0,4	1,8	5,9
Consumo de amostra (mL) ^a	0,24	50	0,2	0,2	0,18	0,04	3,6
Consumo de reagentes (mL) ^a	0,96	11	1,8	3,8	2,14	2,4	0,24
Consumo de solvente (mL) ^a	-	0,2	-	-	-	1,2	0,7
Efluente gerado (mL) ^b	2,3	61	3,8	4,0	3,8	3,6	4,5
Frequência analítica (h ⁻¹)	60	20	60	50	90	50	40

^a Consumo de soluções de amostra e de reagentes correspondente a 1 determinação

^b Volume de efluente gerado por determinação

^c Extração líquido-líquido com clorofórmio

4.1.5 Análises das amostras

Uma vez obtida a otimização dos parâmetros químicos e físicos do sistema proposto, foram analisadas cinco amostras de efluentes domésticos e industriais, pelo método proposto e pelo método de referência. Também realizou-se o teste de adição e recuperação. Os resultados são apresentados na Tabela 7. Aplicando-se teste-*t* para a comparação das médias entre o procedimento proposto e o método de referência não foi observada diferença significativa em nível de 95% de confiança. Também, foi realizado o método de adição de padrão empregando o procedimento proposto e os resultados foram concordantes com os obtidos utilizando-se a curva analítica e o método oficial. Os resultados do teste de recuperação variaram entre 92 e 103%, demonstrando que não houve influência da matriz da amostra na determinação dos tensoativos aniônicos em amostras de águas.

Tabela 7 - Comparação dos resultados obtidos na determinação de tensoativos aniônicos em amostras de efluentes domésticos e industriais

Amostras	Quantidade (mg L ⁻¹) [*]			Recuperação %
	Método proposto	Método de adição de padrão	Método de referência	
1	106 ± 3	111 ± 2	112 ± 4	103 ± 3
2	830 ± 11	813 ± 9	850 ± 23	98 ± 2
3	240 ± 13	219 ± 12	243 ± 22	92 ± 3
4	55 ± 2	49 ± 3	53 ± 3	97 ± 1
5	20 ± 2	16 ± 3	23 ± 2	92 ± 3

^{*} Valores referentes a 3 replicadas ± desvio padrão

4.2 Desenvolvimento do procedimento para a determinação de tensoativos catiônicos em águas

4.2.1 Estudos da formação do complexo CAS-Fe (III)-CPC

Para o desenvolvimento do procedimento proposto para a determinação dos tensoativos catiônicos em águas, primeiramente, estudou-se a formação do complexo ternário CAS-Fe (III)-CPC em solução aquosa. Na Figura 23 são mostrados espectros de interação entre CAS-CPC, CAS-Fe (III) e CAS-Fe (III)-CPC. Para tanto, fixou-se a concentração da solução de CAS e de Fe (III) em $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e variou-se a concentração de CPC entre $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ e $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ (3,4 - 17 mg L⁻¹). Pode-se observar na Figura 23 que o máximo de absorção do CAS em pH 4,5 é próximo a 430 nm (espectro 1), enquanto que os dos complexo CAS-CPC e CAS-Fe (III) apresentam máximos de absorção em 500 nm e 490 nm, respectivamente (espectro 2 e 3). A formação do complexo ternário foi evidenciada quando foi adicionado o tensoativo catiônico CPC ao complexo CAS-Fe (III). Nesse caso, observou-se o aumento do máximo de absorção em 650 nm (espectros 4, 5 e 6).

O CAS é um reagente quelante, e em presença de vários cátions metálicos, tais como Al³⁺, Fe³⁺, Cu²⁺, Ca²⁺, Ni²⁺ e Be²⁺ forma quelatos metálicos (DENG et al., 2003). Os processos de quelação geralmente são caracterizados pelo efeito batocrômico, isto é, aumento do comprimento de onda de absorção do complexo formado na região visível do espectro da radiação eletromagnética. A adição de tensoativo catiônico promove o desenvolvimento de micro-ambiente hidrofóbico, favorecendo a formação de micelas, a qual aumenta a absorvidade

molar do quelato formado, como também podem proporcionar maior estabilidade e seletividade ao complexo (MULWANI; SATHE, 1977). Portanto, o efeito do aumento da absorvidade molar do complexo CAS-Fe (III) em função da presença do tensoativo catiônico foi explorado no desenvolvimento do procedimento para a determinação de tensoativos catiônicos em águas.

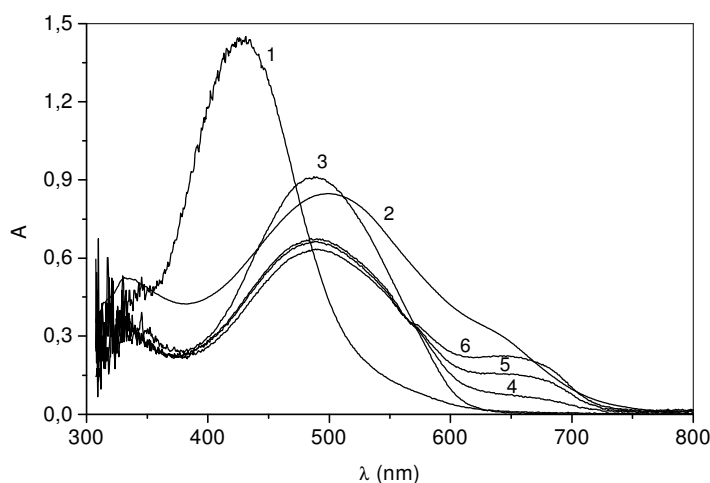


Figura 23. Espectros obtidos a partir da interação CAS-Fe (III)-CPC. (1) CAS, (2) CAS-CPC (CPC = $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$), (3) CAS-Fe (III), (4) CAS-Fe (III)-CPC (CPC = $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$), (5) CAS-Fe (III)-CPC (CPC = $3,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$); (6) CAS-Fe (III)-CPC (CPC = $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$). CAS = $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ pH 4,5; Fe (III) = $1,5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$

Aplicando-se o método da variação contínua, avaliou-se a formação do complexo CAS-Fe (III) estimando-se a fração molar em 0,4, que representa razão molar CAS:Fe (III) de 1:1,5.

Em seguida, estimou-se a razão estequiométrica entre CAS-Fe (III) e CPC. Para tanto, utilizou-se a razão estequiométrica CAS-Fe (III) estabelecida anteriormente. Com os resultados obtidos, estimou-se a fração molar de 0,6. Deste modo, a razão estequiométrica entre CAS-Fe (III) e CPC foi igual a 1,5:1 (v/v).

Sabendo que as mini-bombas trabalham por pulsos, selecionou-se a razão 2:1 (v/v) que permitiu o desenvolvimento do procedimento para a determinação de tensoativos catiônicos em águas, sem perdas significativas na magnitude do sinal analítico.

4.2.2 Influência da concentração hidrogeniônica (pH) do CAS

A concentração hidrogeniônica da solução de CAS pode influenciar na formação do complexo CAS-Fe (III). Neste sentido, realizou-se o estudo da concentração hidrogeniônica em solução de acetato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Os resultados da variação do pH entre 4,5 e 8,0 para a solução de CAS estão apresentados na Tabela 8. Neste estudo, os sinais transientes foram monitorados em 650 nm que corresponde ao máximo da absorção do complexo, e em 750 nm para correção de possíveis perturbações causadas pela entrada de bolhas no sistema e/ou por efeito Schlieren. A diferença dos sinais em 650 e 750 nm foi considerada como sinal analítico. Neste estudo, realizou-se a aquisição de curvas analíticas, variando-se a concentração do tensoativo catiônico entre $0,5 \times 10^{-5}$ e $3,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ($1,7 - 10,2 \text{ mg L}^{-1}$).

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 8, a variação do pH em meio acetato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ não influenciou significativamente na formação do complexo CAS-Fe (III). É importante ressaltar que este fato pode ser decorrente da solução de Fe ser preparada em meio ácido, o que mantém a forma oxidada, Fe (III). Assim, quando as soluções de CAS e Fe (III) foram misturadas, mesmo sendo a solução de CAS em pH mais elevado, a mistura dos reagentes tende a permanecer com pH próximo de 4,0, devido à acidez da solução de Fe (III). Contudo, pode-se

observar que em pH 4,5 a equação apresentou coeficiente angular similar à do pH 4,0, no entanto, obteve-se melhor coeficiente de correlação. Deste modo, selecionou-se pH de 4,5 para posteriores estudos no desenvolvimento do procedimento para a determinação de tensoativos catiônicos em águas.

Tabela 8 - Resultados obtidos a partir da variação do pH. CAS = $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ em solução tampão acetato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$; Fe (III) = $1,5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; CPC entre $0,5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ e $3,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, razão volumétrica (CAS-Fe (III)):CPC = 2:1 (v/v); 30 ciclos de amostragem

pH	Equação linear	Coeficiente de correlação (R)
4,0	$A = (0,016 \pm 0,004) + (4310 \pm 181) * \text{CPC}$	0,9973
4,5	$A = (0,031 \pm 0,003) + (4241 \pm 111) * \text{CPC}$	0,9997
5,0	$A = (0,032 \pm 0,004) + (3953 \pm 178) * \text{CPC}$	0,9989
5,5	$A = (0,034 \pm 0,004) + (3894 \pm 67) * \text{CPC}$	0,9973
6,0	$A = (0,030 \pm 0,002) + (3898 \pm 181) * \text{CPC}$	0,9981
6,5	$A = (0,033 \pm 0,005) + (4134 \pm 185) * \text{CPC}$	0,9970
7,0	$A = (0,029 \pm 0,005) + (3924 \pm 215) * \text{CPC}$	0,9955
7,5	$A = (0,029 \pm 0,004) + (3616 \pm 166) * \text{CPC}$	0,9968
8,0	$A = (0,021 \pm 0,005) + (4029 \pm 210) * \text{CPC}$	0,9960

A = absorvância

4.2.3 Influência da concentração dos reagentes CAS e Fe (III)

Os resultados apresentados na Tabela 9 referem-se ao estudo das concentrações dos reagentes CAS em solução acetato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 4,5 e Fe (III), utilizando-se soluções de referência do tensoativo CPC entre $0,25 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ e $3,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ($0,85 - 10,2 \text{ mg L}^{-1}$). Os sinais transientes foram monitorados em 650 e 750 nm. Pode-se observar na Tabela 9 que à medida que se aumentou a concentração dos reagentes houve aumento do coeficiente angular da equação até as concentrações de $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e $2,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ para CAS e Fe (III), respectivamente. Posteriormente, o coeficiente angular permaneceu constante até a concentração de $3,5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de Fe (III) e decresceu quando aumentou a concentração do reagente CAS para $1,5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e $2,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.

Após a avaliação das equações lineares apresentadas na Tabela 9, as concentrações das soluções dos reagentes CAS e Fe (III) foram fixadas em $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e $2,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, respectivamente, pois a sensibilidade (coeficiente angular) e o coeficiente de correlação foram menores que os resultados obtidos nas concentrações acima de $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ para CAS e $2,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ para Fe (III).

Tabela 9 - Estudo das concentrações de CAS em solução de acetato 0,1 mol L⁻¹ pH 4,5 e Fe (III). Concentração do CPC entre 0,25 x 10⁻⁵ mol L⁻¹ e 3,0 x 10⁻⁵ mol L⁻¹; razão volumétrica (CAS-Fe (III)):CPC = 2:1 (v/v); 30 ciclos de amostragem.

CAS (10 ⁻⁴ mol L ⁻¹)	Fe (III) (10 ⁻⁴ mol L ⁻¹)	Equação linear	Coef. Corr. (R)
0,25	0,5	A = (0,008 ± 0,004) + (1550 ± 215) * CPC	0,9469
0,25	1,0	A = (0,008 ± 0,003) + (2901 ± 195) * CPC	0,9869
0,25	1,5	A = (0,008 ± 0,003) + (3369 ± 177) * CPC	0,9932
0,25	2,0	A = (0,007 ± 0,002) + (3695 ± 107) * CPC	0,9979
0,25	2,5	A = (0,009 ± 0,002) + (3953 ± 108) * CPC	0,9982
0,25	3,0	A = (0,009 ± 0,002) + (4075 ± 88) * CPC	0,9988
0,25	3,5	A = (0,010 ± 0,002) + (4165 ± 92) * CPC	0,9988
0,5	0,5	A = (0,014 ± 0,004) + (2314 ± 210) * CPC	0,9761
0,5	1,0	A = (0,016 ± 0,003) + (3030 ± 183) * CPC	0,9892
0,5	1,5	A = (0,015 ± 0,003) + (3341 ± 149) * CPC	0,9941
0,5	2,0	A = (0,016 ± 0,002) + (3566 ± 102) * CPC	0,9976
0,5	2,5	A = (0,017 ± 0,002) + (3870 ± 102) * CPC	0,9979
0,5	3,0	A = (0,014 ± 0,002) + (3967 ± 100) * CPC	0,9981
0,5	3,5	A = (0,016 ± 0,002) + (4028 ± 101) * CPC	0,9981
1,0	1,0	A = (0,020 ± 0,002) + (3342 ± 135) * CPC	0,9952
1,0	1,5	A = (0,021 ± 0,002) + (3439 ± 103) * CPC	0,9973
1,0	2,0	A = (0,018 ± 0,001) + (4148 ± 63) * CPC	0,9995
1,0	2,5	A = (0,027 ± 0,002) + (3818 ± 99) * CPC	0,9980
1,0	3,0	A = (0,028 ± 0,001) + (3749 ± 76) * CPC	0,9988
1,0	3,5	A = (0,026 ± 0,001) + (3920 ± 63) * CPC	0,9992
1,5	1,0	A = (0,020 ± 0,001) + (3516 ± 82) * CPC	0,9984
1,5	1,5	A = (0,024 ± 0,002) + (3634 ± 94) * CPC	0,9980
1,5	2,0	A = (0,026 ± 0,002) + (3734 ± 101) * CPC	0,9978
1,5	2,5	A = (0,029 ± 0,002) + (3855 ± 86) * CPC	0,9985
1,5	3,0	A = (0,030 ± 0,002) + (3859 ± 97) * CPC	0,9981
1,5	3,5	A = (0,034 ± 0,002) + (3602 ± 102) * CPC	0,9976
2,0	1,0	A = (0,027 ± 0,002) + (3507 ± 145) * CPC	0,9949
2,0	1,5	A = (0,033 ± 0,003) + (3270 ± 152) * CPC	0,9936
2,0	2,0	A = (0,033 ± 0,001) + (3668 ± 78) * CPC	0,9986
2,0	2,5	A = (0,039 ± 0,002) + (3645 ± 98) * CPC	0,9982
2,0	3,0	A = (0,040 ± 0,001) + (3674 ± 78) * CPC	0,9989
2,0	3,5	A = (0,040 ± 0,001) + (3707 ± 54) * CPC	0,9995

4.2.4 Influência dos parâmetros físicos do sistema

O estudo da razão volumétrica entre as soluções de misturas CAS-Fe (III) e de CPC foi realizado mediante a variação no número de pulsos em cada ciclo de amostragem. Por exemplo, na razão de 4:1 (v/v) foram mantidos 4 pulsos das minibombas P_2 e P_3 simultaneamente, introduzindo-se as soluções de CAS e de Fe (III), e 1 pulso de P_1 para a inserção da solução de $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ($3,4 \text{ mg L}^{-1}$) de CPC, para cada ciclo de amostragem. Deste modo, foram realizados 30 ciclos de amostragem. Os resultados da variação da razão volumétrica (CAS-Fe (III)):CPC, variando-se entre 4:1(v/v) e 1:3 (v/v) estão apresentados na Figura 24. Pode-se observar que nas condições de maior volume de soluções de reagentes (Figuras 24a, 24b e 24c) a resposta é linear para a variação da concentração das soluções do tensoativo CPC. Na Figura 24d, que corresponde à razão de 1:1 (v/v), nota-se a tendência de inclinação da resposta analítica para as concentrações de $2,5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ e $3,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. Nas condições 1:2, 1:3 (Figuras 24e e 24f) observa-se que a partir da concentração de $1,5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ a magnitude do sinal analítico tende a ser constante. Este fato indica a falta de reagentes para a complexação com o tensoativo catiônico CPC. Deste modo, foi selecionada a razão volumétrica (CAS-Fe (III)):CPC de 2:1 (v/v), pois apresentou melhor sensibilidade e linearidade ($A = (0,024 \pm 0,001) + (3700 \pm 50 * \text{CPC}, R = 0,9995)$) com menor consumo de reagentes. Esta razão volumétrica foi previamente estabelecida quando realizou-se o método da variação contínua.

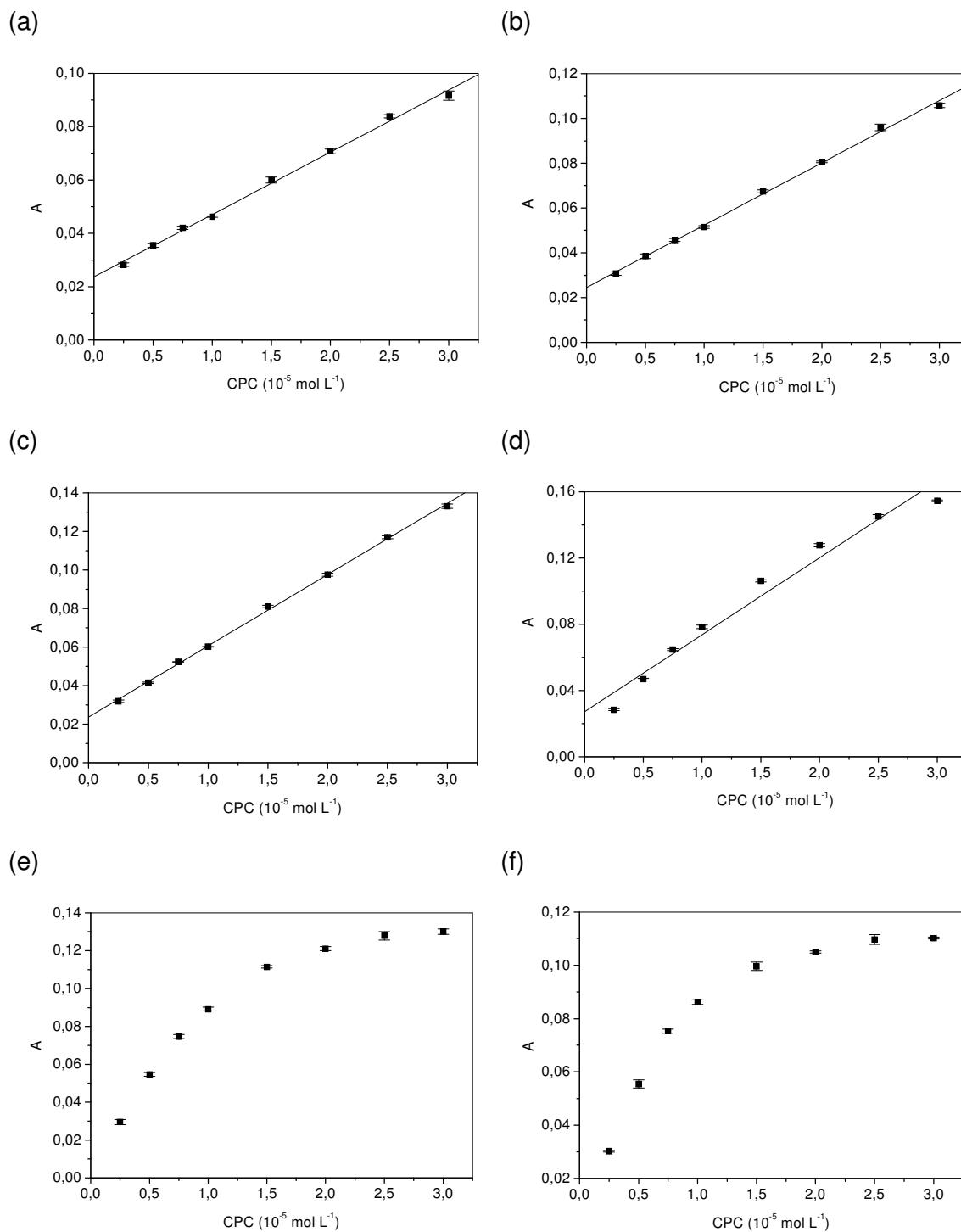


Figura 24. Resultados obtidos a partir da variação volumétrica (CAS-Fe (III)):CPC. (a) 4:1 (v/v), (b) 3:1 (v/v), (c) 2:1 (v/v), (d) 1:1 (v/v), (e) 1:2 (v/v), (f) 1:3 (v/v), (g) 1:4 (v/v). CAS = $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ em solução de acetato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 4,5, Fe (III) = $2,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, CPC entre $0,25 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ e $3,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$

Posteriormente, avaliou-se o comprimento dos reatores B_1 e B_2 no sistema proposto. Para tanto, variou-se o comprimento dos reatores B_1 e B_2 entre 10 e 100 cm e entre 10 e 120 cm, respectivamente. Para este estudo, a concentração do CPC foi mantida em $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ e os resultados são mostrados na Figura 25. Nota-se nesta Figura que o comprimento dos reatores não influencia na magnitude do sinal analítico. Este fato pode ser decorrente do sistema de inserção das alíquotas de soluções de amostra e reagentes. Como ressaltado, as mini-bombas trabalham por pulsos e a misturas das soluções é pontual, desta forma, o complexo ternário se forma imediatamente após a introdução das soluções de amostra e reagentes no percurso analítico. Deste modo, fixou-se o comprimento dos reatores B_1 e B_2 em 10 cm, correspondendo a uma condição de volume infinito.

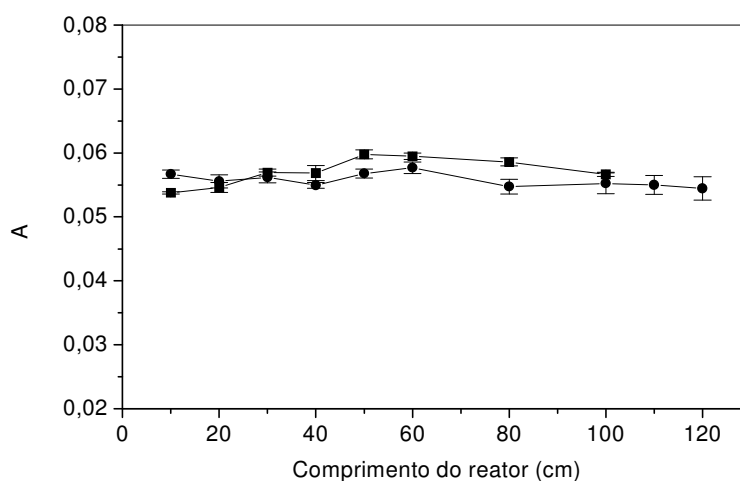


Figura 25. Estudo do comprimento do reator. -■- B_1 ; -●- B_2 . CAS = $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ em solução de acetato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 4,5, Fe (III) = $2,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, CPC = $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. (CAS-Fe (III)):CPC = 2:1 (v/v), 30 ciclos de amostragem

Em seguida, foi avaliado o volume das soluções de amostra e de reagentes introduzidos no sistema. Para tanto, variou-se o número de ciclos de

amostragem entre 10 e 50. Os resultados da variação de ciclos de amostragem são mostrados na Figura 26. Pode-se observar nesta Figura que aumentando-se o numero de ciclos de 10 para 15 houve um aumento significativo na magnitude do sinal analítico, posteriormente, o sinal analítico permaneceu constante até 50 ciclos de amostragem. Considerando que o volume do reator B₂ foi de 50 μL (10 cm), então o procedimento proposto tende a condição de volume infinito. A partir desse estudo, foram selecionados 20 ciclos de amostragem, correspondendo a 160 μL de solução de amostra e 640 μL de solução dos reagentes.

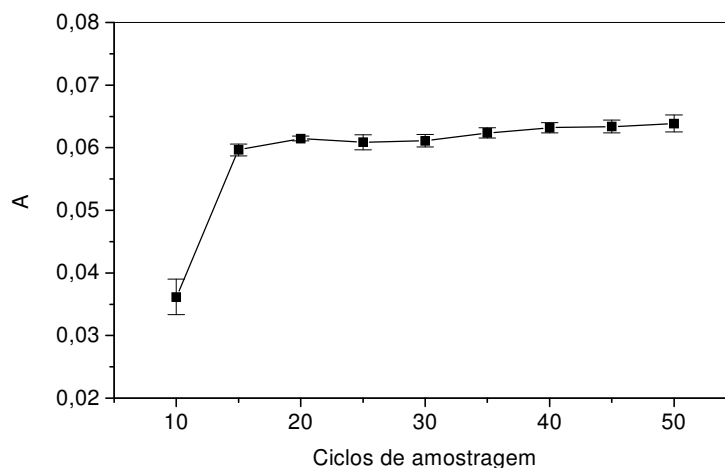


Figura 26. Estudo do número de pulsos. CAS = $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ em solução de acetato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 4,5, Fe (III) = $2,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, CPC = $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ (CAS-Fe (III)):CPC = 2:1 (v/v), B₁ e B₂ = 10 cm

Visando melhorar a sensibilidade do método proposto para a determinação de tensoativos catiônicos em amostras de águas, foi testada uma cela de detecção de 40 mm de comprimento, com volume interno de 225 μL. Na Figura 27 estão apresentadas as curvas analíticas das soluções de referência dos tensoativos CPC empregando as celas de detecção de 40 mm e de 10 mm. Na Figura 27a, pode-se observar que, utilizando-se a cela de detecção de 40 mm, a

sensibilidade aumentou 4 vezes, $A = (0,051 \pm 0,004) + (16450 \pm 266) * \text{CPC}$, $R = 0,9991$, quando comparado com a cela de detecção de 10 mm, $A = (0,018 \pm 0,001) + (4148 \pm 63) * \text{CPC}$, $R = 0,9995$ (Fig. 27b). Empregando a cela de 10 mm, obteve-se absorvidade molar para o complexo formado variando-se entre $0,5 \times 10^4$ e $1,1 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, limite de detecção de $0,06 \text{ mg L}^{-1}$ e $\text{RSD} = 0,9 \%$ ($n = 11$) para uma solução de $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de CPC. Contudo, quando foi utilizada a cela de detecção de 40 mm, a absorvidade molar variou-se entre $0,5 \times 10^4$ e $2,0 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, o limite de detecção foi estimado em $0,035 \text{ mg L}^{-1}$ e o RSD estimado em $0,6 \%$ ($n = 11$) para uma solução de $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de CPC. Portanto, utilizando-se a estratégia de aumentar o caminho óptico (ROCHA; TEIXEIRA, 2004) obteve-se uma melhoria significativa na sensibilidade do procedimento proposto, permitindo a análise dos tensoativos catiônicos entre $0,1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ e $3,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ($0,34 - 10,2 \text{ mg L}^{-1}$). Também foi avaliada a formação do complexo ternário com CTAB, entretanto, a sensibilidade foi inferior quando comparado ao CPC.

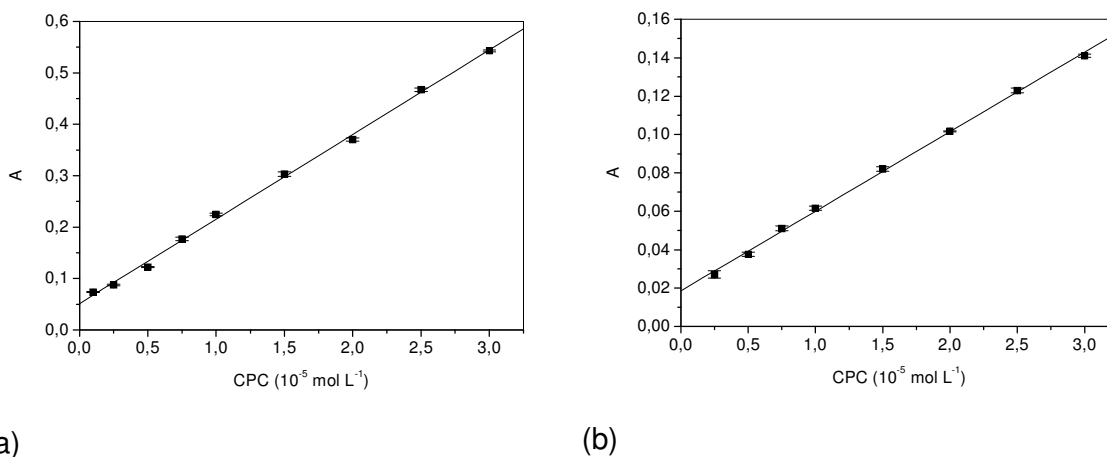


Figura 27. Curvas analíticas utilizando-se diferentes celas de detecção. (a) 40 mm de comprimento, 225 μL de volume interno (b) 10 mm de comprimento, 80 μL de volume interno. $\text{CAS} = 1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ pH 4,5; $\text{Fe (III)} = 2,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; $(\text{CAS-Fe (III)}): \text{CPC} = 2:1$ (v/v); B_1 e $B_2 = 10 \text{ cm}$; 20 ciclos de amostragem

4.2.5 Avaliação dos potenciais interferentes

Neste estudo, foi avaliada possível interferência causada por espécies presentes nas águas. Para isso, soluções de diferentes concentrações de TX-100 (TX), LAS, Na⁺, K⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Ni²⁺, Mn²⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Al³⁺, NO₃⁻, NO₂⁻, PO₄³⁻ e SO₄²⁻ foram adicionadas à solução de referência de $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ($3,4 \text{ mg L}^{-1}$) de CPC. Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 28. Nota-se nesta Figura que LAS e K⁺ apresentaram interferência negativa, com erros relativos de -2,8 % e -2,3 %, respectivamente. A interferência do LAS é compreendida pelo fato deste ter a tendência de formar par iônico com o CPC. Os interferentes Cu²⁺, Ni²⁺, Mn²⁺ e Al³⁺ apresentaram interferências positivas, com erros relativos de 3,6, 2,3, 2,7 e 3,4 %, respectivamente. Para estes íons a interferência positiva é devido ao fato de serem complexados pelo reagente CAS. Contudo, essas interferências foram observadas em concentrações superiores a 20 mg L^{-1} , onde o erro relativo foi superior a 5 %. Em geral, as concentrações destas espécies químicas em águas superficiais estão abaixo dos valores estabelecidos como limites de tolerância. Portanto, o procedimento proposto pode ser aplicado, sem tratamento prévio, nas amostras de águas.

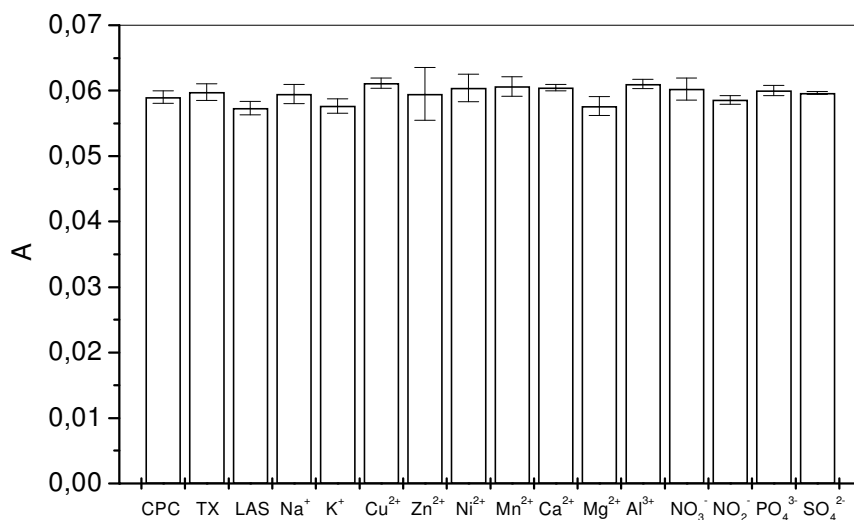


Figura 28. Avaliação dos potenciais interferentes. Concentrações em mg L^{-1} . CPC = 3,4; TX = 50; LAS = 20; Na^+ = 100; K^+ = 100; Cu^{2+} = 20; Zn^{2+} = 100; Ni^{2+} = 10; Mn^{2+} = 50; Ca^{2+} = 50; Mg^{2+} = 50; Al^{3+} = 10; NO_3^- = 100; NO_2^- = 50; PO_4^{3-} = 100 e SO_4^{2-} = 1000

4.2.6 Figuras de mérito

Pode-se observar na Figura 29 o registro dos sinais referentes à determinação de tensoativos catiônicos em águas empregando o sistema proposto. Nesta Figura, nota-se a estabilidade da linha de base e a repetibilidade dos sinais transientes. Estes sinais transientes são resultados da subtração dos sinais monitorados em 650 e 750 nm. Utilizando este sistema proposto para a determinação de tensoativos catiônicos em águas foi possível obter uma frequência analítica de 72 determinações por hora.

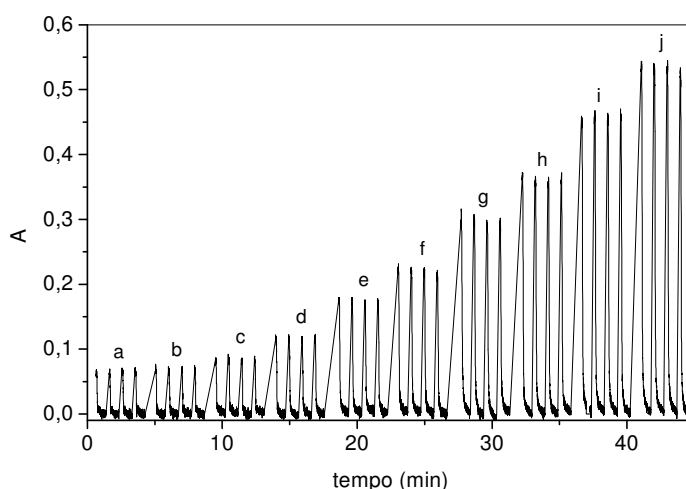


Figura 29. Sinais transientes referentes às soluções de referência de CPC. (a) 0; (b) $0,1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ($0,34 \text{ mg L}^{-1}$); (c) $0,25 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ($0,85 \text{ mg L}^{-1}$); (d) $0,5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ($1,7 \text{ mg L}^{-1}$); (e) $0,75 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ($2,55 \text{ mg L}^{-1}$); (f) $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ($3,4 \text{ mg L}^{-1}$); (g) $1,5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ($5,1 \text{ mg L}^{-1}$); (h) $2,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ($6,8 \text{ mg L}^{-1}$); (i) $2,5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ($8,5 \text{ mg L}^{-1}$); (j) $3,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ($10,2 \text{ mg L}^{-1}$). CAS = $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ em solução de acetato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 4,5; Fe (III) = $2,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; (CAS-Fe (III)):CPC = 2:1 (v/v); B_1 e $B_2 = 10 \text{ cm}$; 20 ciclos de amostragem

As características analíticas do procedimento proposto foram comparadas as de outros procedimentos em fluxo para a determinação de tensoativos catiônicos em águas utilizando bomba peristáltica para a propulsão das soluções. Na Tabela 10 são mostrados os resultados obtidos nos procedimentos em fluxo de alguns autores e comparado com o procedimento proposto. O procedimento proposto apresenta melhor limite de detecção em relação aos procedimentos em fluxo citados na Tabela 10. O consumo de reagentes foi inferior exceto para o procedimento em SIA, proposto por FENG et al. (2005), entretanto, este procedimento proporcionou maior geração de efluentes e menor frequência analítica. Deste modo, o procedimento proposto empregando mini-bombas apresenta-se como uma excelente alternativa para a determinação de tensoativos catiônicos em águas superficiais na faixa entre $0,34 \text{ mg L}^{-1}$ e $10,2 \text{ mg L}^{-1}$.

Tabela 10 - Comparação entre as características analíticas de procedimentos em fluxo para a determinação de tensoativos catiônicos em águas

Parâmetros	Método proposto	NEMCOVÁ et al. (2000)	PATEL e PATEL (1999)	MOTOMIZU et al. (1992b)	MASADOME (1998) ^c	SAFAVI e KARIMI (2002) ^d	FENG et al. (2005)
Linearidade (mg L ⁻¹)	0,35 - 10,2	0,28 - 12,8	0,5 - 30,0	0 - 7,0	0,37 - 15,0	2,0 - 68	6,3 - 50,8
LOD (mg L ⁻¹)	0,035	0,085	0,25	-	0,3	0,14	0,22
RSD (%)	2,0 - 0,4	4,4 - 0,5	1,5	-	2,0 - 1,5	3,1	1,2 - 1,8
Consumo de amostra (mL) ^a	0,16	0,25	0,6	0,12	0,2	0,6	0,3
Consumo de reagentes (mL) ^a	0,64	1,75	0,84	1,4	10,3	3,5	0,14
Efluente gerado (mL) ^b	2,0	2,0	2,9	2,9	13,9	7,6	3,4
Frequência analítica (h ⁻¹)	72	120	100	35	10	60	28

^a Consumo de soluções de amostra e de reagentes correspondente a 1 determinação

^b Volume de efluente gerado por determinação

^c detecção fluorimétrica

^d detecção quimiluminescente

4.2.7 Análises das amostras

Estabelecidos todos os parâmetros químicos e físicos do sistema proposto, o mesmo foi aplicado para a determinação de tensoativos catiônicos em amostras de águas superficiais coletadas no rio Piracicaba. Para tanto, foram coletadas 10 amostras de águas e as mesmas foram analisadas utilizando-se curvas analíticas e pelo método de adição de padrão. Também, foi efetuado o teste de adição e recuperação. Os resultados obtidos na determinação de tensoativos catiônicos em amostras de águas superficiais, em termos de CPC, são mostrados na Tabela 11. Pode-se observar nesta Tabela que as concentrações dos tensoativos nas amostras de águas variaram entre 0,3 e 0,8 mg L⁻¹, com desvio padrão relativo entre 0,4 e 2,0 %. Nas amostras 2 e 4 não foi possível quantificar o tensoativo catiônico através da curva analítica. Entretanto, utilizando-se o método de adição de padrão foi possível estimar a concentração das mesmas, que apresentaram concentrações inferiores à faixa de resposta linear do sistema proposto. Além disso, pode-se observar que as recuperações nas amostras variaram entre 91,1 e 106,6 %, demonstrando que não houve influência da matriz da amostra na determinação dos tensoativos catiônicos em amostras de águas naturais. Aplicando-se o Teste-*t* (comparação entre médias) não foi observada diferença significativa entre os resultados em nível de 95 % de confiança.

Tabela 11 - Resultados obtidos de tensoativos catiônicos, expressados em termos de CPC, em amostras de águas

Amostra	Valor adicionado na amostra	Valor encontrado na amostra ^a		Adição de padrão	Valor encontrado na amostra + padrão ^a	Recuperação (%)
		Método proposto	Método de adição de padrão			
mg L ⁻¹						
1	-	0,778 ± 0,009	0,741 ± 0,009	5,1	5,70 ± 0,03	97,0
				6,8	7,27 ± 0,02	95,6
2	-	ND ^b	0,256 ± 0,004	5,1	4,85 ± 0,02	94,9
				6,8	6,19 ± 0,03	91,1
3	-	0,479 ± 0,007	0,439 ± 0,003	3,4	3,80 ± 0,02	97,7
				5,1	5,63 ± 0,02	100,6
4	-	ND ^b	0,306 ± 0,003	3,4	3,37 ± 0,01	99,0
				5,1	4,64 ± 0,02	91,1
5	-	0,504 ± 0,006	0,487 ± 0,005	1,7	2,14 ± 0,02	96,8
				3,4	3,86 ± 0,01	98,9
6		0,485 ± 0,004	0,544 ± 0,004	1,7	2,32 ± 0,03	106,6
				3,4	3,85 ± 0,02	98,7
7	1,0	1,08 ± 0,01	0,985 ± 0,009	1,7	2,70 ± 0,02	97,1
				6,8	7,41 ± 0,01	93,8
8	1,5	1,78 ± 0,03	1,43 ± 0,02	1,7	3,58 ± 0,04	103,1
				6,8	8,07 ± 0,03	93,9
9	3,0	3,25 ± 0,04	3,65 ± 0,03	3,4	6,38 ± 0,03	96,2
				6,8	9,55 ± 0,02	94,8
10	4,0	4,33 ± 0,02	4,64 ± 0,05	3,4	7,27 ± 0,02	94,1
				6,8	10,91 ± 0,03	98,4

^a Valores representam médias ± desvio padrão estimados de 3 replicatas

^b não detectável

4.3 Desenvolvimento do sistema para a determinação espectrofotométrica seqüencial de tensoativos aniônicos e catiônicos em águas

Em testes preliminares para o desenvolvimento do sistema proposto para a determinação seqüencial dos tensoativos aniônicos e catiônicos foi avaliada a utilização de uma única mini-bomba para a aspiração das soluções de amostra e de reagentes, e o transporte da zona de amostragem até o detector. Inicialmente, a mini-bomba P_1 foi posicionada entre a confluência z e a cela de detecção (Fig. 14). Nesta condição, observou-se a formação de bolhas na entrada da cela influenciando, desfavoravelmente, na repetibilidade dos sinais analíticos e na estabilidade do sistema. Essas bolhas surgiram com o decorrer dos experimentos e notou-se que era em função do aquecimento da mini-bomba. Com o intuito de suprimir esse problema, P_1 foi posicionada depois da cela de detecção. Desta forma, este resultado permitiu a continuidade do desenvolvimento do sistema proposto.

Entretanto, foi observada a diminuição do volume dispensado por P_1 após duas horas de trabalho contínuo. Este fato é provavelmente devido à fadiga por aquecimento da mini-bomba, pois a mesma trabalhava continuamente. Para solucionar este problema foi adicionada outra mini-bomba ao sistema, conforme apresentado na Fig. 14. Assim, para a continuidade dos estudos foi utilizado P_1 para a etapa de amostragem e P_2 para a etapa de transporte da zona de amostragem para a detecção e limpeza do sistema.

Com essa nova configuração do sistema foi avaliada a capacidade da mini-bomba solenóide aspirar através de um longo percurso analítico. Para tanto, variou-se o número de pulsos de P_1 , entre 10 e 40 pulsos, acionando-se, separadamente, as válvulas V_1 que corresponde a inserção da solução de amostra,

e V_4 que corresponde a inserção da solução do reagente Fe (III), e os resultados estão apresentados na Tabela 12. De acordo com o fabricante (OCEANOPTICS, Inc., 2004) as mini-bombas solenóide tem a capacidade de propulsionar 8 μL por pulso com desvio padrão relativo (RSD) de $\pm 2\%$, entretanto, essa capacidade foi avaliada devido à impedância hidrodinâmica do sistema. De acordo com os resultados apresentados na Tabela 12, nota-se que variando o número de pulsos, o volume dispensado pela mini-bomba, tanto para o acionamento de V_1 como para V_4 foi em média de 7,5 μL com desvio padrão relativo $< 1,5\%$. Desta forma, este resultado permitiu a continuidade do desenvolvimento do sistema proposto.

Tabela - 12. Avaliação do volume dispensado pela mini-bomba solenóide utilizando o módulo de análises apresentado no diagrama de fluxos na Figura 14

Válvulas acionadas	V_1				V_4			
Número de pulsos da mini-bomba P_1	10	20	30	40	10	20	30	40
Média (μL)	7,39	7,50	7,53	7,56	7,39	7,44	7,50	7,54
Desvio padrão	0,08	0,02	0,02	0,03	0,1	0,06	0,05	0,06
RSD %	1,1	0,3	0,3	0,4	1,4	0,8	0,7	0,8

Em seguida, empregando o espectrofotômetro multicanal, avaliou-se a condição de mistura usando mini-bomba P_1 para a inserção das soluções de amostra e de reagentes. Para tanto, variou-se a bobina de reação B_3 entre 10 e 200 cm utilizando o procedimento para determinação de tensoativos catiônicos. Os resultados estão apresentados na Figura 30. Pode-se observar nesta figura que não houve diferença significativa na magnitude do sinal analítico quando foi aumentado o comprimento da bobina de reação até 150 cm. Acima deste comprimento, nota-se a

diminuição do sinal analítico decorrente da dispersão da zona de amostragem. Deste estudo, enfatiza-se a eficiência da mini-bomba para a homogeneização das soluções, mesmo quando se utiliza uma única mini-bomba para a introdução das soluções de amostra e de reagentes. Assim, fixou-se o comprimento das bobinas de reação B_3 em 10 cm para a continuidade dos experimentos.

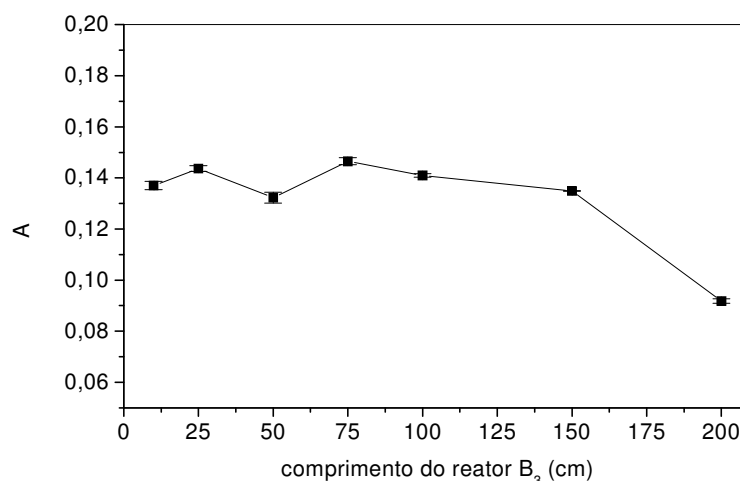


Figura 30. Efeito do comprimento do reator B_3 na magnitude do sinal de $0,5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de CPC. CAS = $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ em solução de acetato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 4,5, Fe (III) = $2,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; (CAS-Fe (III))/CPC = 2:1 (v/v), $B_2 = 10 \text{ cm}$; 30 ciclos de amostragem

Posteriormente, realizou-se o estudo do número de ciclos de amostragem que corresponde ao volume de solução de amostra e mistura dos reagentes introduzidos no sistema. Para tanto, variou-se o número de ciclos de amostragem entre 10 e 50. Os resultados são mostrados na Figura 31. Pode-se observar nesta Figura que aumentando o número de ciclos de 5 para 20 houve um aumento significativo na magnitude do sinal analítico, o qual permaneceu constante até 40 ciclos de amostragem. Desta forma, foram selecionados 25 ciclos de amostragem,

correspondendo a 200 μL de solução de amostra e 400 μL de solução da mistura dos reagentes.

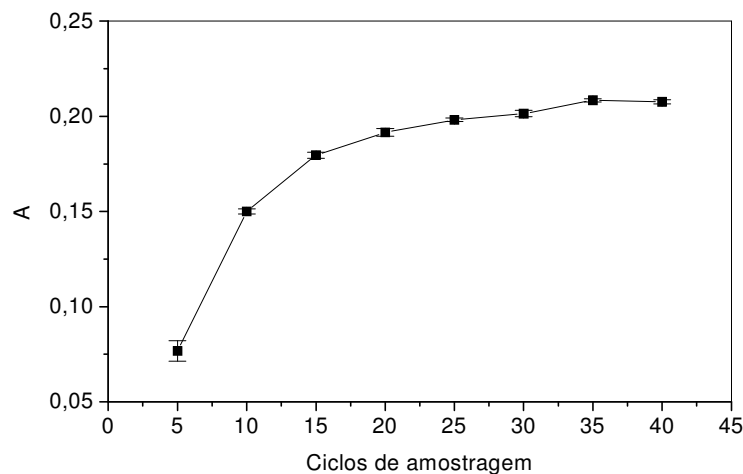


Figura 31. Efeito do número de ciclos de amostragem na magnitude do sinal de $0,5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de CPC. CAS = $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ em solução de acetato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 4,5, Fe (III) = $2,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; (CAS-Fe (III))/CPC = 2:1 (v/v), B_1 e $B_2 = 10 \text{ cm}$; 30 ciclos de amostragem

Para os estudos referentes aos tensoativos aniônicos, foi necessário realizar novamente estudos das concentrações dos reagentes MO e CPC devido à utilização da cela de detecção de 40 mm. Para isso, variaram-se as concentrações de MO e CPC entre $0,2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. Os resultados da concentração dos reagentes estão apresentados na Tabela 13. Pode-se observar nesta Tabela que a linearidade e a sensibilidade (coeficiente angular) do sistema são melhoradas aumentando-se a concentração de ambos os reagentes até a concentração de $0,6 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. Posteriormente, nota-se que a linearidade permanece constante até $0,8 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, havendo, entretanto, uma diminuição da sensibilidade (coeficiente angular). Nas concentrações acima de $0,8 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de

MO e CPC observou-se uma diminuição da linearidade e da sensibilidade. Deste modo, foi selecionada a concentração de $0,6 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de MO e de CPC para a seqüência dos experimentos.

Tabela 13 - Efeito das concentrações de MO em solução de acetato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 5,0) e Fe (III). Concentração do DBS entre $0,1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ e $3,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; (MO-CPC):DBS = 2:1 (v/v), B_1 e $B_3 = 10 \text{ cm}$; 30 ciclos de amostragem

MO	CPC	Equação linear	Coef. de correlação (R)
$10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$			
0,2	0,2	$A = (0,426 \pm 0,003) + (3155 \pm 248) * \text{DBS}$	0,9850
0,4	0,2	$A = (1,008 \pm 0,011) + (6416 \pm 1014) * \text{DBS}$	0,9428
0,4	0,4	$A = (0,626 \pm 0,007) + (11458 \pm 663) * \text{DBS}$	0,9917
0,4	0,6	$A = (0,476 \pm 0,002) + (9252 \pm 207) * \text{DBS}$	0,9988
0,6	0,4	$A = (1,000 \pm 0,004) + (17789 \pm 423) * \text{DBS}$	0,9986
0,6	0,6	$A = (0,931 \pm 0,005) + (23073 \pm 446) * \text{DBS}$	0,9991
0,6	0,8	$A = (1,084 \pm 0,004) + (17975 \pm 340) * \text{DBS}$	0,9991
0,8	0,6	$A = (1,612 \pm 0,004) + (19418 \pm 346) * \text{DBS}$	0,9992
0,8	0,8	$A = (1,382 \pm 0,004) + (21468 \pm 424) * \text{DBS}$	0,9990
0,8	1,0	$A = (0,635 \pm 0,006) + (15493 \pm 578) * \text{DBS}$	0,9965
1,0	0,8	$A = (1,944 \pm 0,006) + (20542 \pm 592) * \text{DBS}$	0,9958
1,0	1,0	$A = (1,568 \pm 0,005) + (18070 \pm 526) * \text{DBS}$	0,9979

A = absorvância

Em seguida, avaliou-se o efeito do número de ciclos de amostragem na magnitude do sinal analítico de $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de DBS variando-se o número de

ciclos entre 10 e 50, e os resultados são mostrados na Figura 32. Nota-se nesta Figura que a magnitude do sinal analítico aumenta até 25 ciclos, permanecendo constante até 50 ciclos. Desta forma, foi fixado o número ciclos de amostragem em 25 que corresponde a 200 μL de solução de amostra e 400 μL de soluções dos reagentes para os posteriores estudos.

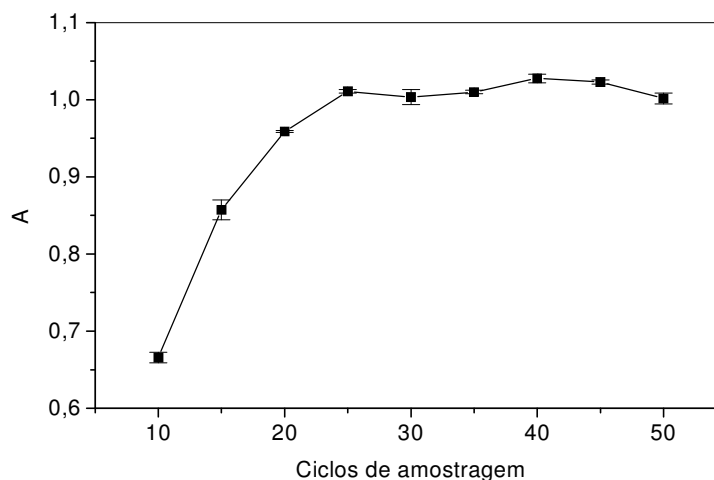


Figura 32. Efeito do número de ciclos de amostragem na magnitude do sinal de $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de DBS. $\text{MO} = 0,6 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ em solução de acetato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 5,0); $\text{CPC} = 0,6 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. (MO-CPC):DBS = 2:1 (v/v), B_1 e $B_2 = 10 \text{ cm}$

Após a otimização das variáveis estudadas obteve-se uma curva analítica com as soluções de referência do tensoativo aniônico DBS, conforme apresentada na Figura 33. Pode-se observar nesta Figura a resposta linear entre $0,1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ e $3,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ($A = (0,785 \pm 0,006) + (21987 \pm 370) \cdot \text{DBS}$) ($R = 0,9992$). A sensibilidade para o tensoativo aniônico DBS aumentou 6 vezes e a linearidade foi observada entre $0,1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ e $3,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ($0,349 - 10,5 \text{ mg L}^{-1}$) utilizando-se a cela de 40 mm, quando comparada à cela de detecção de 10 mm. Para este sistema, o limite de detecção foi estimado em

$1,27 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ ($0,044 \text{ mg L}^{-1}$) e o desvio padrão relativo de 0,3% para uma solução de $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de DBS.

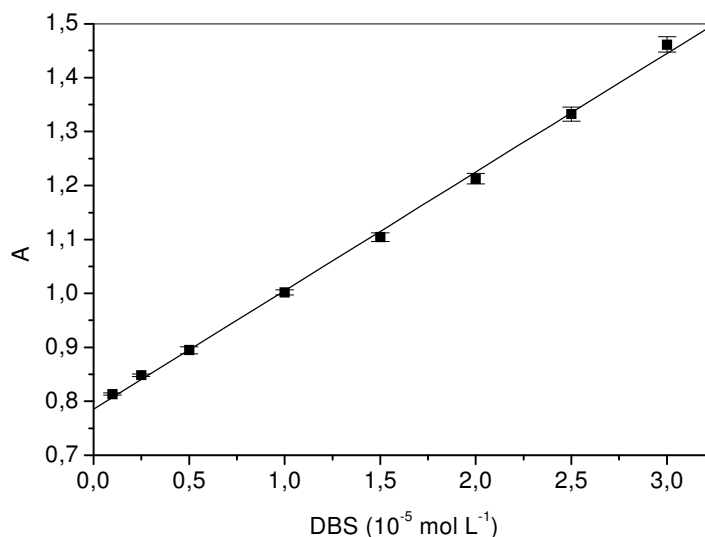


Figura 33. Curva analítica referente ao procedimento proposto otimizado para os tensoativos aniônicos. MO = $0,6 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ em solução de acetato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 5,0), CPC = $0,6 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, razão (MO-CPC):DBS = 2:1 (v/v), $B_2 = 10 \text{ cm}$, 25 ciclos de amostragem

Em resumo, na Tabela 14 são apresentadas as características analíticas do sistema proposto para a determinação espectrofotométrica seqüencial de tensoativos aniônicos e catiônicos em amostras de águas, aplicando-se o conceito de multicomutação e amostragem binária, utilizando a associação de válvulas solenóide de estrangulamento e mini-bombas solenóide para a propulsão dos fluidos. Nesta Tabela, podemos observar que o procedimento proposto para a determinação de tensoativos aniônicos apresenta maior resposta linear, menor consumo de soluções de amostra e reagentes e efluente gerado, quando comparado ao sistema utilizando cela de detecção de 10 mm. Para o procedimento de

determinação de tensoativos catiônicos, os resultados foram semelhantes aos obtidos no sistema em fluxo individual, exceto o volume de soluções de amostra e de reagentes, com 200 µL e 400 µL por determinação, respectivamente. O aumento do volume está diretamente relacionado ao volume da cela de detecção de 300 µL.

Tabela 14 - Características analíticas do sistema para a determinação espectrofotométrica seqüencial de tensoativos aniônicos e catiônicos em águas

Parâmetros	Tensoativos	Tensoativos
	aniônicos	catiônicos
Equação linear	$A = (0,789 \pm 0,006) + (21798 \pm 351) * DBS$	$A = (0,089 \pm 0,003) + (10179 \pm 188) * CPC$
Coeficiente de correlação (R)	0,9991	0,9992
Resposta linear (mg L ⁻¹)	0,35 - 10,5	0,34 - 10,2
RSD (%)	0,3	0,5
LOD (mg L ⁻¹)	0,044	0,053
Consumo de amostra (mL)*	0,2	0,2
Consumo de reagentes (mL)*	0,4	0,4
Efluente gerado (mL)*	2,0	2,0
Freqüência de amostragem (h ⁻¹)	60	60

* Consumo das soluções de reagentes e de amostra, e o efluente gerado corresponde a 1 determinação

Com o intuito de minimizar o custo da instrumentação, foi construído um fotômetro a base de LEDs como fonte de radiação e fotodiodo como detector. Para avaliar a sensibilidade do fotômetro na determinação dos tensoativos foi empregada a estratégia de fluxo-parado em sistemas de análises em fluxo, pois o procedimento

proposto tende a condição de volume infinito. Deste modo, avaliou-se a estabilidade do sinal analítico em diferentes fundos de escala. Para a determinação dos tensoativos aniônicos variou-se o número de leituras entre 3 e 30 utilizando-se fundo de escala de 0,5 V e 1,0 V. Neste estudo, fixou-se a concentração dos reagentes MO e CPC em $0,6 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, do DBS em $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, razão volumétrica (MO-CPC):DBS em 2:1 (v/v) e 25 ciclos de amostragem. Para tanto, empregou-se um LED de alto brilho azul ($\lambda_{\text{max}} = 470 \text{ nm}$). Os resultados obtidos pela variação do número de leituras são apresentados na Tabela 15. Nota-se nesta Tabela que as medidas referentes à concentração de $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de DBS se mantêm constantes com relação ao número de leituras executadas, tanto no fundo de escala de 0,5 V como em 1,0 V. Este fato evidencia que a reação de formação do par iônico $\text{DBS}^{-}\text{-CPC}^{+}$ está completa. Os desvios padrão relativos variaram entre 0,3 % e 1,0 %, demonstrando a estabilidade da fonte de radiação e do fotodetector. Deste modo, selecionou-se 10 leituras, pois apresentou melhor estabilidade, considerando o desvio padrão relativo como parâmetro.

Tabela 15 - Avaliação da estabilidade do fotômetro variando-se o número de leituras e o fundo de escala para os tensoativos aniônicos

Leituras	Fundo de escala ^a	
	0,5 V	1,0 V
3	$0,227 \pm 0,002$	$0,358 \pm 0,003$
5	$0,229 \pm 0,002$	$0,359 \pm 0,002$
10	$0,226 \pm 0,001$	$0,360 \pm 0,002$
15	$0,229 \pm 0,001$	$0,358 \pm 0,002$
20	$0,226 \pm 0,001$	$0,371 \pm 0,001$
30	$0,226 \pm 0,001$	$0,360 \pm 0,001$

^a Sinais analíticos, em Volts, correspondente a cinco medidas \pm desvio padrão referente à solução de DBS $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ($3,48 \text{ mg L}^{-1}$)

Posteriormente, processou-se um conjunto de soluções de referência estabelecendo os fundos de escala de 0,5 V, 0,75 V e 1,0 V variando-se a concentração do DBS entre $0,1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ e $3,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ($0,35 - 10,5 \text{ mg L}^{-1}$) e, os resultados são mostrados na Tabela 16. Pode-se observar nesta Tabela que aumentando-se o fundo de escala até 1,0 V houve um aumento da sensibilidade (coeficiente angular) do fotômetro em aproximadamente 10 %. No comprimento de onda 464 nm notou-se que o detector tendia a condição de saturação quando o fundo de escala foi igual ou superior a 1,2 V. Em vista disso, não foi possível realizar estudos com fundos de escala superiores a 1,0 V. Contudo, foi possível obter a mesma faixa de linearidade quando utilizado o espectrofotômetro multicanal com arranjo de fotodetectores tipo CCD.

Tabela 16 - Curvas analíticas referentes às variações do fundo de escala do fotômetro para a determinação dos tensoativos aniônicos

Fundo de escala (V)	Equação linear	R ^a	RSD %	LD ^b mg L ⁻¹
0,5	$A = (0,211 \pm 0.001) + (1653 \pm 30) * \text{DBS}$	0,9993	0,3 - 1,4	0,06
0,75	$A = (0,273 \pm 0.001) + (1781 \pm 38) * \text{DBS}$	0,9990	0,3 - 1,3	0,06
1,0	$A = (0,335 \pm 0.001) + (1957 \pm 40) * \text{DBS}$	0,9992	0,1 - 1,5	0,056

^a R = coeficiente de correlação linear

^b LD = Limite de detecção

Os mesmos estudos foram realizados para a determinação dos tensoativos catiônicos, entretanto, foram empregados os fundos de escala de 0,5 V, 0,75 V, 1,0 V e 2,0 V. Os resultados obtidos referentes à variação da quantidade de leituras em relação ao fundo de escala são mostrados na Tabela 17. Nesta Tabela, pode-se observar que as medidas se mantiveram constantes para a condição entre

3 e 30 leituras em todos os fundos de escalas estudados. Os desvios padrão relativos variaram entre 2,9 % e 1,3 %. Estes resultados confirmaram a estabilidade do fotômetro que também foi observada nos estudos referentes ao tensoativo aniônico. A partir disso, também foi selecionado 10 leituras para a obtenção das curvas analíticas.

Tabela 17 - Avaliação da estabilidade do fotômetro variando-se o número de leituras e o fundo de escala para os tensoativos catiônicos

Leituras	Fundo de escala ^a			
	0,5 V	1,0 V	1,5 V	2,0 V
3	0,068 ± 0,002	0,158 ± 0,001	0,238 ± 0,003	0,305 ± 0,003
5	0,086 ± 0,001	0,159 ± 0,002	0,234 ± 0,003	0,310 ± 0,003
10	0,086 ± 0,001	0,160 ± 0,002	0,243 ± 0,002	0,307 ± 0,002
15	0,089 ± 0,001	0,158 ± 0,002	0,246 ± 0,001	0,320 ± 0,002
20	0,086 ± 0,001	0,171 ± 0,001	0,240 ± 0,002	0,338 ± 0,001
30	0,086 ± 0,001	0,160 ± 0,001	0,240 ± 0,002	0,331 ± 0,002

^a Sinais analíticos, em Volts, correspondente a cinco medidas ± desvio padrão referente à solução de CPC $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ($3,4 \text{ mg L}^{-1}$)

Em seguida, realizaram-se experimentos em fundo de escala de 0,5 V, 1,0 V, 1,5 V e 2,0 V, variando-se a concentração do CPC entre $0,1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ e $3,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ($0,34 - 10,2 \text{ mg L}^{-1}$) e, os resultados são mostrados na Tabela 18. Pode-se observar nesta Tabela que aumentando-se o fundo de escala de 0,5 V para 1,0 V obteve-se um aumento de 50 % no coeficiente angular (sensibilidade).

Posteriormente, quando foi aumentado o fundo de escala para 1,5 V e para 2,0 V, notou-se um aumento de aproximadamente 25 % na sensibilidade do fotômetro.

Para os tensoativos catiônicos foi possível trabalhar com fundo de escala até 2,0 V uma vez que o fotodiodo é mais sensível na região do vermelho do espectro da radiação eletromagnética. Em fundos de escala superiores a 2,0 V observou-se a mesma situação encontrada para o tensoativo aniônico, isto é, a saturação do fotodetector.

Tabela 18 - Curvas analíticas referentes às variações do fundo de escala do fotômetro para a determinação dos tensoativos catiônicos

Fundo de escala (V)	Equação linear	R ^a	RSD %	LD ^b mg L ⁻¹
0,5	$A = (0,050 \pm 0.002) + (4457 \pm 156) * CPC$	0,9963	0,3 - 1,4	0,093
1,0	$A = (0,087 \pm 0.002) + (8654 \pm 154) * CPC$	0,9991	0,1 - 1,5	0,056
1,5	$A = (0,151 \pm 0.003) + (10814 \pm 208) * CPC$	0,9989	0,3 - 1,6	0,051
2,0	$A = (0,167 \pm 0.003) + (13295 \pm 222) * CPC$	0,9992	0,3 - 1,6	0,05

^a R = coeficiente de correlação linear

^b LD = Limite de detecção

Na Tabela 19, são apresentadas as condições experimentais estabelecidas para a determinação espectrofotométrica sequencial dos tensoativos aniônicos e catiônicos em águas empregando o módulo de análises apresentado na Figura 14 e o fotômetro desenvolvido a partir de LEDs e fotodiodo.

Tabela 19 - Parâmetros experimentais estabelecidos para a determinação espectrofotométrica seqüencial de tensoativos aniônicos e catiônicos em águas

Parâmetros	Tensoativo aniônico	Tensoativo catiônico
Concentração dos reagentes	MO = $0,6 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ CPC = $0,6 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$	CAS = $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ Fe (III) = $2,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$
pH	4,5	5,0
Razão volumétrica	(MO-CPC):DBS = 2:1 (v/v)	(CAS-Fe (III)):CPC = 2:1 (v/v)
Reatores	B ₁ e B ₃ = 10 cm	B ₂ e B ₃ = 10 cm
Volume de amostra	200 µL	200 µL
Volume de reagentes	400 µL	400 µL
Ciclos de amostragem	25	25
Número de leituras	10	10
Fundo de escala	1,0 V	2,0 V

4.3.1 Análises das amostras

Na Tabela 20 são mostrados os resultados das análises de 10 amostras de águas superficiais, coletadas no rio Corumbataí, obtidos pelos procedimentos propostos e pelo método oficial adaptado (aniônico) e pelo método de validação (catiônico), apresentados nas secções 3.9 e 3.11, respectivamente. Também foram realizados testes de adição e recuperação, onde foram adicionadas às soluções de amostras $0,5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ($1,7 \text{ mg L}^{-1}$) de DBS e $0,25 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ($0,85 \text{ mg L}^{-1}$) de CPC. As recuperações variaram entre 91 % e 105 % para ambos os tensoativos. Aplicando-se o teste-*t*, os resultados foram concordantes em nível de 95 % de confiança.

Tabela 20 - Determinação de tensoativos aniônicos e catiônicos em amostras de águas superficiais

Amostra	Tensoativos Aniônicos				Tensoativos Catiônicos			
	Método de Referência	Método Proposto	Tensoativo aniônico recuperado	Recuperação	Método de Referência	Método Proposto	Tensoativo catiônico recuperado	Recuperação
	mg L ⁻¹			%	mg L ⁻¹			%
1	2,9 ± 0,1	2,78 ± 0,03	4,39 ± 0,01	97,9	0,73 ± 0,01	0,719 ± 0,002	1,57 ± 0,01	99,9
2	1,59 ± 0,07	1,69 ± 0,03	3,15 ± 0,02	92,7	0,501 ± 0,007	0,460 ± 0,004	1,22 ± 0,01	92,9
3	2,3 ± 0,2	2,47 ± 0,02	3,81 ± 0,07	91,3	0,77 ± 0,01	0,83 ± 0,01	1,71 ± 0,02	102,1
4	1,53 ± 0,07	1,34 ± 0,03	2,83 ± 0,03	93,0	0,380 ± 0,008	0,353 ± 0,003	1,12 ± 0,02	93,1
5	0,98 ± 0,07	1,13 ± 0,01	2,90 ± 0,03	102,5	0,93 ± 0,02	0,960 ± 0,001	1,84 ± 0,04	101,8
6	0,46 ± 0,03	0,56 ± 0,01	2,29 ± 0,03	101,2	0,357 ± 0,007	0,350 ± 0,003	1,18 ± 0,01	97,9
7	2,79 ± 0,06	2,67 ± 0,05	4,18 ± 0,01	95,7	0,405 ± 0,008	0,381 ± 0,003	1,18 ± 0,02	95,0
8	2,9 ± 0,1	2,72 ± 0,05	4,53 ± 0,06	102,4	0,91 ± 0,02	0,90 ± 0,01	1,69 ± 0,01	96,2
9	1,79 ± 0,06	1,77 ± 0,03	3,37 ± 0,03	97,0	0,467 ± 0,009	0,492 ± 0,003	1,41 ± 0,01	105,3
10	2,0 ± 0,1	1,92 ± 0,04	3,50 ± 0,06	96,5	0,84 ± 0,01	0,885 ± 0,007	1,65 ± 0,03	94,9

5 CONCLUSÃO

Os procedimentos propostos aplicando o conceito da multicomutação e utilizando mini-bombas solenóide para a propulsão das soluções foram eficientes para a determinação de tensoativos aniônicos e catiônicos em amostras de águas em níveis de $\mu\text{g L}^{-1}$.

As amostras de água coletadas no rio Piracicaba e Corumbataí apresentaram concentrações acima do permitido pelo Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) tanto para os tensoativos aniônicos como para os catiônicos. Este fato demonstra que é de suma importância o monitoramento das águas superficiais em tempo real, principalmente, quando esta é destinada ao consumo humano.

O desempenho analítico dos procedimentos propostos em relação à precisão, exatidão e frequência de amostragem é comparável com procedimentos citados na literatura, contudo, apresenta uma estrutura de fácil implementação e operação viabilizando sua aplicação em análises de rotina.

O sistema de fluxo proposto confirma a possibilidade da utilização das mini-bombas solenóide no desenvolvimento e automatização de procedimentos analíticos limpos com redução no consumo de reagentes e na geração de efluentes. As mini-bombas apresentaram-se robustas e versáteis, com boa estabilidade, ($\text{RSD} < 1\%$) após funcionamento contínuo por 4 horas.

As mini-bombas solenóide apresentaram como principais características a eficiência na mistura entre as soluções de amostra e de reagentes, a repetibilidade e a reprodutibilidade no gerenciamento de pequenos volumes de soluções.

Em relação ao sistema de detecção, o espectrofotômetro com arranjo linear de fotodetectores possibilitou a determinação seqüencial dos dois analitos estudados, entretanto, têm-se a possibilidade de realizar multideterminações explorando toda a região do visível do espectro eletromagnético. Contudo, o fotômetro com a associação dos LEDs e utilizando cabo de fibra óptica para a condução da radiação emitida pelos LEDs, possibilitou a seleção do LED com o máximo de emissão da radiação na região do máximo de absorção do composto a ser analisado. Não obstante, a configuração proposta permite a adaptação de dois ou mais LEDs podendo-se obter um fotômetro a base de LEDs com emissão da radiação em uma ampla faixa espectral na região do visível.

A utilização das mini-bombas solenóide associadas às válvulas solenóide de estrangulamento, em substituição à bomba peristáltica e às válvulas solenóides de 3 vias, acoplada ao fotômetro com LEDs, permitiram a miniaturização do sistema, possibilitando a construção de equipamentos portáteis e de baixo custo, visando à análise em campo e monitoramento de potenciais poluentes em rios e estações de tratamento de água.

Utilizando-se as mini-bombas como unidades de propulsão de fluidos aumenta-se, também, a possibilidade de se obter curvas analíticas a partir de uma única solução e de diluições em linha, explorando-se as variações das frações volumétricas da zona de amostra, além da utilização das mini-bombas com de diferentes volumes (3 - 250 μL).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGUDO, M.; RÍOS, A.; VALCÁRCEL, M. Continuous liquid-liquid extraction with on-line monitoring for the determination of anionic surfactants in water. **Analyst**, Cambridge, v. 119, n. 9, p. 2097-2100, 1994.

ANACKER, E.W. Modeling dye surfactant interactions. **Journal of Colloid and Interface Science**, San Diego, v. 164, n. 1, p. 54-62, 1994.

ANDERSON, L.; ANFALT, T.; GRANÉLI, A.; STRANDBERG, M. Application of a rapid scanning photodiode-array spectrophotometer to the continuous determination of nickel and cobalt. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 109, n. 2, p. 425-430, 1979.

A.P.H.A.; A.W.W.A.; W.P.C.F. Anionic surfactants as MBAS. In: **Standard methods for examination of water and wastewater**. Washington: American Public Health Association, 20 ed., 1999. 1 CD-ROM.

ATTWOOD, D.; FLORENCE, A.T. **Surfactants systems: their chemistry, pharmacy and biology**. London: Chapman and Hall, 1983. 794 p.

BILSKI, P.; CHIGNELL, C.F. Properties of differently charged micelles containing Rose-Bengal - Application in photosensitization studies. **Journal of Photochemistry and Photobiology A - Chemistry**. Lausanne, v. 77, n. 1, p. 49-58, 1994.

BILSKI, P.; HOLT, R.N.; CHIGNELL, C.F. Premicellar aggregates of Rose Bengal with cationic and zwitterionic surfactants. **Journal of Photochemistry and Photobiology A - Chemistry**. Lausanne, v.110, n. 1, p. 67-74, 1997.

BLANCO, M.; COELLO, J.; GENÉ, J.; ITURRIAGA, H.; MASPOCH, S. Use of diode-array detectors for the simultaneous spectrophotometric determination of calcium and magnesium by flow-injection. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 224, n. 1, p. 23-30, 1989.

BLANCO, M.; GENÉ, J.; ITURRIAGA, H.; MASPOCH, S. Application of a photodiode array detector to multicomponent determination by flow-injection analysis. **Analyst**, Cambridge, v. 112, n. 5, p. 619-622, 1987.

BOGNOLO, G. Biosurfactants as emulsifying agents for hydrocarbons. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, Amsterdam, v. 152, n. 1-2, p. 41-52, 1999.

BORREGO, E.; SICILIA, D.; RUBIO, S.; PÉREZ-BENEDITO, D. Simultaneous determination of cationic and nonionic surfactants in consumer products by use of mixed aggregate-based methodology. **Analyst**, Cambridge, v. 125, n. 8, p. 1507-1512, 2000.

BOWERS, C.P.; FOGELMAN, K.D.; NAGY, J.C.; RIDLEY, T.Y.; WANG, Y.L.; EVETTS, S.W.; MARGERUM, D.W. Rate measurements by the pulsed-accelerated-flow method. **Analytical Chemistry**, Washington, v. 69, n. 3, p. 431-438, 1997.

BOYLESTAD, R.L.; NASHELSKY, L. **Electronic devices and circuit theory**. Englewood Cliffs: Prentice-Hall, 1972. 794 p.

BRACKO, S.; SPAN, J. Conductometric investigation of dye-surfactant ion pair formation in aqueous solution. **Dyes and Pigments**, Oxford, v. 45, n. 2, p. 97-102, 2000.

BRACKO, S.; SPAN, J. Anionic dye-cationic surfactant interactions in water-ethanol mixed solvent. **Dyes and Pigments**, Oxford, v. 50, n. 1, p. 77-84, 2001.

BROWN, K.C.; POHL, S.; KEZER, A.E.; COHEN, D. Oxidative dyeing of keratin fibers. **Journal of the Society of Cosmetic Chemists**, New York, v. 36, n. 1, p. 31-37, 1985.

CAMEOTRA, S.S.; MAKKAR, R.S. Synthesis of biosurfactants in extreme conditions. **Applied Microbiology and Biotechnology**, New York, v. 50, n. 5, p. 520-529, 1998.

CAO, Z.J.; LAU, C.W.; LU, J.Z. A general chemiluminescence method for the determination of surfactants based on its quenching effect on the luminol-NaIO₄-cyclodextrin reaction. **Analyst**, Cambridge, v. 129, n. 12, p. 1262-1266, 2004.

CARLSSON, K.; KARLBERG, B. Monosegmented micro-volume liquid-liquid flow-extraction system based on intermittent pumping and spectroscopy detection. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 415, n. 1-2, p. 1-7, 2000a.

CARLSSON, K.; KARLBERG, B. Determination of octanol-water partition coefficients using a micro-volume liquid-liquid flow extraction system. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 423, n. 1, p. 137-144, 2000b.

CARLSSON, K.; KARLBERG, B. Micro-volume flow titration and screening the dissociation constants (pK(a)) of weak acids. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 434, n. 1, p. 149-156, 2001.

CARLSSON, K.; MOBERG, L.; KARLBERG, B. The miniaturisation of the standard method based on the N,N'-diethyl-p-phenylenediamine (DPD) reagent for the determination of free or combined chlorine. **Water Research**, Oxford, v. 33, n. 2, p. 375-380, 1999.

CARLSSON, K.; JACOBSEN, H.S.; JENSEN, A.L.; STENSTROM, T.; KARLBERG, B. Micro-continuous flow system for wet chemical analysis. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 354, n. 1-3, p. 35-42, 1997.

CARNEIRO, J.M.T.; ZAGATTO, E.A.G.; SANTOS, J.L.M.; LIMA, J.L.F.C. Spectrophotometric determination of phytic acid in plants extracts using a multi-pumping flow system. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 474, n. 1-2, p. 161-166, 2002.

CATTRALL, R.W.; SCOLLARY, G.R. Discontinuous flow-analysis - generation of fluid-flows by differential pumping. **Analytical Methods and Instrumentation**, New York, v. 2, n. 2, p. 61-73, 1995.

CHATTOPADHYAY, A. K.; MITTAL, K.L. **Surfactants in solution**. New York: Marcel Dekker, 1996. 415 p.

CHEBOTAREV, A.N.; PALADENKO, T.V.; SHCHERBAKOVA, T.M. Adsorption-photometric determination of cationic surfactant traces. **Journal of Analytical Chemistry**, New York, v. 59, n. 4, p. 309-313, 2004.

CHIRILA, E.; CARAZEANU, I.; DOBRINAS, S. Spectrometric studies about some dyes – Anionic surfactant interactions in aqueous solutions. **Talanta**, Amsterdam, v. 53, n. 1, p. 271-275, 2000.

CLINCH, J.R.; WORSFOLD, P.J.; CASEY, H. An automated spectrophotometric field-monitor for water-quality parameters - determination of nitrate. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 200, n. 1, p. 523-531, 1987.

COMITRE, A.L.D.; REIS, B.F. Automatic flow procedure based on multicommutation exploiting liquid-liquid extraction for spectrophotometric lead determination in plant material. **Talanta**, Amsterdam, v. 65, n. 4, p. 846-852, 2005.

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

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL – CETESB. Disponível em: <www.cetesb.sp.gov.br/licenciamentos/cetesb/outros_documentos.asp>. Acesso em: 5 dez. 2005.

CONSELHO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE – CONAMA. Resolução CONAMA Nº 20, de 18 de junho de 1986, Publicado no D.O.U. de 30/07/86 Disponível em: www.mma.gov.br/port/conama/res/res86/res2086.html. Acesso em 6 nov. 2003.

CONSELHO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE – CONAMA. Edict No. 357/2005. Disponível em: <www.mma.gov.br/port/conama/index.cfm>. Acesso em: 9 dez 2005.

DASGUPTA, P.K.; BELLAMY, H.S.; LIU, H.H.; LOPEZ, J.L.; LOREE, E.L.; MORRIS, K.; PETERSEN, K.; MIR, K.A. Light-emitting diode based flow-through optical-absorption detectors. **Talanta**, Amsterdam, v. 40, n. 1, p. 53-74, 1993.

DAVIDSOHN, A.S.; MILWIDSKY, B. **Synthetic detergents**. 7. ed. New York Wiley, 1987. 315 p.

DAVIES, J.M.; MAZUMDER, A. Health and environmental policy issues in Canada: the role of watershed management in sustaining clean drinking water quality at surface sources. **Journal of Environmental Management**, London, v. 68, n. 3, p. 273-286, 2003.

DAYKIN, R.N.C.; HASWELL, S.J. Development of a micro flow-injection manifold for the determination of orthophosphate. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 313, n. 3, p. 155-159, 1995.

DENG, G.; WEI, L.; COLIINS, G.E. Sensitive detection of beryllium using a fiber optic liquid waveguide cell. **Talanta**, Amsterdam, v. 60, n. 4, p. 9-16, 2003.

DIAS, A.C.B.; SANTOS, J.L.M.; LIMA, J.L.F.C.; ZAGATTO, E.A.G. Multi-pumping flow system for the spectrophotometric determination of bromhexine. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 499, n. 1-2, p. 107-113, 2003.

DORN, P.B.; SALANITRO, J.P.; EVANS, S.H.; KRAVETZ, L. Assessing the aquatic hazard of some branched and linear nonionic surfactants by biodegradation and toxicity. **Environmental Toxicology Chemistry**, Pensacola, v. 12, n. 10, p. 1751-1762, 1993.

FENDLER, J.H.; FENDLER, E.J. **Catalysis in micellar and macromolecular systems**. New York: Academic Press, 1975. 545 p.

FENG, S.L.; CHEN, X.G.; FAN, J.; HU, Z.D. Spectrophotometric method for the determination of trace cationic surfactants using sequential injection. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, Abington, v. 85, n. 1, p. 63-71, 2005.

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

FERNANDES, R.N.; REIS B.F. Flow system exploiting multicommutation to increase sample residence time for improved sensitivity. Simultaneous determination of ammonium and *ortho*-fotato in natural water. **Talanta**, Amsterdam, v. 58, n. 4, p. 729-737, 2002

FORTE-TAVCER, P. Interactions between some anionic dyes and cationic surfactants with different alkyl chain length studied by the method of continuous variations, **Dyes and Pigments**, Oxford, v. 63, n. 2, p. 181-189, 2004.

FRANCIS, P.S.; LEWIS, S.W.; LIM, K.F.; CARLSSON, K.; KARLBERG, B. Flow analysis based on a pulsed flow of solution: theory, instrumentation and applications. **Talanta**, Amsterdam, v. 58, n. 6, p. 1029-1042, 2002.

GABRIEL, D.; BAEZA, J.; VALERO, F.; LAFUENTE, J. A novel FIA configuration for the simultaneous determination of nitrate and nitrite and its use for monitoring an urban waste water treatment plant based on N/D criteria. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 359, n. 1-2, p. 173-183, 1998.

GARCIA, M.E.D.; SANZMEDEL, A. Dye-surfactant interactions - A review. **Talanta**, Amsterdam, v. 33, n. 3, p. 255-264, 1986.

GOKTURK, S.; TUNCAY, M. Dye-surfactant interaction in the premicellar region. **Journal of Surfactants and Detergents**, Champaign, v. 6, n. 4, p. 325-330, 2003.

HAUSER, P.C.; RUPASINGHE, T.W.T.; CATES, N.E. A multiwavelength photometer based on light-emitting-diodes. **Talanta**, Amsterdam, v. 42, n. 2, p. 605-612, 1995.

HE, Q.H.; CHEN, H.W. Flow injection spectrophotometric determination of anionic surfactants using methyl orange as chromogenic reagent. **Fresenius Journal of Analytical Chemistry**, New York, v. 367, n. 3, p. 270-274, 2000.

HINO, M. **Water quality and its control**. Balkema: Rotterdam, 1994. 262 p.

HOLMBERG, K. Natural surfactants. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**. v. 6, n. 2, p. 148-159, 2001.

HRABAK, A.; ANTONI, F.; SZABO, M.T. Damaging effect of detergents on human lymphocytes. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, New York, v. 28, n. 4, p. 504-511, 1982.

HU Y.Y.; HE, Y.Z.; QIAN, L.L.; WANG, L. On-line ion pair solid-phase extraction of electrokinetic multicommutation for determination of trace anion surfactants in pond water. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 536, n. 1-2, p. 251-257, 2005.

HUANG, J.; LIU, H.; TAN, A.; XU, J.; ZHAO, X. A dual-wavelength light-emitting diode based detector for flow-injection analysis process analysers. **Talanta**, Amsterdam, v. 39, n. 6, p. 589-592, 1992.

HUBER, L.H. Ecological behavior of cationic surfactants from fabric softeners in the aquatic environment. **Journal of the American Oil Chemists Society**, Champaign, v. 61, n. 2, p. 377-382, 1984.

HUI-FENG, S.; TAKAMORI, M.; HATA, N.; KASAHARA, I.; TAGUCHI, S. Application of membrane filters for spectrophotometric determination of cationic surfactants in river water and sediment. **Journal of AOAC International**, Arlington, v. 84, n. 6, p. 1781-1785, 2001.

JACOBS, S.A.; NEMETH, M.T.; KRAMER, G.W.; RIDLEY, T.Y.; MARGERUM, D.W. Pulsed-accelerated-flow spectrometer with integrating observation for measurement of rapid rates of reaction. **Analytical Chemistry**, Washington, v. 56, n. 7, p. 1058-1065, 1984.

KAMAYA, M.; KANEKO, Y.; NAGASHIMA, K. Simple method for spectrophotometric determination of cationic surfactants without liquid-liquid extraction. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 384, n. 2, p. 215-218, 1999.

KAMAYA, M.; TOMIZAWA, Y. NAGASHINA, K. Spectrophotometric method for the determination of an anionic surfactant without liquid-liquid extraction. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 362, n. 2-3, p. 157-161, 1998.

KARUKSTIS, K.K.; SAVIN, D.A. LOFTUS, C.T.; D'ANGELO, N.D. Spectroscopic studies of the interaction of methyl orange with cationic alkyltrimethylammonium bromide surfactants. **Journal of Colloid and Interface Science**, San Diego, v. 203, n. 1, p. 157-163, 1998.

KASAHARA, I.; HASHIMOTO, K.; KAWABE, T.; KUNITA, A.; MAGAWA, K.; HATA, N.; TAGUCHI, S.; GOTO, K. Spectrophotometric determination of anionic surfactants in sea-water based on ion-pair extraction with bis[2-(5-trifluoromethyl-2-pyridylazo)-5-diethylaminophenolato]cobalt(III) as counter ion. **Analyst**, Cambridge, v. 120, n. 6, p. 1803-1807, 1995.

KAWASE, J. Automated determination of cationic surfactants by flow injection analysis based on ion-pair extraction. **Analytical Chemistry**, Washington, v. 52, n. 13, p. 2124-2127, 1980.

KOGA, M.; YAMAMICHI, Y.; NOMOTO, Y.; IRIE, M.; TANIMURA, T.; YOSHINAGA, T. Rapid determination of anionic surfactants by improved spectrophotometric method using methylene blue, **Analytical Sciences**, Tokyo, v. 15, n. 6, p. 563-568, 1999.

KORENAGA, T.; ZHOU, X.J.; MORIWAKE, T.; MURAKI, H.; NAITO, T.; SANUKI, S. Computer-controlled micropump suitable for precise microliter delivery and complete in-line mixing. **Analytical Chemistry**, Washington, v. 66, n. 1, p. 73-78, 1994.

KORN, M.; GOUVEIA, L.F.B.P.; OLIVEIRA, E.; REIS, B.F. Binary search in flow titration employing photometric end-point detection. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 313, n. 3, p. 177-184, 1995.

KOSARIC, N.; CAIMS W.L. **Biosurfactants and biotechnology**. New York: Marcel Dekker, 1987. 342 p.

KOTANI, M.; MASAMOTO, Y.; WATANABE, M. An alternative study of the skin irritant effect of an homologous series of surfactants. **Toxicology in Vitro**, Oxford, v. 8, n. 2, p. 229-233, 1994.

KRONKA, E.A.M.; PAIM, A.P.S.; REIS, B.F.; LIMA, J.L.F.C.; LAPA, R.A. Determination of glucose in soft drink and sugar-cane juice employing a multicommutation approach in flow system and enzymatic reaction. **Fresenius Journal Analytical Chemistry**, New York, v. 364, n. 4, p. 358-361, 1999.

KRONKA, E.A.M.; REIS, B.F.; VIEIRA, J.A.; BLANCO, T.; GERVÁSIO, A.P.G. Multicommutation and binary sampling in chemical flow analysis. Spectrophotometric determination of phosphate in natural waters. **Química Nova**, São Paulo, v. 20, n. 4, p. 372-376, 1997.

KRUG, F.J.; BERGAMIN FILHO, H.; ZAGATTO, E.A. Commutation in flow-injection analysis. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 179, p. 103-118, 1986.

LAPA, R.A.S.; LIMA, J.L.F.C.; REIS, B.F.; SANTOS, J.L.M.; ZAGATTO, E.A.G. Multi-pumping in flow analysis: concepts, instrumentation, potentialities. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 466, n. 1, p. 125-132, 2002.

LAPA, R.A.S.; LIMA, J.L.F.C.; REIS, B.F.; SANTOS, J.L.M.; ZAGATTO, E.A.G. Photochemical-fluorimetric determination of folic acid in a multicommutated flow system. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 351, n. 1-3, p. 223-228, 1997.

LÁZARO, F.; RÍOS, A.; DECASTRO, M.D.L.; VALCÁRCEL, M. Diode-array detectors in hydrodynamic analytical systems. **Analisis**, Paris, v. 14, n. 8, p. 378-388, 1986.

LEWIS, M.A.; SUPRENANT, D. Comparative acute toxicities of surfactants to aquatic invertebrates. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, San Diego, v. 7, n. 3, p. 313-322, 1983.

LEWIS, S.W.; FRANCIS, P.S.; LIM, K.F.; JENKINS, G.E. Monitoring urea levels during haemodialysis with a pulsed-flow chemiluminescence analyzer. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 461, n. 1, p. 131-139, 2002.

LEWIS, S.W.; FRANCIS, P.S.; LIM, K.F.; JENKINS, G.E.; WANG, X.D. Pulsed flow chemistry: a new approach to solution handling for flow analysis coupled with chemiluminescence detection. **Analyst**, Cambridge, v. 125, n. 10, p. 1869-1874, 2000.

LIDE, D.R. **Handbook of chemistry and physics**: a ready-reference book of chemical and physical data. 78. ed. Boca Raton: CRC Press, 1997.

LIMA, J.L.F.C.; SÁ, S.M.O.; SANTOS, J.L.M.; ZAGATTO, E.A.G. Multi-pumping flow system for the spectrophotometric determination of dipyrone in pharmaceutical preparations. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, Oxford, v. 32, n. 4-5, p. 1011-1017, 2003.

LIMA, J.L.F.C.; SANTOS, J.L.M.; DIAS, A.C.B.; RIBEIRO, M.F.T.; ZAGATTO, E.A.G. Multi-pumping flow systems: an automation tool. **Talanta**, Amsterdam, v. 64, n. 5, p. 1091-1098, 2004.

LIU, J.F. Flow injection determination of anionic surfactants based on the solvatochromism of *p*-diphenylaminoazobenzene sulfonate. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 343, n. 1-2, p. 33-37, 1997.

LIU, J.F.; JIANG, G.B. Determination of anionic surfactants in detergents by microporous membrane liquid-liquid extraction and flow injection spectrophotometry. **Microchemical Journal**, Amsterdam, v. 68, n. 1, p. 29-33, 2001.

LUCY, C.A.; TSANG, J.S.W. Determination of surfactant concentration using micellar enhanced fluorescence and flow injection titration. **Talanta**, Amsterdam, v. 50, n. 6, p. 1283-1289, 2000.

MANAHAN, S.E. **Environmental chemistry**. 5. ed. Chelsea: Lewis Publishers, 1991. 583 p.

MARCH, J.G.; GUAL, M.; FRONTERA, A.D. *o*-Tolidine: A new reagent for a simple nephelometric determination of anionic surfactants. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 539, n. 1-2, p. 305-310, 2005.

MARCOMINI, A.; GIGER, W. Simultaneous determination of linear alkylbenzenesulfonates, alkylphenol polyethoxylates, and nonylphenol by high-performance liquid-chromatography. **Analytical Chemistry**, Washington, v. 59, n. 13, p. 1709-1715, 1987.

MARTELLI, P.B.; REIS B.F.; KORN, M.; LIMA, J.L.F.C. Automatic potentiometric titration in monosegmented flow system exploiting binary search. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 387, n. 2, p. 165-173, 1999.

MARTELLI, P.B.; REIS B.F.; KRONKA, E.A.M.; BERGAMIN, H.; KORN, M.; ZAGATTO, E.A.G.; LIMA, J.L.F.C.; ARAUJO, A.N. Multicommutation in flow-analysis .2. Binary sampling for spectrophotometric determination of nickel, iron and chromium in steel alloys. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 308, n. 1-3, p. 397-405, 1995.

MARTÍNEZ-BARRACHINA, S.; ALONSO, J.; MATIA, L.; PRATS, R.; DEL VALLE, M. Determination of trace levels of anionic surfactants in river water and wastewater by a flow injection analysis system with on-line preconcentration and potentiometric detection. **Analytical Chemistry**, Washington, v. 71, n. 17, p. 3684-3691, 1999.

MASADOME, T. Flow injection fluorometric determination of cationic surfactants using 3,6-bis (dimethylamino)-10-dodecylacridinium bromide. **Analytical Letters**, New York, v. 31, n. 6, p. 1071-1079, 1998.

MASADOME, T. Cationic surfactant-selective electrode based on a hydrophobic cation exchanger. **Microchimica Acta**, Vienna, v. 140, n. 3-4, p. 227-231, 2002.

MASADOME, T. Determination of cationic surfactants by a photometric titration method with crystal violet as a color indicator. **Analytical Letters**, New York, v. 37, n. 3, p. 499-506, 2004.

MASADOME, T.; IMATO, T.; ITOH, S. ASANO, Y. Flow injection determination of anionic polyelectrolytes using an anionic surfactant-selective plasticized poly(vinyl chloride) membrane electrode detector. **Fresenius Journal of Analytical Chemistry**, New York, v. 357, n. 7, p. 901-903, 1997.

MELGAREJO, A.G.; PAVÓN, J.M.C.; CASTRO, A.R. Flow-injection diode-array detection - a hybrid approach to the automation of simultaneous determinations of metal-ions with chromogenic reagents. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 241, n. 1, p. 153-159, 1990.

MICROSOFT® VISUAL BASIC™, **Language reference Microsoft® Visual Basic™, programming system for Windows™ version 3.0**. Redmond: Microsoft Corporation, 1993. 674p.

MIRANDA, C.E.S.; REIS, B.F.; BACCAN, N.; PACKER, A.P.; GINÉ, M.F. Automated flow analysis system based on multicommutation for Cd, Ni and Pb on-line pre-concentration in a cationic exchange resin with determination by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 453, n. 2, p. 301-310, 2002.

MOTOMIZU, S.; FUJIWARA, S.; FUJIWARA, A.; TOEL, K. Solvent extraction-spectrophotometric determination of anionic surfactant with ethyl violet. **Analytical Chemistry**, Washington, v. 54, n. 3, p. 392-397, 1982.

MOTOMIZU S.; GAO, Y.H. Solvatochromism based on the interaction between azo dyes and hydrophobic ions - Application to the determination of surfactants by flow-injection spectrophotometry. **Microchemical Journal**, San Diego, v. 49, n. 2-3, p. 326-339, 1994.

MOTOMIZU, S.; GAO, Y.H.; UEMURA, K.; ISHIHARA, S. Photometric titration of small amounts of cationic surfactants in an aqueous medium. **Analyst**, Cambridge, v. 119, n. 3, p. 473-477, 1994.

MOTOMIZU, S.; KOBAYASHI, M. Flow-injection method for the determination of anionic surfactants after liquid-liquid extraction using on-tube visible absorption and fluorescence detection. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 261, n. 1-2, p. 471-475, 1992.

MOTOMIZU, S.; OSHIMA, M.; GAO, Y.; ISHIHARA, S.; UEMURA, K. Novel indicator system for the photometric titration of ionic surfactants in an aqueous-medium - determination of anionic surfactants with distearyldimethylammonium chloride as titrant and tetrabromophenolphthalein ethyl-ester as indicator. **Analyst**, Cambridge, v. 117, n. 11, p. 1775-1780, 1992a.

MOTOMIZU, S.; OSHIMA, M.; HOSOI, Y. Spectrophotometric determination of cationic and anionic surfactants with anionic dyes in the presence of nonionic surfactants. 2. Development of batch and flow injection methods. **Mikrochimica Acta**, Vienna, v. 106, n. 1-2, p. 67-74, 1992b.

MULWANI H.R. & SATHE, R. M. Spectrophotometric determination of beryllium in air by a sensitised Chrome Azurol S reaction. **Analyst**, Cambridge, v. 102, n. 1211, p. 137-139, 1977.

MYERS, D. **Surfaces, Interfaces, and Colloids**: principles and applications. New York: VCH Publishers, 1991. 433 p.

NAVARRO, A.; SANZ, E. Chemical interaction between nonionic surfactants and an acid dye. **Journal of Colloid and Interface Science**, San Diego, v. 237, n. 1, p. 1-5, 2001.

NEMCOVÁ, I.; TOMÁNKOVÁ, V.; RYCHLOVSKÝ, P. Non-extraction batchwise and FIA determination of cationic and nonionic surfactants using Cu(II)-chromazurol S-surfactant complexes. **Talanta**, Amsterdam, v. 52, n. 1, p. 111-121, 2000.

NEMETH, M.T.; FOGELMAN, K.D.; RIDLEY, T.Y.; MARGERUM, D.W. Rapid rate measurements by the pulsed-accelerated-flow method. **Analytical Chemistry**, Washington, v. 59, n. 2, p. 283-291, 1987.

NORBERG, J.; THORDARSON, E.; MATHIASSEN, L.; JONSSON, J.A. Microporous membrane liquid-liquid extraction coupled on-line with normal-phase liquid chromatography for the determination of cationic surfactants in river and waste water. **Journal of Chromatography A**, Amsterdam, v. 869, n. 1-2, p. 523-529. 2000.

OCEANOPTICS, Inc. < www.oceanoptics.com/products/s1024dw.asp>. Acesso em: 30 abr. 2004.

OLIVEIRA, C.C.; SARTINI, R.P.; REIS, B.F.; ZAGATTO, E.A.G. Multicommutation in flow analysis .4. Computer-assisted splitting for spectrophotometric determination of copper and zinc in plants. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 332, n. 2-3, p. 173-178, 1996.

OWENS, G.D.; TAYLOR, R.W.; RIDLEY, T.Y.; MARGERUM, D.W. Pulsed-flow instrument for measurement of fast reactions in solution. **Analytical Chemistry**, Washington, v. 52, n. 1, p. 130-138, 1980.

PAIM, A.P.S.; REIS, B.F. An automatic spectrophotometric titration procedure for ascorbic acid determination in fruit juices and soft drinks based on volumetric fraction variation. **Analytical Sciences**, Tokyo, v. 16, n. 5, p. 487-491, 2000.

PATEL, R.; PATEL, K.S. Flow injection determination of anionic surfactants with cationic dyes in water bodies of central India. **Analyst**, Cambridge, v. 123, n. 8, p. 1691-1695, 1998.

PATEL, R.; PATEL, K.S. Simple and specific method for flow injection analysis determination of cationic surfactants in environmental and commodity samples. **Talanta**, Amsterdam, v. 48, n. 4, p. 923-931, 1999.

PHILIPPI, L.S.; DA COSTA, R.H.R.; SEZERINO, P.H. Domestic effluent treatment through integrated system of septic tank and root zone. **Water Science and Technology**, Oxford, v. 40, n. 3, p. 125-131, 1999.

PINTO, P.C.A.G.; SARAIVA, M.L.M.F.S.; SANTOS, J.L.M.; LIMA J.L.F.C. A pulsed sequential injection analysis flow system for the fluorimetric determination of indomethacin in pharmaceutical preparations. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 539, n. 1-2, p. 173-179, 2005.

PIRES, C.K.; REIS B.F. Imobilização de enzimas a partir de kit comercial: Determinação de parâmetros metabólicos em sangue animal empregando multicomutação em fluxo. **Química Nova**, São Paulo, v. 28, n.3, p. 414-420, 2005.

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

PRIOR, J.A.V.; SANTOS, J.L.M.; LIMA, J.L.F.C. Sampling strategies exploiting multi-pumping flow systems. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, Berlin, v. 375, n. 8, p. 1234-1239, 2003.

REIS, B.F.; BERGAMIN FILHO, H. Evolução dos injetores empregados em sistemas de análise química por injeção em fluxo. **Química Nova**, v. 16, n. 6, p. 570-573, 1993.

REIS, B.F.; GINÉ, M.F.; ZAGATTO, E.A.G.; LIMA, J.L.F.C.; LAPA, R.A.S. Multicommutation in flow-analysis .1. Binary sampling - concepts, instrumentation and spectrophotometric determination of iron in plant digests. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 293, n. 1-2, p. 129-138, 1994.

ROCHA, F.R P. **Determinações seqüenciais em sistemas de injeção em fluxo empregando multicomutação e multideteccção**. 2000. 177 f. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2000.

ROCHA, F.R.P.; FATIBELLO FILHO, O.; REIS, B.F. A multicommutated flow system for sequential spectrophotometric determination of hydrosoluble vitamins in pharmaceutical preparations. **Talanta**, Amsterdam, v. 59, n. 1, p. 191-200, 2003.

ROCHA, F.R.P.; MARTELLI, P.B.; FRIZZARIN, R.M.; REIS, B.F. Automatic multicommutation flow system for wide range spectrophotometric calcium determination. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 366, n. 1-3, p. 45-53, 1998.

ROCHA, F.R.P.; NOBREGA, J.A. Efeito Schlieren em sistemas de análise por injeção em fluxo. **Química Nova**, São Paulo, v. 19, n. 6, p. 636-640, 1996.

ROCHA, F.R.P.; REIS, B.F.; ROHWEDDER, J.J.R. Flow-injection spectrophotometric multidetermination of metallic ions with a single reagent exploiting multicommutation and multidetection. **Fresenius Journal of Analytical Chemistry**, New York, v. 370, n. 1, p. 22-27, 2001a.

ROCHA, F.R.P.; MARTELLI, P.B.; REIS, B.F. A multicommutation-based flow system for multi-element analysis in pharmaceutical preparations. **Talanta**, Amsterdam, v. 55, n. 4, p. 861-869, 2001b.

ROCHA, F.R.P.; MARTELLI, P.B.; REIS, B.F. An improved flow system for spectrophotometric determination of anions exploiting multicommutation and multidetection. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 438, n. 1-2, p. 11-19, 2001c.

ROCHA, F.R.P.; MARTELLI, P.B.; REIS, B.F. Simultaneous in-line concentration for spectrophotometric determination of cations and anions. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, São Paulo, v. 15, n. 1, p. 38-42, 2004.

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, n. 1, p. 119-131, 2002.

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.

RÓDENAS-TORRALBA, E.; REIS, B.F.; MORALES-RUBIO, A.; DE LA GUARDIA, M. An environmentally friendly multicommutated alternative to the reference method for anionic surfactant determination in water. **Talanta**, Amsterdam, v. 66, n. 3, p. 591-599, 2005a.

RÓDENAS-TORRALBA, E.; MORALES-RUBIO, A.; DE LA GUARDIA, M. Determination of phenols in waters using micro-pumped multicommutation and spectrophotometric detection: an automated alternative to the standard procedure. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, Heidelberg, v. 383, n. 1, p. 138-144, 2005b.

RUBINGH, D.N.; HOLLAND, P.M. **Cationic surfactants: physical chemistry**. New York: Marcel Dekker, 1991. 527 p.

RUIZ, D.L.R.; TORRES, A.L.C.; GARCIA, E.A.; GARCIA, M.E. Fluorimetric flow-injection method for anionic surfactants based on protein-surfactant interactions. **Analyst**, Cambridge, v. 123, n. 11, p. 2257-2261, 1998.

RUZICKA, J. Lab-on-valve: universal microflow analyzer based on sequential and bead injection. **Analytst**, Cambridge, v. 125, n. 6, p. 1053-1060, 2000.

RUZICKA, J.; HANSEN, E.H. **Flow injection analysis**. 2. ed. New York: John Wiley & Sons, 1988. 498 p.

RUZICKA, J.; HANSEN, E.H. Flow injection analysis. Part 1. New concept of fast continuous-flow analysis. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 78, n. 1, p. 145-147, 1975.

RUZICKA, J.; MARSHALL, G.D. Sequential injection - A new concept for chemical sensors, process analysis and laboratory assays. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 237, n. 2, p. 329-343, 1990.

SAFAVI, A.; KARIMI, M. A. Flow injection determination of cationic surfactants by using N-bromosuccinimide and N-chlorosuccinimide as new oxidizing agents for luminol chemiluminescence. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 468, n. 1, p. 53-63, 2002.

SAKAI, T.; HARADA, H.; LIU, X.Q.; URA, N.; TAKEYOSHI, K.; SUGIMOTO, K. New phase separator for extraction-spectrophotometric determination of anionic surfactants with Malachite Green by flow injection analysis. **Talanta**, Amsterdam, v. 45, n. 3, p. 543-548, 1998.

SAKAI, T.; OHNO, N.; KAMOTO, T.; SASAKI, H. Formation of ternary ion associates using diprotic acid dyes and its application to determination of cationic surfactants. **Mikrochimica Acta**, Vienna, v. 106, n. 1-2, p. 45-55, 1992.

SALAGER, J.L. **Surfactants types and uses**. Mérida: Universidad de los Andes, 2002. 49 p. (FIRP Booklet, E300A).

SANDBACKA, M.; CHRISTIANSON I.; ISOMAA B. The acute toxicity of surfactants on fish cells, *Daphnia magna* and fish – A comparative study. **Toxicology in Vitro**, Oxford, v. 14, n. 1, p. 61-68, 2000.

SANTOS, J.L.M.; CLAUSSE, A.; LIMA, J.L.F.C.; SARAIVA, M.L.M.F.S.; RANGEL, A.S. Determination of amroxol in an automated multi-pumping pulsed flow system. **Analytical Sciences**, Tokyo, v. 21, n. 4, p. 461-464, 2005.

SARKAR, M.; PODDAR, S. Studies on the interaction of surfactants with cationic dye by absorption spectroscopy. **Journal of Colloid and Interface Science**, San Diego, v. 221, n. 2, p. 181-185, 2000.

SILVA, M.M.; KRUG, F.J.; OLIVEIRA, P.V.; NOBREGA, J.A.; REIS, B.F.; PENTEADO, D.A.G. Separation and preconcentration by flow injection coupled to tungsten coil electrothermal atomic absorption spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy**, v. 51, n. 14, p. 1925-1934, 1996.

SILVA, M.M.; ARRUDA, M.A.Z.; KRUG, F.J.; OLIVEIRA, P.V.; QUEIROZ, Z.F.; GALLEGOS, M.; VALCARCEL, M. On-line separation and preconcentration of cadmium, lead and nickel in a fullerene (C-60) minicolumn coupled to flow injection tungsten coil atomic absorption spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 368, n. 3, p. 255-263, 1998.

SIMONCIC, B.; KERT, M. A study of anionic dye-cationic surfactant interactions in mixtures of cationic and nonionic surfactants. **Dyes and Pigments**, Oxford, v. 54, n. 3, p. 221-237, 2002.

SIMONCIC, B.; SPAN, J. A study of dye-surfactant interactions. Part 1. Effect of chemical structure of acid dyes and surfactants on the complex formation. **Dyes and Pigments**, Oxford, v. 36, n. 1, p. 1-14, 1998.

SIMONCIC, B.; SPAN, J. A study of dye-surfactant interactions. Part 3. Thermodynamics of the association of C.I. acid orange 7 and cetylpyridinium chloride in aqueous solutions. **Dyes and Pigments**, Oxford, v. 46, n. 1, p. 1-8, 2000.

TAGUCHI, S.; MORISAKU, K.; SENGOKU, Y.; KASAHARA, I. A transparent membrane filter for the solid-phase spectrophotometric determination of trace cationic surfactant in water. **Analyst**, Cambridge, v. 124, n. 10, p. 1489-1492, 1999.

TRADOS, T.F. **Surfactants**. London: Academic Press, 1984. 342 p.

TSUBOUCHI, M.; MITSUSHIO, H.; YAMASAKI, N. Determination of cationic surfactants by two-phase titration. **Analytical Chemistry**, Washington, v. 53, n. 12, p. 1957-1959, 1981.

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

TROJANOWICZ, M.; SZPUNARLOBINSKA; J.; MICHALSKI, Z. Multicomponent analysis with a computerized flow-injection system using led photometric detection. **Mikrochimica Acta**, Vienna, v. 1, n. 3-4, p. 159-169, 1991.

VAN AKKER, E.B.; BOS, M.; VAN DER LINDEN, W.E. Continuous, pulsed and stopped flow in a μ -flow injection system (numerical vs experimental). **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 378, n. 1-3, p. 111-117, 1999.

VIEIRA, J.A.; REIS, B.F.; KRONKA, E.A.M.; PAIM, A.P.S.; GINÉ, M.F. Multicommutation in flow analysis. Part 6. Binary sampling for wide concentration range turbidimetric determination of sulphate in plant digests. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 366, n. 1-3, p. 251-255, 1998.

VOGEL, A.I. **Análise Química Quantitativa**. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 6 ed. 2002, 462p.

WADA, H.; MURAKAWA, T.; NAKAGAWA, G. Simultaneous determination of iron and copper ions by flow-injection analysis with a multichannel photodiode-array detector. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 200, n. 1, p. 515-521, 1987.

WANG, X.D.; CARDWELL, T.J.; CATTRALL, R.W.; JENKINS, G.E. Pulsed flow chemistry. A new approach to the generation of concentration profiles in flow analysis. **Analytical Communications**, Cambridge, v. 35, n. 3, p. 97-101, 1998.

WANGKARN, S.; SOISUNGNOEN, P.; RAYANAKORN, M.; GRUDPAN, K. Determination of linear alkylbenzene sulfonates in water samples by liquid chromatography-UV detection and confirmation by liquid chromatography-mass spectrometry. **Talanta**, Amsterdam, v. 67, n. 4, p. 686-695, 2005.

WEEKS, D.A.; JOHNSON, K.S. Solenoid pumps for flow injections analysis. **Analytical Chemistry**, Washington, v. 68, n. 15, p. 2717-2719, 1996.

WEST, C.C.; HARWELL, J.H. Surfactants and subsurface remediation. **Environmental Science & Technology**, Washington, v. 26, n. 12, p. 2324-2330, 1992.

WILHELM, K.P.; FREITAG, G.; WOLFF, H. H. Surfactant-induced skin irritation and skin repair - Evaluation of the acute human irritation model by noninvasive techniques. **Journal of The American Academy of Dermatology**, Louis, v. 30, n. 6, p. 944-949, 1994.

YAMAMOTO, K.; MOTOMIZU, S. Spectrophotometric method for the determination of ionic surfactants by flow-injection analysis with acidic dyes. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 246, n. 2, p. 333-339, 1991.

YAMAMOTO, K.; OKA, M.; MURAKAMI, H. Spectrophotometric determination of trace ionic and non-ionic surfactants based on a collection on a membrane filter as the ion associate of the surfactant with Erythrosine B. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 455, n. 1, p. 83-92, 2002.

YANG, C.X.; LI, Y.F.; HUANG, C.Z. Determination of cationic surfactants in water samples by their enhanced resonance light scattering with azoviolet. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, Berlin, v. 374, n. 5, p. 868-872, 2002.

ZAGATTO, E.A.G.; ARRUDA, M.A.Z.; JACINTO, A.O.; MATTOS, I.L. compensation of the Schlieren effect in flow-injection analysis by using dual-wavelength spectrophotometry. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 234, n. 1, p. 153-160, 1990.

ZAPOROZHETS, O.A.; NADZHAFOVA, O.Y.; VERBA, V.V.; DOLENKO, S.A.; KEDA, T.Y. SUKHAN, V.V. Solid-phase reagents for the determination of anionic surfactants in water. **Analyst**, Cambridge, v. 123, n. 7, p. 1583-1586, 1998.

ZHU, C.Q.; WU, Y.Q.; ZHENG, H.; CHEN, J.L.; ZHUO, S.J.; LI, Y.X. Fluorescence enhancement method for measuring anionic surfactants with a hydrophobic cyanine dye. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, Heidelberg, v. 379, n. 4, p. 730-734, 2004.

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

ERRATA

Folha	Linha	Onde se lê	Leia-se
24	16	calda	cauda
35	3	trimetiestearado	trimetiestearato
41	8	metilsobutil	Metilisobutil
45	12	destsas	destas
46	19	(999)	(1999)
107	21	DBS ⁺ substituir MO ⁺	DBS ⁻ substituir MO ⁻
122	14	molar	volumétrica
142	Tabela13, linha 2	Fe (III)	CPC
143	4	400 µL	800 µL
145	Tabela14, linha 10	0,4; 0,4	0,8; 0,8
148	2	1,3 %	0,3 %
148	Tabela17, linha 10	0331	0,331
150	Tabela19, linha 10	400µL; 400µL	800µL; 800µL