



UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
INSTITUTO DE QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA



Jaelson Silva Santos

**PROPOSTA DE EXPERIMENTO DIDÁTICO UTILIZANDO A ANÁLISE POR
INJEÇÃO EM FLUXO COM DETECÇÃO ESPECTROFOTOMÉTRICA PARA
DETERMINAÇÃO DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO**

Maceió

2015

Jaelson Silva Santos

**PROPOSTA DE EXPERIMENTO DIDÁTICO UTILIZANDO A ANÁLISE POR
INJEÇÃO EM FLUXO COM DETECÇÃO ESPECTROFOTOMÉTRICA PARA
DETERMINAÇÃO DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO**

Monografia apresentada ao Instituto de Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas. Como requisito parcial para obtenção do título de Graduação em Química Licenciatura, sob orientação do Profº Dr. Paulo César Costa de Oliveira e coorientação da Profª. Msc. Ana Paula Aquino Benigno.

Maceió

2015

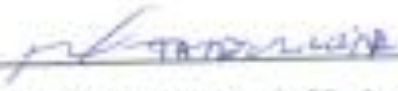
FOLHA DE APROVAÇÃO

Jaelson Silva Santos

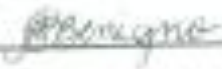
PROPOSTA DE EXPERIMENTO DIDÁTICO UTILIZANDO A ANÁLISE POR INJEÇÃO EM FLUXO
COM DETECÇÃO ESPECTROFOTOMÉTRICA PARA DETERMINAÇÃO DE PERÓXIDO DE
HIDROGÊNIO

Monografia apresentada ao Instituto de
Química e Biotecnologia da Universidade
Federal de Alagoas. Como requisito parcial
para obtenção do título de Graduação em
Química Licenciatura.

Monografia aprovada pela banca examinadora em 05/03/2015.



Professor Dr. Paulo César Costa de Oliveira (Orientador)



Professora Msc. Ana Paula Aquino Benigno (Co-Orientadora)

Banca examinadora



Professora Dra. Francine Santos de Paula



Professor Dr. Francis Soares Gomes

Maceió

2015

Dedicatória

Aos meus pais,

Sebastião Barbosa dos Santos e

Maria Abília Silva Santos

A minha namorada Josilaine Santana

A todos os meus irmãos e familiares

Sem vocês nada seria possível!

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus por todas as graças derramadas em minha vida, não somente nestes anos como universitário, mas em todos os momentos.

Ao meu pai Sebastião Barbosa da Silva por tudo que me ensinou e por ser um exemplo de pai e amigo sempre.

A minha Mãe Maria Abília Silva Santos por todo amor, carinho e atenção durante toda a minha vida.

A minha namorada Josilaine Santana por todo amor, incentivo e paciência.

Aos meus irmãos que sempre estiveram ao meu lado e acreditaram em mim.

A minha sobrinha Rafaela Carvalho por sempre me incentivar e sempre me apoiar.

Ao meu Orientador, Professor Paulo César por ter me ajudado nessa etapa tão importante na minha vida.

Aos Professores Francine Santos de Paula e Francis Soares Gomes por aceitar fazer parte dessa banca.

Ao professor Dr. Josué Carinhonha Caldas Santos por me ajudar, incentivar e tirar muitas dúvidas em muitas situações.

A todos os professores que já passaram pela minha vida, tiveram sua importância e sempre terão o meu respeito e meu reconhecimento.

Aos meus amigos-irmãos, Thatiane Veríssimo, Ricardo Nogueira e Fábio Ramalho, pela paciência e companheirismo em todos esses anos. A amizade de vocês é muito valiosa para mim.

Aos meus amigos do LINQA, pela amizade e por serem incentivos aos meus estudos.

Aos meus amigos Silas Santos e Jailton por terem contribuído com esse trabalho.

Aos meus amigos, Renata e Samário, por serem exemplos como pessoas, obrigado pela amizade.

Aos funcionários do ICBS, em partícular á Necelia e a professora Terezinha por terem me ajudado e me acolhido como bolsista.

Aos meus colegas de curso, por tudo o que foi vivido nestes anos de convivência. Obrigada por tudo.

Aos meus amigos Jadson Araújo, Marco Aurélio, Carlindo Neto e Clebson Cordeiro que moraram comigo durante a minha estadia na Residência universitária alagoana (RUA).

A todos da residência universitária alagoana (RUA).

A todos muito obrigada!!!

RESUMO

Um Sistema de análise por injeção em fluxo (FIA) pode ser uma importante ferramenta em laboratórios de ensino de química, pois além da demonstração dos fundamentos básicos, os sistemas FIA podem ser utilizados para ensinar/demonstrar conceitos importantes para a formação de profissionais na área de química. Neste trabalho foi desenvolvido para a determinação espectrofotométrica de peróxido de hidrogênio em amostras de água oxigenada utilizando como reagente o permanganato de potássio. A metodologia consiste na reação entre o H_2O_2 e o KMnO_4 , sendo determinado pela descoloração da solução em meio sulfúrico devido a mudança no estado de oxidação. As análises foram monitoradas a 525 nm e registrado como uma variação da absorbância, visto que o sinal decresce quando o analito é injetado no sistema, essa variação de absorbância é proporcional a concentração de peróxido de hidrogênio presente na amostra. Os parâmetros do sistema, como a concentração das soluções, vazão, volume de amostra, uso de bobina de mistura e comprimento de onda foram otimizados e adotados para os estudos posteriores. A curva analítica construída após otimização é apresentada pela equação: $(\Delta A) = 0,023 (\pm 0,001) \times C - 0,007 (\pm 0,002)$. O método proposto apresentou as seguintes características: faixa linear 1,0 – 30 mg/L, $r = 0,999$, LD = 0,26 mg/L, LQ = 0,87 mg/L e frequência analítica de aproximadamente 60 injeções por hora. Com o método proposto foi aplicado para avaliar 8 amostras de água oxigenada comercializadas localmente, sendo 4 soluções utilizadas como sépticas e 4 soluções cremosas. Os resultados obtidos foram comparados com o método volumétrico clássico como referência, utilizado o permanganato de potássio como titulante. Verificou-se que o método apresenta valores mais elevados em comparação com o método comparativo, mas pode ser aplicado em laboratórios de ensino de química por ser bem repetitivo, mais sensível, de fácil manipulação e de baixo custo.

Palavras- chave: Experimento Didático; Peróxido de hidrogênio; Análise por injeção em fluxo, descoloração do permanganato de potássio; água oxigenada.

ABSTRACT

A system of flow injection analysis (FIA) can be an important tool in chemistry teaching labs, because besides the demonstration of the basic fundamentals, the FIA systems can be used to teach / demonstrate important concepts for the training of professionals in the area chemistry. This work developed for the spectrophotometric determination of hydrogen peroxide in oxygenated water samples using as reagent potassium permanganate. The methodology consists in the reaction between the H_2O_2 and KMnO_4 being determined by the discoloration of the solution in sulfuric acid medium due to a change in oxidation state. Analyses were monitored at 525 nm and recorded as a change in absorbance given that the signal decreases when analyte is injected into the system, the absorbance change is proportional to the concentration of hydrogen peroxide present in the sample. The system parameters such as the concentration of the solutions, flow rate, sample volume, mixing coil use and wavelength were optimized and adopted for further studies. The analytical curves after optimization is presented by the equation: $(\Delta A) = 0.023 (\pm 0.001) \times - 0.007 (\pm 0.002)$. The proposed method has the following characteristics: linear range from 1.0 to 30 mg / L, $r = 0.999$, LD = 0.26 mg / L, LQ = 0.87 mg / L and sample throughput of about 60 injections per hour. With the proposed method was applied to evaluate 8 oxygenated water samples marketed locally, 4 solutions used as septic and 4 creamy solutions. The results were compared with the conventional method as a reference volume, potassium permanganate used as titrant. It has been found that the method has higher values compared to the comparative method, but can be applied in chemistry teaching laboratories to be repetitive and, more sensitive, easy handling and low cost.

Keywords: Hydrogen peroxide, Analysis flow injection of potassium permanganate discoloration, UV detection and hydrogen peroxide.

Lista de figuras

Figura 1	Principais usos do peróxido de hidrogênio.	17
Figura 2	Esquema simplificado de um sistema FIA.	26
Figura 3	Bomba peristáltica.	27
Figura 4	Injetor comutador em acrílico.	28
Figura 5	Detector espectrofotométrico.	29
Figura 6	Esquema do sistema de análises por injeção em fluxo.	36
Figura 7	Espectro de absorção do KMnO_4 0,5 mmol/L em H_2SO_4 0,07 mol/L.	40
Figura 8	Influência do volume da alça de amostragem (n=5).	41
Figura 9	Influência do comprimento da bobina de mistura (n=5).	43
Figura 10	Influência da concentração da solução transportadora (n=5).	44
Figura 11	Influência da vazão da solução transportadora (n=5).	45
Figura 12	Influência da concentração de permanganato de potássio em ácido sulfúrico 0,1 mol/L (n=5).	46
Figura 13	Influência da concentração de permanganato de potássio em ácido sulfúrico 0,1 mol/L (n=5).	47
Figura 14	Sistema desenvolvido para a metodologia proposta.	48
Figura 15	Curva analítica para o peróxido de hidrogênio.	53
Figura 16	Adição de padrão para a amostra A utilizando a metodologia proposta.	56

Lista de tabelas

Tabela 1-	Principais agentes oxidantes	16
Tabela 2-	Exemplos de alguns trabalhos reportados da literatura sobre a determinação de peróxido de hidrogênio.	20
Tabela 3-	Parâmetros químicos e físicos estudados e selecionados na otimização do sistema.	48
Tabela 4-	Equações das curvas analíticas usadas no estudo da repetitividade.	49
Tabela 5-	Estudo de recuperação do peróxido de hidrogênio.	51
Tabela 6-	Valores de absorbância e concentração de peróxido de hidrogênio para a construção da curva de calibração.	52
Tabela 7-	Composição da amostra A para realização da adição de padrão	54
Tabela 8-	Volumes de permanganato de potássio gasto nas titulações para cada amostra.	57
Tabela 9-	Determinação de peróxido de hidrogênio em água oxigenada comercial usando a metodologia proposta e a volumetria de óxido-redução.	58

SUMARIO

RESUMO	6
ABSTRACT	7
SUMARIO	10
1 INTRODUÇÃO.....	12
2 OBJETIVOS.....	14
3.1 Objetivo geral	14
3.2 Objetivos específicos	14
3 REVISÃO DA LITERATURA	15
3.1 Peróxido de hidrogênio	15
3.1.1 Determinação de peróxido de hidrogênio.....	17
3.2. Permanganato de potássio	19
3.3 Volumetria de óxido-redução	21
3.3.1 Permanganometria.....	22
3.4 Análise por injeção em fluxo	23
4 EXPERIMENTAL	29
4.1 Materiais e equipamentos	29
4.1.1 Materiais.....	29
4.1.2 Equipamentos	30
4.2 Reagentes e soluções.....	30
4.2.1 Reagentes.....	30
4.2.2 Soluções- Preparo e padronização	30
4.2.2.1 Solução de ácido sulfúrico (H_2SO_4)1,0 mol/L	30
4.2.2.2 Preparo da solução estoque de permanganato de potássio 0,01 mol/L.....	31
4.2.2.3 Padronização da solução de permanganato de potássio 0,01 mol/L com oxalato de potássio	31
4.2.2.4 Preparo da solução de permanganato de potássio 0,5 mmol/L em ácido sulfúrico 0,07 mol/L	32
4.2.2.5 Preparo da solução estoque de peróxido de hidrogênio 1000 mg/L	32
4.2.2.6 Padronização da solução de peróxido de hidrogênio 1000 mg/L com permanganato de potássio	32
4.2.3 Preparo das amostras	33
4.2.3.1 Preparo das amostras utilizadas na metodologia proposta	33

4.2.3.2 Preparo das amostras utilizadas na volumetria de oxido- redução	33
4.3 Metodologias utilizadas	34
4.3.1 Determinação de peróxido de hidrogênio utilizando a metodologia proposta.	34
4.3.2 Determinação de peróxido de hidrogênio utilizando a volumetria de óxido- redução	35
4.4 Repetitividade	36
4.5 Teste de adição e recuperação de padrão	36
4.6 Limite de detecção e de quantificação	36
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	38
5.1 Otimização das variáveis no sistema FIA.....	38
5.1.1 Espectro de absorção do permanganato de potássio	38
5.1.2 Influência do volume de amostra injetada sobre o sinal analítico	40
5.1.3 Influência do comprimento das bobinas de mistura/reação	41
5.1.4 Influência da concentração da solução transportadora (ácido sulfúrico) ...	42
5.1.4 Influência da vazão das soluções no sistema	43
5.1.5 Influência da concentração da solução de permanganato de potássio em ácido sulfúrico 0,1 mol/L.....	44
5.1.6 Influência da concentração de ácido sulfúrico no preparo da solução de permanganato de potássio	45
5.1.7 Condições experimentais adotadas na otimização do Sistema FIA	46
5.3 Estudo da repetitividade.....	48
5.4 Estudo da adição e recuperação de padrão.....	48
5.5 Limite de detecção e quantificação	51
5.6 Curva analítica para o peróxido de hidrogênio.....	51
5.7 Determinação de peróxido de hidrogênio em amostra comercial	52
5.7.1 Quantificação através de adição de padrão	53
5.7.2 Quantificação através da volumetria de oxido- redução.....	55
6 CONCLUSÃO	58
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	59

1 INTRODUÇÃO

O peróxido de hidrogênio é uma substância empregada em diversas áreas, seja na forma isolada ou combinada. Dentre as aplicações destaca-se o monitoramento ambiental, com ênfase no tratamento de esgotos e efluentes industriais, nos processos de branqueamento nas indústrias têxtil e de papel e celulose. O peróxido de hidrogênio também é importante em áreas como alimentos, medicamentos, monitoramento de processos, dentre outras. Além de estar presente em inúmeras reações biológicas como principal produto de várias enzimas oxidases (FREIRE *et al.*, 2000); (MATTOS *et al.*, 2003).

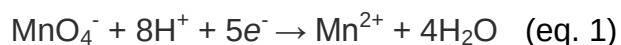
A importância atribuída ao peróxido de hidrogênio é justificada porque ele é um dos oxidantes mais versáteis que existe, sendo superior ao cloro, dióxido de cloro e permanganato de potássio e através de catálise, pode ser convertido em radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$) com reatividade inferior apenas ao flúor. Além de ser benéfico ao meio ambiente, pois apresenta-se como um reagente único, visto que seu produto de decomposição é a água e oxigênio (MATTOS *et al.*, 2003); (HART; R., 2007) .

A determinação de peróxido de hidrogênio pode ser feita por volumetria, espectrofotometria, fluorimetria, quimiluminescência, cromatografia e por métodos eletroquímicos (MATTOS *et al.*, 2003). O aumento da necessidade pela detecção do peróxido de hidrogênio começou a ser observado somente a partir da década de 90, quando a preocupação em relação aos riscos ao meio ambiente se tornou mais evidente, assim como a necessidade de procedimentos mais confiáveis de detecção aliada às novas aplicações (ELZANOWSKA *et al.*, 2004).

Segundo a Legislação brasileira o método para determinação de peróxido de hidrogênio recomendado envolve titulação com permanganato de potássio e possui limite de detecção de 300 ppm (ANVISA, 2008) (SILVA, *et al.*, 2011). A utilização de métodos como a espectrofotometria UV-VIS tem auxiliado a reduzir esse limite de detecção, pois essa é uma técnica de fácil operação, de baixa sensibilidade e uma das mais empregadas nos laboratórios de rotina em função do custo benefício (OLIVEIRA, *et al.*, 2001).

O acoplamento da espectrofotometria a sistemas de injeção em fluxo (FIA) tem mostrado ser uma ferramenta interessante e versátil na determinação de diversas substâncias em função da seletividade e sensibilidade atingida, da facilidade de operar em condições altamente repetitivas (OLIVEIRA, et al, 2001).

O método proposto baseia-se na reação entre o íon permanganato e peróxido de hidrogênio em meio ácido (sulfúrico) (eq. 1), levando a uma descoloração da solução de róseo para incolor, devido à redução do Mn (VII) para Mn (II).



Neste trabalho foi proposto um sistema de injeção em fluxo com detecção espectrofotométrica em 525 nm para a determinação de peróxido de hidrogênio em amostras comerciais de água oxigenada através da descoloração da solução de permanganato de potássio em meio sulfúrico.

2 OBJETIVOS

3.1 Objetivo geral

Este trabalho tem como objetivo principal propor um experimento didático simples para determinar peróxido de hidrogênio em amostras comerciais utilizando análise por injeção em fluxo aproveitando analiticamente o descoramento da solução de permanganato de potássio em meio sulfúrico.

3.2 Objetivos específicos

- Otimizar os parâmetros experimentais tais como concentração das soluções, construir curvas analíticas, etc.
- Empregar o método proposto na determinação de peróxido de hidrogênio em amostras de água oxigenada adquiridas em farmácias e supermercados na cidade de Maceió.
- Utilizar a volumetria de óxido- redução, em particular a permanganometria como método clássico comparativo.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Peróxido de hidrogênio

O peróxido de hidrogênio é um líquido transparente com odor característico, miscível em água em todas as proporções e não inflamável. É amplamente utilizado em quase todas as áreas industriais, especialmente na indústria química e proteção ambiental, atuando na oxidação de uma ampla variedade de substratos orgânicos e inorgânicos em reações em fase líquida sob condições de reação moderadas (MATTOS *et al.*, 2003); (FIERRO *et al.*, 2006).

Comercialmente o peróxido de hidrogênio é encontrado em solução que contém as seguintes percentagem em massa: 3%, 6%, 12% ou 30%, essas soluções são muitas vezes comercializadas como soluções com as seguintes concentrações: 10; 20; 40 e 100 volumes. Onde esse tipo de concentração é baseado no volume de oxigênio liberado quando o peróxido de hidrogênio presente na solução é decomposto nas condições de temperatura e pressões normais (VOGEL, 2002).

O peróxido de hidrogênio é um dos oxidantes mais fortes e versáteis que existe, sendo superior ao cloro, dióxido de cloro e permanganato de potássio e através de catálise, o H_2O_2 pode ser convertido em radical hidroxil ($\bullet OH$) com reatividade inferior apenas ao flúor, como pode ser observado na Tabela 1 (MATTOS *et al.*, 2003).

Tabelas 1- principais agentes oxidantes

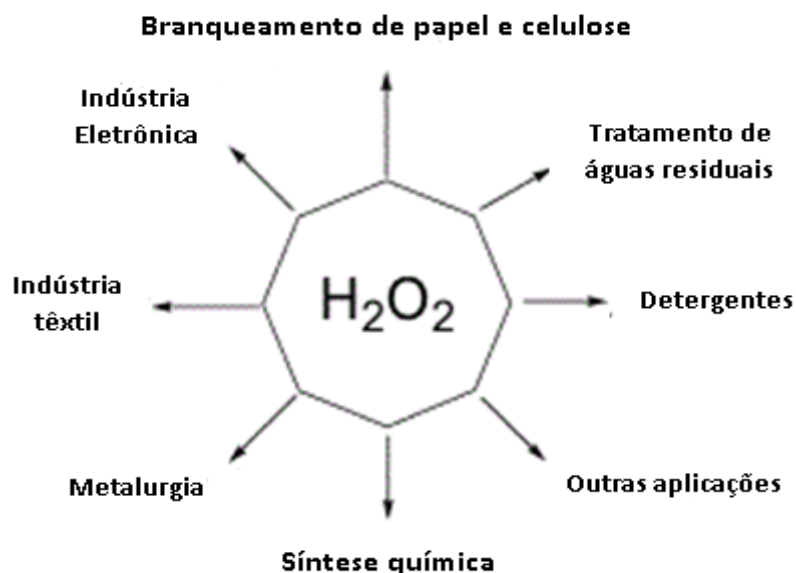
Agente oxidante	Potencial padrão (V vs. Ag/AgCl)
Flúor	3,0
Radical hidroxila	2,8
Ozônio	2,1
Peróxido de hidrogênio	1,77
Permanganato de potássio	1,7
Dióxido de cloro	1,5
Cloro	1,4

Fonte. MATTOS *et al.*, 2003

Segundo (MATTOS *et al.*, 2003), por causa de sua versatilidade, o peróxido de hidrogênio pode ser utilizado em diferentes finalidades, como no tratamento de

águas, esgotos e efluentes industriais; nos processos de branqueamento nas indústrias têxtil, de papel e celulose, entre outras aplicações, como pode ser observado na figura 1.

Figura 1- Principais usos do peróxido de hidrogênio.



Fonte- FIERRO et al.,(2006).

Para (FREIRE *et al.*, 2000), os métodos químicos utilizados no tratamento de esgotos e efluentes industriais, principalmente os processos oxidativos avançados, são baseados na geração do radical hidroxila ($\bullet OH$) através de vários processos, geralmente utilizando ozônio, peróxido de hidrogênio, fotocatalise e o reagente de Fenton, pois o radical hidroxila ($\bullet OH$) tem alto poder oxidante e pode promover a degradação de vários compostos poluentes em pouco tempo.

Outras substâncias oxidantes, como o cloro, dióxido de cloro e ozônio também podem ser usadas nos mais diversos processos, o que difere essas substâncias do peróxido de hidrogênio é que este tem sido apontado como um produto químico ambientalmente correto, pois o produto final da decomposição são oxigênio e água, o que o torna um dos oxidantes mais limpos e úteis disponíveis, além também ser empregado como agente redutor, como pode ser observado nas semi-reações 1e 2, respectivamente, enquanto que os outros oxidantes podem gerar substâncias potencialmente tóxica (HART; R., 2007).



O peróxido de hidrogênio começou a ser comercializado por volta do ano 1800, sua produção mundial vem aumentando a cada ano (MATTOS et al., 2003), estima-se que 60% do mercado mundial é usado na produção de celulose, no Brasil esse percentual fica entre 70% e 75%. Além da celulose, o peróxido de hidrogênio tem aplicações têxteis, em detergentes, no tratamento de águas residuais e processos de oxidação química, entre outras (FIERRO et al., 2006), fazendo com que o uso dessa substância seja bem difundido, levando ao crescimento do mercado consumidor mundial numa previsão de 10% ao ano (RAGNINI, et al., 2001).

Atualmente o peróxido de hidrogênio é produzido quase que exclusivamente, através da redução do oxigênio pelo hidrogênio, usando um derivado da antraquinona como catalisador (RAGNINI, et al., 2001). Segundo FIERRO et al. (2006), nesse método o hidrogênio, o oxigênio atmosférico e um derivado da antraquinona, geralmente o 2-etilantraquinona e são empregados em uma reação em ciclo. Em seguida, o peróxido de hidrogênio recém produzido é purificado, concentrado e vendido como solução aquosa com concentrações entre 20 e 60% (m/v). RAGNINI et al. (2000) propuseram um método para produção de peróxido de hidrogênio *in loco* a partir de uma solução aquosa saturada com oxigênio e utilizando um eletrodo tridimensional de carbono vítreo reticulado para a eletrogeração e acumulação de peróxido de hidrogênio.

3.1.1 Determinação de peróxido de hidrogênio

O peróxido de hidrogênio pode ser determinado por vários métodos, dentre os mais citados na literatura estão os métodos volumétricos, espectrofotométricos, fluorimétricos, quimiluminescência, cromatográficos e por métodos eletroquímicos (MATTOS et al., 2003).

SILVA et al., (2011) desenvolveram um biossensor amperométrico para detecção de peróxido de hidrogênio em amostras de leite. O biossensor foi construído a partir da imobilização de enzima peroxidase sobre eletrodo impresso de carbono, apresentou linearidade no intervalo de 5,0 a 40,0 $\mu\text{mol/L}$ de peróxido de hidrogênio em tampão fosfato. Em amostras de leite sem diluição, os limites de detecção e quantificação foram de 0,42 $\mu\text{mol/L}$ e 1,39 $\mu\text{mol/L}$, respectivamente.

Peña (2011) propôs um método para o monitoramento de peróxido de hidrogênio em amostras de reações foto-fenton. O método consiste no desenvolvimento e modificação das Superfícies eletródicas com filmes de poli-azul de metileno (PMB) e óxido de rutênio de hexacianoferrato (RuOHCF) sem e com a incorporação de nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNTs onde foram utilizadas para a detecção amperométrica de peróxido de hidrogênio, apresentando uma resposta linear de 109 a 3000 $\mu\text{mol/L}$ e com limite de detecção de 20,7 $\mu\text{mol/L}$.

Na literatura, além de métodos eletroquímicos, os espectrofotométricos (baseados na absorção da radiação UV-vis) para determinação de peróxido de hidrogênio foram muito citados. Estes métodos são baseados, geralmente, na oxidação de metais, reação com reagentes cromogênicos, mudança de coloração ou formação de complexos.

OLIVEIRA et al., (2001) desenvolveram um sistema de injeção em fluxo espectrofotométrico (446 nm) para monitorar o peróxido de hidrogênio durante a fotodegradação de contaminantes orgânicos em processos foto-fenton ($\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2$ / UV). O método proposto baseia-se na reação entre o íon vanadato e peróxido de hidrogênio em meio ácido, levando a uma coloração vermelha, devido à formação do cátion peroxovanádio (V).

BAGA et al.,(1987) descreveram um procedimento para a determinação de peróxido de hidrogênio em solução aquosa, em concentrações na faixa de concentração de 1×10^{-6} a 120×10^{-6} mol/L. O método baseia-se na redução de íons cobre (II) por peróxido de hidrogênio na presença de um excesso de 2,9-dimetil- 1, 10- fenantrolina (DMP), para formar o complexo cobre (I) -DMP. O complexo cobre (I) - DMP é determinado diretamente por medição espectrofotométrica em 454 nm.

CLAPP et al., (1989) determinaram a concentração de peróxido de hidrogênio na faixa de 1×10^{-5} a 3×10^{-3} mol/L, através de uma extração em solução aquosa com acetato de etila e uma retro-extração (olhar se ta valendo) em solução de sulfato de titânio (IV), formando espécies de peroxotitanio, com detecção espectrofotométrica em 407 nm. Este procedimento pode ser aplicado na presença de uma variedade de espécies que interferem com o método espectrofotométrico convencional, e para amostras altamente coloridas. Na Tabela 2 são apresentados outros procedimentos relacionados à determinação de peróxido de hidrogênio por espectrofotometria no UV-vis.

Tabela 2- Determinação de peróxido de hidrogênio utilizando a espectrofotometria no UV/Vis.

Técnica	Consideração de detecção	Intervalo linear	Limite de detecção	Aplicação	Referência
Uv-vis	Oxo-peroxovanadato(V) e piridina em meio ácido.	0,05 a 50 mg/L	0.088 mg/L	Ambiental (águas de chuva)	Tanner; Wong, (1998)
Uv-vis	Eriocromo-T e peroxidase	0,2 - 10 µmol/L	-	Caracterização	Zhu, et al., 1997)
Uv-vis	Ferro-Porfirina (590 nm)	3,5 - 70 µmol L-1	1µmol/L	Clinica	Masuoka, et al., 1996
Uv-vis	1,2-diaminobenzene e hemoglobina	50 nmol/L - 3,5 µmol/L	9,2 nmol/L	Ambiental (água de chuva)	Zhang, et al., 2000
Uv-vis	Fenol e peroxidase	2µmol/L - 0,1 mmol/L	0,5 µmolL	Ambiental (águas de chuva)	Gonçalves, et al., 2001
Uv-vis	Molibdato de amônio em meio Ácido	0,0 - 0,02 mmol/L	-	Caracterização	Chai, et al., 2004

3.2. Permanganato de potássio

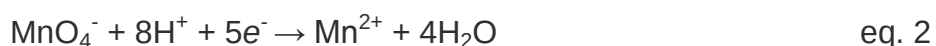
O permanganato de potássio é um sal inorgânico cristalino é formado pelos íons potássio (K^+) e permanganato (MnO_4^-), que tem um estado de oxidação igual a +7, nesse estado de oxidação, o manganês apresenta uma coloração violeta bastante intensa, quase preta, tanto como um sal ou como em solução aquosa

(HARRIS, 2008). O permanganato é um agente oxidante forte e eficaz, pois provoca a oxidação de muitas substâncias orgânicas e inorgânicas (KHAN,et al., 2010).

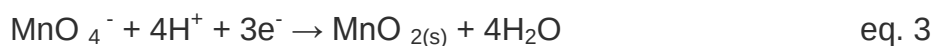
O processo de oxidação com permanganato é muito importante, pois além de ser ambientalmente correto e ter ganhado grande importância na química verde, fornece excelentes resultados quando utilizado em um grande número de processos de oxidação em vários meios de reação, como os meios ácidos, neutros e alcalinos, homogêneos e heterogêneos, bem como em suportes sólidos e em condições livres de solvente (DASH,et al., 2009).

O permanganato, tanto de sódio quanto de potássio, é preparado em grande escala por oxidação eletrolítica de soluções básicas de MnO_4^{2-} . A partir do íon Mn(II) , uma solução aquosa de MnO_4^- podem ser preparados com agentes oxidantes muito potentes, tais como PbO_2 ou NaBiO_3 (DASH, et al., 2009).

Durante os processos de oxidação, o Mn (VII) é reduzido para Mn (II), tendo a produção de espécies intermediárias com diferentes estados de oxidação, tais como o Mn (VI), Mn (V), Mn (IV) e Mn (III). O aparecimento destes estados de oxidação intermediários depende de várias condições de reação: PH, tipos de substrato e a sua estabilidade, etc. Assim em soluções fortemente ácidas, e na presença de espécies redutoras, o permanganato é reduzido ao íon manganoso (Mn^{2+}) apresentando coloração incolor, eq. 2(HARRIS, 2008)(DASH,et al., 2009).



Em solução fracamente ácida, neutra ou alcalina, o íon MnO_4^- é reduzido a Mn(IV). Na literatura, tem sido relatada em diversas ocasiões que o intermediário (Mn(IV)) pode ser H_2MnO_4 , H_2MnO_3 ou um polímero coloidal solúvel em água MnO_2 , eq. 3 (KUMAR; KHAN, 2006)(HARRIS, 2008).



Em meio fortemente alcalino, o produto da redução do íon MnO_4^- é o íon manganato, eq. 4(HARRIS,2008).

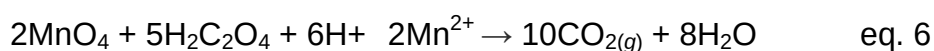


As soluções aquosas de permanganato são instáveis em virtude da oxidação da água, eq. 5:



Os íons permanganato se decompõem lentamente em meio aquoso. Esta reação pode ser catalisada pela luz, calor, ácidos, bases, manganês (II) e dióxido de manganês. Assim soluções moderadamente estáveis do íon permanganato podem ser preparadas se estes interferentes, particularmente o dióxido de manganês, forem minimizados. Por isso a solução deve ser padronizada (SKOOG, 2006).

A padronização do permanganato de potássio é realizada com o oxalato de sódio ou potássio (padrão primário). Em soluções ácidas, o íon oxalato é convertido ao ácido oxálico. Portanto, sua reação com o permanganato pode ser descrita pela eq. 6. A reação entre o íon permanganato e o ácido oxálico se processa lentamente mesmo sob temperaturas elevadas até o aparecimento do manganês (II), que atua como um catalisador (SKOOG, 2006)



3.3 Volumetria de óxido-redução

Os métodos volumétricos são um grupo de procedimentos quantitativos baseados na determinação da concentração de um constituinte de uma amostra a partir de uma reação em solução, deste com um reagente de concentração conhecida, acompanhada pela medida de quantidades discretas de solução adicionada (TERRA; ROSSI., 2005).

As reações empregadas em análises volumétricas podem ser classificadas em quatro classes principais: Volumetria de neutralização (ácido-base), Volumetria de precipitação, Volumetria de complexação e Volumetria de óxido-redução. Como

essas reações dependem da combinação de íons, as três primeiras não envolvem mudança no número de oxidação, enquanto que a quarta classe envolve mudança no número de oxidação (VOGEL, 2008).

Em qualquer análise volumétrica, as reações em questão precisam ser extremamente rápidas, possuir uma equação química definida e permitir o uso de meios satisfatórios para detecção do ponto final. (BACCAN, et al, 2001).

A volumetria baseada em reações de oxidação-redução compreende numerosos métodos, os principais são: Permanganometria, Dicromatometria, iodometria, entre outros (BACCAN, et al, 2001). Esses métodos são aplicados para determinação direta de elementos que se apresentam em mais de um único estado de oxidação, sendo necessário o uso de soluções padrões de agentes oxidantes ou de agentes redutores que precisam ser estáveis no solvente a ser utilizado, comumente a água. O ponto final na volumetria de oxidação-redução é identificado visualmente pelo uso de vários indicadores, conforme a reação envolvida (BACCAN, et al, 2001), (OHLWEILLER-1981).

3.3.1 Permanganometria

A permanganometria é baseada no uso de soluções de permanganato de potássio como reagente titulante, sendo um dos mais importantes dos métodos titulométricos de óxido-redução. O permanganato é um poderoso agente oxidante (reduz facilmente). Suas soluções são de coloração violeta intenso e na maioria das titulações, o ponto final pode ser auto-detectado pela coloração do íon permanganato (um excesso de 0,02 mL, menos que uma gota, visivelmente muda o meio de incolor para violeta claro) (HARRIS, 2001).

Uma das desvantagens do método permanganométrico é a de não poder preparar uma solução pela simples pesagem do sal e diluição adequada, visto que essa substância não é obtida como padrão primário, principalmente por que ele apresenta contaminantes, como o $\text{MnO}_2(s)$, que atua catalisando a reação entre íons MnO_4^- e as substâncias redutoras que possam estar presentes na água destilada por isso antes de ser padronizada a solução de MnO_4^- necessita ser filtrada para retirar o

todo o MnO_2 que possa ter sido gerado, e pela baixa instabilidade da solução que é explicada pela tendência dos íons em oxidar com a água (BACCAN, et al, 2001).

Na titulação com permanganato de potássio, o ponto final é acusado pelo aparecimento de uma coloração rósea, isto acontece porque o reagente é fortemente corado e ele próprio pode atuar como indicador (titulação auto-indicada), (OHLWEILLER-1981)

O fundamento da técnica permanganométrica, em meio ácido, consiste em reduzir o íon manganês (do permanganato de potássio) de septa-valente (+7) para bivalente (+2), segundo a eq. 7.



(elétrons ganhos) = 5 elétrons/mol

A permanganometria pode ser usada para a determinação de ferro, análise de peróxido de hidrogênio, determinação de nitritos e determinação de matéria orgânica através do consumo de oxigênio. (MACHADO, 1982).

3.4 Análise por injeção em fluxo

Desde a década de 50, a crescente demanda por métodos rápidos e com baixo risco de contaminação para análises clínicas, agroindustriais e farmacêuticas propiciou a investigação e desenvolvimento de vários tipos de metodologias, dentre elas, as automatizadas (Stewart et al., 1976). Os sistemas automatizados de análises foram introduzidos por SKEGGS em 1957, sendo denominado de análise de fluxo segmentado (SFA), (que vem do inglês Segmented Flow Analysis). Foi desenvolvido para análises clínicas, onde amostras de urina e sangue eram analisadas para diversas espécies químicas (SKOOG, 2006), (BENIGNO, 2011).

Os sistemas de análise em fluxo, desde a sua concepção, tem passado por várias mudanças e aprimoramentos nas suas configurações estruturais, visando assim, superar deficiências e/ou combinar as vantagens, resultando em inúmeras modalidades de análises em fluxo, tais como: Análise por injeção em fluxo (Ruzicka

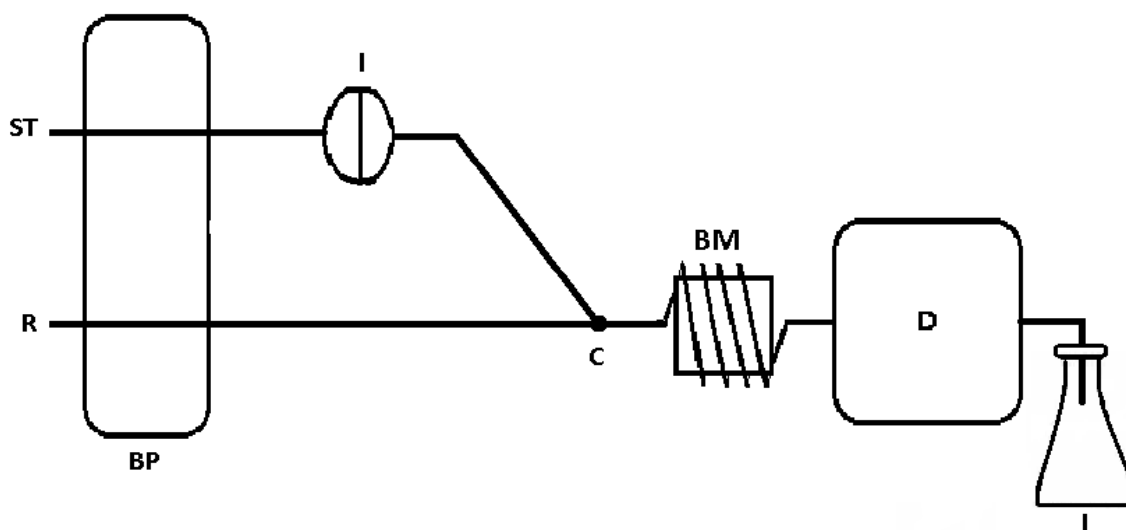
e Hansen, 1975); os sistemas com multicomutação (Reis et al., 1994); os sistemas de análise por injeção seqüencial (Ruzicka e Marshall, 1990); os sistemas que exploram os fluxos pulsados (Francis et al, 2002); os módulos de análises do tipo lab-on-valver (Ruzicka, 2000), dentre outros.

Com o aprimoramento dos métodos de análise de fluxo segmentado, foi proposto, na década de 70, o método de análise em fluxo contínuo não segmentado (Trajanowicz, 2008) (Reis, 1995), sendo chamado mais tarde de análise por injeção em fluxo (FIA, do inglês Flow injection analysis) nome esse que permanece até hoje.

A análise por injeção em fluxo foi desenvolvida por Jaromír Ruzicka e Elo Hansen em 1974 na Dinamarca, onde utilizaram uma seringa hipodérmica para injetar amostras no circuito hidráulico que conduzia ao detector (PALGROSSI et al, 2001). Assim, pôde-se observar que eram grandes as potencialidades e a praticidade desse novo método, uma vez que a estrutura modular dos sistemas FIA tornaram-se uma alternativa eficiente e viável, de fácil desenvolvimento e podendo ser reconfigurado para atender as diversas situações analíticas (KRUG et al., 1986) (RUZICKA E HANSEN, 2008). Além do fato das amostras e os reagentes não serem mais manipulados durante a análise diminuindo, portanto os riscos de contaminação (SILVA., 2004).

O princípio do processo é muito simples e baseia-se na inserção de um volume reprodutível da amostra em um fluxo transportador, que pode ser o próprio reagente, o qual é conduzido até o detector (REIS, 1995). Assim, um sistema FIA pode ser dividido em quatro componentes principais: propulsão dos fluidos, injeção da amostra, percurso analítico e detecção, como pode ser observado na Figura 2 (MIRANDA, 2011).

Figura 2- Esquema simplificado de um sistema FIA.



Legenda: R = Reagente; ST = Solução transportadora; BP = Bomba peristáltica; I = injetor; C = Confluência; BM = Bobina de mistura; D = Detector e L = descarte.

Fonte: Benigno (2011).

Para os sistemas FIA a unidade propulsora de fluidos já teve muitas propostas descritas na literatura, como por exemplo: bombas de pistão ou seringa, propulsor a gás, fluxos eletro-osmótico, entre outros, mas o sistema de propulsão que é amplamente usado nos laboratórios de análise são as de bombas peristálticas (ROCHA., 1999), (LAPA et al, 2002). O uso dessas bombas se deve a determinadas características que fazem o seu uso muito difundido, como: opera em vários canais simultaneamente e com vazões constantes de $0,1$ a $10,0 \text{ mL.min}^{-1}$, são robustas, possibilidade de impulsionar e aspirar soluções, de dimensão considerável e de fácil manipulação (FORTES, 2002). O seu funcionamento se deve a molas que forçam os tubos contra dois ou mais roletes durante todo tempo de funcionamento, dessa forma, um fluido contínuo é forçado através das tubulações do sistema. Assim, a vazão do sistema será dada pela velocidade do motor da bomba peristáltica e pelo diâmetro interno dos tubos conforme mostrado na Figura 4 (SKOOG. 2006).

Figura 3- Bomba peristáltica.

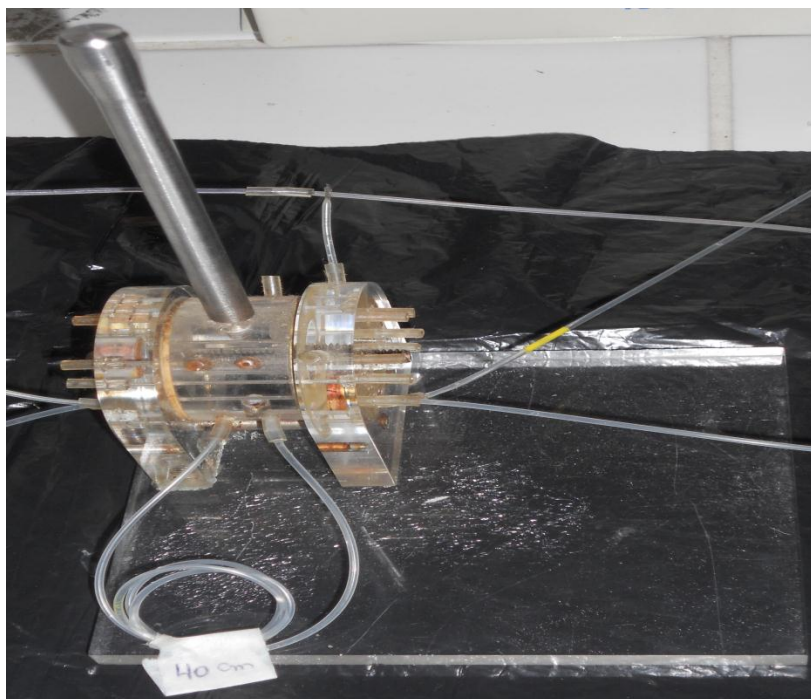


Fonte: Baseado nos resultados da pesquisa (2015).

A segunda parte dos sistemas FIA é o injetor. O injetor é o dispositivo que insere a solução (amostra ou padrão) no percurso analítico contendo a solução transportadora, sendo que a amostra deve ser inserida rapidamente, com um volume determinado e sem perturbar o fluxo do fluido de arraste (SKOOG, 2006). Vários tipos de injetores foram apresentados na literatura, os destacados foram: a seringa hipodérmica, injetor esse que deu nome ao método (REIS, 1995), o injetor de válvula giratória (RUZICKA E HANSEN, 1988) e o injetor proporcional (ou injetor comutador) que foi desenvolvido pelos pesquisadores do CENA/USP (REIS; BERGAMIN FILHO, 1993). Esse injetor desenvolvido no CENA/USP além de ser muito versátil, também é fácil de ser construído, pois consiste em três peças de acrílico, sendo que duas são fixas e uma é móvel conforme mostrado na Figura 3. A peça móvel, onde esta a

alça de amostragem, se desloca em relação às outras duas, para frente e para trás, e por meio desse movimento o injetor preenche a alça de amostragem com a amostra e a insere no percurso analítico (SANTOS,et al.,2011).

Figura 4- Injetor comutador em acrílico



Fonte: Baseado nos resultados da pesquisa (2015).

O percurso analítico é a unidade do sistema FIA onde ocorrem as etapas de reação e mistura. Segundo Reis (1995) o percurso analítico é o espaço percorrido pela amostra do ponto de injeção até a cela de detecção. É formado por tubos de pequeno diâmetro (em geral 0,5 a 0,8 mm), nos quais se processa a dispersão da amostra e ocorrem as reações químicas. Em sistema simples, como o de duas linhas, os dispositivos normalmente empregados para introduzir os reagentes no percurso analítico são as confluências, que misturam a amostra e os reagentes na mesma quantidade, e o reator (ou bobinas) helicoidal, que devido às características, favorece as condições de mistura entre as amostras e os reagentes (Reis, 1995) (BENIGNO, 2011).

Detector é um dispositivo responsável pela conversão do sinal eletromagnético em pulso elétrico. O monitoramento do analito é feita em uma célula de fluxo, que é um dispositivo que fica inserido próximo do detector entre a fonte de radiação UV-Vis e um sensor fotoelétrico, no caso de espectrofotômetro, e possuem

janela de vidro ou acrílico quando são usadas na região do visível e de quartzo, quando a radiação é na região do ultravioleta (ARAÚJO, et al, 1996). Os sistemas de detecção utilizados inicialmente foram os detectores espectrofotométricos, fotométrico e fluorimétricos (SKOOG, 2006). Posteriormente com o acoplamento de técnicas, vários outros tipos de detectores foram utilizados para os mais diversos fins, entre eles: absorção atômica, fluorescência, quimiluminescência, potenciometria, voltametria, amperometria. A Figura 4 mostra o espectrofotômetro utilizado nas medidas obtidas nesse trabalho.

Figura 5- Detector espectrofotométrico.



Fonte. Baseado nos resultados da pesquisa (2015).

Dentre as características do sistema FIA e com base na literatura, pode-se citar algumas vantagens sobre os métodos tradicionais de análise, por exemplo: minimização de contaminações das amostras e do operador; alta frequência analítica, boa precisão, economia de reagentes e facilidade de associação a detectores diversos.

4 EXPERIMENTAL

4.1 Materiais e equipamentos

4.1.1 Materiais

a) Vidrarias em geral

Béquer, balões volumétricos, buretas, erlenmeyers, pipetas volumétricas e provetas;

b) Pipetas Eppendorf® Reserch com volume variável de 200-5000 μL ;

Ponteiras de pipeta Eppendorf® Reserch com volume variável de 200-5000 μL ;

c) Espátulas;

d) Pipetas Pasteur;

e) Tubos de bombeamento de tygon® de 1,30 mm de diâmetro interno;

f) Tubos de extensão de polietileno de 0,8 mm de diâmetro interno;

g) Alças de amostragem- tubos de polietileno de 0,8 mm de diâmetro interno;

h) Bobinas de mistura- tubos de polietileno de 0,8 mm de diâmetro interno enrolados em espiral sobre suporte;

i) Confluência de duas vias em acrílico;

j) Cella de fluxo com percurso óptico com volume óptico de 80 μL com paredes de vidro;

l) Cassetes ISMATEC®;

m) Frascos para análise e estocagem de soluções de volumes variados do tipo Schott;

4.1.2 Equipamentos

- a) Balança Analítica BEL- (Modelo: Mark 210^a, com precisão de 0,0001g);
- b) Agitador magnético com aquecimento IKA® (Modelo: RH Basic- KT/C);
- c) Termômetro;
- d) Bomba peristáltica ISMATEC® de 4 canais (Modelo: C>P> 78016- 30) com 8 roletes;
- e) Espectrofotômetro FEMTO® UV/Vis (Modelo 600 S);

4.2 Reagentes e soluções

Na preparação das soluções usadas nesse trabalho foi utilizada água deionizada (resistividade superior a 18 MΩ.cm) e todos os reagentes utilizados foram de pureza analítica.

4.2.1 Reagentes

Permanganato de potássio (Riedel-de Haen), oxalato de potássio (vetec), ácido sulfúrico (Merck), peróxido de hidrogênio (dinâmica).

4.2.2 Soluções- Preparo e padronização

4.2.2.1 Solução de ácido sulfúrico (H₂SO₄)1,0 mol/L

Foi diluído aproximadamente 55,0 mL do H₂SO₄ concentrado (d = 1,84 g/mL; 95-99 % em massa) em água deionizada e completado o volume para 1L. Essa solução foi utilizada, tanto na metodologia proposta quanto na metodologia volumétrica.

4.2.2.2 Preparo da solução estoque de permanganato de potássio 0,01 mol/L

Foi pesado em um béquer de 600 mL cerca de 1,5804 g de KMnO_4 em uma balança analítica e adicionado água deionizada até a dissolução total do sal. A solução foi homogeneizada, transferida para um balão volumétrico de 1L e aferida. Em seguida, a solução foi armazenada em um frasco de 1L, sendo este anteriormente lavado com a própria solução, descartando a alíquota de lavagem em local apropriado para resíduos de soluções para posterior redução antes do descarte. A solução de permanganato de potássio foi deixada em repouso por, aproximadamente 24 horas em um local protegido da luz, então, a solução foi filtrada em um meio filtrante não redutor e padronizada contra uma solução de oxalato de potássio. Essa solução foi utilizada, tanto na metodologia proposta quanto na metodologia volumétrica.

A partir da solução padronizada de permanganato de potássio, foi realizada diluição apropriada para preparar as soluções necessárias no estudo, principalmente, a solução de KMnO_4 0,5 mmol/L.

4.2.2.3 Padronização da solução de permanganato de potássio 0,01 mol/L com oxalato de potássio

Foi pesada em um erlenmeyer aproximadamente 0,1000 g de $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (padrão primário) previamente seco em estufa a 105°C por 2 horas, dissolveu-se em cerca de 50 mL de água deionizada. Adicionou-se 50 mL de H_2SO_4 1,0 mol/L, e então a solução contida no erlenmeyer foi aquecida até cerca de 80 a 90°C e titulado com a solução de KMnO_4 anteriormente preparada, até o aparecimento de uma coloração rósea persistente por mais de 30 segundos. Por fim, o volume gasto KMnO_4 foi anotado para a realização dos cálculos. Esse procedimento foi realizado em triplicata para melhor segurança nos resultados.

4.2.2.4 Preparo da solução de permanganato de potássio 0,5 mmol/L em ácido sulfúrico 0,07 mol/L

Essa solução foi preparada através da diluição adequada da solução de permanganato de potássio em ácido sulfúrico preparada anteriormente. Foi medido, aproximadamente 59,0 mL de KMnO_4 0,008489 mol/L e transferido para um balão volumétrico de 1L, em seguida, foi medido 70,0 mL de H_2SO_4 1,0 mol/L e transferido para o balão volumétrico que já continha o permanganato e o volume da solução contida no balão foi ajustado até o menisco com água deionizada. Em seguida, a solução foi armazenada em um frasco de 1L, sendo este anteriormente lavado com a própria solução, segregando-se o resíduo da lavagem para posterior redução e descarte, e estocando a solução em um local protegido da luz.

4.2.2.5 Preparo da solução estoque de peróxido de hidrogênio 1000 mg/L

A solução estoque de peróxido de hidrogênio 1000 mg/L foi preparada retirando uma alíquota de 1,22 mL de H_2O_2 35% (m/m), transferindo para um balão volumétrico de 500,00 mL e completando o volume até o menisco com água deionizada. Em seguida, foi diluída adequadamente para preparar 100,00 mL de solução de trabalho 100 mg/L, retirando-se uma alíquota de 10,00 mL da solução estoque de peróxido de hidrogênio 1000 mg/L, transferindo para um balão volumétrico de 100,00 mL e aferido com água deionizada. Essa solução de peróxido de hidrogênio 100 mg/L foi preparada diariamente e utilizada no preparo dos padrões de concentrações mais baixas.

4.2.2.6 Padronização da solução de peróxido de hidrogênio 1000 mg/L com permanganato de potássio

Foi retirada uma alíquota de 10,00 mL da solução estoque de peróxido de hidrogênio 1000 mg/L e transferida para um erlenmeyer de 250,00 mL, em seguida foi adicionado, aproximadamente de 50,0 mL de água deionizada e 50,0 mL de

H_2SO_4 1,0 mol/L, e então foi titulado com a solução de KMnO_4 preparada e padronizada anteriormente, até o aparecimento de uma coloração rósea persistente por mais de 30 segundos. Por fim, o volume gasto KMnO_4 foi anotado para a realização dos cálculos. Esse procedimento foi realizado em triplicata para proporcionar confiabilidade nos resultados.

4.2.3 Preparo das amostras

Nesse trabalho foram analisadas amostras de água oxigenada 10 e 20 volumes, que correspondem a 3% e 6% em massa, respectivamente, adquiridas em mercados e farmácias da cidade de Maceió-Al. No total, foram analisadas 8 amostras de água oxigenada, sendo que 4 eram solução séptica (soluções A, B, C e D) e 4 eram solução cremosa (E, F, G e H).

4.2.3.1 Preparo das amostras utilizadas na metodologia proposta

As amostras utilizadas na metodologia proposta foram preparadas através de diluições adequadas, sendo que as amostras de água oxigenada 3% (m/m) (solução séptica) foram diluídas na proporção de 1:100 (v/v), retirando-se a partir da amostra, uma alíquota de 1,00 mL, transferindo para um balão volumétrico de 100,00 mL e completando o volume com água deionizada até o menisco. Já as amostras 6% (m/m) (solução cremosa) foram diluídas na proporção de 1:200 (v/v), retirando-se uma alíquota de 1,00 mL, transferindo para um balão volumétrico de 200,00 mL e o volume ajustado com água deionizada até o menisco. Em seguida, foi realizada uma segunda diluição, tanto para as amostras sépticas (3% (m/m)) como para as amostras de água oxigenada cremosa 6% (m/m), foi retirando uma alíquota de 1,00 mL, transferindo para um balão volumétrico de 50,00 mL e o volume ajustado com água deionizada até o menisco.

4.2.3.2 Preparo das amostras utilizadas na volumetria de oxido- redução

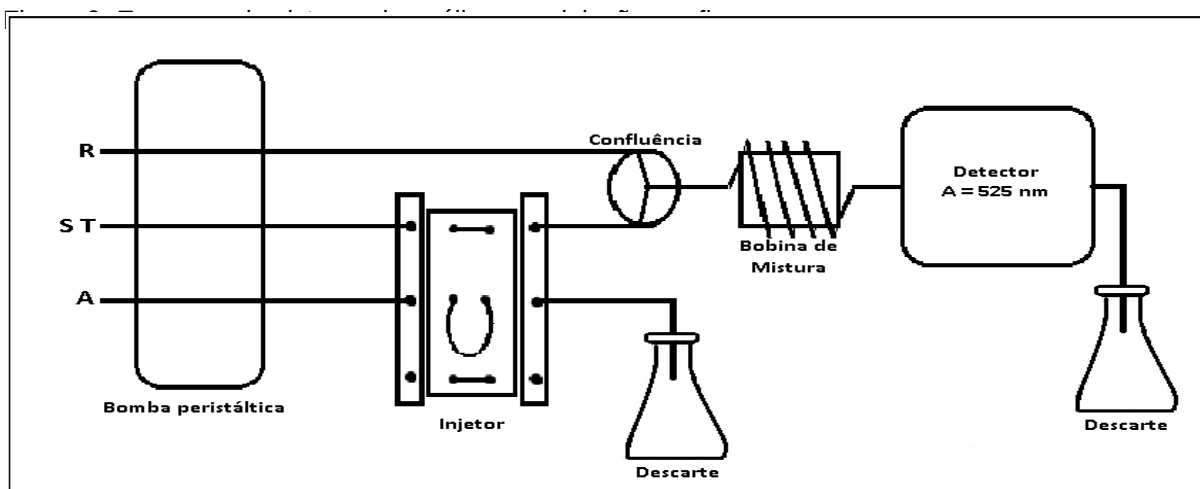
As amostras utilizadas na metodologia volumétrica também foram preparadas através de diluições apropriadas, sendo que nessa metodologia, as amostras de água oxigenada 3% (m/m) (solução séptica) foram diluídas na proporção de 1:50 (v/v), retirando-se uma alíquota de 4,00 mL, transferindo para um balão volumétrico de 200,00 mL e o volume final completado com água deionizada até o menisco. As amostras de água oxigenada 6% (m/m) (solução cremosa) foram diluídas na proporção de 1:100 (v/v), retirando-se uma alíquota de 2,00 mL, transferindo para um balão volumétrico de 200,00 mL e ajustando o volume até o menisco com água deionizada. Em seguida, foi titulada as amostras através da retirada uma alíquota de 25,00 mL das amostras para diferentes erlenmeyers de 250,00 mL, foi adicionado, aproximadamente, 50,00 mL de água deionizada e 50,00 mL de ácido sulfúrico 1,0 mol/L, dessa forma, as soluções já estão prontas para serem tituladas.

4.3 Metodologias utilizadas

As metodologias utilizadas para determinação de peróxido de hidrogênio nesse trabalho são a análise por injeção em fluxo com detecção espectrofotométrica e como método comparativo, foi usado a volumetria clássica de óxido-redução, em particular a permanganometria.

4.3.1 Determinação de peróxido de hidrogênio utilizando a metodologia proposta.

O diagrama do sistema de análises por injeção em fluxo (FIA) utilizado na determinação de peróxido de hidrogênio nas amostras de água oxigenada é mostrado na Figura 5.



Legenda: R (Reagente: KMnO_4 0,5 mmol/L em H_2SO_4 0,07 mol/L); ST (Solução transportadora: água deionizada); A (Amostra ou padrão de peróxido de hidrogênio); Alça de amostragem de 40 cm com o volume interno de 201,0 μL ; Bobina de mistura de 50 cm de comprimento; Vazão do sistema 1,9 ml/min.; Detector: Espectrofotômetro UV/Vis, $\lambda = 525 \text{ nm}$;

Fonte: Baseado nos resultados da pesquisa

Nesse sistema, a amostra foi inserida no fluxo transportador (água deionizada) e direcionada a confluência, onde se mistura com o reagente R (permanganato de potássio). À medida que a mistura passa pela bobina de reação e se direciona ao detector ocorre o descoramento da cor original do reagente, sendo tal descoloração proporcional a concentração de peróxido de hidrogênio que reagiu com o permanganato de potássio. O sinal analítico foi monitorado através do uso de um espectrofotômetro Femto em 525 nm.

4.3.2 Determinação de peróxido de hidrogênio utilizando a volumetria de óxido-redução

A volumetria de óxido-redução (Permanganimetria) foi utilizada como método comparativo para a determinação do peróxido de hidrogênio nas 8 amostras de água oxigenada. Inicialmente, foi pipetado 25,00 mL de cada amostra, que foram preparadas como descrito no item 4.2.3., e transferida para um erlenmeyer de 250,0 mL foi adicionado cerca de 50,0 mL de água deionizada e 50,0 mL de H_2SO_4 1,0 mol/L. A titulação foi iniciada lentamente com a solução padrão de

permanganato de potássio, até o aparecimento de uma coloração rósea. Este procedimento foi realizado em triplicata para cada amostra.

4.4 Repetitividade

A repetitividade do método proposto foi avaliada pela construção e comparação de sucessivas curvas de calibração a partir de soluções padrão de peróxido de hidrogênio na faixa de concentração de 1 a 30 mg/L.

4.5 Teste de adição e recuperação de padrão

Para o estudo da adição e recuperação de padrão foi utilizado amostras de água oxigenada comerciais devidamente diluídas. Para esse estudo foram preparadas quatro soluções de cada amostra, sendo adicionado quantidades (volumes) distintos de solução de trabalho (padrão de peróxido de hidrogênio 100 mg/L), visando obter amostras com as seguintes concentrações: 0; 6; 12 e 24 mg/L. As soluções resultantes foram analisados conforme metodologia proposta e em seguida foi calculado a percentagem de recuperação que será mostrado posteriormente na etapa de resultados obtidos.

4.6 Limite de detecção e de quantificação

O limite de detecção (LD) é definido como a concentração mínima na qual o analito pode ser detectado, não sendo necessariamente quantificado. Já o limite de quantificação (LQ) é definido como a menor concentração do analito, que pode ser quantificada na amostra, com exatidão e precisões aceitáveis, sob as condições experimentais adotadas.

Os limites de detecção e de quantificação podem ser expressos pelas equações abaixo, respectivamente.

$$LD = \frac{3 \times s}{S} \text{ e } LQ = \frac{10 \times s}{S}$$

Onde, s = desvio-padrão da resposta, que pode ser a estimativa do desvio padrão do branco, o desvio padrão residual da equação da linha de regressão ou o desvio padrão do coeficiente linear da equação da reta; S = o coeficiente angular da curva analítica de calibração (sensibilidade do método) (BRITO et al, 2003).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

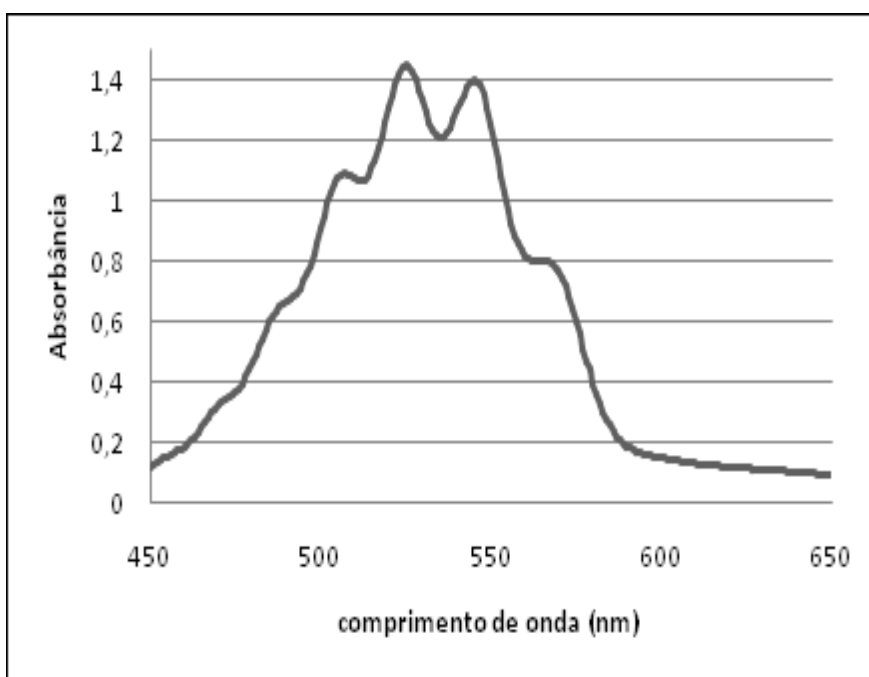
5.1 Otimização das variáveis no sistema FIA

Foram analisadas as principais variáveis no sistema FIA, tais como: a influência da concentração da solução transportadora (ácido sulfúrico), a influência da vazão das soluções, a influência da concentração do permanganato de potássio e a influência da concentração de ácido sulfúrico na solução de permanganato de potássio, volume de amostra injetado e a influência do comprimento da bobina de reação,

5.1.1 Espectro de absorção do permanganato de potássio

Para escolha do comprimento de onda (λ), foi feito o espectro de absorção da solução de permanganato de potássio 0,5 mmol/L em ácido sulfúrico 0,07 mol/L (solução de trabalho) em um espectrofotômetro FEMTO® UV/Vis (Modelo 600 S), compreendendo uma faixa de comprimento de onda entre 450 e 650 nm conforme mostramos na Figura 6. Pode-se observar do espectro obtido, que o comprimento de onda de maior sensibilidade é em 525 nm. O mesmo foi escolhido para o monitoramento do cromóforo.

Figura 7- Espectro de absorção do KMnO_4 0,5 mmol/L H_2SO_4 0,07 mol/L



Fonte. Baseado nos resultados da pesquisa.

Na literatura também se pode encontrar o espectro de absorção do permanganato de potássio, já que este é uma substância muito conhecida e muito usada, assim, esse espectro pode ser encontrado no Skoog (2006), no Vogel (2002), entre outros.

Como esse trabalho consiste no aproveitamento da descoloração da solução de KMnO_4 em meio sulfúrico as medidas decrescem quando concentrações crescentes de amostras são injetadas, então, para não trabalhar com absorbâncias negativas, as medições basearam-se em variações de absorbâncias (ΔA), sendo que, ao contrario de outras análises, a linha base é relativa a coloração inicial da solução de KMnO_4 misturada com a solução carregadora (Benigno, 2011). Assim, tem-se que:

$$\Delta A = A_i - A_f$$

Onde, ΔA é a variação de absorbância; A_i é a absorbância inicial, ou seja, é a linha de base da solução; e A_f é a absorbância final da solução

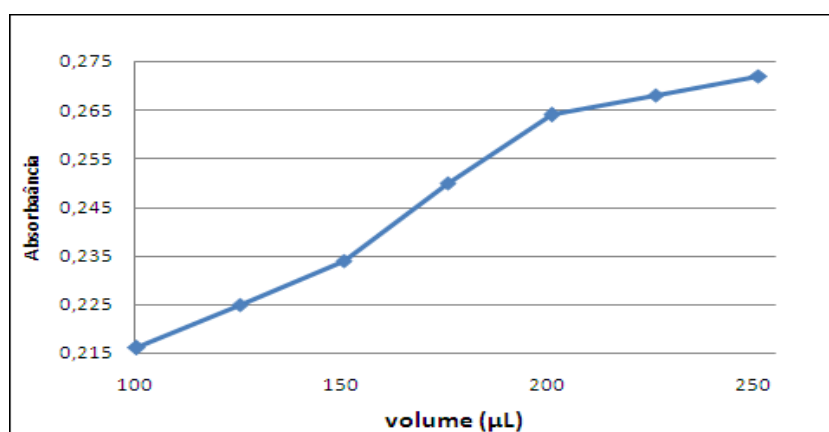
5.1.2 Influência do volume de amostra injetada sobre o sinal analítico

Com relação à influência do volume de amostra injetada (comprimento da alça de amostragem), foi verificado que com o aumento no comprimento da alça de amostragem (volume de amostra) a variação no sinal analítico aumenta proporcionalmente, mas também aumenta o tempo de análise e o consumo de reagentes e amostras. É importante citar que um aumento exagerado do comprimento da alça de amostragem pode reduzir a sensibilidade do método, pois favorece a dispersão da amostra.

Para otimização do volume de amostra injetado foram utilizados alças de amostragem com os seguintes comprimentos de tubos de polietileno com diâmetro interno de 0,8 mm: 20,0; 25,0; 30,0; 35,0; 40,0; 45,0 e 50,0 cm de comprimento, que correspondem a 100,5; 125,6; 150,7; 175,8; 201,0; 226,1; 251,2 μL , respectivamente. Os resultados obtidos foram grafados conforme se pode observar na Figura 7.

Os outros parâmetros experimentais foram mantidos constantes visto que essa otimização de condições experimentais utiliza o método univariado, no qual se varia um parâmetro e os demais são mantidos fixos. As outras condições experimentais mantidas constantes foram as seguintes: sem uso de bobina de mistura após a confluência das soluções; concentração da solução transportadora: $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0,5 \text{ mol/L}$; vazão das soluções: 1,6 mL/min.; $[\text{KMnO}_4] = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$ em H_2SO_4 0,1 mol/L; Concentração do padrão de $\text{H}_2\text{O}_2 = 15 \text{ mg/L}$; e $\lambda = 525 \text{ nm}$.

Figura 8- Influencia do volume de amostra injetado (comprimento da alça de amostragem (n=5)



Fonte. Baseado nos resultados obtidos na pesquisa (2015).

A partir do gráfico mostrado na Figura 7, pôde-se observar que ao aumentar o volume de amostra injetado, o sinal analítico também aumentou, mas a partir da alça de amostragem de comprimento 40,0 cm com volume equivalente a 201,0 μL não há um acréscimo significativo no sinal analítico, além disso, o tempo de análise necessário para que o sinal atinja a máxima variação e retorne até a linha de base aumenta muito, inviabilizando a utilização de uma alça de amostragem maior. Assim, a alça de amostragem selecionada para efetuar o estudo foi a de 40,0 cm de comprimento, com volume de amostra equivalente a 201,0 μL .

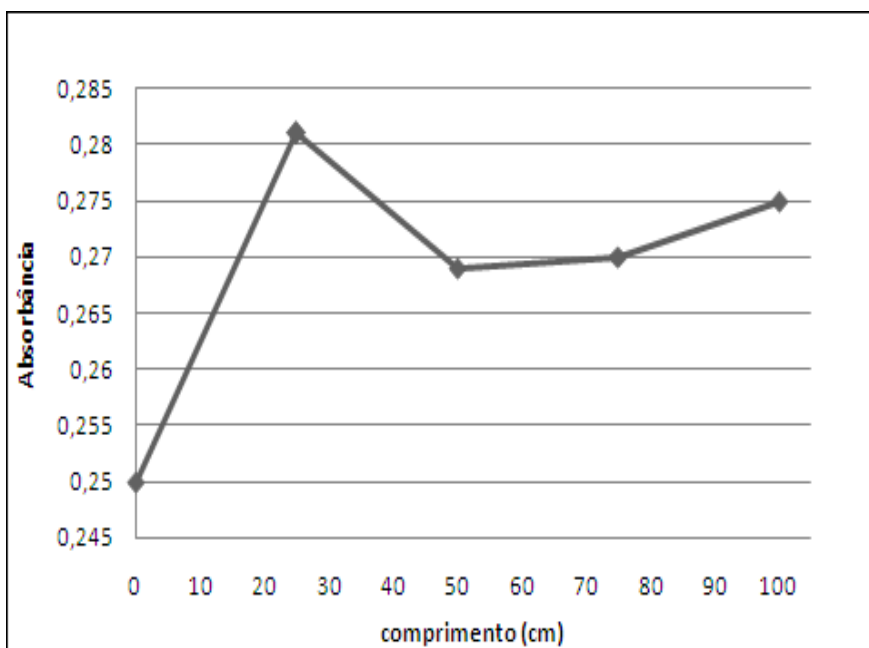
5.1.3 Influência do comprimento das bobinas de mistura/reação

As bobinas de mistura/reação são partes muito importantes do sistema FIA, elas são importantes quando se necessita aumentar a interação entre os reagentes e obter uma mistura mais efetiva entre os reagentes, facilitando assim a ocorrência da reação ou mistura das soluções, contudo, um aumento exagerado do comprimento das bobinas pode reduzir a sensibilidade do método, pois favorece a dispersão da amostra no percurso analítico e aumenta também o tempo de residência das soluções no sistema em fluxo.

Para otimização do uso de bobina de mistura/reação, foi utilizado os seguintes comprimentos em centímetros de tubos de polietileno com 0,8 mm de diâmetro interno: sem bobina (0,0); 25,0; 50,0; 75,0; e 100,0 cm de comprimento. Os resultados obtidos podem ser observados na Figura 8.

Os seguintes parâmetros do sistema foram mantidos constantes nas seguintes condições: alça de amostragem: 201,0 μL ; concentração da solução transportadora: $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0,5 \text{ mol/L}$; vazão das soluções: 1,6 mL/min.; $[\text{KMnO}_4] = 5,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$ em H_2SO_4 0,1 mol/L; Concentração do padrão de H_2O_2 15 mg/L; e $\lambda = 525 \text{ nm}$.

Figura 9- Influência do volume de amostra injetado (comprimento da bobina de mistura (n=5))



Fonte. Baseado nos resultados da pesquisa (2015).

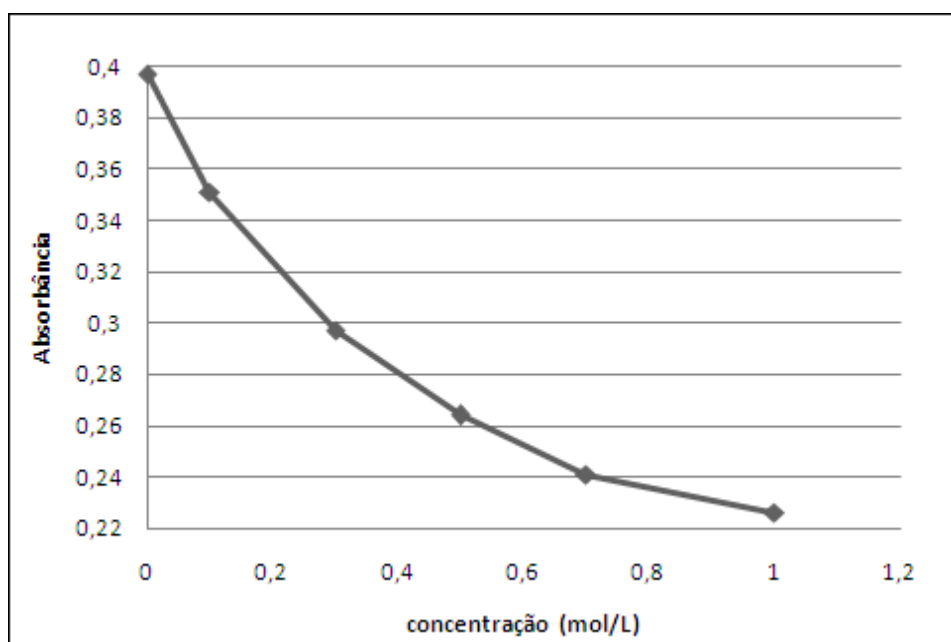
A partir do gráfico da Figura 8, pôde-se observar que ao aumentar o comprimento da bobina de mistura/reação, o sinal analítico aumentou até a bobina de 25,0 cm, entretanto, a partir desse comprimento, houve um decréscimo no sinal analítico. Assim, a bobina de mistura/reação selecionada para uso nos experimentos foi a de 25,0 cm de comprimento.

5.1.4 Influência da concentração da solução transportadora (ácido sulfúrico)

A concentração da solução transportadora foi avaliada para as seguintes concentrações de ácido sulfúrico (em mol/L): somente água deionizada; 0,1; 0,3; 0,5; 0,7; e 1,0, conforme mostrado na Figura 9.

Para essa avaliação, os outros parâmetros do sistema foram mantidos nas seguintes condições: Volume de amostra: 201,0 μ L; vazão das soluções: 1,6 mL/min.; KMnO_4 $5,0 \cdot 10^{-4}$ mol/L em H_2SO_4 0,1 mol/L; Concentração do padrão de H_2O_2 15 mg/L; e $\lambda = 525$ nm.

Figura 10- Variação da concentração da solução transportadora (n=5)



Fonte. Baseado nos resultados da pesquisa (2015).

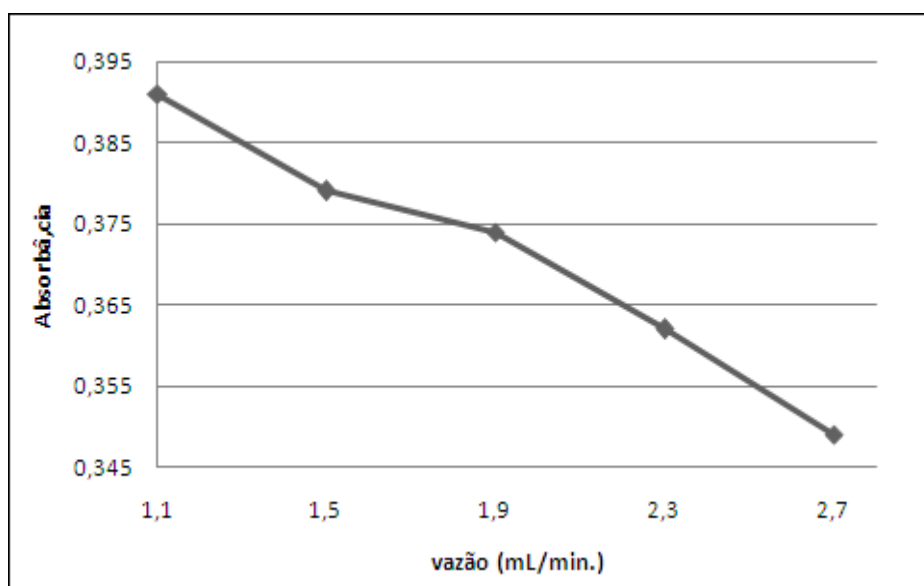
A partir do gráfico da Figura 9, pôde-se observar que com o aumento da concentração de ácido sulfúrico houve uma diminuição do sinal analítico, e que a água deionizada como solução transportadora exibiu o melhor sinal analítico. Assim, como solução transportadora foi utilizada água deionizada em todos os experimentos.

5.1.4 Influência da vazão das soluções no sistema

Ao estudo de otimização da vazão das soluções no sistema foi realizado utilizando-se as seguintes vazões: 1,1; 1,5; 1,9; 2,3 e 2,7 mL/min. Os resultados estão resumidos na Figura 10.

Para essa avaliação, os outros parâmetros do sistema foram mantidos nas seguintes condições: Volume de amostra: 201,0 µL; concentração da solução transportadora: água deionizada; KMnO_4 $5,0 \cdot 10^{-4}$ mol/L em H_2SO_4 0,1 mol/L; Concentração do padrão de H_2O_2 15 mg/L; e $\lambda = 525$ nm.

Figura 11- Variação da vazão das soluções no sistema.



Fonte. Baseado nos resultados da pesquisa (2015).

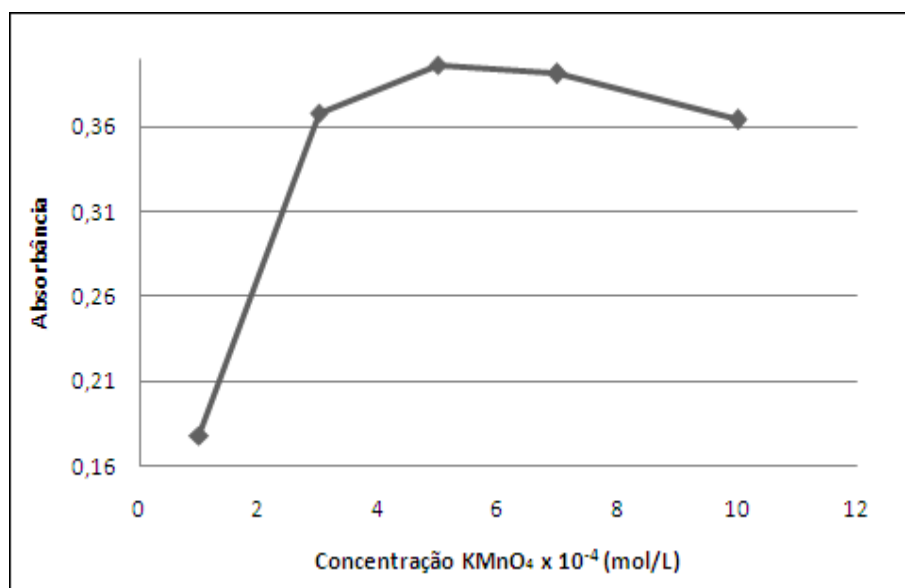
A partir do gráfico da Figura 10, pôde-se observar que com o aumento da vazão das soluções, houve uma diminuição do sinal analítico, entretanto, para se obter um compromisso entre o tempo de análise (menor tempo de residência) e a sensibilidade, adotou-se a vazão das soluções de 1,9 mL/minuto ao longo do estudo.

5.1.5 Influência da concentração da solução de permanganato de potássio em ácido sulfúrico 0,1 mol/L

A influência da concentração de permanganato de potássio preparada em ácido sulfúrico 0,1 mol/L foi avaliada para as seguintes concentrações: $1,0 \cdot 10^{-4}$ mol/L; $3,0 \cdot 10^{-4}$ mol/L; $5,0 \cdot 10^{-4}$ mol/L; $7,0 \cdot 10^{-4}$ mol/L e $1,0 \cdot 10^{-3}$ mol/L, conforme exibido no gráfico da Figura 11.

Nessa avaliação, os outros parâmetros do sistema foram mantidos nas seguintes condições: alça de amostragem: 201,0 μ L;; vazão das soluções: 1,9 mL/min.; solução transportadora: água deionizada; KMnO_4 preparada em H_2SO_4 0,1 mol/L; Concentração do padrão de H_2O_2 15 mg/L; e $\lambda = 525$ nm.

Figura 12- Influência da concentração de permanganato de potássio em ácido sulfúrico 0,1 mol/L (n=5)



Fonte. Baseado nos resultados da pesquisa (2015).

A partir do gráfico apresentado na Figura acima (Figura 11), pôde-se observar que o aumento da concentração de permanganato de potássio, gerou um aumento do sinal analítico até a concentração de $5,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$, mas a partir dessa concentração, o sinal ficou praticamente constante quando comparado com a variação entre as duas concentrações iniciais, então a concentração da solução permanganato de potássio escolhida para a realização do experimento foi $5,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$ (0,5 mmol/L).

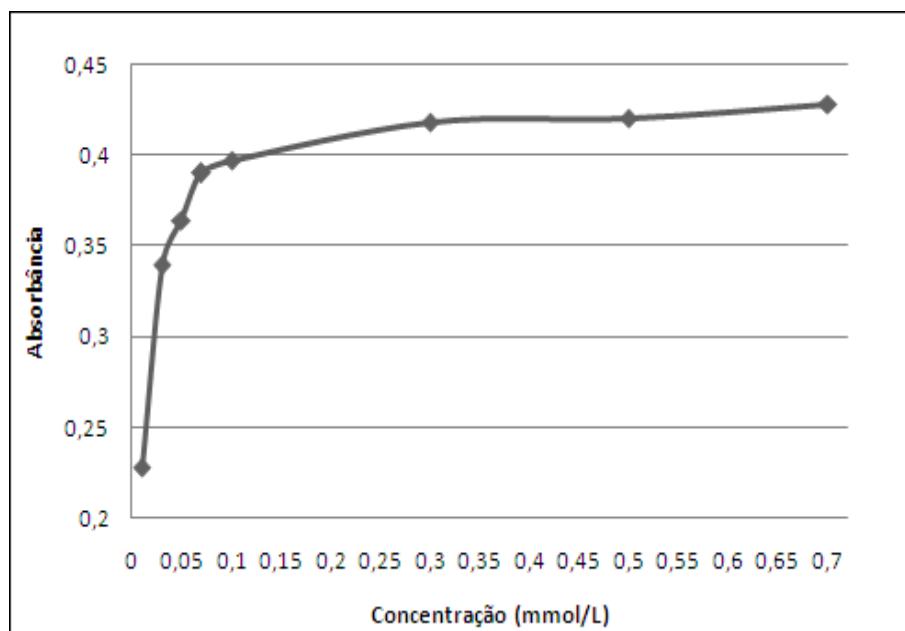
5.1.6 Influência da concentração de ácido sulfúrico no preparo da solução de permanganato de potássio

A influência da concentração de ácido sulfúrico utilizado no preparo da solução de permanganato de potássio $5,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$ foi avaliada para as seguintes concentrações de ácido sulfúrico (em mol/L): 0,01; 0,03; 0,05; 0,07; 0,1; 0,3; 0,5; 0,7 e 1,0, como pode ser observado na Figura 12.

Nessa avaliação, os outros parâmetros do sistema foram mantidos constantes nas seguintes condições: Volume de amostra: 201,0 μL ; vazão das soluções: 1,9

mL/min.; solução transportadora: água deionizada; KMnO_4 $5 \cdot 10^{-4}$ mol/L; Concentração do padrão de H_2O_2 15 mg/L; e $\lambda = 525$ nm.

Figura 13- Influência da concentração de ácido sulfúrico na preparação da solução de permanganato de potássio (n=5)



Fonte. Baseado nos resultados da pesquisa (2015).

A partir da Figura 12, pode-se observar que com o aumento da concentração de ácido sulfúrico, houve um aumento significativo no sinal analítico até uma concentração limite de 0,07 mol/L, a partir dessa concentração, o sinal analítico permanece praticamente constante, assim, a concentração de ácido sulfúrico escolhida na preparação da solução de permanganato de potássio foi 0,07 mol/L.

5.1.7 Condições experimentais adotadas na otimização do Sistema FIA

O efeito das variáveis do sistema FIA como: Volume de amostra, comprimento da bobina de mistura/reação, concentração da solução transportadora (ácido sulfúrico), vazão das soluções, concentração do permanganato de potássio e a concentração de ácido sulfúrico usado na preparação da solução de permanganato de potássio, foram investigadas considerando como consequência do estudo realizado que as condições de melhor compromisso entre a intensidade de

absorbância (sinal analítico) e tempo de resposta, repetitividade e frequência analítica são resumidos abaixo na Tabela 1.

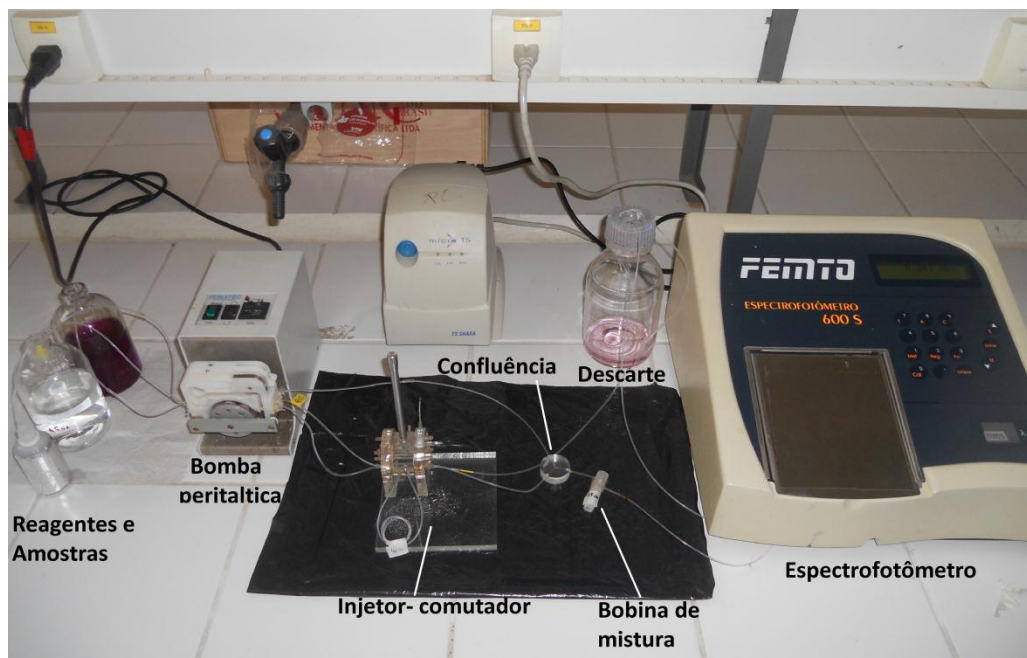
Tabela 3. Parâmetros químicos e físicos estudados e selecionados na otimização do sistema.

Parâmetros Experimentais	Faixa	Valor
Estudados	Avaliada	Adotado
Comprimento de onda (nm)	450 – 650	525
Volume da alça de amostragem (µL)	100,5- 251,2	201,0
Comprimento da bobina de mistura (cm)	0 – 100	25
Concentração da solução transportadora (mol/L)	0 - 1,0	0 (água)
Vazão da solução transportadora (mL/min.)	1,1 – 2,7	1,6
Concentração de KMnO_4 (mmol/L) em H_2SO_4 0,1 mol/L	0,1 - 1,0	0,5
Concentração de H_2SO_4 (mmol/L) em KMnO_4 0,5 mmol/L	0,01 - 0,7	0,07

Fonte. Baseado nos resultados da pesquisa (2015).

Na Figura 13 abaixo é mostrado o sistema FIA montado e utilizado na determinação de peróxido de hidrogênio.

Figura 14- Sistema desenvolvido para a metodologia proposta.



Fonte. Baseado nos resultados da pesquisa (2015).

5.3 Estudo da repetitividade

O estudo da repetitividade do método proposto neste trabalho foi a partir da comparação de diferentes curvas analíticas de calibração construídas com soluções padrão de peróxido de hidrogênio, na faixa de concentração de 1,0 a 30,0 mg/L e pela determinação de variação dos coeficientes angulares de cada equação da reta dessas curvas analíticas. Como mostrado abaixo:

Tabela 4. Equações das curvas analíticas usadas no estudo da repetitividade

Data	Equação da curva analítica
04/02/2015	$Y = 0,023(\pm 0,001) X - 0,008 (\pm 0,004)$
05/02/2015	$Y = 0,023(\pm 0,001) X - 0,005 (\pm 0,002)$
11/02/2015	$Y = 0,024(\pm 0,001) X - 0,007(\pm 0,003)$

Fonte. Baseado nos resultados da pesquisa (2015).

Através das curvas analíticas de calibração, pode-se calcular o desvio padrão relativo (RDS) ou como é conhecido coeficiente de variação (v), pois dessa forma é expresso na forma de porcentagem. O coeficiente de variação calculado foi de 4,35%. Observa-se que a sensibilidade do método não é afetada se as mesmas condições experimentais de análises são mantidas e executadas em dias diferentes, apresentando boa repetitividade.

5.4 Estudo da adição e recuperação de padrão

Para o estudo da adição e recuperação de padrão foi utilizado 8 amostras de água oxigenada, sendo 4 soluções utilizadas como sépticas (soluções A,B,C e D) e 4 soluções cremosas (soluções E,F,G e H). Para esse estudo foram preparadas quatro soluções para cada amostra, sendo que cada solução foi preparada adicionando-se 1,0mL da amostra preparada como descrito no item 4.2.3.(a) em balões de 50,00 mL, em seguida foi adicionado volumes crescentes de uma solução padrão de peróxido de hidrogênio 100 mg/L, adicionando concentrações de peróxido de hidrogênio 0; 6,0; 12,0 e 24,0 mg/L. Uma vez preparadas as soluções as mesmas

foram analisados conforme metodologia proposta e em seguida foi calculado a porcentagem de recuperação conforme descrito abaixo. Para o estudo da adição e recuperação de padrão, foram construídas curvas de calibração para poder quantificar as amostras de água oxigenada.

Para avaliar a recuperação do padrão adicionado foi utilizada a equação a seguir.

Equação 1. Equação utilizada no estudo de adição e recuperação de padrão

$$\text{Recuperado (\%)} = [(C_{A+P} - C_A)/C_P] \times 100$$

Onde, C_{A+P} é a concentração da amostra mais o padrão adicionado; C_A é a concentração da amostra sem padrão; e C_P é a concentração do padrão adicionado.

Fonte. BENIGNO, (2011)

Os valores de recuperação do peróxido de hidrogênio nas amostras de água oxigenada variaram de 71,79 a 100,67 %, demonstrando que o método não é seletivo e que espécies presentes nas amostras podem interferir nas análises, os resultados do estudo de adição e recuperação é mostrado na Tabela 3.

Tabela 5. Estudo de recuperação do peróxido de hidrogênio.

Estudo de Recuperação de Peróxido de Hidrogênio					
Amostras	Amostra (mg/L)	Padrão Adicionado (mg/L)	Amostra + padrão (mg/L)	Recuperado (mg/L)	Recuperação (%)
A	6,48	6	12,52	6,04	100,67
		12	17,92	11,44	95,33
		24	28,44	21,96	91,50
B	7,26	6	12,91	5,65	94,17
		12	17,20	9,94	82,83
		24	27,22	19,96	83,17
C	7,19	6	12,04	4,85	80,88
		12	15,8	8,61	71,79
		24	24,81	17,62	73,42
D	6,45	6	11,74	5,29	88,17
		12	16,95	10,50	87,50
		24	27,63	21,18	88,25
E	6,25	6	11,63	5,38	89,67
		12	17,01	10,76	89,67
		24	27,17	20,92	87,17
F	5,3	6	11,17	5,87	97,80
		12	6,23	10,93	91,08
		24	27,09	21,79	90,79
G	6,74	6	12,25	5,51	91,83
		12	17,37	10,63	88,58
		24	27,44	20,70	86,25
H	7,40	6	12,96	5,56	92,67
		12	18,11	10,71	89,25
		24	28,67	21,27	88,63

Fonte. Baseado nos resultados da pesquisa (2015).

5.5 Limite de detecção e quantificação

Os limites de detecção e de quantificação para a metodologia proposta foram calculados através das equações descritas no item 4.6. e utilizando o desvio padrão do coeficiente linear da curva de calibração construída para a determinação de peróxido de hidrogênio que é mostrada no item 5.6. Assim, os resultados dos limites de detecção e de quantificação calculados para a metodologia proposta foram de 0,26 mg/L e 0,87 mg/L, respectivamente.

5.6 Curva analítica para o peróxido de hidrogênio

A curva analítica foi construída a partir de soluções aquosas padrão de peróxido de hidrogênio utilizando uma relação entre os valores de absorbância obtidos a partir da metodologia proposta com a concentração de peróxido de hidrogênio, segundo os dados da tabela 6.

Tabela 6. Valores de absorbância e concentração de peróxido de hidrogênio para a construção da curva de calibração.

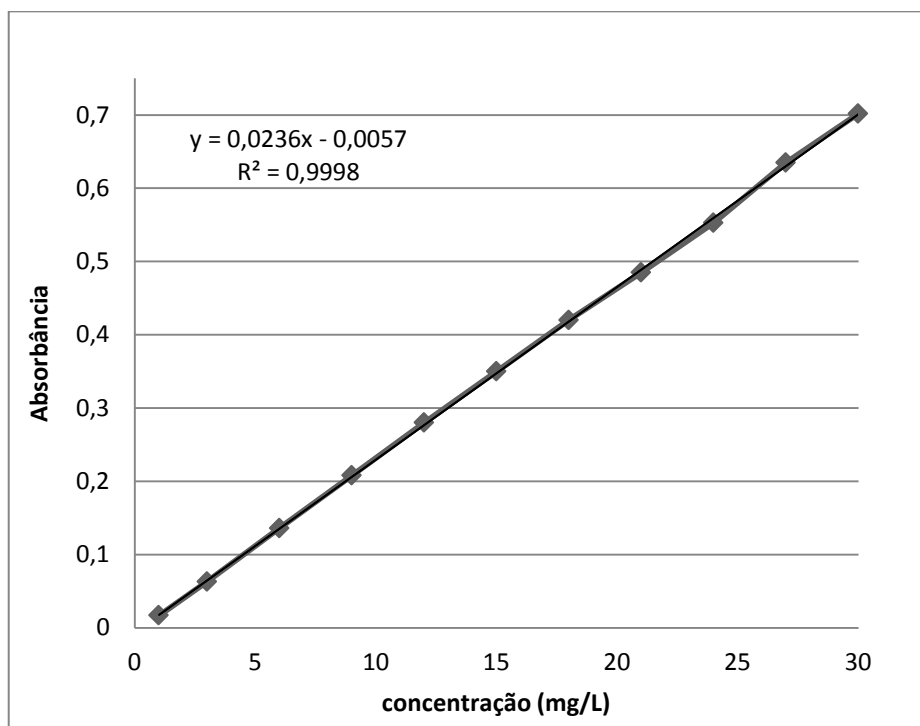
[H ₂ O ₂] mg/L	$\Delta_{525 \text{ nm}} \pm \text{DP}^a$
1,0	0,017 $\pm$ 0,002
3,0	0,063 $\pm$ 0,001
6,0	0,136 $\pm$ 0,001
9,0	0,208 $\pm$ 0,001
12,0	0,280 $\pm$ 0,001
15,0	0,350 $\pm$ 0,003
18,0	0,420 $\pm$ 0,001
21,0	0,485 $\pm$ 0,001
24,0	0,553 $\pm$ 0,001
27,0	0,635 $\pm$ 0,002
30,0	0,702 $\pm$ 0,001

a= desvio padrão para 5 medidas de absorbância.

Fonte. Baseado nos resultados da pesquisa (2015).

Uma relação linear foi obtida na faixa de concentração de 1,0 a 30 mg/L, com equação da reta: $(\Delta A) = 0,023 (\pm 0,001) x - 0,007 (\pm 0,002)$, $r = 0,999$, como mostrado na Figura 14

Figura 15– Curva analítica para determinação de peróxido de hidrogênio em amostras de água oxigenada.



Fonte. Baseado nos resultados da pesquisa (2015).

5.7 Determinação de peróxido de hidrogênio em amostra comercial

As análises das 8 amostras comerciais de água oxigenada (sendo as amostras A,B,C e D soluções sépticas e as amostras E, F, G e H soluções cremosas) para determinar peróxido de hidrogênio através da análise por injeção em fluxo foi feita utilizando método da curva de calibração como técnica de quantificação. As soluções padrões foram preparadas conforme descrito no item 4.2.2.5. e a curva de calibração construída foi exibida acima.

5.7.1 Quantificação através de adição de padrão

A adição múltipla de padrão foi realizada como descrito a seguir. Primeiramente foi colocado 1,00mL da solução da amostra preparada conforme mostrado no item 4.2.3. em balões volumétricos de 50,00 mL e feita adições do padrão peróxido de hidrogênio, após cada adição, as soluções preparadas foram medidas segundo a metodologia proposta. Na tabela 7 são mostrados os resultados da adição de padrão para os valores de absorbância obtidos a partir da metodologia proposta com a concentração de peróxido de hidrogênio para a amostra A.

Tabela 7. Composição da amostra A para realização da adição de padrão.

Amostra^a + solução padrão de H₂O₂ (mg/L)	$\Delta_{525\text{ nm}} \pm \text{DP}^b$
0	0,129 $\pm$ 0,001
1	0,155 $\pm$ 0,002
3	0,203 $\pm$ 0,001
6	0,266 $\pm$ 0,003
9	0,332 $\pm$ 0,001
12	0,396 $\pm$ 0,001
15	0,457 $\pm$ 0,002
18	0,517 $\pm$ 0,001
21	0,578 $\pm$ 0,002
24	0,634 $\pm$ 0,002

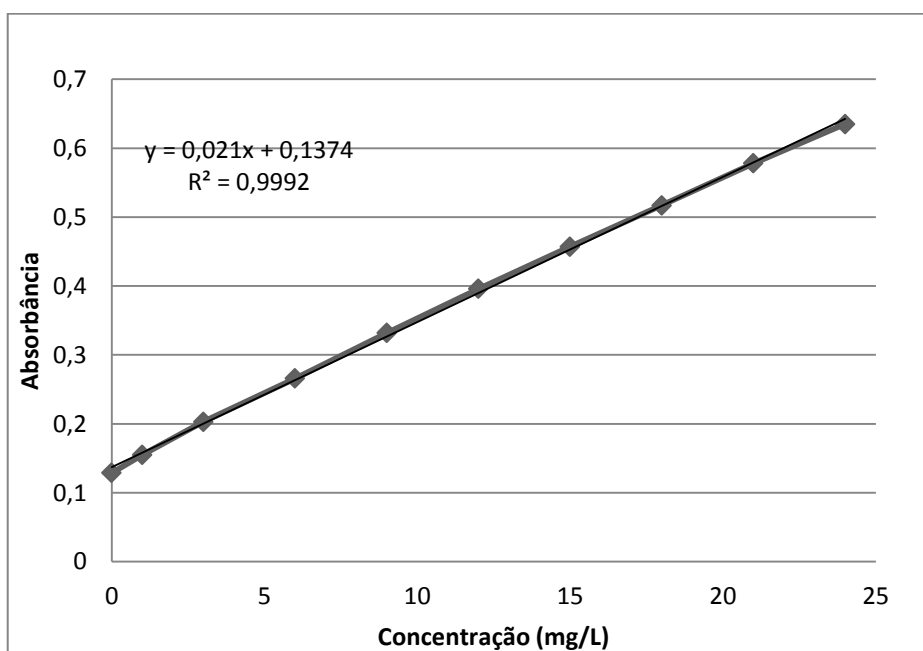
a= 1,00mL da amostra preparada conforme mostrado no item 4.2.3.

b= desvio padrão para 5 medidas de absorbância.

Fonte. Baseado nos resultados da pesquisa (2015).

Na Figura 15 é mostrado a curva de adição de padrão obtida utilizando a metodologia proposta para a amostra A. O perfil da curva de adição para as demais amostras é semelhante.

Figura 16- Adição de padrão para a amostra A utilizando a metodologia proposta.



Fonte. Baseado nos resultados da pesquisa (2015).

5.7.2 Quantificação através da volumetria de oxido- redução

A volumetria de oxido- redução foi realizado como descrito a seguir. Primeiramente foi retirada uma alíquota de 25,00mL da solução da amostra preparada conforme mostrado no item 4.2.3. e transferidos para erlenmeyer de 250,00 mL e feita a titulação com permanganato de potássio padronizado, cuja concentração verificada foi 0,009657 mol/L, lembrando que as titulações foram realizadas em triplicata para cada amostra. Na tabela 7 são mostrados os volumes de permanganato de potássio gasto em cada titulação a partir da volumetria de oxido- redução para cada amostra.

Tabela 8. Volumes de permanganato de potássio gasto nas titulações para cada amostra.

Amostras	Rotulo ^a	Volumes gasto de KMnO₄ (mL) + DP ^b
A	Soluções 3% (sépticas)	18,00 ± 0,04
B		18,91 ± 0,01
C		18,20 ± 0,01
D		17,59 ± 0,01
E	Soluções 6% (cremosas)	16,20 ± 0,01
F		14,99 ± 0,01
G		18,46 ± 0,02
H		15,51 ± 0,04

a – valores dados em %(m/v); b – valores dados em mL ± desvio padrão, n = 3.

Fonte. Baseado nos resultados da pesquisa (2015).

A Tabela 9 mostra os resultados obtidos na determinação de peróxido de hidrogênio em água oxigenada comercial utilizando a metodologia proposta e a volumetria de óxido-redução (Figura 16).

Tabela 9 - Determinação de peróxido de hidrogênio em água oxigenada comercial usando a metodologia proposta e a volumetria de óxido-redução.

Concentração de peróxido de hidrogênio (% m/m)					
Amostras	Rotulo ^a	Metodologia proposta ^b	Volumetria de oxido- redução ^b	E1 _(%) ^c	E2 _(%) ^d
A	Soluções 3% m/m	3, 26 ± 0,02	2, 96 ± 0,007	+8,67	+ 10,13
B		3, 66 ± 0,03	3, 11 ± 0,001	+22	+17,68
C		3, 63 ± 0,02	2, 99 ± 0,002	+21	+ 21,4
D		3, 22 ± 0,05	2, 89 ± 0,001	+7,33	+11,42
E	Soluções 6% m/m	6, 30 ± 0,03	5, 30 ± 0,025	+5	+18,87
F		5, 20 ± 0,01	4, 93 ± 0,004	-13,33	+5,48
G		7, 35 ± 0,06	6, 07 ± 0,005	+22,5	+21,09
H		5, 38 ± 0,03	5, 10 ± 0,010	-10,33	+5,49

a – valores dados em %(m/m);b – valores dados em %(m/m) ± desvio padrão, n = 5;

c – erros relativos ao rótulo e d – erros relativos ao método comparativo.

Fonte. Baseado nos resultados da pesquisa (2015).

A partir dos estudos de repetitividade, adição e recuperação de padrão e dos dados da Tabela 9, pôde-se notar que a metodologia proposta apresentou bons resultados, sendo uma metodologia repetitiva e sensível, mas quando comparado com a técnica de volumetria de óxido-redução, observa-se que os resultados não são muito bons visto que a metodologia proposta apresentou valores bem maiores.

Os resultados obtidos mostram também que a metodologia para a determinação de peróxido de hidrogênio utilizando a análise por injeção em fluxo com detecção espectrofotométrica pode ser aplicado em aulas de laboratório de ensino de química, principalmente nas disciplinas de química analítica quantitativa e química analítica instrumental.

6 CONCLUSÃO

A determinação de peróxido de hidrogênio em amostras de água oxigenada usando a análise por injeção em fluxo com detecção espectrofotométrica explorando a descoloração de solução de permanganato de potássio em meio sulfúrico mostrou-se um método de aplicação simples e de baixo custo, embora os valores de concentração obtidos pelo método proposto não tenham sido concordantes quanto ao rótulo e tanto quanto ao método comparativo.

Os parâmetros experimentais adotados as análises tais como: concentração das soluções, curvas analíticas, vazão do sistema, entre outros, foram todos otimizados e então, pôde-se empregar na determinação de peróxido de hidrogênio em amostras de água oxigenada adquiridas em farmácias e supermercados na cidade de Maceió, demonstrando boa repetitividade e frequência analítica.

Através dos resultados, pôde-se verificar que o método proposto é bem sensível e repetitivo, mas não é seletivo, visto que a maioria dos resultados obtidos pelo método proposto é maior do que os resultados obtidos com a volumetria de oxido-redução e quando comparados com os valores rotulados.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ARAÚJO, M.C.U.; HONORATO, R.S.; SANTOS, A.V.; SILVA, E.C.; Uma Célula Espectrofotométrica Simples para Sistemas de Análise Química em Fluxo Contínuo. Nota técnica. Química Nova, v. 19, n. 1, 1996.
- BACCAN, N.; Andrade, J. C.; Godinho, O. E. S.; BARONE, J. S. Química Analítica Quantitativa Elementar, 2.ed. Campinas: Editora da UNICAMP, 1995.
- BAGA, Ayad N. et al. A simple spectrophotometric determination of hydrogen peroxide at low concentrations in aqueous solution. Analytica chimica acta, v. 204, p. 349-353, 1988.
- BENIGNO, A.P.A. Quantificação de dipirona em formulações farmacêuticas por injeção em fluxo através do aproveitamento analítico do descoramento de solução de permanganato de potássio em meio sulfúrico. 2011. (Mestrado em química)- Instituto de química e biotecnologia, Universidade Federal de Alagoas (UFAL), Maceió.
- CLAPP, Philip A.; EVANS, Dennis F.; SHERIFF, Tippu SS. Spectrophotometric determination of hydrogen peroxide after extraction with ethyl acetate. Analytica chimica acta, v. 218, p. 331-334, 1989.
- DASH, Sukalyan; PATEL, Sabita; MISHRA, Bijay K. Oxidation by permanganate: synthetic and mechanistic aspects. Tetrahedron, v. 65, n. 4, p. 707-739, 2009.
- ELZANOWSKA, Hanna et al. Hydrogen Peroxide Detection at Electrochemically and Sol-Gel Derived Ir Oxide Films. Electroanalysis, v. 16, n. 6, p. 478-490, 2004.
- FIERRO J. L., CAMPOS-MARTIN J. M., BLANCO-BRIEVA G. E., G. Hydrogen peroxide synthesis: An outlook beyond the anthraquinone process. Angew. Chem. Int. Ed. 45, 6962–6984 (2006).
- FORTES, Paula Regina. Calibração multivariada e cinética diferencial em sistemas de análises em fluxo com detecção espectrofotométrica. 2006. Tese de Doutorado. Piracicaba, SP (Brazil).
- FREIRE, Renato Sanches et al. Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas. Química nova, v. 23, n. 4, p. 504-511, 2000.
- GONÇALVES, C.; MATOS, R. C.; PEDROTTI, J. J.; *Anais XI Encontro Nacional de Química Analítica*, Campinas, Brasil, 2001.
- HARRIS. Análise Química Quantitativa. 7.ed., Rio de Janeiro: LTC-Livros Técnicos e Científicos, 2005.

HART, Peter W. et al. Hydrogen Peroxide- An Environmentally Friendly but Dangerous Bleaching Chemical. In: Series: Conference Proceedings. 2007.

KHAN, Zaheer et al. MnO₂ nanostructures of different morphologies from amino acids-MnO₄⁻ reactions in aqueous solutions. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, v. 81, n. 1, p. 381-384, 2010.

KUMAR, Parveen; KHAN, Zaheer. Unusual stabilization of water-soluble colloidal MnO₂ during the oxidation of paracetamol by MnO₄⁻. Colloid PolymSci, v. 284, p. 1155-1162, 2006.

KRUG, F. J. et al. Commutation in flow injection analysis. AnalyticaChimica Acta, v. 179, p. 103-118, 1986.

LAPA, Rui AS et al. Multi-pumping in flow analysis: concepts, instrumentation, potentialities. AnalyticaChimicaActa, v. 466, n. 1, p. 125-132, 2002.

MASUOKA, Noriyoshi et al. Spectrophotometric determination of hydrogen peroxide: catalase activity and rates of hydrogen peroxide removal by erythrocytes. Clinica chimica acta, v. 254, n. 2, p. 101-112, 1996.

MATTOS, Ivanildo Luiz de.; SHIRAISHI, Karina Antonelli.; BRAZ, Alexandre Delphini e FERNANDES, João Roberto. Peróxido de hidrogênio: importância e determinação. *Química Nova*, vol.26, n.3, Maio, p. 373-380. 2003.

MIRANDA, Joyce Aparecida Tavares de. Determinação simultânea de aspirina e ácido ascórbico em medicamentos usando análise por injeção em fluxo com detecção amperométrica. 2011.

OLIVEIRA, Mirela C. et al . Sistema de injeção em fluxo espectrofotométrico para monitorar peróxido de hidrogênio em processo de fotodegradação por reação foto-Fenton. *Quím. Nova*, São Paulo , v. 24, n. 2, Abril. 2001.

PALGROSSI, Fabiano S.; PEDROTTI, Jairo J.; GUTZ, Ivano GR. Injetor multicanal com válvulas de estrangulamento para análise em fluxo. *Quim. Nova*, v. 24, n. 5, p. 689-692, 2001.

PEÑA, Roselyn c. Fabricação, caracterização do comportamento eletroquímico e aproveitamento analítico de eletrodos modificados para determinação de peróxido de hidrogênio. 2011. 134 f. tese (doutorado em química) - Universidade de São Paulo, São Paulo.

RAGNINI, Christiane A. R.; DI IGLIA, Rosana A.; BERTAZZOLI, Rodnei. Considerações sobre a eletrogeração de peróxido de hidrogênio. *Quím. Nova*, São Paulo , v. 24, n. 2, Abril. 2001 .

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

REIS, Boaventura F. et al. Multicommutation in flow analysis. Part 1. Binary sampling: concepts, instrumentation and spectrophotometric determination of iron in plant digests. *Analytica Chimica Acta*, v. 293, n. 1, p. 129-138, 1994.

ROCHA, Fábio Rodrigo Piovezani; MARTELLI, Patrícia Benedini; REIS, Boaventura Freire dos. Experimentos didáticos utilizando sistema de análise por injeção em fluxo. *Química Nova*, v. 23, n. 1, p. 119-125, 2000.

RUZICKA, J.; HANSEN, E. H. Flow injection analyses: Part I. A new concept of fast continuous flow analysis. *Analytica Chimica Acta*, v. 78, n. 1, p. 145-157, 1975.

RUZICKA, Jaromir; HANSEN, Elo Harald. *Flow Injection Analysis* (2nd edition.), Wiley, New York (1988).

RUZICKA, Jaromir; MARSHALL, Graham D. Sequential injection: a new concept for chemical sensors, process analysis and laboratory assays. *Analytica Chimica Acta*, v. 237, p. 329-343, 1990.

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

RUZICKA, Jaromir; HANSEN, Elo Harald. Retro-review of flow-injection analysis. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, v. 27, n. 5, p. 390-393, 2008.

SANTOS, Wallans Torres Pio dos et al. Flow injection analysis with multiple pulse amperometric detection: potentialities and applications. *Química Nova*, v. 34, n. 10, p. 1753-1761, 2011.

SILVA, Claudineia Rodrigues da. Desenvolvimento de procedimentos analíticos limpos para a determinação de cloreto e demanda química de oxigênio em águas. 2004. Tese de Doutorado. Universidade Federal de São Carlos (UFSCAR). Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia.

SILVA, Vitor Paulo Andrade da et al. Biossensor amperométrico para determinação de peróxido de hidrogênio em leite. *Eclética Química*, v. 36, n. 2, p. 143-157, 2011.

SKOOG, Douglas A. *Fundamentos de química analítica*. São Paulo: Thomson, 2006.

TANNER, P. A.; WONG, A. Y. S. Spectrophotometric determination of hydrogen peroxide in rainwater. *Analytica Chimica Acta*, v. 370, n. 2, p. 279-287, 1998.

TERRA, Juliana; ROSSI, Adriana Vitorino. Sobre o desenvolvimento da análise volumétrica e algumas aplicações atuais. *Química Nova*, v. 28, n. 1, p. 166-171, 2005.

TROJANOWICZ, Marek. Flow injection analysis: instrumentation and applications. World Scientific, 2000.

VOGEL. Análise química quantitativa. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002.

ZHU, Min et al. Spectrophotometric determination of hydrogen peroxide by using the cleavage of Eriochrome black T in the presence of peroxidase. *Talanta*, v. 44, n. 8, p. 1407-1412, 1997.

ZHANG, Ke; MAO, Luyuan; CAI, Ruxiu. Stopped-flow spectrophotometric determination of hydrogen peroxide with hemoglobin as catalyst. *Talanta*, v. 51, n. 1, p. 179-186, 2000.