



República Federativa do Brasil  
Ministério do Desenvolvimento, Indústria  
e do Comércio Exterior  
Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

(21) **PI0804881-9 A2**



\* B R P I O 8 0 4 8 8 1 A 2 \*

(22) Data de Depósito: 30/07/2008  
(43) Data da Publicação: 27/07/2010  
(RPI 2064)

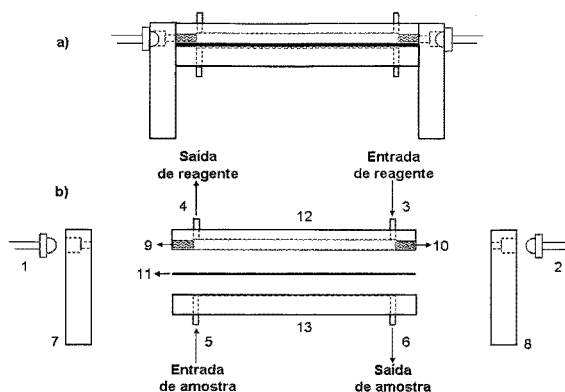
(51) *Int.Cl.:*  
G01N 33/00

(54) Título: **DISPOSITIVO DE PERMEÇÃO/REAÇÃO E DETECÇÃO PARA ACOPLAMENTO EM SISTEMAS DE ANÁLISE POR INJEÇÃO EM FLUXO PARA DETERMINAÇÃO DE ANALITOS VOLÁTEIS EMPREGANDO REAGENTE CROMOGÊNICO**

(73) Titular(es): Universidade Federal do Recôncavo da Bahia

(72) Inventor(es): Fábio Santos de Oliveira, Milton Batista da Silva, Sivanildo da Silva Borges

(57) **Resumo:** A presente patente do dispositivo de permeação/reacção e detecção para sistemas de análise por injeção em fluxo tem por objetivo viabilizar a determinação de analitos voláteis empregando-se solução de reagente cromogênico sem que haja a necessidade de deslocamento da zona do reagente até o detector. Com este dispositivo é possível o monitoramento do produto da reacção entre o analito e o reagente na própria câmara de permeação/reacção. O desenvolvimento da unidade integrada de permeação/reacção e detecção de espécies voláteis em suas matrizes envolve também a montagem da instrumentação necessária para a detecção fotométrica. Visa-se a obtenção de um sistema de pequeno porte que utilize pequenas quantidades de reagentes para as determinações, garantindo a geração de baixo volume de resíduos. O protótipo possibilita a automação de procedimentos analíticos para melhor aproveitamento de reagentes cromogênicos durante a determinação de analitos voláteis. Isto porque é possível a realização de mais de uma determinação com a mesma alíquota de reagente bem como a pré-concentração do analito ao se empregar o dispositivo a ser patenteado. O módulo de análise foi desenvolvido baseado no processo de multicomutação em fluxo e usando-se solução de sulfito em meio ácido como espécie química modelo e solução de pararosanilina como reagente cromogênico.





PI0804881-9

**“DISPOSITIVO DE PERMEAÇÃO/REAÇÃO E  
DETECÇÃO PARA ACOPLAMENTO EM SISTEMAS DE ANÁLISE POR  
INJEÇÃO EM FLUXO PARA A DETERMINAÇÃO DE ANALITOS VOLÁTEIS  
EMPREGANDO REAGENTE CROMOGÊNICO.”**

5 A presente patente do dispositivo de permeação/reação e detecção para sistemas de análise por injeção em fluxo tem por objetivo viabilizar a determinação de analitos voláteis empregando-se solução de reagente cromogênico sem que haja a necessidade de deslocamento da zona do reagente até o detector. Com este dispositivo é possível o monitoramento do  
10 produto da reação entre o analito e o reagente na própria câmara de permeação/reação.

A redução dos resíduos de um procedimento de análise, bem como substituição de reagentes tóxicos, são parâmetros que devem ser considerados para a sustentabilidade da qualidade ambiental e têm sido objeto  
15 incentivador para muitos pesquisadores (Feres, MA e Reis, BF, Talanta, 68, **2005**, 422; Valcárcel, M, Automati3n y miniaturizaci3n en Química Analítica, Springer, Barcelona, **2000**; Eaton, A; Clesceri, LS e Greenberg, AE, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, American Public Health Association, Washington, 19th edn., **1995**; Rocha, FRP; N3brega, JA e Fatibello-Filho, O,  
20 Green Chemistry, 3, **2001**, 216).

Na literatura estão disponibilizados muitos procedimentos de análise que atendem aos requisitos listados acima, empregando principalmente sistemas baseados nos conceitos da análise por injeção em fluxo - FIA (Teixeira, LSG; Rocha, FRP; Korn, M; Reis, BF; Ferreira, SLC e Costa, ACS,

Talanta, 51, **2000**, 5, 1027; Gervasio, APG; Luca, GC; Menegário, AA; Reis, BF e Bergamin F, H, Anal. Chim. Acta, 405, **2000**, 1-2, 213; Silva, MLS, Garcia, MBQ, Lima, JLFC e Barrado, E, Anal. Chim. Acta, 573-574, **2006**, 383; Souza, IG; Bergamin F, H; Krug, FJ; Nóbrega, JA; Oliveira, PV; Reis, BF e Giné, MF, Anal. Chim. Acta, 245, **1991**, 211; Giné, MF; Reis, BF; Zagatto, EAG; Krug, FJ e Jacintho, AO, Anal. Chim. Acta, 155, **1983**, 131; Giné, MF; Bergamin F, H; Zagatto, EAG e Reis, BF, Anal. Chim. Acta, 114, **1980**, 191).

Tendo em vista a preocupação atual da sociedade com a sustentabilidade da qualidade ambiental, a disponibilidade de procedimentos analíticos que permitam responder às demandas de resultados aliada à geração de pequeno volume de efluentes é um requisito desejável. A redução dos volumes das soluções de reagentes e de amostras utilizados para a obtenção dos resultados analíticos, permite alcançar este objetivo, e têm sido objeto incentivador para muitos grupos de pesquisa (Nobrega, JA; Mozeto, AA; Alberici, RM e Guimarães JL, J. Braz. Chem. Soc., 6, **1995**, 4, 327; Pasquini, C e De Faria, LC, Anal. Chim. Acta, 193, **1987**, 19).

Existem situações em que espécies químicas voláteis em matrizes líquidas devem ser monitoradas para a qualificação do meio em apreço, principalmente, quando se trata de produtos destinados ao consumo humano. Como exemplo, pode ser destacada a determinação de sulfito, aldeídos, cloro, monocloramina além de amônia (Melo, D; Zagatto, EAG; Mattos, IL e Maniasso, N, J. Braz. Chem. Soc., 14, **2003**, 3, 375; Bianchi, F, Careri, M, Musci, M e Mangia, A, Food Chemistry, 100, **2007**, 1049; Zenki, M; Komatsubara, H e Tôei, K, Anal. Chim. Acta, 208, **1988**, 317; Pinkernell, U; Nowack, B; Gallard, H e

von Gunten, U, *Water Research*, 34, **2000**, 18, 4343; Wang, L; Cardwell, TJ; Cattrall, RW; Luque de Castro, MD e Kolev, SD, *Talanta*, 60, **2003**, 1269). Estas espécies podem ser encontradas em amostras de grande interesse social, tais como sucos, cosméticos, bebidas alcoólicas, água potável, etc. Na literatura

5 podem ser encontrados procedimentos para a determinação destes analitos, os quais empregam processos de separação por deslocamento do equilíbrio ácido-base para favorecer a volatilização. Neste sentido, a capacidade de difusão destas espécies é uma característica que explorada de forma apropriada pode aumentar a seletividade durante o processo analítico. Sistemas empregando permeação

10 e/ou pervaporação com membranas permeáveis a gases têm sido implementados para a separação e determinação de analitos voláteis e/ou volatilizáveis em diversas matrizes líquidas. Dentre tais procedimentos, os baseados no processo de análise química em fluxo (Wang, L; Cardwell, TJ; Cattrall, RW; Luque de Castro, MD e Kolev, SD, *Talanta*, 60, **2003**, 1269; Nakata, R; Kawamura, T;

15 Sakashita, H e Nitta, A, *Anal. Chim. Acta*, 208, **1988**, 81) despertam especial interesse, pois associam facilidade operacional e baixo custo de implementação.

Em se tratando de procedimentos baseados no conceito de análise por injeção em fluxo, o analito, ao permear através da membrana, deve ser receptado no percurso analítico por uma solução apropriada

20 e oportunamente quantificado empregando a técnica de detecção conveniente. Nesta linha, o sensoriamento da espécie de interesse com alto grau de confiabilidade pode ser alcançado mesmo com a utilização de reagentes pouco seletivos, visto que possíveis interferentes não volatilizáveis devem permanecer na matriz. Contudo, estes procedimentos ainda demandam volumes significativos

das soluções de reagente e amostra, com conseqüente geração de elevado volume de efluentes, o qual demandará cuidado e tempo para processá-lo.

Procedimentos baseados em espectrofotometria na região ultravioleta-visível empregam, normalmente, reagentes cromogênicos em excesso. Assim, grande parte do reagente é perdida uma vez que não houve analito suficiente para se completar a reação; e apenas pequena parcela da capacidade reacional do reagente é aproveitada. Nestas condições, em procedimentos analíticos baseados em permeação (ou pervaporação) quando a solução receptora contém um reagente cromogênico torna-se difícil o reaproveitamento deste reagente. Isto se deve à independência entre as unidades de permeação/reação e de detecção (elas são separadas).

A idéia de uma unidade integrada de permeação/reação e detecção é uma estratégia desta patente para o melhor aproveitamento do reagente, desde que é possível o seu confinamento dentro desta unidade integrada até que toda ou quase toda a capacidade reacional seja explorada. Assim, pode ser realizada uma série de determinações do analito com a mesma alíquota do reagente levando-se em consideração a propriedade aditiva da Lei de Beer e sem que haja prejuízo do desempenho analítico. Procedimentos empregando esta estratégia ainda são inéditos e estariam em concordância com as tendências atuais em Química Analítica limpa, também denominada de Green Chemistry (Rocha, FRP; Nóbrega, JA e Fatibello-Filho, O, Green Chemistry, 3, 2001, 216).

Neste relatório de patente descreve-se o desenvolvimento de dispositivo de permeação/reação e detecção para

acoplamento em sistemas de análise por injeção em fluxo para a determinação de analitos voláteis empregando reagente cromogênico. O módulo de análise foi desenvolvido baseado no processo de multicomutação em fluxo (Reis, BF; Giné, MF; Zagatto, EAG; Lima, JLFC e Lapa, RA, Anal. Chim. Acta, 293, **1994**, 1-2, 129; 5 Rocha, FRP; Martelli, PB e Reis, BF, Anal. Chim. Acta, 438, **2001**, 1-2, 11; Rocha, FRP e Reis, BF, Anal. Chim. Acta, 409, 2000, 1-2, 227), o qual apresenta facilidades para manipulação de pequenos volumes de solução com boa precisão (Rocha, FRP; Reis, BF; Zagatto, EAG; Lima, JLFC; Lapa, RAS e Santos, JLM, Anal. Chim. Acta 468, **2002**, 1, 119) e usando-se solução de sulfito em meio ácido 10 como espécie química modelo e solução de pararosanilina como reagente cromogênico (Segundo, MA e Rangel, AOSS, Anal. Chim. Acta, 427, **2001**, 286).

Os desenhos esquemáticos da unidade de permeação/reacção e detecção – UPD (a) juntamente com sua visão explodida (b) são mostrados nas Fig. 1. O dispositivo é composto de fonte de radiação (1); 15 detector (2); tubos Tygon<sup>®</sup> de entrada (3) e de saída (4) ambos com 30 mm de comprimento e d.i. = 1,2 mm, para acoplamento em sistemas em fluxo; tubos de entrada (5) e de saída (6) ambos com 30 mm de comprimento e d.i. = 1,2 mm, para acoplamento em sistemas em fluxo d.i. = 1,2 mm; suporte para a fonte de radiação (7); suporte para o detector (8); guias de onda de entrada (9) e de saída 20 (10) ambos com d.e. = 2,0 mm e membrana de PTFE (11), para permitir a permeação do analito da amostra para o reagente.

A UPD foi construída a partir de duas placas de acrílico de 10 mm de espessura, 30 mm de largura e 100 mm de comprimento. Para confinar 480 µL do reagente cromogênico, em uma das placas (12) foi

usinado um sulco com 2 mm de espessura, 80 mm de comprimento e 3 mm de profundidade. Os dois guias de onda de vidro foram colocados na placa para transmissão da radiação eletromagnética da fonte de radiação através da solução de reagente cromogênico até o detector. O sulco da outra placa (13) teve apenas 5 0,5 mm de profundidade para passagem da amostra. As duas placas foram unidas com a membrana PTFE entre elas para compor a UPD.

Foi empregado o método da pararosanilina para determinação de sulfito afim de demonstrar o desempenho da UPD. Solução do reagente cromogênico pararosanilina (PRA) 0,1 g L<sup>-1</sup>, a pH 1,4, contendo 1 % 10 (v/v) de formaldeído, foi usada como fluido receptor de SO<sub>2</sub>. Em contato com o gás é produzido nesta solução um composto com máximo de absorção em 580 nm.

Empregando-se duas válvulas solenóides foi produzido em linha SO<sub>2</sub> fazendo-se a mistura de solução de HCl 1 mol L<sup>-1</sup> com 15 soluções de SO<sub>3</sub><sup>-</sup> com concentrações variando de 25 a 100 mg L<sup>-1</sup> com o intuito de gerar uma curva de calibração. Em condições otimizadas, a amostra foi injetada abrindo-se por 0,5 s, alternadamente, as válvulas da solução de SO<sub>3</sub><sup>-</sup> e de HCl durante 30 ciclos numa vazão de 1,5 mL min<sup>-1</sup>. Quando a zona da amostra foi endereçada para a UPD o produto da reação entre SO<sub>2</sub>, formaldeído e PRA foi 20 monitorado, *in situ*, durante a permeação por um intervalo de tempo de 80 s (tempo de leitura). Outra válvula solenóide foi empregada para confinar uma nova alíquota de reagente na UPD.

Empregando-se os dados obtidos com o uso da UPD foi gerada uma curva de calibração com a seguinte equação:  $\Delta E = 70,68 +$

$2,52.C_{\text{sulfito}}$  com  $r^2 = 0,999$ , sendo  $\Delta E$  = diferença de potencial em mV registrada pelo sistema de detecção e  $C_{\text{sulfito}}$  = concentração de sulfito em  $\text{mg L}^{-1}$ .

Assim, o dispositivo proposto é viável como ferramenta analítica para sistemas de análise em fluxo multicomutados dedicados à determinação de espécies químicas voláteis. Uma vez que é possível o confinamento do reagente líquido, pode-se usar o dispositivo em sistemas para a pré-concentração de espécies voláteis sem prejuízo das características analíticas do sistema.

**REIVINDICAÇÃO**

1. **“DISPOSITIVO DE PERMEAÇÃO/REAÇÃO E DETECÇÃO PARA ACOPLAMENTO EM SISTEMAS DE ANÁLISE POR INJEÇÃO EM FLUXO PARA A DETERMINAÇÃO DE ANALITOS VOLÁTEIS EMPREGANDO REAGENTE CROMOGÊNICO.”**

O dispositivo proposto é composto de fonte de radiação (1); detector (2); tubos Tygon<sup>®</sup> de entrada (3) e de saída (4) ambos com d.i. = 1,0 mm, para confinamento do reagente cromogênico na UPD; tubos de entrada (5) e de saída (6) ambos com d.i. = 1,0 mm, para passagem da amostra contendo o analito gasoso; suporte para a fonte de radiação (7); suporte para o detector (8); guias de onda de entrada (9) e de saída (10) ambos com d.e. = 2,0 mm; membrana de PTFE (11), para permitir a permeação do analito da amostra para o reagente; dois canais usinados em placas de acrílico separados pela membrana de PTFE, um dos canais para confinamento de 480 µL solução de reagente cromogênico (12) e posicionamento dos dois guias de onda de vidro para transmissão da radiação eletromagnética da fonte de radiação através da solução até o detector e o outro canal para passagem da amostra contendo analito gasoso (13).

2. **“DISPOSITIVO DE PERMEAÇÃO/REAÇÃO E DETECÇÃO PARA ACOPLAMENTO EM SISTEMAS DE ANÁLISE POR INJEÇÃO EM FLUXO PARA A DETERMINAÇÃO DE ANALITOS VOLÁTEIS EMPREGANDO REAGENTE CROMOGÊNICO.”**

Caracterizado pelo confinamento de reagente cromogênico em canal com 480 µL de capacidade, por onde passa um feixe ótico emitido por fonte de radiação e monitorado por detector fotométrico; pela passagem da amostra

por canal responsável pelo fornecimento de analito gasoso para permeação através de membrana de PTFE e reação com reagente cromogênico.

3. **“DISPOSITIVO DE PERMEAÇÃO/REAÇÃO E DETECÇÃO PARA ACOPLAMENTO EM SISTEMAS DE ANÁLISE POR INJEÇÃO EM FLUXO PARA A DETERMINAÇÃO DE ANALITOS VOLÁTEIS EMPREGANDO REAGENTE CROMOGÊNICO”**

Caracterizado pelo monitoramento do produto imediatamente após a permeação com conseqüente possibilidade de implementação de procedimentos de pré-concentração para espécies gasosa aumentando-se aumento o tempo de amostragem.

4. **“DISPOSITIVO DE PERMEAÇÃO/REAÇÃO E DETECÇÃO PARA ACOPLAMENTO EM SISTEMAS DE ANÁLISE POR INJEÇÃO EM FLUXO PARA A DETERMINAÇÃO DE ANALITOS VOLÁTEIS EMPREGANDO REAGENTE CROMOGÊNICO.”**

Caracterizado pela possibilidade de adquirir sinais analíticos de diferentes amostras com a mesma alíquota de reagente cromogênico, explorando a propriedade aditiva da Lei de Beer.

5. **“DISPOSITIVO DE PERMEAÇÃO/REAÇÃO E DETECÇÃO PARA ACOPLAMENTO EM SISTEMAS DE ANÁLISE POR INJEÇÃO EM FLUXO PARA A DETERMINAÇÃO DE ANALITOS VOLÁTEIS EMPREGANDO REAGENTE CROMOGÊNICO”**

Caracterizado pelo falta de necessidade de tratamento prévio das amostras a serem analisadas.

6. **“DISPOSITIVO DE PERMEAÇÃO/REAÇÃO E DETECÇÃO PARA ACOPLAMENTO EM SISTEMAS DE ANÁLISE POR INJEÇÃO EM FLUXO PARA A DETERMINAÇÃO DE ANALITOS VOLÁTEIS EMPREGANDO REAGENTE CROMOGÊNICO”**

Caracterizado por ser um sistema de fácil manuseio, baixa dispersão alta sensibilidade, alta precisão e exatidão, baixo custo, tempo necessário para amostragem e determinação e que produz pouco material para descarte.

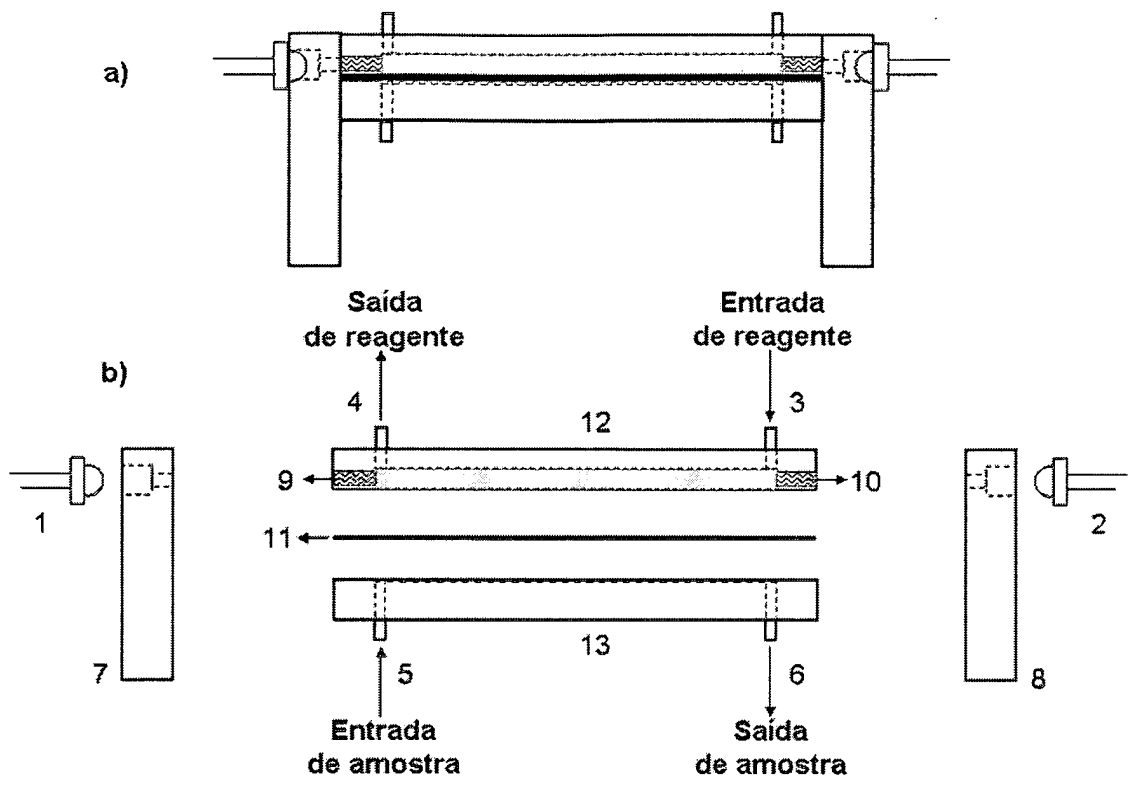


Figura 1

## RESUMO

**“DISPOSITIVO DE PERMEAÇÃO/REAÇÃO E  
DETECÇÃO PARA ACOPLAMENTO EM SISTEMAS DE ANÁLISE POR  
5 INJEÇÃO EM FLUXO PARA A DETERMINAÇÃO DE ANALITOS VOLÁTEIS  
EMPREGANDO REAGENTE CROMOGÊNICO.”**

A presente patente do dispositivo de permeação/reação e detecção para sistemas de análise por injeção em fluxo tem por objetivo viabilizar a determinação de analitos voláteis empregando-se solução  
10 de reagente cromogênico sem que haja a necessidade de deslocamento da zona do reagente até o detector. Com este dispositivo é possível o monitoramento do produto da reação entre o analito e o reagente na própria câmara de permeação/reação.

O desenvolvimento da unidade integrada de  
15 permeação/reação e detecção de espécies voláteis em suas matrizes envolve também a montagem da instrumentação necessária para a detecção fotométrica. Visa-se a obtenção de um sistema de pequeno porte que utilize pequenas quantidades de reagentes para as determinações, garantindo a geração de baixo volume de resíduos. O protótipo possibilita a automação de procedimentos  
20 analíticos para melhor aproveitamento de reagentes cromogênicos durante a determinação de analitos voláteis. Isto porque é possível a realização de mais de uma determinação com a mesma alíquota de reagente bem como a pré-concentração do analito ao se empregar o dispositivo a ser patentado. O módulo

de análise foi desenvolvido baseado no processo de multicomutação em fluxo e usando-se solução de sulfito em meio ácido como espécie química modelo e solução de pararosanilina como reagente cromogênico.