



UnB

**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
INSTITUTO DE QUÍMICA**

**DESENVOLVIMENTO DE INSTRUMENTO DE BAIXO CUSTO PARA A
DETERMINAÇÃO DE NITROGÊNIO AMONÍACAL EM ÁGUAS NATURAIS**

RENILDO RIBEIRO DOS SANTOS

Brasília

2023

RENILDO RIBEIRO DOS SANTOS

**DESENVOLVIMENTO DE INSTRUMENTO DE BAIXO CUSTO PARA A
DETERMINAÇÃO DE NITROGÊNIO AMONÍACAL EM ÁGUAS NATURAIS**

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado à Universidade de Brasília como
requisito para obtenção do título de Bacharel
em Química.

Orientador: Prof. Dr. Alexandre Fonseca

Aprovada em: __/__/____

BANCA EXAMINADORA

Presidente da banca (IQ/UnB): Prof^o. Dr^o Alexandre Fonseca

Membro titular (IQ/UnB): Prof^o. Dr^o José Alves Dias

Membro titular (IQ/UnB): Prof^o. Dr^o Jurandir Rodrigues de Souza

Membro suplente: Prof^o. Dr^a : Sílvia Cláudia Loureiro Dias

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente aos meus pais José Ronilson dos Santos e Socorro Araujo Ribeiro Santos que me apoiaram durante essa jornada de todas as formas possíveis. Aos meus avós, Antônia Pereira de Araújo e Antônio Ribeiro Soares, que foram e são fundamentais em todas as etapas da minha vida.

A Universidade de Brasília pelo apoio que me deu desde o meu ingresso no instituto de química, sem ele não seria possível a minha permanência e conclusão do curso.

Ao meu orientador Prof° Dr. Alexandre Fonseca que me deu todo o suporte necessário e retirou todas as minhas dúvidas durante a elaboração desta monografia.

RESUMO

O presente trabalho descreve o desenvolvimento e a avaliação de um sistema de análise por injeção em fluxo (FIA) de baixo custo, controlado por *smartphone*, para a determinação de nitrogênio amoniacal em águas naturais. Para isso, empregou-se três minibombas peristálticas com motores DC, duas válvulas solenoides de 12 V, um detector de sólidos totais dissolvidos (TDS), uma célula de difusão gasosa fabricada em acrílico com micro-fresa CNC e uma célula de detecção condutométrica fabricada em ácido polilático (PLA) por impressão 3D. A medida foi baseada na injeção da amostra em fluxo de solução de hidróxido de sódio, o que leva à formação de amônia a partir dos compostos amoniacais. A amônia gerada permeia uma membrana de Teflon® na célula de difusão gasosa e é recolhida, do outro lado da membrana, por um fluxo de água desmineralizada, o qual tem sua condutividade aumentada pela hidrólise de amônia no meio. Dessa forma, picos de condutividade são registrados pelo instrumento, cujas alturas podem ser relacionadas com as concentrações de nitrogênio amoniacal nas águas estudadas. Foi observado que, utilizando o sensor TDS, que é um dispositivo mais simples e barato do que os detectores de condutividade comerciais, foi possível construir uma curva analítica com boa correlação linear ($R^2 = 0,9989$) para a faixa de concentração de 5,0 a 40 mg L⁻¹ em NH₄⁺, sendo estimado um limite de detecção de 0,04 mg L⁻¹, o qual é elevado para as determinações de interesse ambiental, mas se mostrou adequado para a determinação de NH₄Cl em amostras de pastilhas para tratamento de dor de garganta. Com a substituição do TDS por um detector condutométrico comercial e mais sensível, foi possível calibrar o sistema FIA proposto para a faixa de concentração de 1,0 a 5,0 mg L⁻¹ em NH₄⁺ com elevada correlação linear ($R^2 = 0,9995$) e estimativa do limite de detecção de 0,04 mg L⁻¹, o qual atende a resolução 357 do Conselho Nacional do Meio Ambiente que estabelece um limite máximo de 2,87 mg de N por litro (equivalente a 3,70 mg NH₄⁺ L⁻¹). Ensaio com três amostras de água do lago Paranoá (DF) enriquecidas com 3,0 mg L⁻¹ em NH₄⁺ apresentaram recuperações entre 99,7% e 108,3 %, demonstrando boa exatidão para as medidas com o instrumento. Conclui-se que o sistema FIA proposto é uma alternativa de elevado desempenho analítico e de baixo-custo para a determinação de nitrogênio amoniacal em águas.

Palavras-chave: Nitrogênio amoniacal, Análises em fluxo, Difusão gasosa, Condutometria, Smartphone.

ABSTRACT

The present work describes the development and evaluation of a low-cost flow injection analysis (FIA) system, controlled by a smartphone, for the determination of ammonia nitrogen in natural waters. For this, three peristaltic mini-pumps with DC motors, two 12 V solenoid valves, a total dissolved solids (TDS) detector, a gas diffusion cell made of acrylic with a CNC micro-mill and a detection cell were used. Conductometer manufactured in polylactic acid (PLA) by 3D printing. The measurement was based on injecting the sample into a flow of sodium hydroxide solution, which leads to the formation of ammonia from ammonia compounds. The ammonia generated permeates a Teflon® membrane in the gas diffusion cell and is collected, on the other side of the membrane, by a flow of demineralized water, which has its conductivity increased by the hydrolysis of ammonia in the medium. In this way, conductivity peaks are recorded by the instrument, whose heights can be related to the concentrations of ammonia nitrogen in the waters studied. It was observed that, using the TDS sensor, which is a simpler and cheaper device than commercial conductivity detectors, it was possible to construct an analytical curve with good linear correlation ($R^2 = 0.9989$) for the concentration range of 5.0 to 40 mg L⁻¹ in NH₄⁺, with an estimated detection limit of 0.04 mg L⁻¹, which is high for determinations of environmental interest, but proved to be adequate for the determination of NH₄Cl in samples of lozenges for treating sore throat. By replacing the TDS with a more sensitive commercial conductometric detector, it was possible to calibrate the proposed FIA system for the concentration range of 1.0 to 5.0 mg L⁻¹ in NH₄⁺ with high linear correlation ($R^2 = 0.9995$) and an estimated detection limit of 0.04 mg L⁻¹, which meets resolution 357 of the National Environmental Council, which establishes a maximum limit of 2.87 mg of N per liter (equivalent to 3.70 mg NH₄⁺ L⁻¹). Tests with three water samples from Lake Paranoá (DF) enriched with 3.0 mg L⁻¹ in NH₄⁺ showed recoveries between 99.7% and 108.3%, demonstrating good accuracy for measurements with the instrument. It is concluded that the proposed FIA system is a high-performance and low-cost alternative for determining ammonia nitrogen in water.

Key words: Ammonia, Flow analysis, Gas diffusion, Conductometry, Smartphone.

LISTA DE SIGLAS E ABREVIações

TDS: Sólidos totais dissolvidos

PLA: Ácido polilático

FIA: Análise em fluxo

CONAMA: Conselho nacional do meio ambiente.

INMETRO: Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia.

OEM: Equipamentos originais do fabricante

CNC: Controle numérico Computadorizado.

PWM: Modulação por largura de pulso

PMMA: Polimetilmetacrilato

LIAMA: Laboratório de Instrumentação, Automação e Miniaturização Analítica

PTFE: Politetrafluoretileno.

CAESB: Companhia de Saneamento Ambiental do Distrito Federal

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Listagem dos procedimentos executados durante a análise.....	19
Tabela 2. Resultados estatísticos para as medidas da curva de calibração. Média do sinal, desvio padrão e coeficiente de variação.	25
Tabela 3. Recuperação do método condutométrico para as amostras de água superficial fortificadas com NH_4^+ juntamente com o valor de concentração encontrado	30

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1. Ciclo do nitrogênio.....	2
Figura 2. Mecanismo para detecção de amônia empregando a reação de Berthelot.	6
Figura 3. Mecanismo para detecção de amônia empregando método de Kjeldahl.	36
Figura 4. Exemplo básico de sistema FIA. bomba P , fluxo transportador de líquido C , reagente R , porta de injeção S , célula de mistura MC , detector D , resíduo W.....	8
Figura 5. Desenho esquemático do sistema proposto.....	12
Figura 6. Esquema de configuração eletrônica do sistema proposto.	12
Figura 7. Fluxograma mostrando todas as etapas operacionais do sistema proposto.	13
Figura 8. Célula de difusão desmontada (A): (1) Sulco. (2 e 3) Agulhas para entrada e saída do fluxo. Célula de difusão montada (B): (2 e 3) Agulhas para entrada e saída do fluxo, (4) Membrana. Como a célula é simétrica, não há diferença entre A e B.	14
Figura 9. (A) Célula de detecção montada. (B) Célula de detecção desmontada. (1 e 2) Entrada e saída para o fluxo aceptor. (3) Moldura de borracha.	15
Figura 10 . Sistema FIA produzido. (1) Célula de difusão. (2) Célula condutométrica.(3) Válvulas solenóides. (4) Bombas peristálticas.(5) Frasco com amostra.(6) Frasco com reagente.(7) Frascos descartes. Os componentes eletrônicos estão no interior da caixa.	16
Figura 11. Tela principal do aplicativo utilizado nos estudos.	17
Figura 12. Sistema de filtração da amostra. Bomba a vácuo(1); Frasco de filtração por membrana(2).....	18
Figura 13. Difusão de amônia entre os fluxos.....	20
Figura 14. Sistema FIA produzido. (1) Célula condutométrica. (2) Célula de difusão.(3) Bombas peristálticas.(4) Frasco com amostra.(5) Frasco com água desmineralizada . Os componentes eletrônicos estão no interior da caixa.	22
Figura 15. Sinais não transientes obtidos por injeções de soluções padrão de cloreto de amônio na faixa 50,0 – 200,0 mg L ⁻¹ NH ₄ ⁺	23
Figura 16. Curva analítica utilizando-se quatro padrões, na faixa de 50,0 – 200 mg	

L-1 NH ₄ ⁺	24
Figura 17. Sinais transientes obtidos por injeções de soluções padrão de cloreto de amônio na faixa 5,0 – 40,0 mg L ⁻¹ NH ₄ ⁺	25
Figura 18. Curva analítica utilizando-se cinco padrões, na faixa de 5,0 – 40,0 mg L ⁻¹ NH ₄ ⁺	26
Figura 19. Condutivímetro comercial Cole Parmer.....	27
Figura 20. Sinais transientes obtidos por injeções de soluções padrão na faixa de 1,0 – 5,0 mg L ⁻¹ NH ₄ ⁺ (A) e duas amostras do Deck Norte , sendo uma dopada e outra não dopada .Curva de analítica utilizando-se cinco padrões, na faixa de 1,0 – 5,0 mg L ⁻¹ NH ₄ ⁺ (B).	27
Figura 21. Sinal característico de sistemas por injeção em fluxo.	28
Figura 22. Esquema ilustrativo de formação do ácido carbônico em contato com a solução aceptora.	28
Figura 23. Sinais transientes obtidos por injeções de soluções padrão na faixa de 1,0 – 5,0 mg L ⁻¹ NH ₄ ⁺ (A) e duas amostras do Deck Sul , sendo uma dopada e outra não dopada .Curva analítica utilizando-se cinco padrões, na faixa de 1,0 – 5,0 mg L ⁻¹ NH ₄ ⁺ (B)	29
Figura 24. Sinais transientes obtidos por injeções de soluções padrão na faixa de 1,0 – 5,0 mg L ⁻¹ NH ₄ ⁺ (A) e duas amostras do Pier 21 , sendo uma dopada e outra não dopada . Curva analítica utilizando-se cinco padrões, na faixa de 1,0 – 5,0 mg L ⁻¹ NH ₄ ⁺ (B).	30

SUMÁRIO

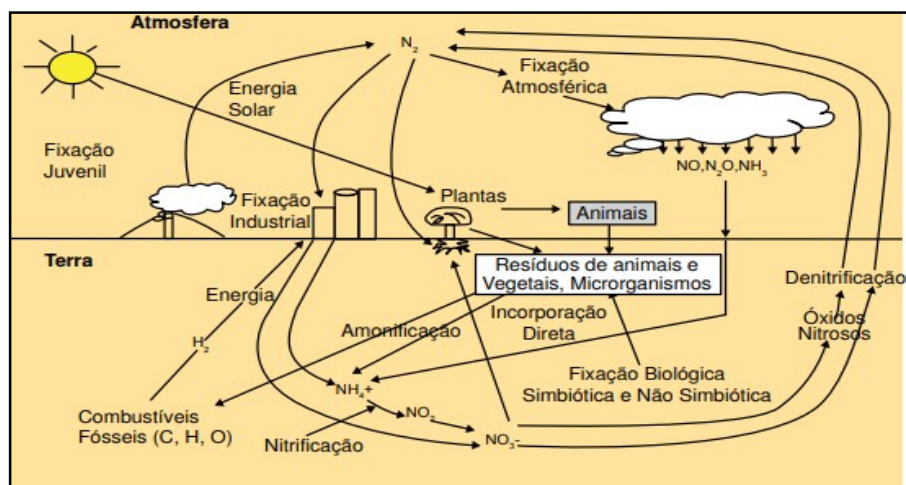
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	4
2.1. OBJETIVO GERAL	4
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	4
3. REFERENCIAL TEÓRICO	5
3.1. MÉTODOS PARA A DETERMINAÇÃO DE NITROGÊNIO AMONÍACAL.....	5
3.2. ANÁLISE POR INJEÇÃO EM FLUXO.	7
3.3. EQUIPAMENTOS LAB-MADE.....	8
4. METODOLOGIA.....	11
4.1. CONSTRUÇÃO DO INSTRUMENTO.....	11
4.2. APLICATIVO.....	16
4.3. REAGENTES E SOLUÇÕES.....	17
4.4. PROCEDIMENTO PARA ANÁLISE	18
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	22
5.1 Ensaios com primeiro protótipo.....	22
5.2 Ensaios com o segundo protótipo	24
5.2.1 Experimentos com o TDS sensor	24
5.2.2 Experimentos com um condutivímetro comercial	26
6. CONCLUSÃO.....	31
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	32

1. INTRODUÇÃO

A amônia é uma das substâncias mais utilizadas na sociedade moderna seja como componente de fertilizantes para agricultura (Erickson, 1985), até na síntese de polímeros na indústria de plásticos, e sua ocorrência natural se dá principalmente nos corpos d'água como produto da degradação de matéria orgânica e inorgânica rica em elemento nitrogênio. É encontrada principalmente na forma de ureia e amônia ionizada (NH_4^+), a somatória das concentrações de suas diferentes espécies constitui o nitrogênio amoniacal total. O nitrogênio amoniacal total é um importante parâmetro de classificação de águas observando-se os padrões de potabilidade, isso decorre do fato de que a amônia na sua forma não-ionizada (NH_4^+) apresenta toxicidade aos microrganismos aquáticos, em especial peixes, sendo necessário o seu controle pelos órgãos competentes (CONAMA N°430/2011).

No Brasil, parte considerável dos municípios não apresenta sistemas de coleta e tratamento de esgoto ou resíduos industriais (PESSOA; JORDÃO, 1982), o que leva ao descarte indiscriminado em corpos d'água. No esgoto doméstico fresco, bactérias atuam na etapa de oxidação biológica (BUENO, 2016), convertendo ureia e proteínas em íon amônio como no ciclo biogeoquímico do nitrogênio na Figura 1, além disso, resíduos industriais e atividades agrícolas são fontes importantes de íon amônio.

Figura 1. Ciclo do nitrogênio. Fonte: GOMES et al., (2000).



A concentração de nitrogênio amoniacal total é um dos parâmetros mais importantes para o monitoramento da qualidade de águas naturais, sendo utilizada

como um indicador de poluição, principalmente por esgoto sanitário, devido à hidrólise da ureia na água (REIS; MENDONÇA, 2009). De fato, em esgotos sanitários, essa forma de nitrogênio apresenta concentrações na faixa de 12 a 50 mg-N/L e, quando lançada indevidamente nos corpos d'água, pode levar a sérios problemas ambientais.

A amônia é tóxica aos peixes, sendo que muitas espécies não suportam concentrações acima de 5 mg/L. Além disso, essa forma de nitrogênio provoca o consumo de oxigênio dissolvido das águas naturais ao ser oxidada biologicamente a chamada demanda bioquímica de oxigênio (VON SPERLING, 1995) de segundo estágio, reduzindo a oferta deste gás vital no meio. Deve-se salientar ainda que os compostos de nitrogênio são considerados nutrientes para a vida aquática provocando o enriquecimento do meio e tornando-o mais fértil, o que possibilita o crescimento em maior extensão dos seres vivos que os utilizam, especialmente as algas, o que é chamado de eutrofização (BRANCO, 1983).

A resolução 357 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), estabelece como valor máximo permitido de nitrogênio amoniacal total em águas Classe II em 3,7 mg/L N, para $\text{pH} \leq 7,5$; 2,0 mg/L N, para $7,5 < \text{pH} \leq 8,0$; 1,0 mg/L N, para $8,0 < \text{pH} \leq 8,5$; 0,5 mg/L N, para $\text{pH} > 8,5$, o nitrogênio amoniacal é padrão de classificação das águas naturais e padrão de emissão de esgotos (CONAMA N°430/2011), o que torna a sua quantificação recorrentemente necessária nestes meios.

Neste contexto, torna-se imprescindível o desenvolvimento de métodos analíticos de detecção simples e de baixo custo (TROJANOWICZ, 2000) podendo significar alternativas aos métodos usualmente utilizados no que se refere às análises ambientais, como por exemplo o método colorimétrico do Azul de indofenol-Berthelot (GALVANI; GAERTNER, 2006). O uso desse tipo de estratégia é interessante para avaliar o controle de qualidade de águas naturais, principalmente para a determinação de quantidade de nitrogênio amoniacal total, pois além de serem portáteis e de baixo custo pode ser utilizados em regiões desprovidas de recursos.

Paralelamente, o desenvolvimento de instrumentos analíticos controlados por *smartphones* têm permitido monitorar em tempo real a resposta quantitativa para os parâmetros de interesse ambiental de um sistema em estudo, como por exemplo, parâmetros de qualidade da água de um dado reservatório. Neste contexto, os celulares têm demonstrado algumas vantagens como: portabilidade, ampla difusão na

sociedade, e fácil operação, o que lhes confere grande potencial para uso em cooperação com os novos métodos analíticos.

Neste sentido, os sistemas de análises por injeção em fluxo (FIA) (PASQUINI; FARIA, 1987) surgem como uma alternativa aos métodos tradicionais de análise, principalmente por reunir vantagens como automação de todo o processo analítico; aumento da frequência de amostragem; diminuição do consumo de amostra e reagentes, minimização de resíduos gerados; redução de interferência do analista no processo de análise. Apesar destas características, os sistemas FIA apresentam algumas desvantagens como custo elevado para a sua construção, que inclui a implementação de bombas, sistemas de injeção e detectores, além da necessidade de pessoal técnico treinado para a realização das análises (ROCHA, 2018). No presente trabalho, um sistema FIA simples e dedicado para a determinação de nitrogênio amoniacal em águas é proposto utilizando-se materiais de baixo custo e controle remoto via *smartphone*, o que facilita a aplicação do instrumento, mesmo por pessoas pouco familiarizadas com a técnica (YALVAC; DENIZ, 1990).

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

O objetivo geral do trabalho foi construir e avaliar um instrumento portátil e de baixo custo para a determinação de nitrogênio amoniacal em águas de reservatórios, baseado na formação de amônia e na sua separação por difusão gasosa através de uma membrana hidrofóbica, empregando-se a estratégia de análise por injeção em fluxo com detecção condutométrica.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Construir um equipamento simples para a determinação de nitrogênio amoniacal utilizando materiais de baixo custo.
- Controlar o instrumento e realizar a aquisição de dados por meio de um *smartphone*.
- Avaliar o desempenho analítico do instrumento proposto no que se refere à precisão, exatidão, faixa linear e limite de detecção.
- Avaliar o uso do equipamento na determinação de nitrogênio amoniacal em amostras de água do lago Paranoá.

3. REFERENCIAL TEÓRICO

3.1. MÉTODOS PARA A DETERMINAÇÃO DE NITROGÊNIO AMONIACAL.

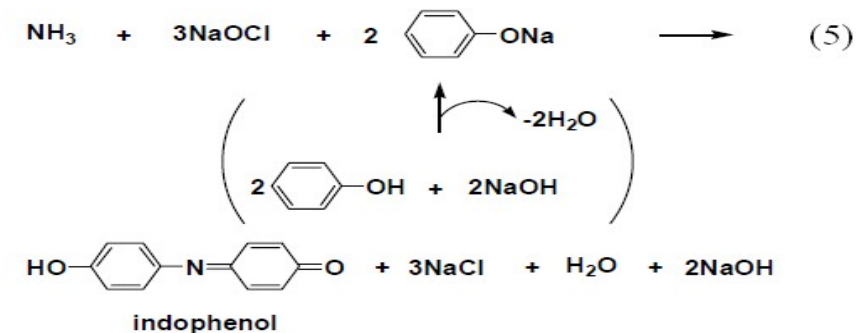
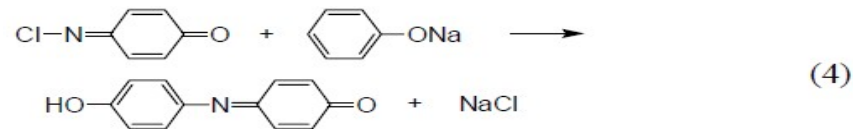
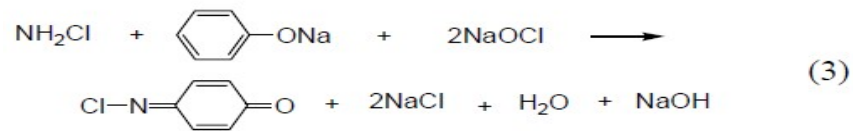
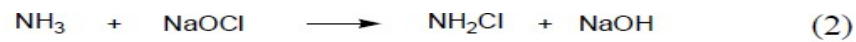
A amônia pode ser determinada qualitativa e quantitativamente por técnicas espectrométricas, dentre elas se destacam os métodos baseados na reação de Nessler (JEONG; PARK; KIM, 2013) na qual o tetraiodomercurato de potássio reage, em solução alcalina, com o nitrogênio amoniacal total (íon amônio e amônia), gerando um complexo colorido amarelo-pálido cuja a faixa de absorção no UV-VIS (NABIL; FAKHRE; HEMN, 2013) está entre 400-440 nm, e a qual gera um resposta proporcional à concentração de nitrogênio amoniacal. A equação 1 resume o processo observado.



Apesar de apresentar alta sensibilidade e seletividade, o emprego do Hg (II) como reagente gera resíduos com altas concentrações deste metal, o que é um ponto negativo para a sua aplicação periódica. Além disso, a reação necessita de condições específicas para que se tenha uma resposta adequada, como necessidade de controle do pH, temperatura, tempo de desenvolvimento de cor, entre outros. Esses fatores corroboram para que o método seja limitado para se determinar o nitrogênio amoniacal de maneira rápida e em baixas concentrações (CAMARILLO; ESCOBEDO, 2022).

Outro método espectrofotométrico de grande aplicação para a determinação de nitrogênio amoniacal é baseado na reação de Berthelot como observado na figura 3, o qual se baseia na reação entre o íon amônio e grupos fenólicos na presença de um agente oxidante como o hipoclorito de sódio, em meio alcalino. Como resultado, gera-se o azul de indofenol, sendo detectado por espectrometria ou colorimetria. Apesar de permitir a determinação de baixos níveis de amônia, a formação do composto colorimétrico é muito lenta, mesmo utilizando-se um catalisador, de modo que cerca de duas horas são necessárias entre o início do processo e a realização das medidas (PALTON; CROUCH, 1977).

Figura 2. Mecanismo para detecção de amônia empregando a reação de Berthelot. Fonte: PARK et al., (2009)

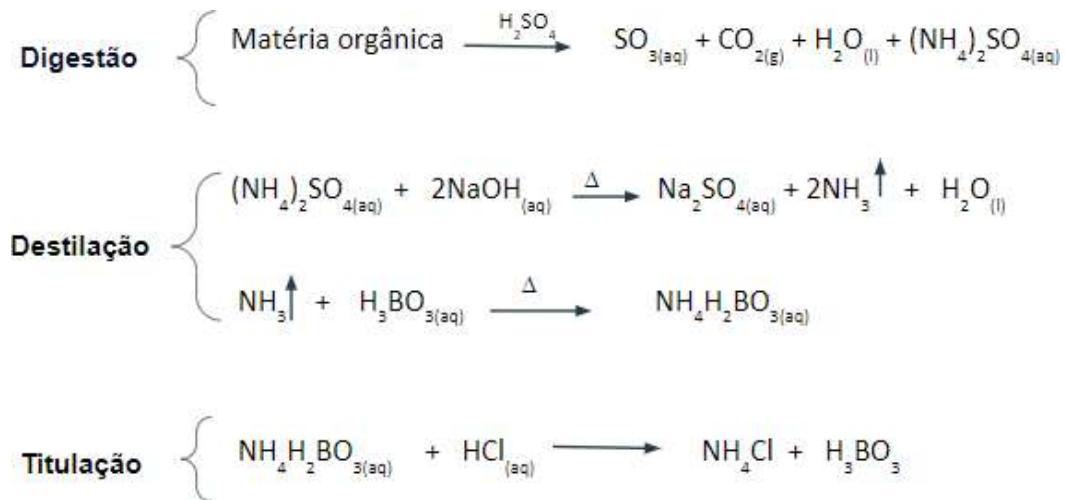


Outro método muito utilizado para determinação de nitrogênio total, o método de Kjeldahl (Lourival, 1987), cujo mecanismo está ilustrado na Figura 3, é baseado na digestão da matéria orgânica presente na amostra por ácido sulfúrico concentrado, em que todas as espécies de nitrogênio presentes são oxidadas e convertidas em sulfato de amônio, o processo de digestão ocorre a uma temperatura de 400°C em blocos digestores. O nitrogênio, na forma de amônia, é separado da solução ácida pelo sistema destilação de arraste a vapor, sendo recolhido ao final em uma solução de ácido bórico e titulado com ácido clorídrico diluído.

O método de Kjeldahl apresenta algumas limitações para determinação do teor de nitrogênio total, tais como demora na digestão das amostras, utilização de bloco digestor (aquecimento), geração de grande volume de resíduos, não adequado para amostras com baixo teor de nitrogênio amoniacal total devido a perdas que podem ocorrer no sistema de destilação e conseqüentemente, subestimação dos teores.

Figura 3. Mecanismo para detecção de amônia empregando método de Kjeldahl.

Fonte: GALVANI; GAERTNER, (2006)



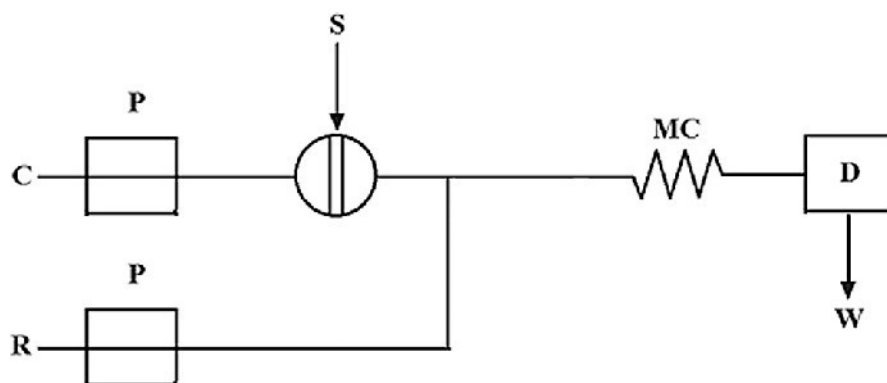
3.2. ANÁLISE POR INJEÇÃO EM FLUXO.

Buscando alternativas aos métodos tradicionais que reúnam características como baixo custo e alta frequências analíticas, os sistemas de análise por injeção em fluxo (FIA) têm ganhado espaço dentre os novos métodos analíticos, principalmente por contrapor os métodos tradicionais de processo em batelada. Nesse tipo de sistema, ilustrado na Figura 4, uma alíquota da solução da amostra é injetada em um fluxo carreador que é bombeado em um pequeno tubo isolado do ambiente externo. Após a injeção da amostra, processos como a diluição e reação do analito com outras substâncias são realizados em linha até que a mistura alcance um detector, por meio do qual são realizados registros de alguma propriedade físico-química durante a corrida da amostra pelo sistema. De fato, o resultado mais comum obtido com este tipo de sistema é um sinal transiente, no formato de pico, cuja altura é relacionada à concentração.

A composição mais simples de um sistema FIA, consiste em três componentes base: Uma bomba peristáltica, cuja principal funcionalidade é a propulsão das soluções de trabalho pelos tubos, um detector eletroquímico ou espectroquímico, responsável por gerar sinais que possam ser correlacionados com a concentração do analito e, uma válvula injetora, que realiza a amostragem de um volume reprodutível das soluções padrão e de amostra contendo o analito e o insere em um fluxo carreador.

Na bomba peristáltica, são utilizados tubos flexíveis de Tygon® ou de silicone, sendo as vazões de bombeamento relacionadas com o diâmetro interno desses tubos (usualmente 0,2 a 1,5 mm) e com a velocidade de rotação do motor. Tubos de Teflon® com diâmetro interno da ordem de 0,5 a 0,8 mm são conectados aos tubos da bomba e utilizados no restante do sistema.

Figura 4. Exemplo básico de sistema FIA. bomba P, fluxo transportador de líquido C, reagente R, porta de injeção S, célula de mistura MC, detector D, resíduo W. Fonte: RUŽIČKA; HANSEN (1975).



Como os processos ocorrem em um sistema fechado e de maneira automatizada, análises utilizando sistemas FIA costumam minimizar efeitos de contaminação externa, reduzem o contato do analista com produtos perigosos e permitem a realização mais rápida das determinações. Além disso, volumes menores de amostras e de reagentes são necessários aos processos, colaborando para a redução dos custos e contribuindo para o conceito de Química Verde (ZAGATTO; OLIVEIRA; COLLINS, 1999). Assim, os sistemas FIA se tornaram uma ferramenta de interesse para o monitoramento analítico de processos industriais e em laboratórios de análise devido à sua versatilidade na determinação de diferentes analitos.

3.3. EQUIPAMENTOS LAB-MADE.

Apesar das vantagens oferecidas pelos sistemas FIA, uma das limitações de seu uso por laboratórios de pesquisa com poucos recursos está no custo dos equipamentos comerciais, já que um arranjo simples com bomba peristáltica, injetor manual e detector fotométrico pode chegar facilmente ao valor de R\$ 15 mil. Além disso, há a necessidade de aquisição do software de controle do instrumento,

usualmente realizado via computador, e de uma interface eletrônica (microcontrolador) que permita a automação dos procedimentos, elevando ainda mais os custos.

Recentemente, entretanto, tem havido um crescimento da oferta dos chamados equipamentos originais do fabricante (OEM), do inglês: *Original Equipment manufacturer*, e de peças e acessórios que podem ser adquiridos por baixíssimo custo e utilizados nos chamados equipamentos *lab-made* (YOUSIF et al., 2021). Vale destacar ainda, que microcontroladores programáveis como os da família Arduino® e Raspberry® podem ser encontrados facilmente no mercado, com tutoriais para a sua utilização, em diferentes tarefas, disponíveis gratuitamente na internet. Em outras palavras, com um pouco de conhecimento e treinamento, pesquisadores podem desenvolver seus próprios equipamentos de forma a atender às suas demandas, sem que seja necessário a aplicação elevada de recursos financeiros.

Outro ponto importante, como mostra a literatura, foi o advento de ferramentas de prototipagem rápida como a impressão 3D e a usinagem por controle numérico computadorizado (CNC), como as fresas CNC, o que tem facilitado grandemente o desenvolvimento de protótipos e equipamentos analíticos (COCOVI; SOLBERG, 2018).

Carrijo (2001), desenvolveu uma metodologia para a determinação de chumbo em águas através de geração de hidreto com detecção por espectrometria de absorção atômica por análise em fluxo, baseando-se na reação química entre ácido tartárico, água e amostra, o produto da reação sendo o hidreto de chumbo é volátil, foi necessário separá-lo através de um agente oxidante, o persulfato de amônio, e a fase gasosa contendo o hidreto foi arrastada através de sistema de análise em fluxo pelo gás nitrogênio para atomização. O limite de detecção foi estimado em $0,31 \text{ ng.mL}^{-1}$ e o método se mostrou satisfatório para a determinação de chumbo em amostras de águas ambientais.

4. METODOLOGIA

A seguir são abordadas todas as etapas de construção do instrumento para a realização das medidas, os procedimentos para o preparo das soluções padrão e de amostra, e os princípios básicos de funcionamento do sistema proposto.

4.1. CONSTRUÇÃO DO INSTRUMENTO.

Durante os estudos, foram desenvolvidos dois protótipos para a realização das determinações de nitrogênio amoniacal, sendo que o primeiro protótipo não apresentou um desempenho adequado para as determinações e, portanto, não terá sua construção detalhada aqui. O segundo protótipo mostrou um melhor desempenho que o primeiro e permitiu a determinação do analito em níveis de concentração adequados, sendo sua construção reportada a seguir.

A Figura 5 mostra um desenho esquemático do sistema proposto, o qual contém três minibombas peristálticas (Robocore.Net 12V), duas válvulas solenoides (N-Research 12V), uma bobina de mistura, um difusor gasoso com membrana de Teflon® e uma célula condutométrica com eletrodos de aço inoxidável. O seu funcionamento ocorre em duas etapas, as quais serão detalhadas mais adiante, mas que consistem basicamente no acionamento das duas válvulas solenoides (V1 e V2) e de uma das bombas peristálticas (MB2) para a amostragem de um volume de aproximadamente 500 μ L de solução da amostra/padrão (Etapa A, na Figura 5), seguido do desligamento destes componentes e acionamento das outras duas bombas (MB1 e MB3) para carregar o volume injetado até o difusor gasoso e para bombear água desmineralizada até o difusor e, dele, para a célula de detecção condutométrica (Etapa B, na Figura 5).

Para o controle do equipamento foi desenvolvido um arranjo eletrônico contendo um microcontrolador Arduino® UNO, um módulo bluetooth HC-05, quatro Relés, três circuitos de modulação de pulso (PWM), um Push-Button com trava, um sensor de sólidos totais dissolvidos (Keystudio V1.0) e uma fonte de alimentação 12 V DC 2 A. As conexões destes dispositivos são mostradas na Figura 6, onde apenas uma das válvulas e uma das bombas são mostradas para simplificação do esquema.

Figura 5. Desenho esquemático do sistema proposto. Fonte: Acervo pessoal.

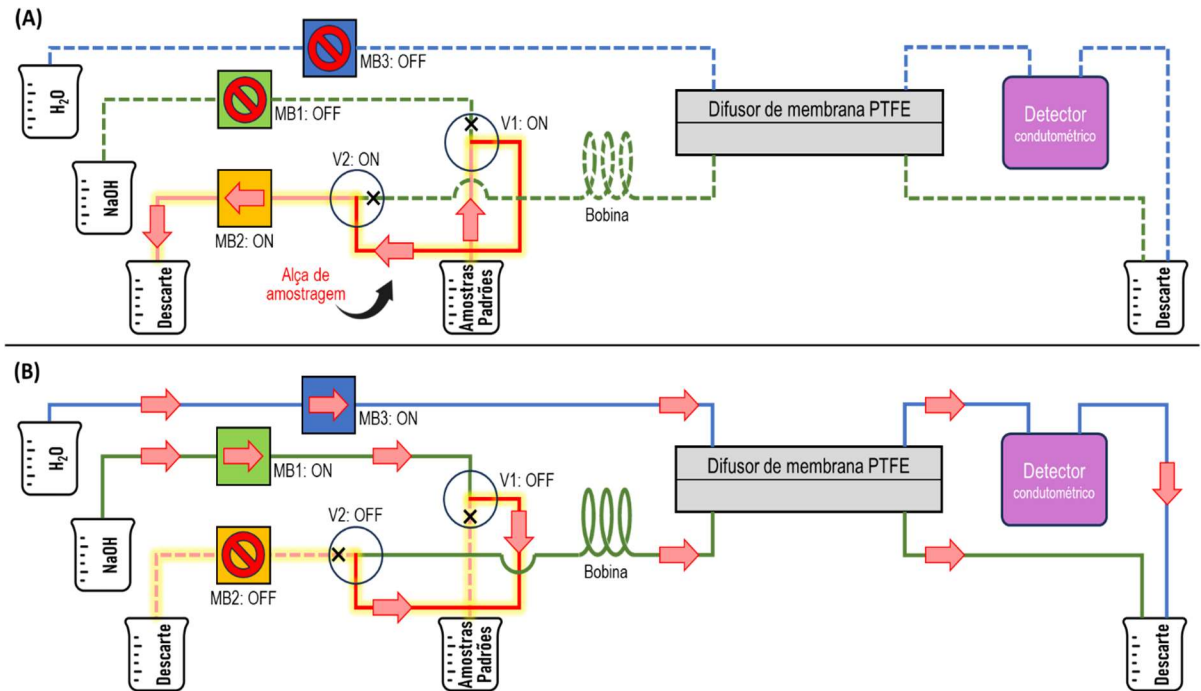
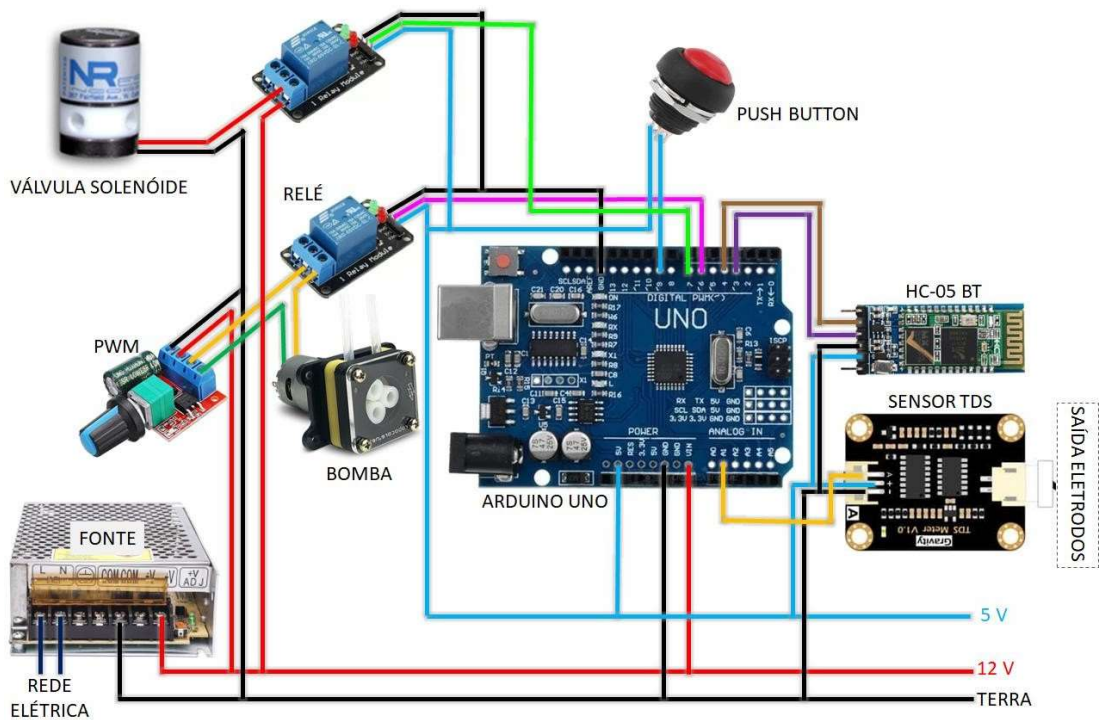
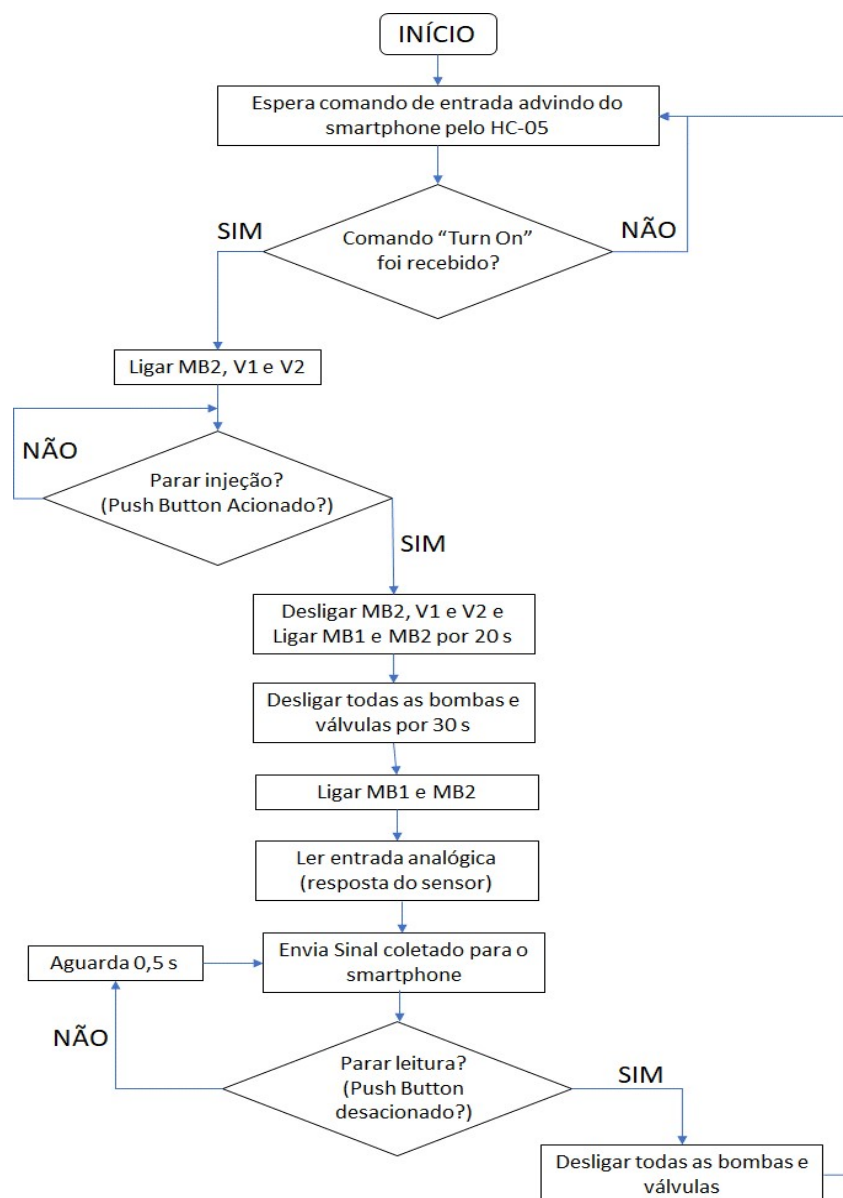


Figura 6. Esquema de configuração eletrônica do sistema proposto. Fonte: Acervo pessoal.



Para o microcontrolador Arduino, foi desenvolvido e compilado um programa escrito em linguagem C para a realização das operações via comando externo por um *smartphone*. De maneira geral, o programa funciona de acordo com o fluxograma mostrado na Figura 7.

Figura 7. Fluxograma mostrando todas as etapas operacionais do sistema proposto. Fonte: Acervo pessoal.



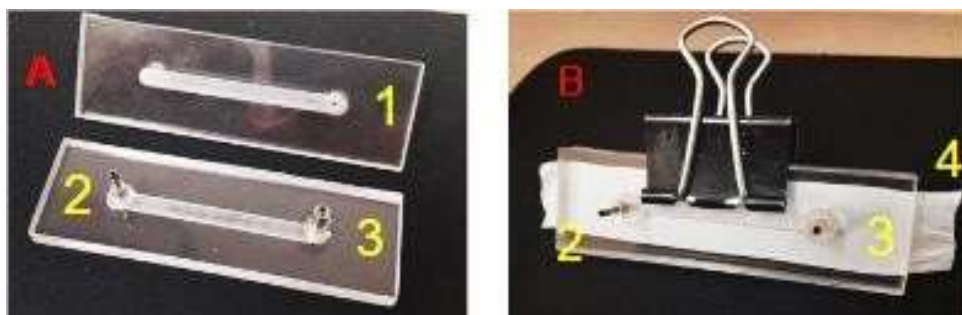
O aplicativo de celular desenvolvido pelo grupo (mostrado mais adiante) envia inicialmente o comando *String Turn on*, o qual causa o acionamento da bomba MB2 e das válvulas B1 e B2. Quando o usuário verifica que a alça de amostragem foi preenchida com a solução de interesse, o *Push Buttom* deve ser acionado, o que

desliga MB2, V1 e V2 e liga B2 e B3. Após 20 s, tempo necessário para o segmento de amostra atingir o difusor, todos os componentes são desligados para que a difusão ocorra por um período de 30s. Em seguida, automaticamente, B2 e B3 são ligadas novamente e a aquisição do sinal analítico através do TDS sensor é iniciada em intervalos de 0,5 s, sendo que, a cada leitura o sinal é enviado ao *smartphone* via Bluetooth pelo módulo HC-05. Esse processo se repete até que o usuário pressione novamente o *Push-Button*, quando o sistema desliga todos os componentes e aguarda um novo comando *Turn on* vindo do *smartphone*.

Usando uma microfresa CNC genérica, a célula de difusão gasosa foi produzida por gravação de um sulco com 4 mm de largura, 50 mm de comprimento e 0,5 mm de profundidade em duas em placas de polimetilmetacrilato (PMMA) com 25 mm x 80 mm x 6mm, conforme mostrado na Figura 8. Os sulcos centrais são os canais por onde passam o fluxo acceptor (água desmineralizada) e o fluxo doador (solução de hidróxido de sódio). Estes são separados por uma membrana de Teflon®, uma fita do tipo veda-rosca que é estendida sobre os sulcos antes que a célula seja fechada com o auxílio de prendedores de papel do tipo *binder clips* (Figura 8).

Para conexão da célula com os tubos do sistema FIA, foram coladas agulhas de aço na entrada e saída de fluxo.

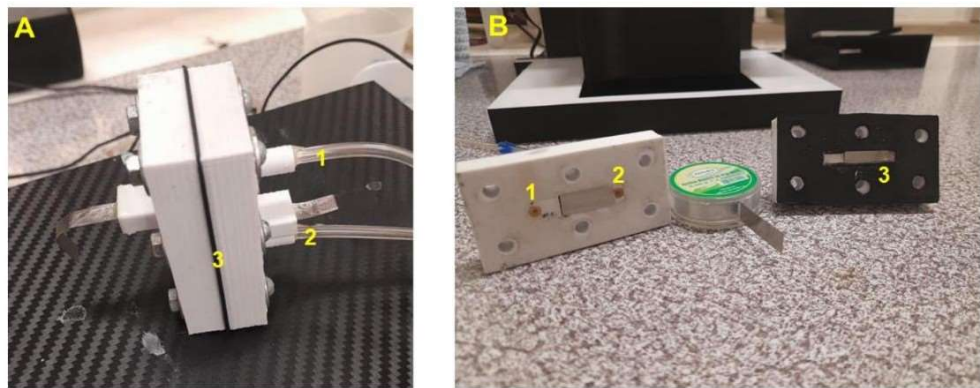
Figura 8. Célula de difusão desmontada (A): (1) Sulco. (2 e 3) Agulhas para entrada e saída do fluxo. Célula de difusão montada (B): (2 e 3) Agulhas para entrada e saída do fluxo, (4) Membrana. Como a célula é simétrica, não há diferença entre A e B.



A célula de detecção condutométrica, apresentada na Figura 9, foi impressa em ácido polilático (PLA) branco por impressão 3D com filamento. Esta é composta de duas partes que são montadas por parafusos. Em uma das partes há a entrada e saída para o fluxo acceptor. Na parte interna, em cada uma das metades, há uma fita

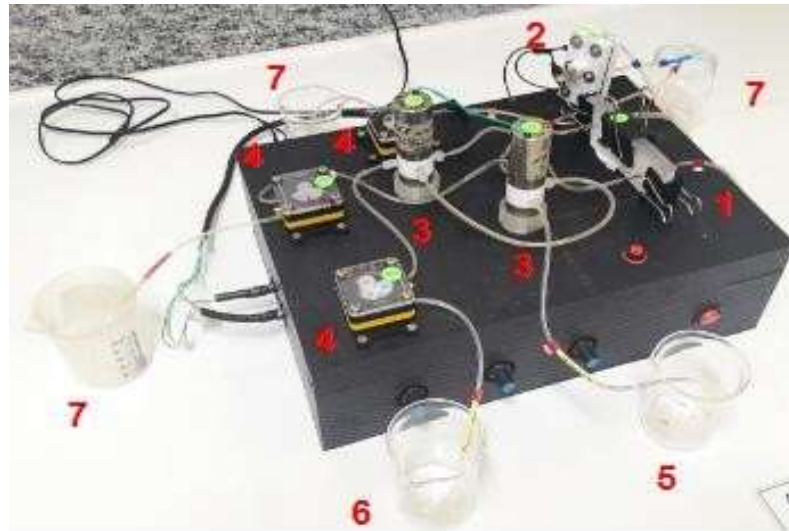
de aço inox com 0,50 mm de espessura, 7,0mm de largura e 2,0 cm de comprimento que servem como eletrodos. Os eletrodos são separados por uma moldura de borracha cortada conforme o design da peça e que apresenta espessura de 1,0 mm. Na peça de PLA foram confeccionadas aberturas para a saída dos eletrodos e sua conexão com o mundo externo.

Figura 9. (A) Célula de detecção montada. (B) Célula de detecção desmontada. (1 e 2) Entrada e saída para o fluxo acceptor. (3) Moldura de borracha.



Os componentes eletrônicos do instrumento foram fixados no interior de uma caixa de madeira revestida com adesivo vinílico e com dimensões de 32 cm x 23 cm x 9 cm. Na tampa desta caixa foram fixadas as bombas, válvulas e células de difusão e de detecção, como mostra a Figura 10.

Figura 10. Sistema FIA produzido. (1) Célula de difusão. (2) Célula condutométrica.(3) Válvulas solenóides. (4) Bombas peristálticas. (5) Frasco com amostra. (6) Frasco com reagente. (7) Frascos descartes. Os componentes eletrônicos estão no interior da caixa.



4.2. APLICATIVO

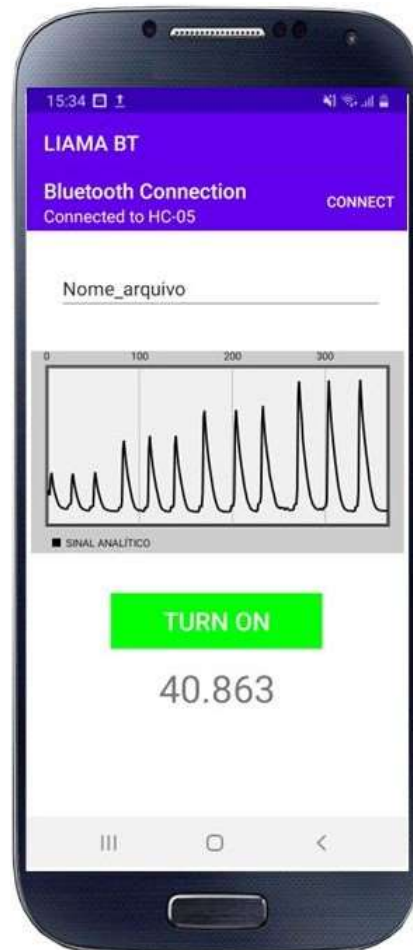
O aplicativo para sistema operacional Android® utilizado no trabalho foi desenvolvido pelo laboratório LIAMA utilizando a interface de desenvolvimento Android Studio e linguagem JAVA. De maneira geral, suas funções são enviar o comando do tipo *string Turn on* para o Arduino, receber os dados de sinal de condutividade enviados pelo Arduino, plotar os dados adquiridos em tempo real e armazenar esses dados para posterior tratamento em um software externo. Vale lembrar que a comunicação entre o Arduino e o celular foi realizada via Bluetooth.

Quando o usuário acessa o aplicativo, cuja tela principal é mostrada na Figura 11, a conexão com o sistema FIA deve ser realizada tocando-se em *connect*, o que abrirá uma lista dos dispositivos BT disponíveis. Seleciona-se o dispositivo de interesse na lista e, em seguida, determina-se o nome do arquivo que conterà os dados e será armazenado no celular. Feito isso, o usuário deve tocar em *Turn On*, o que faz com que seja enviada a *string* de mesmo nome para o Arduino e desencadeia a rotina mostrada no fluxograma da Figura 7.

Enquanto nenhum sinal é enviado do Arduino para o celular, o aplicativo fica em “stand by”, aguardando o envio. Quando a aquisição de sinais é iniciada, o registro é feito em forma de gráfico na tela do aplicativo, o que só é interrompido ao pressionar

o *push-button* no sistema FIA e, em seguida, tocar o botão *Turn off* que aparecerá na tela do aplicativo. Nesse ponto, os dados para o pico são salvos em um único arquivo que conterà os dados de toda a análise.

Figura 11. Tela principal do aplicativo utilizado nos estudos. Fonte: Acervo pessoal.



4.3. REAGENTES E SOLUÇÕES

Todas as soluções utilizadas para a determinação do nitrogênio amoniacal foram preparadas com reagentes com ao menos 98% de pureza e água desmineralizada por osmose reversa.

Uma solução estoque de 1000 mg/L de NH_4^+ foi preparada a partir da dissolução de 0,2512 g de NH_4Cl (vector-99, 5%) em um balão volumétrico de 250 ml com os padrões com concentrações variando de 1 a 50 mg L⁻¹ em íons amônio foram preparados pela diluição de alíquotas da solução estoque em água.

Uma solução de hidróxido de sódio de concentração 0,1 mol/L foi preparada pela dissolução de 4,08 g de NaOH (Sigma Aldrich, teor 98%) em 50 mL de água destilada em um balão volumétrico.

4.4. PROCEDIMENTO PARA ANÁLISE

Conforme relatado anteriormente, a determinação foi baseada na geração de gás amônia em meio básico, na separação da amônia gerada por difusão em membrana hidrofóbica seletiva para gases (politetrafluoretileno-PTFE) e na coleta e detecção condutométrica em um fluxo acceptor de água desmineralizada.

Para o estudo desenvolvido, foram coletadas amostras de águas naturais em 3 localidades diferentes e de grande fluxo de pessoas do lago Paranoá, deck norte, Deck Sul, Píer 21. Posteriormente a coleta, foi realizada a filtração como mostrado na Figura 12, utilizou-se um filtro de membrana 0,45 μ m para remover sedimentos e matéria orgânica particulada, com um intuito de evitar o entupimento das alças de amostragem. Após a filtração, cada uma das amostras foi dividida em dois volumes, sendo um deles adicionado de cloreto de amônio para fornecer uma concentração adicional de 3,0 mg L⁻¹ de NH₄⁺ e o outro volume analisado sem adição.

Figura 12. Sistema de filtração da amostra. Bomba a vácuo (1); Frasco de filtração por membrana (2). Fonte: Acervo pessoal.

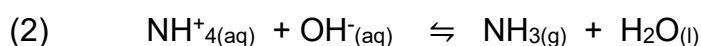


Durante as análises observou-se que a amostra do deck sul apresentou elevada concentração de amônio, sendo preciso realizar uma diluição da solução de amostra. Para as demais amostras não foi necessária a diluição.

Para isso, antes de iniciar a análise, o usuário deve preencher os béqueres com as soluções de trabalho adequadas. Ou seja, com solução de hidróxido de sódio na bomba MB2, com água desmineralizada na bomba MB3 e com a solução da

amostra ou padrão na bomba MB1. Além disso, deve-se posicionar os béqueres para descarte das soluções, conforme mostrado no esquema da Figura 10. Feito isso, o usuário conecta o sistema FIA a rede elétrica e liga o aparelho no botão liga/desliga frontal para, então, acessar o aplicativo de controle no celular e realizar o pareamento bluetooth.

Os processos realizados no sistema FIA são melhor entendidos em etapas, as quais são brevemente listadas na Tabela 1. De forma geral, a solução da amostra/padrão contendo íons NH_4^+ e injetada na etapa 1 reage com a solução carreadora de NaOH (fluxo doador), nas etapas 2 e 3, levando a geração de amônia por meio da reação de hidrólise mostrada na Equação 2.



Ao difundir pela membrana nas etapas 2 e 3, a amônia gasosa é coletada pelo fluxo de água desmineralizada (fluxo acceptor) onde a reação de hidrólise mostrada na equação 3 ocorre, causando a alteração da condutividade do meio, a qual é detectada na etapa 4. A Figura 13 ilustra os processos que ocorrem no difusor de membrana.

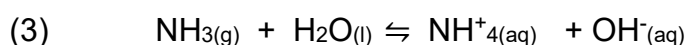
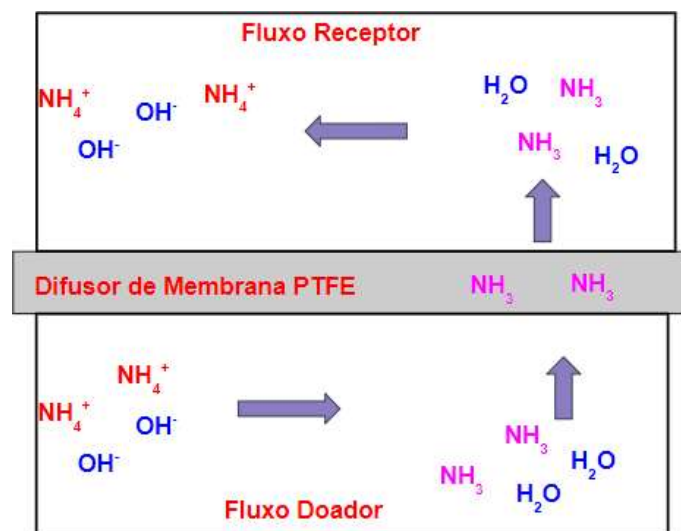


Tabela 1. Listagem dos procedimentos executados durante a análise.

ETAPAS	ESTADO					AÇÕES
	V1	V2	MB1	MB2	MB3	
1	ON	ON	OFF	ON	ON	Aspira a solução da amostra/padrão de forma a preencher a alça de amostragem de 0,5 mL
2	OFF	OFF	ON	OFF	ON	Carrega a solução injetada com um fluxo de NaOH (MB1) até a célula de difusão gasosa e bombeia água (MB2) para a

						célula de difusão e de detecção. Este estado é mantido por 10 segundos.
3	OFF	OFF	OFF	OFF	OFF	Desliga todas as válvulas e bombas para aguardar a difusão da amônia gerada através da membrana. Este estado é mantido por 30 segundos.
4	OFF	OFF	ON	OFF	ON	Água que recebeu amônia difundida é bombeada para o detector condutométrico e solução carreadora de NaOH é direcionada para o descarte. A aquisição do sinal analítico é efetuada
5	OFF	OFF	OFF	OFF	OFF	Componentes são desligados pelo usuário quando o sinal registrado volta a linha de base

Figura 13. Difusão de amônia entre os fluxos. Fonte: Acervo pessoal.



As etapas descritas na Tabela 1 são necessárias para a obtenção de um único pico para uma determinada amostra ou padrão. No presente trabalho, as medidas foram realizadas em triplicata para cada solução analisada, levando ao registro de três picos por solução. O arquivo de texto com os dados foi então aberto no software Origin® e as alturas dos picos (diferença entre o sinal da linha de base e o sinal máximo) foram utilizadas como resposta analítica para a construção das curvas de calibração e determinação da concentração de nitrogênio amoniacal nas amostras.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Ensaio com primeiro protótipo

Em estudos preliminares foram realizados com o sistema mostrado na fotografia da Figura 14, no qual a injeção era realizada de forma manual, não sendo utilizadas válvulas solenoides e empregando-se apenas duas minibombas peristálticas para a recirculação das soluções doadora e acceptora.

Nesse sistema, 4,0 mL de solução da amostra/padrão eram utilizados do lado doador da membrana e 5,0 mL de água desmineralizada eram empregados do lado acceptor da membrana, sendo ambas as soluções recirculadas continuamente com o auxílio das bombas peristálticas. 1,0 mL de solução de NaOH ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) era adicionado, com o auxílio de uma micropipeta, ao reservatório da solução doadora, o qual era fechado logo após esse procedimento. Nesse momento, disparava-se a leitura de condutância na célula condutométrica e um arquivo era salvo com os dados coletados ao longo do tempo.

Figura 14. Sistema FIA produzido. (1) Célula condutométrica. (2) Célula de difusão. (3) Bombas peristálticas. (4) Frasco com amostra. (5) Frasco com água desmineralizada. Os componentes eletrônicos estão no interior da caixa.

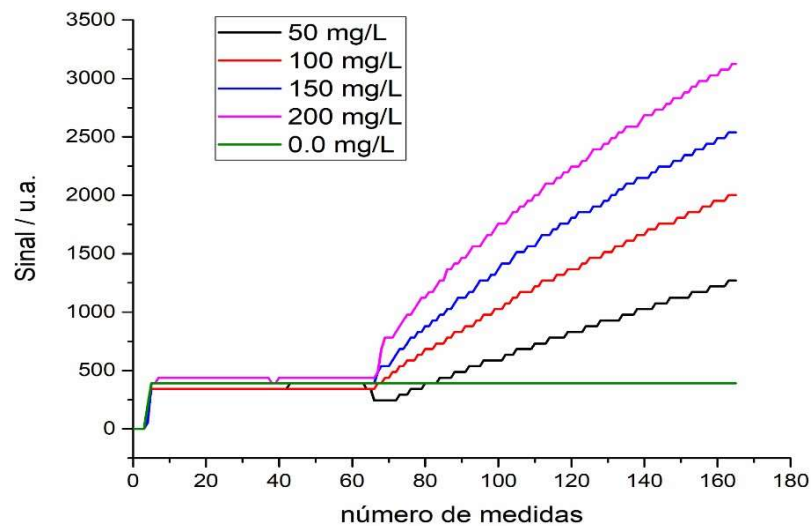


Nesta condição, foram obtidos os registros mostrados na Figura 15 para padrões com concentrações de 50 a 200 mg/L em NH_4^+ . Conforme esperado, o sinal não era transiente e aumentava de maneira contínua com o passar do tempo, em

decorrência do aumento da difusão de amônia pela membrana, com conseqüente aumento da condutância da solução acceptora.

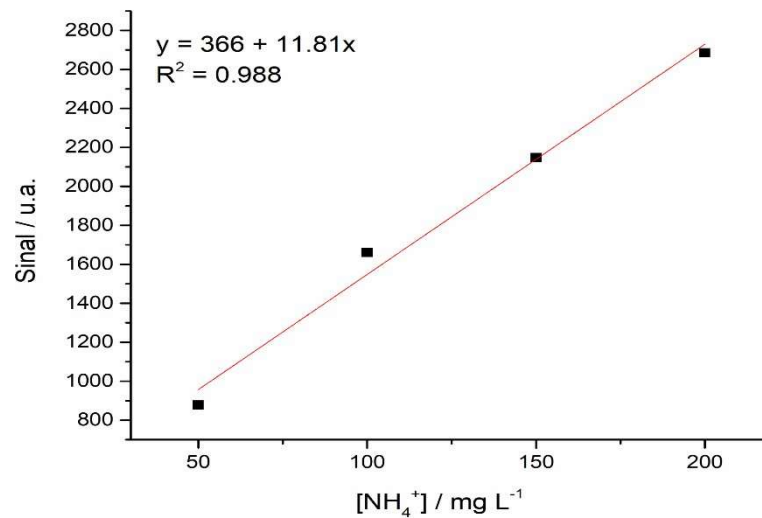
Como a estabilização do sinal ocorria apenas 5 minutos após a injeção de NaOH, optou-se por utilizar os sinais em 30 segundos, após a injeção, para uso analítico, calculando a diferença entre o valor medido para a amostra/padrão do valor medido para uma solução em branco.

Figura 15. Sinais não transientes obtidos por injeções de soluções padrão de cloreto de amônio na faixa 50,0 – 200,0 mg L⁻¹ NH₄⁺ .



Com esta estratégia, obteve-se a curva analítica mostrada na Figura 16, cuja equação linear é descrita por $y = 366 + 11,81 x$ com coeficiente de correlação linear de $R^2 = 0,9880$. Com base nesses resultados e na difícil reprodução dos ensaios com esse sistema, optou-se por desenvolver um outro sistema, mais automatizado e que permitisse a detecção de concentrações menores, usualmente encontradas em amostras de interesse ambiental.

Figura 16. Curva analítica utilizando-se quatro padrões, na faixa de 50,0 – 200 mg L⁻¹ NH₄⁺.



5.2 Ensaaios com o segundo protótipo

Nesta seção são apresentados e discutidos os resultados obtidos com o sistema FIA utilizando um detector com sensor de sólidos dissolvidos totais (TDS sensor) e também com um detector mais sensível (Condutivímetro – Cole Parmer E C Meter 19101-00) sem alterar a configuração do sistema em fluxo apresentada na Figura 6.

5.2.1 Experimentos com o TDS sensor

Um registro típico (Fiagrama) do sinal obtido com o sistema FIA proposto utilizando o detector TDS é mostrado na Figura 17. Como pode ser visto, foram obtidos sinais transientes crescentes com o aumento da concentração das soluções de amônio injetadas na faixa de de 5,0 a 40,0 mg L⁻¹ do analito, demonstrando uma maior sensibilidade deste protótipo em relação à primeira versão.

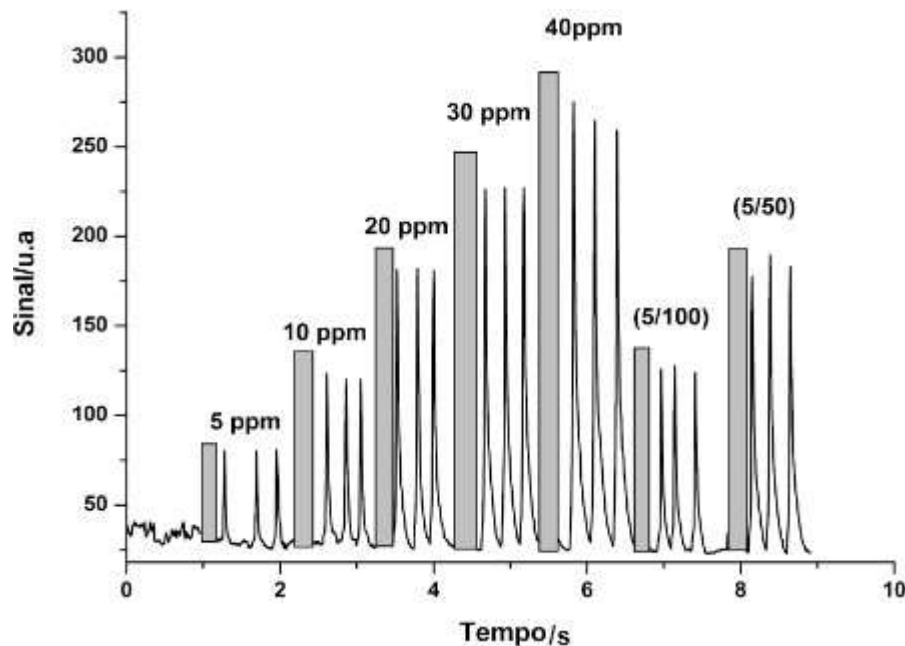
Os dados para as alturas médias dos picos na Tabela 2, mostraram que as injeções ocorreram de maneira reprodutível com coeficientes de variação entre 0,62 % e 3,25 % para os padrões de 5 e 40 mg L⁻¹ em amônio, respectivamente. Baseado nos valores médios de altura, construiu-se a curva analítica mostrada na Figura 18,

sendo observada uma elevada correlação linear ($R^2 = 0,9989$) com as concentrações estudadas e permitindo estimar um limite de detecção de $0,04 \text{ mg L}^{-1}$.

Tabela 2. Resultados estatísticos para as medidas da curva de calibração. Média do sinal, desvio padrão e coeficiente de variação.

Concentração do Padrão (mg L^{-1})	Altura média do pico (U.A.)	Desvio padrão (U.A.)	Coeficiente de Variação (%)
5,0	57,28	0,35	0,62
10,0	97,2	1,77	1,82
20,0	158,18	0,61	0,38
30,0	204,08	0,59	0,29
40,0	241,32	7,84	3,25

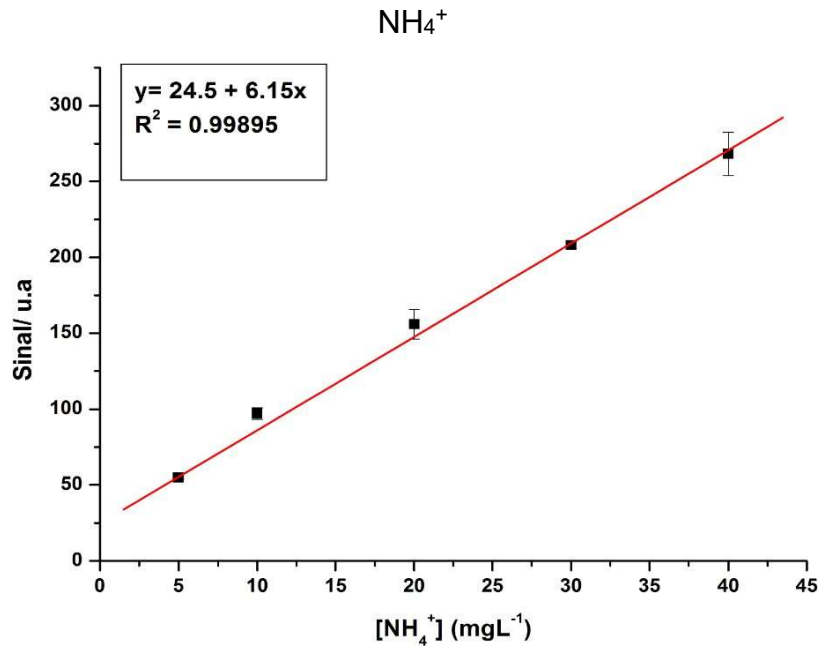
Figura 17. Sinais transientes obtidos por injeções de soluções padrão de cloreto de amônio na faixa $5,0 - 40,0 \text{ mg L}^{-1} \text{ NH}_4^+$.



Esse limite de detecção foi considerado elevado para aplicações de interesse ambiental. Porém, para amostras nas quais a concentração de amônio é mais elevada, o equipamento proposto pode ser aplicado, o que foi demonstrado para a determinação de cloreto de amônio em amostras de pastilhas para o tratamento de dor de garganta. Nesse caso, as pastilhas foram dissolvidas em água e a solução resultante foi diluída para atender os limites da curva de calibração antes da injeção.

O resultado médio obtido para o teor de cloreto de amônio por pastilha foi de 54,4 mg com desvio padrão de 2,4 mg. Resultado que é 8,8 % maior que o indicado no rótulo (50 mg NH_4Cl /pastilha) do fármaco analisado (Benalet®). Um teste t ao nível de 95% de confiança, mostrou não haver diferenças significativas entre o valor médio encontrado é aquele descrito no rótulo.

Figura 18. Curva analítica utilizando-se cinco padrões, na faixa de 5,0 – 40,0 mg L^{-1}



5.2.2 Experimentos com um condutivímetro comercial

Com o objetivo de atender os níveis de concentração de nitrogênio amoniacal presentes em amostras de águas naturais, foi necessário avaliar um novo detector condutométrico, agora comercial, mas com a mesma célula de detecção desenvolvida por impressão 3D e com eletrodos de aço inoxidável. Para isso, empregou-se um condutivímetro Cole Parmer (E C Meter 19101-00) conectando a célula de detecção à parte traseira de instrumento mostrado na Figura 19 e a saída analógica deste condutivímetro à entrada analógica do Arduino, sendo possível realizar os procedimentos com o celular, da mesma forma que a realizada nos ensaios anteriores.

Figura 19. Condutivímetro comercial Cole Parmer. Fonte: Acervo pessoal.



De fato, esta alteração permitiu a detecção de concentrações mais baixas do analito, sendo possível obter diagramas para a faixa de concentração de 1,0 a 5,0 mg L⁻¹ em NH₄⁺, como mostra a Figura 20(A). Entretanto, deve-se relatar que os sinais para esses padrões apresentaram um comportamento inesperado no início dos estudos. Em outras palavras, os picos que deveriam ser ascendentes à linha de base, inicialmente decaíram para depois aumentarem, como ilustrado na Figura 21.

Figura 20. Sinais transientes obtidos por injeções de soluções padrão na faixa de 1,0 – 5,0 mg L⁻¹ NH₄⁺ (A) e duas amostras do Deck Norte, sendo uma dopada e outra não dopada. Curva de analítica utilizando-se cinco padrões, na faixa de 1,0 – 5,0 mg L⁻¹ NH₄⁺ (B).

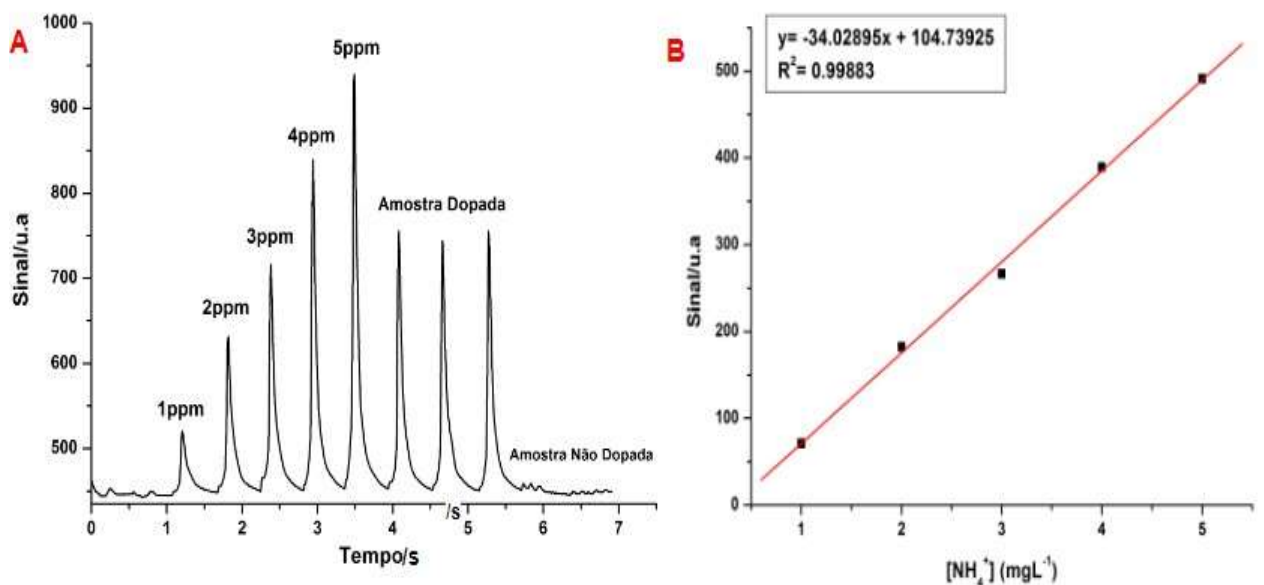
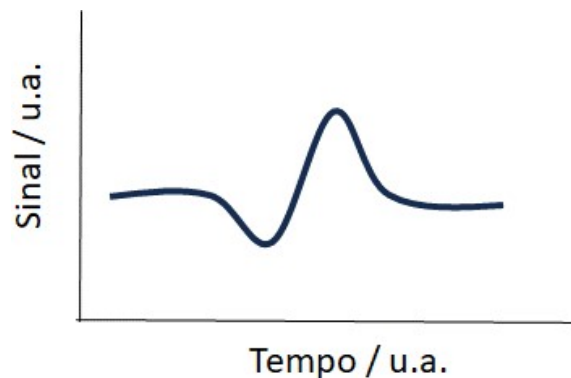
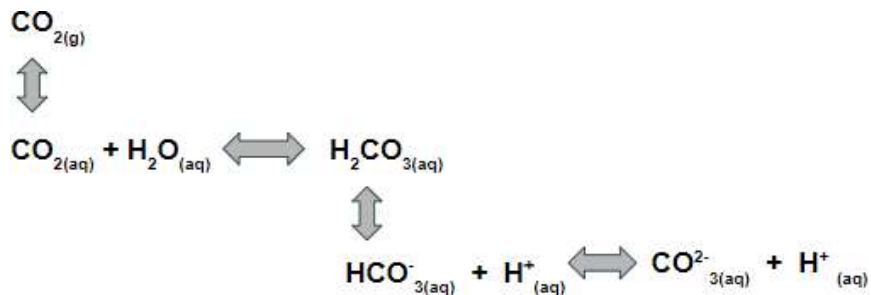


Figura 21. Sinal característico de sistemas por injeção em fluxo.



Esse comportamento foi atribuído à maior sensibilidade do detector que gerava um sinal para o dióxido de carbono dissolvido na água desmineralizada (ácido carbônico) da fase aceptora (Figura 22). Quando a amônia permeia pela membrana, o ácido carbônico era neutralizado, diminuindo a condutividade do meio, a qual voltava a aumentar quando o ácido fosse totalmente neutralizado.

Figura 22. Esquema ilustrativo de formação do ácido carbônico em contato com a solução aceptora. Fonte: Autor, 2023



Para solucionar esse problema, gotas de uma solução de NaOH 0,001 mol/L foram adicionadas à água da fase aceptora até que o comportamento indesejável do sinal fosse suprimido, o que permitiu a obtenção de picos como os mostrados na Figura 17.

Com esses ajustes, realizou-se os ensaios de recuperação para as três amostras de águas superficiais do lago Paranoá cujos resultados são mostrados nas Figura 20 para a amostra do Deck Norte, Figura 23 para a amostra do Deck Sul e Figura 24 para a amostra do Pier 21. Como pode ser observado, baseado nas alturas dos picos foi possível construir curvas analíticas com elevadas correlações lineares ($R^2 > 0,998$), sendo estimado um limite de detecção de $0,04 \text{ mg L}^{-1}$ em amônio ($0,03$

mg L⁻¹ em N), o qual atende a resolução CONAMA 357 que estabelece um limite de 3,7 mg L⁻¹ em nitrogênio amoniacal para amostras de água da classe II.

Para a amostra do Deck Norte não adicionada de amônio, obteve-se um sinal muito próximo ao sinal para o branco (Figura 20(A)) mesmo com sua relativa proximidade à estação de tratamento de esgoto da CAESB na localidade L4 norte o que poderia refletir um aumento considerável da concentração de amônio o que não foi detectado pelo instrumento.

Figura 23. Sinais transientes obtidos por injeções de soluções padrão na faixa de 1,0 – 5,0 mg L⁻¹ NH₄⁺ (A) e duas amostras do Deck Sul, sendo uma dopada e outra não dopada. Curva analítica utilizando-se cinco padrões, na faixa de 1,0 – 5,0 mg L⁻¹ NH₄⁺ (B).

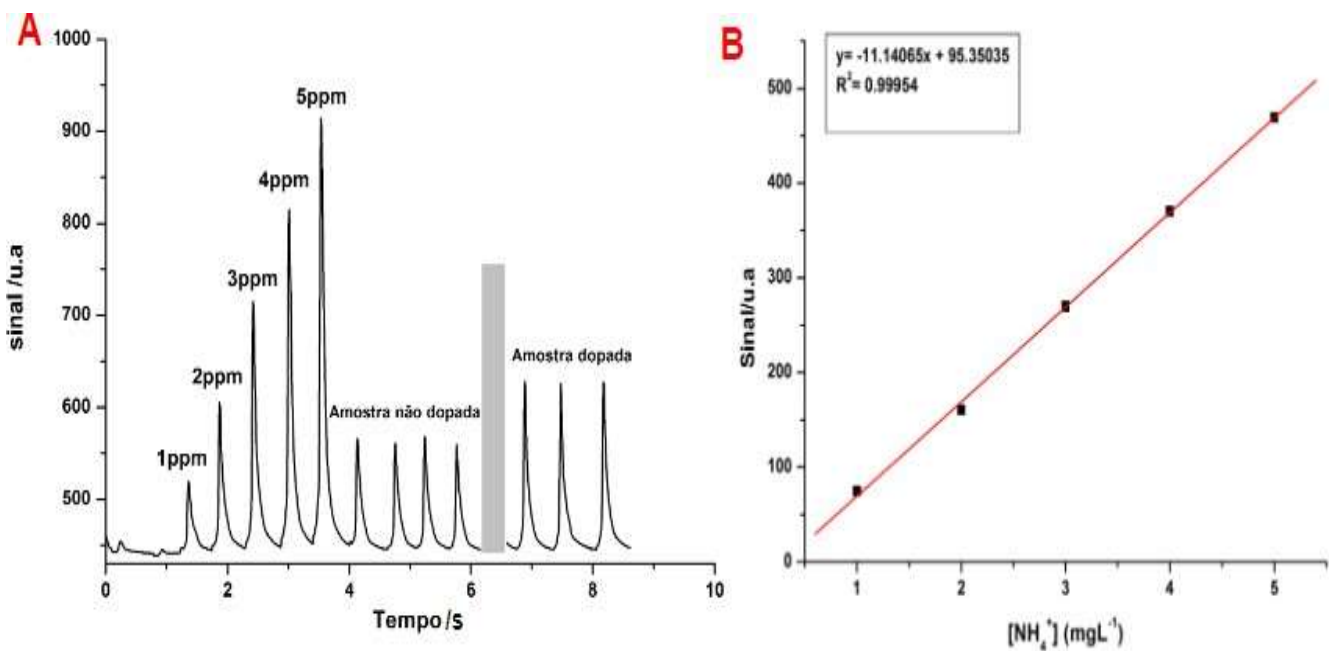
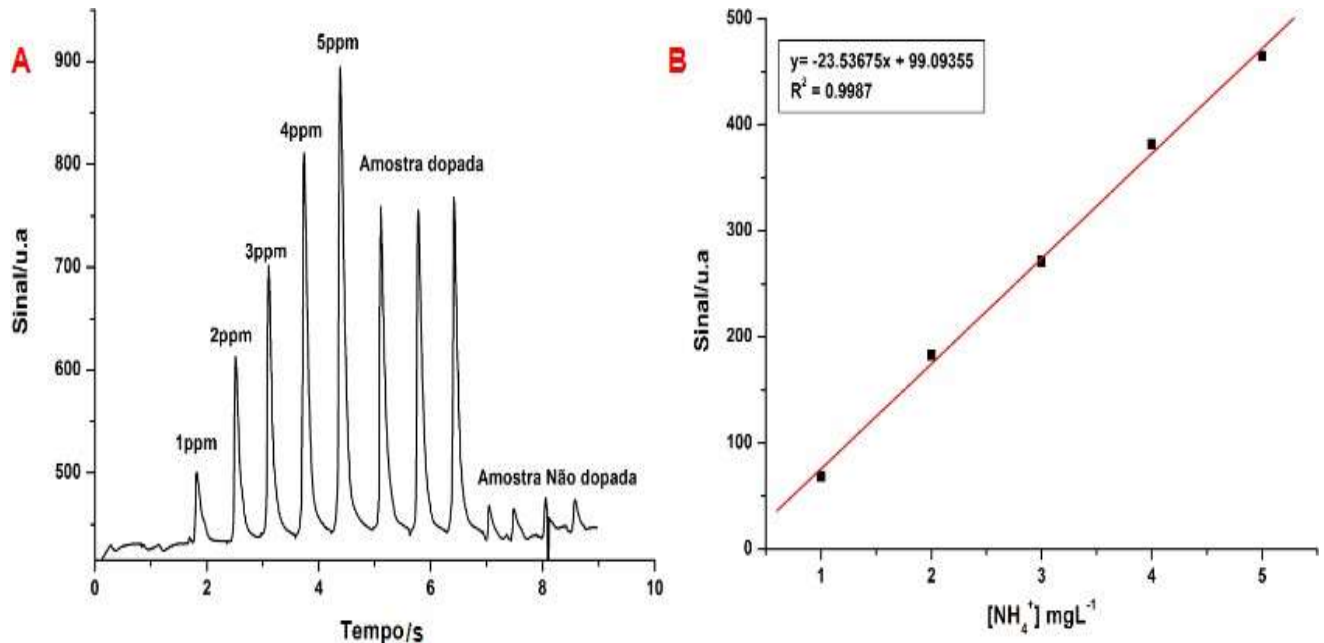


Figura 24. Sinais transientes obtidos por injeções de soluções padrão na faixa de 1,0 – 5,0 mg L⁻¹ NH₄⁺ (A) e duas amostras do Pier 21, sendo uma dopada e outra não dopada. Curva analítica utilizando-se cinco padrões, na faixa de 1,0 – 5,0 mg L⁻¹ NH₄⁺ (B).



As amostras fortificadas com suas respectivas recuperações e concentrações esperadas de NH₄⁺ são mostradas na Tabela 3, os valores de recuperação obtidos de nitrogênio amoniacal possuem variação entre 100 % e 107% indicando boa exatidão do método empregando o sistema FIA de baixo custo proposto. De fato, estes valores estão de acordo com o valor aceito para validação de métodos do INMETRO, cujo documento sugerido é DOQ-CGCRE-008 de 09 de junho de 2020 (INMETRO, 2020). Nesse nível de concentração, o que reforça o seu bom desempenho analítico.

Tabela 3: Recuperação do método condutométrico para as amostras de água superficial fortificadas com NH₄⁺ juntamente com o valor de concentração encontrado.

Amostras	NH ₄ ⁺ adicionado (mgL ⁻¹)	NH ₄ ⁺ encontrado (mgL ⁻¹)	Recuperação (%)
Pier 21	3,0	3,0 ± 0,08	100
Deck sul	3,0	3,2 ± 0,09	107
Deck norte	3,0	3,2 ± 0,07	107

6. CONCLUSÃO

O sistema FIA proposto permitiu a determinação de nitrogênio amoniacal em águas naturais sob níveis de concentração que atendem a legislação ambiental brasileira, podendo ser utilizado como uma alternativa simples e de baixo custo para este propósito. Demonstrou-se que um detector condutométrico comercial e mais sensível é necessário para atingir esse objetivo, embora um detector do tipo TDS, mais simples e mais barato, possa ser utilizado para a determinação de amônio em amostras mais concentradas, como as de pastilhas para tratamento de dores de garganta.

O uso do *smartphone* simplificou a aplicação do instrumento e o tornou mais compacto como um todo. Entretanto, para que o sistema possa ser empregado em campo e de maneira portátil, será necessário substituir a alimentação da rede elétrica por baterias, preferencialmente recarregáveis, o que está sendo avaliado pelo grupo.

Ajustadas às condições de trabalho, as análises foram realizadas de maneira rápida e com baixo consumo de amostras e reagentes, pois as bombas e válvulas são acionadas para aspiração ou bombeamento das soluções apenas nas etapas necessárias, o que leva à diminuição adicional do consumo de energia.

Como perspectiva, espera-se ampliar o uso do instrumento para outras determinações como a de dióxido de carbono dissolvido em águas, sendo necessária apenas a adequação das soluções, sem mudanças significativas no instrumento ou na sua operação.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BRANCO, S. M. Poluição: A morte de nossos rios, 2.ed. São Paulo: Ascetesp. 1983, 166 p.

BRASIL. Resolução CONAMA nº 397/2008, de 3 de abril de 2008. Altera o inciso II do parágrafo 4º e a Tabela X do parágrafo 5º, ambos do art. 34 da Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente, CONAMA nº 357, de 2005, que dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes. Diário Oficial da União, p. 68-69, 7 de abril de 2008.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA. Resolução Nº 430 de 13/05/2011 (Federal) - Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução Nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA. 2011. Disponível em: . Acesso em: 05 dez. 2015.

BUENO R. F. Avaliação da nitrificação e desnitrificação simultânea em estação de tratamento de esgoto em escala real. Dissertação de doutorado, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2016.

CAMARILLO-ESCOBEDO, R. M. et al. 3D printed opto-microfluidic autonomous analyzer for photometric applications. Sensors and Actuators A: Physical, v. 337, p. 113425, abr. 2022.

CARRIJO.J. Determinação de chumbo em águas através de geração de hidreto com detecção por espectrometria de absorção atômica em fluxo. 2001, 81f. Dissertação de mestrado. Programa de pós-graduação em Química. Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia. 2001.

COCOVI-SOLBERG, D. J. et al. 3D Printing: The Second Dawn of Lab-On-Valve Fluidic Platforms for Automatic (Bio)Chemical Assays. Analytical Chemistry, v. 91, n. 1, p. 1140–1149, 2 dez. 2018.

ERICKSON R.J..An evaluation of mathematical models for the effects of pH and temperature on ammonia toxicity to aquatic organisms. W.Research, 19: 1047-1058,1985.

GALVANI, F.; GAERTNER, E. Adequação da metodologia Kjeldahl para determinação de nitrogênio total e proteína bruta. Embrapa Pantanal-Circular Técnica (INFOTECA-E), 2006.

HAŠŠO, M., ŠVORC, L. Análise de injeção em lote em conjunto com detecção eletroquímica: as tendências recentes e uma visão geral das aplicações mais recentes (2015–2020). *Monatsh Chem* 153 , 985–1000 (2022). <https://doi.org/10.1007/s00706-022-02898-9>.

INMETRO, Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial. DOQ-CGCRE-008: Orientação Sobre Validação de Métodos Analíticos. Rio de Janeiro, junho de 2020. 30 p. Revisão nº 09.

JEONG H., PARK J. ANDKIM H., “Determination of NH_4^+ in Environmental Water with Interfering Substances Using the Modified Nessler Method,” *J. Chem.*, vol 2013.

LOURIVAL C. F..Determinação Condutométrica de amônia em digeridos de kjeldahl, água e solos por análise por injeção em fluxo. Tese de mestrado, 1987.

NABIL A., FAKHRE, HEMN A. Qader 2013 Flow-Injection Spectrophotometric Determination Of Nitrate In Wastewater Samples Using Diazotization Coupling Reaction, *App. Sci. Report.*, 3 (2), pp. 125-131.

PALTON C. J., CROUCH S. R., Spectrophotometric and Kinetics Investigation of the Berthelot Reaction for the Determination of Ammonia, *An. Chem*, vol. 49, No. 3, 1977.

PASQUINI C.; de FARIA L. C., 1987. Flow-injectiondetermination of ammonia in kjeldahl digests by gas diffusion and conductometry. *Analytica Chimica Acta*, 193: 19-27.

PESSOA, A. C. JORDÃO, P. E. Tratamento de esgotos domésticos. Rio de Janeiro, Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental, 1982.

REIS J. A. T, MENDONÇA A. S. F. “Análise técnica dos novos padrões brasileiros para amônia em efluentes e corpos d’água.” V. 14 n.3, p. 353-362, 2009.

ROCHA, F. Flow Analysis: Looking Back and Forward. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 2018.

RUZICKA, J. (JARDA). Redesigning flow injection after 40 years of development: Flow programming. *Talanta*, v. 176, p. 437–443, jan. 2018.

QUÍMICA ATMOSFÉRICA E VARIÁVEIS AMBIENTAIS NO CENTRO DA AMAZÔNIA: UM ESTUDO NA FLONA DO TAPAJÓS - Scientific Figure on

ResearchGate. Available from:https://www.researchgate.net/figure/Figura-1-Ciclo-do-Nitrogenio-Fonte-Gomes-et-al-2000_fig2_360957250 [accessed 3 Dec, 2023].

TROJANOWICZ M. 2000 Flow Injection Analysis: Instrumentation and Application, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., p.497.

VON SPERLING, M. Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos: princípios do tratamento biológico e ao tratamento de águas residuárias. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, UFMG, 1995, 240p.

YALVAC, E. DENIZ. Flow injection analysis in industrial applications of process control and optimization. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, v. 8, n. 3, p. 282, jul. 1990.

ZAGATTO, E. A. G.; OLIVEIRA, C. C.; COLLINS C.H. Classificação e definição dos métodos de análises em fluxo (recomendações – IUPAC 1994). Química Nova, 22: 143-14, 1999