

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS



Instituto de Química

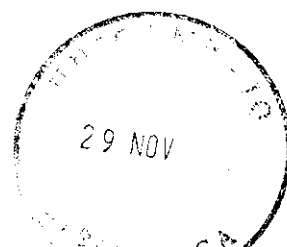
**EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO EM
SISTEMAS DE FLUXO
MONOSSEGMENTADO**

**Ileana Facchin
Tese de Doutorado**

Orientador: Prof. Dr. Celio Pasquini

Campinas - SP

1996



**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA
UNICAMP**

F118.e Facchin, Ileana
 Extração líquido-líquido em sistemas de fluxo monos-
 segmentado / Ileana Facchin. -- Campinas, [SP : s.n.],
 1996.

Orientador: Celio Pasquini.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas.
 Instituto de Química.

1. Análise em fluxo monossegmentado. 2. Extração
 líquido-líquido. 3. Fase única. I. Pasquini, Celio. II.
 Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química.
 III. Título.

UNIDADE	IQ
N.º CHAMADA:	UNICAMP
	F118.e
V.	28541
PRD.	667/96
C	☐
D	☒
PREÇO	R\$ 11,00
DATA	11/05/96
N.º CPD	



CM-00093467-2

Facchin, Ileana

Extração líquido-líquido em si-
 stemas de fluxo monossegmentad

O

T/UNICAMP/F118e

(28541/96)

*Ao Paulo e aos meus filhos, Luciana e
Felipe, pelo amor, companheirismo e,
sobretudo, pela arte de saber esperar,
dedico esta tese.*

Agradecimentos

- ✦ *De maneira especial ao Prof. Dr. Celio Pasquini pela orientação segura, apoio e dedicação demonstrados durante a realização deste trabalho.*
- ✦ *Ao Jarbas, sempre presente no desenvolvimento desta Tese.*
- ✦ *Ao Ivo pela paciência na revisão do texto.*
- ✦ *Às amigas Dena, Maggie e Cacá, com muito carinho.*
- ✦ *À Solange e à Bell pela amizade e apoio nos momentos críticos.*
- ✦ *Ao Prof. Dr. José Walter Martins pelas discussões sempre proveitosas.*
- ✦ *Ao Prof. Dr. Wilson F. Jardim não só pelo bom humor e irreverência, mas também pela colaboração com os reagentes e instrumentos.*
- ✦ *Aos colegas do Laboratório de Instrumentação e Automação em Química Analítica e do Laboratório de Química Ambiental: Bellato, Eduardo, Fernando, Saliba, Henrique, Efraim, Renato, Renato Sanches, Jeferson, Tuca, Pedro, Airton, Ronei, Viviane, Carminha, Soraya, Vera, Cristina, Cláudia, Raquel, Roberta e Rosana, pela excelente convivência.*
- ✦ *Aos colegas do antigo Laboratório B-200: Cida, Helena, Lorena, Nívea, Patrício, Gentil, Mônica, Beth e Adriana pelo bom relacionamento.*
- ✦ *Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela bolsa de estudos concedida.*
- ✦ *Aos professores, funcionários e demais colegas do Instituto de Química que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho. Em particular ao Billy, Paulo, Mário, Fontana, Cláudia, Paula e D. Jara, pelo atendimento sempre atencioso.*

Enfim, a vocês que me levaram a conquistar este ideal, muito obrigado.

Esta vitória, seguramente, não é só minha...

Resumo	iv
Abstract	v
I. APRESENTAÇÃO	01
II. ANÁLISE EM FLUXO	04
III. PRÉ-TRATAMENTO DE AMOSTRAS ATRAVÉS DE SISTEMAS DE ANÁLISE EM FLUXO	08
III.1. Métodos Usados para Separação e Concentração.....	08
III.2. Extração Líquido-Líquido em Fluxo	12
III.2.1. Descrições Gerais do Sistema	13
III.2.2. Aspectos Teóricos da LLE-FA e Instrumentação	16
III.2.2.1. Introdução da Amostra	16
III.2.2.2. Segmentação	17
III.2.2.3. Extração	21
III.2.2.4. Separação de Fases	23
III.2.3. Sistemas de Fluxo Alternativos para LLE	25
III.2.4. Aplicações de LLE-FA	29
IV. EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO EM SISTEMAS DE FLUXO MONOSSEGMENTADO EMPREGANDO DUAS FASES.....	31
IV.1. Considerações Gerais sobre os Sistemas Químicos Investigados.....	31
IV.1.1. Metais Estudados	31
IV.1.2. PAN	33
IV.2. Parte Experimental	38
IV.2.1. Reagentes e Soluções	38
IV.2.2. Sistemas de Fluxo / Introdução da Fase Orgânica	40
IV.2.2.1. Configuração A	41

IV.2.2.2. Configurações B e C	43
IV.2.2.3. Configuração Automatizada.....	45
IV.2.2.4. Configuração Empregada para Concentração.....	50
IV.3. Resultados e Discussão	52
IV.3.1. Sinal Analítico	52
IV.3.1.1. Avaliação do Fotômetro Usado	52
IV.3.1.2. Perfis dos Sinais Obtidos por MSFA	55
IV.3.2. Intercontaminação / Escolha do Sistema de Fluxo	58
IV.3.3. Mecanismo de Transferência do Analito	65
IV.3.3.1. Considerações Gerais	65
IV.3.3.2. Mecanismo de Extração Líquido-Líquido Usando Sistema de Fluxo Monossegmentado	69
IV.3.3.3. Avaliação do Perfil do Sinal Analítico Baseada no Mecanismo de LLE-MSFA	72
IV.3.3.4. Estudos Complementares sobre o Mecanismo de Extração do Analito	82
IV.3.4. Efeito da Vazão do Fluido Transportador	90
IV.3.5. Efeito da Concentração de PAN	96
IV.3.6. Efeito do Comprimento do Reator	100
IV.3.7. Efeito da Razão entre os Volumes das Fases Aquosa e Orgânica	102
IV.3.8. Efeito do pH da Amostra	106
IV.3.9. Curvas Analíticas e Precisão do Método	122
IV.3.10. Eficiência do Processo de Extração	129
IV.3.10.1. Estudo da Recuperação dos Metais	129
IV.3.10.2. Efeito do Número de Ciclos sobre a LLE-MSFA	132
IV.3.10.3. Estudos de Concentração	134
IV.3.11. Efeito da Presença de Concomitantes	135
IV.3.12. Efeito da Presença Simultânea de Cd(II), Cu(II) e Zn(II)	141
IV.3.13. Efeito dos Estabilizantes Presentes no Clorofórmio	144

iii

RESUMO

Título: Extração Líquido-Líquido em Sistemas de Fluxo Monossegmentado.

Autora: Ileana Facchin

Orientador: Prof. Dr. Celio Pasquini

Instituto de Química - Universidade Estadual de Campinas

Cx. Postal 6154 - CEP 13081 970 - CAMPINAS - SP

Neste trabalho é proposta a utilização de sistemas de fluxo monossegmentado para a extração de íons metálicos em duas fases e em fase única. Para o primeiro caso, foram desenvolvidas várias configurações, sendo uma delas automatizada, controlada por um microcomputador padrão IBM PC-XT, através de um programa escrito em Microsoft Quick-Basic 4.5. Em geral, a amostra monossegmentada é introduzida num tubo de vidro entre duas bolhas de ar, seguida por um segmento de fase orgânica contendo um agente complexante. Foi verificado que a transferência do analito, presente em solução aquosa, para a fase orgânica dá-se através da prévia adsorção na superfície da parede interna do tubo de vidro, seguido pela dessorção e passagem para a outra fase. O sistema foi avaliado para a extração de Cd(II), empregando 1-(2-piridilazo)-2-naftol solubilizado em clorofórmio. Alguns dos parâmetros avaliados foram estendidos a Cu(II), Zn(II), Pb(II) e Fe(III). Constatou-se que a eficiência de extração do Cd(II) - pH 9,9 - foi de aproximadamente 71% e que ela pode ser melhorada pela inversão do sentido do fluxo, por um número pré-estabelecido de ciclos, antes da fase orgânica atingir o detector. O sistema de fase única (FU) foi gerado por confluência de três soluções - metilisobutilcetona, contendo tenoiltrifluoroacetona como complexante, amostra aquosa e etanol. A solução ternária homogênea resultante foi propelida em direção a uma válvula amostradora e, a seguir, introduzida numa bobina de reação para que se processasse a complexação do analito. Finalmente a solução-FU foi quebrada em duas fases pela adição de uma solução saturada de NaNO₃ e a porção orgânica, contendo as espécies extraídas, passou a ocupar a posição superior do tubo de reação/extração, fixado em posição vertical, permitindo a sua detecção sem prévia separação das fases. Nas condições experimentais avaliadas, as curvas analíticas foram lineares para soluções contendo Fe(III) até pelo menos 30 mg L⁻¹, enquanto a frequência de amostragem foi de 60-80 h⁻¹.

ABSTRACT

Title: Liquid-Liquid Extraction in Monosegmented Flow Systems

Author: Ileana Facchin

Adviser: Prof. Dr. Celio Pasquini

Instituto de Química - Universidade Estadual de Campinas

Cx. Postal 6154 - CEP 13081 970 - CAMPINAS - SP

The use of monosegmented flow systems was evaluated for performing liquid-liquid extraction of metals, by employing both two-phase and single-phase processes. In the first case, different analyser designs were developed. One of them is automated and is controlled by a microcomputer (IBM - PC-XT) running a software written in Microsoft Quick-Basic 4.5. In the manifold of this system, the monosegmented sample is introduced in a glass tube between two air bubbles. It was observed that the analyte transference from the aqueous to the organic phase is achieved by adsorption on the tube wall, followed by desorption to the organic phase. The system was evaluated for Cd(II) extraction employing chloroform - 1-(2-pyridylazo)naphthol. Some studies were extended to Cu(II), Zn(II), Pb(II) and Fe(III). The extraction efficiency for Cd(II) at pH 9.9 was 71% and this could be improved if the monosegmented sample and the plug of organic phase are reverse-transported by the aqueous carrier stream for a number of cycles, before the organic phase is passed through the flow cell. The single-phase system is generated by the confluence of three solutions - isobutyl methyl ketone containing thenoyltrifluoroacetone, the aqueous sample solution and ethanol. The resulting homogeneous solution is sampled and this is introduced as a monosegment into a reaction coil, to perform the complete reaction between the analyte and the complexing agent. Then, the single phase monosegment is broken into two phases by adding a saturated NaNO₃ solution. Finally, the organic phase containing the analyte occupies the upper region of the monosegment (fixed in a vertical position) and it is passed through an on-line spectrophotometric detector, without using a phase separation. Under the experimental conditions evaluated, the calibration curve was linear at least up to 30 mg L⁻¹ of iron while samples can be processed at 60-80 h⁻¹.

Capítulo I

I. APRESENTAÇÃO

Com a crescente necessidade de serem feitas análises mais rápidas e mais complexas para uma ampla variedade de amostras, a Química Analítica tem-se voltado, em grande parte, para o desenvolvimento de sistemas automáticos, que tendem a suprir esta demanda, especialmente nas áreas de análises clínicas e química ambiental [1-3]. Por sua vez, os sistemas de análise em fluxo [4] - considerados como mecanizados¹ pela International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) [5-6] - também têm sido bastante explorados, visto que, de uma forma geral, costumam oferecer vantagens semelhantes aos automáticos, como: aumento de produtividade, redução de custos devido a baixo consumo de reagentes e amostras, maior segurança do analista/operador no manuseio de substâncias que potencialmente possam oferecer riscos à saúde e menor contaminação da amostra pelo meio ambiente. Estes sistemas podem ser controlados por microcomputadores, de forma a se obter o quase completo processamento das amostras, aquisição e tratamento de dados, o que vem a contribuir para a redução do tempo de análise e do esforço humano, bem como melhorar a qualidade dos resultados (precisão, exatidão e sensibilidade).

Embora haja diversos métodos analíticos sob a denominação genérica de análise em fluxo [4], o grande montante de trabalhos está centralizado na Análise por Injeção em Fluxo (FIA, *flow injection analysis*), a qual vem sendo disseminada com os mais diversos objetivos, incluindo a sua utilidade para o tratamento de amostras [7-19], precedendo as medidas da concentração das espécies de interesse. Portanto, os sistemas FIA podem ser caracterizados simplesmente como uma alternativa simplificada para transportar uma amostra até um dado detector ou terem utilização em etapas preliminares, que compreendam, por exemplo, separação de um dado analito dos demais componentes de uma matriz, eliminação de um grupo de interferentes ou uma forma de concentração. Neste sentido, tem-se verificado uma tendência ao desenvolvimento de técnicas de pré-tratamento

¹ Segundo a concepção da IUPAC, AUTOMAÇÃO (do inglês *automation*) refere-se ao uso combinado de dispositivos mecânicos e instrumentais para substituir, refinar, ampliar ou suplementar o esforço humano, no desempenho de um dado processo, no qual pelo menos uma das principais operações é controlada sem a intervenção humana, por um sistema de realimentação (*feedback*). MECANIZAÇÃO (do inglês *mechanization*), por sua vez, diferencia-se da automação por não ter o arbítrio para promover a realimentação citada, como, por exemplo, reprocessar uma amostra cuja concentração esteja fora da região linear de uma curva analítica.

precipitação e diálise, que costumam limitar a frequência das determinações e refletir diretamente nos custos.

No caso particular das extrações líquido-líquido (LLE, *liquid liquid extraction*), utilizando FIA, diversos trabalhos têm sido descritos na literatura desde a sua introdução em 1978 [20-21], focalizando as mais variadas matrizes. Em geral, elas costumam englobar as etapas de segmentação, extração propriamente dita e separação de fases. A primeira consiste em (i) dispor segmentos alternados, contendo ora fase orgânica, ora amostra dispersa num fluido aquoso, para serem propelidas em direção ao detector. Em seguida, deve ocorrer (ii) a transferência das espécies de interesse para a fase orgânica e, finalmente, costuma-se efetuar (iii) a separação das fases imiscíveis através de dispositivos adequados, para a posterior detecção. De acordo com o exposto, é evidente que as etapas (i) e (iii) são significativas para a eficiência da LLE em FIA, sendo de grande importância o seu controle, para se obter reprodutibilidade e sensibilidade a níveis aceitáveis nas determinações, com a menor dispersão possível das amostras [9, 22].

Desta forma surgiu a hipótese de serem investigadas as potencialidades do uso de sistemas que empregam os princípios da Análise em Fluxo Monossegmentado (MSFA, do inglês *monosegmented flow analysis*), introduzidos em 1985, por Pasquini e Oliveira [23] para se efetuarem as extrações em duas fases. Neste caso, a multissegmentação da amostra aquosa com a fase orgânica deveria ser substituída pela injeção de um único segmento de amostra, delimitado por duas bolhas de ar, seguido por outro segmento de fase orgânica contendo um complexante. A presença das bolhas seria, então, imprescindível para a introdução da solução extratora no sistema de fluxo e/ou seu posterior isolamento para a detecção. Com certeza este arranjo resultaria na construção de analisadores mais simples, dispensando o uso de segmentadores e separadores de fases, seguindo uma proposta mais recente [24-43].

Considerando o quadro apresentado, este trabalho foi desenvolvido em duas etapas distintas. Primeiramente foram feitas tentativas para a elaboração de um sistema capaz de efetuar extrações líquido-líquido em duas fases usando Análise em Fluxo Monossegmentado (LLE-MSFA). A filosofia adotada nesta etapa do trabalho foi a de procurar uma configuração simplificada, empregando componentes disponíveis no próprio laboratório, através da qual fosse possível explorar o maior número possível de variáveis, inclusive obter informações sobre o mecanismo envolvido no processo de extração.

Entretanto, a aplicação a qualquer matriz específica não foi objeto desta pesquisa. Os testes foram direcionados, principalmente, para a extração de Cd(II) em clorofórmio, a partir de soluções-padrão aquosas [44-45]. Alguns estudos foram estendidos para outros metais, como Cu(II), Zn(II), Fe(III) e Pb(II). O quelante utilizado, 1-(2-piridilazo)-2-naftol (PAN) foi dissolvido no solvente orgânico, sendo útil na determinação espectrofotométrica do metal.

Em outra etapa foram feitas as avaliações preliminares de um processo de extração em meio homogêneo, denominado fase única, através de MSFA, o qual é relevante para reações/extrações de cinética lenta. Utilizou-se para isto o sistema água-etanol-metilisobutilcetona (MIBK) para a extração de Fe(III) com o complexante tenoiltrifluoroacetona (HTTA) [46]. Neste último caso, os objetivos limitaram-se a construir um sistema de fluxo no qual fosse possível formar a fase única em linha pela mistura dos solventes, a fim de facilitar a complexação dos metais e finalmente recuperá-los na fase orgânica, através do rompimento do sistema ternário homogêneo, para a posterior detecção em linha.

Capítulo II

II. ANÁLISE EM FLUXO

Segundo a concepção da IUPAC [4], as técnicas analíticas, genericamente denominadas por Análise em Fluxo (FA, *flow analysis*), podem ser agrupadas de acordo com a forma de introdução da amostra (contínua ou intermitente) e com o tipo de fluxo gerado (segmentado ou não), conforme traz o esquema apresentado na Figura II.1.

Nesta seção serão mencionadas algumas das características que diferenciam as técnicas baseadas em amostragem intermitente, com exceção à Cromatografia Líquida. Informações detalhadas sobre esta classificação e princípios que regem cada um dos sistemas, bem como suas aplicações, podem ser encontrados em outras monografias e revisões [17-19, 47].

ANÁLISE EM FLUXO (FA)	- amostragem contínua	- segmentada - não segmentada		
		- aspiração da amostra	- fluxo segmentado - fluxo não segmentado	- Análise em Fluxo Contínuo (CFA)
	- amostragem intermitente		- fluxo não segmentado	- Análise por Injeção em Fluxo (FIA)
		- injeção da amostra	- fluxo monossegmentado	- Cromatografia Líquida em Coluna - Análise em Fluxo Monossegmentado (MSFA)

Figura II.1. Esquema de classificação das técnicas de Análise em Fluxo [4].

A Análise em Fluxo Contínuo (CFA) foi introduzida em 1957, por Skeggs [48] e constituiu o primeiro sistema de fluxo que causou grande impacto, particularmente na área de Análises Clínicas, tendo sido consolidada pelo uso dos *AutoAnalyzers* da Technicon [49].

As principais características atribuídas a CFA são a introdução da amostra por aspiração contínua com segmentação por ar e possibilidade da permanência do analito no sistema até ser atingido o estado de equilíbrio, conforme exigiam os conceitos da época [19, 47]. Devido ao modo de operação destes analisadores, pode ser verificada uma dispersão reduzida e, como consequência, pouca susceptibilidade à intercontaminação. Também é interessante a possibilidade de serem utilizados longos períodos de residência, em especial para reações de cinética lenta.

É conhecido o fato de que, no início do desenvolvimento deste método, costumavam-se remover as bolhas de ar imediatamente antes da chegada da zona de amostra na cela de detecção, com o propósito de poupar o registrador potenciométrico de dados espúrios e esforços mecânicos [47], o que limitava ainda mais a frequência de amostragem ($20\text{-}40\text{ h}^{-1}$) [9]. Entretanto, no estágio atual, são encontrados analisadores que dispensam o desborbulhamento ou até mesmo os sistemas portadores de celas de detecção que permitem a presença de bolhas, desenvolvidos com a finalidade de melhorar tanto a frequência de amostragem como a sensibilidade das medidas [19, 47].

Somente após cerca de duas décadas da implementação da CFA, Ruzicka e Hansen [50] demonstraram que as diferentes determinações poderiam ser feitas com sucesso em fluxo não segmentado e em estado não estacionário, sem o risco de intercontaminação. O novo conceito foi denominado Análise por Injeção em Fluxo (FIA) e consiste na injeção de um volume pré-definido da amostra num fluido transportador adequado (reativo ou não), através de válvulas rotatórias semelhantes às usadas em Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC) ou por meio de injetores proporcionais [20, 51-52]. A dispersão resultante, apesar de controlada, é maior que a correspondente em CFA. Contudo, o consumo de amostra e reagentes é mais limitado e a configuração do sistema mais simples, levando a uma frequência média de amostragem satisfatória (120 h^{-1}) [9].

Até o momento, este é o sistema de fluxo que causou maior impacto, com um número de publicações superior a cinco mil nos últimos vinte anos [8].

Finalmente, deve ser considerada a Análise em Fluxo Monossegmentado (MSFA), desenvolvida por Pasquini e Oliveira [23], que alia vantagens dos dois métodos anteriores - CFA e FIA. De acordo com a sua concepção original, consiste em introduzir a amostra num fluido transportador separada por duas bolhas de ar, caracterizando um monossegmento (Figura II.2). Com isto, consegue-se obter baixa dispersão da amostra, frequência de amostragem superior à CFA, pequeno consumo de amostra e reagentes, além de ser possível conduzir o ensaio com elevado tempo de residência.

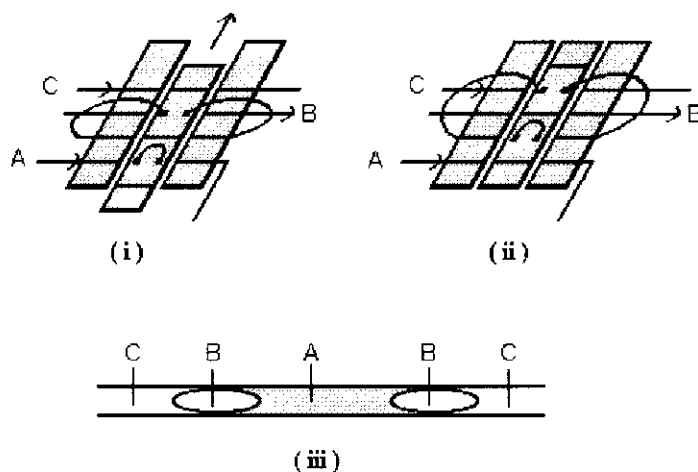


Figura II.2. Representação esquemática da válvula de introdução da amostra [20] nas posições de (i) amostragem e (ii) de injeção. Em (iii), um monossegmento típico de MSFA em meio homogêneo constituído pela amostra aquosa (A), delimitada por duas bolhas de ar (B), após a introdução no fluido transportador (C).

No primeiro trabalho descrito, semelhante ao ocorrido em CFA, houve a preocupação de não permitir a passagem das bolhas de ar pela cela de detecção, para evitar transtornos com o registrador potenciométrico. Utilizou-se naquela circunstância uma cela de permeação, colocada imediatamente anterior ao detector, para cumprir este objetivo. Outra alternativa apresentada posteriormente foi o desvio da zona de amostra para outra linha de transmissão contendo fluido transportador a uma vazão superior à da linha original [53]. Esta modificação foi interessante no sentido de promover um aumento da frequência de amostragem. Mais recentemente, Nogueira *et al.* [54] propuseram a realocação do detector espectrofotométrico para outra via de transmissão, usando uma única bolha após a amostra. Entretanto, deve ser lembrado que nem sempre a remoção do ar se faz necessária.

Reis *et al.* [55] comprovaram que a estabilidade da chama em espectrometria de absorção atômica não é comprometida pela presença de uma pequena bolha de ar localizada na região posterior da amostra.

Em contraste às situações mencionadas, as bolhas podem ser imprescindíveis em sistemas como o analisador com detecção espectrofotométrica multicanal, construído por Raimundo [47]. Neste caso, é através delas que sensores ópticos, colocados em posições estratégicas, monitoram a localização da amostra, para que seja efetuada a adição automática de reagentes (sequencial ou não) e, no instante oportuno, a detecção.

Além dos trabalhos já apontados, outras contribuições a MSFA podem ser encontradas na literatura [56-68], englobando determinações em meios homogêneos com variadas aplicações.

Cabe ainda mencionar a divergência encontrada para a nomenclatura referente a este tipo de sistema de fluxo. Tian *et al.*, por exemplo, empregaram ora os termos análise em fluxo contínuo monossegmentado [58], ora análise por injeção em fluxo segmentado [60], mesmo após terem introduzido erroneamente a expressão *segmental-FIA* [62].

Esta última nomeação também foi usada por Borzitsky *et al.* [65] em análises de fluoreto em água, mostrando desconhecimento da proposta feita por Pasquini e Oliveira [23].

Finalmente, são conhecidas outras variantes dos sistemas monossegmentados, nas quais somente a bolha de ar após a amostra está presente [54-55]. Com a recente publicação da IUPAC [4], para a normalização da nomenclatura a ser usada em Análise em Fluxo, acredita-se que estas divergências deixem de existir.

Capítulo III

III. PRÉ-TRATAMENTO DE AMOSTRAS ATRAVÉS DE SISTEMAS DE ANÁLISE EM FLUXO

III.1. MÉTODOS USADOS PARA SEPARAÇÃO E CONCENTRAÇÃO

Na atualidade é comum verificar-se uma busca contínua de técnicas analíticas que propiciem cada vez melhor seletividade e sensibilidade. No entanto, dada a complexidade das diversas matrizes existentes, a realização de algumas das operações preliminares à quantificação das espécies de interesse, como separação e concentração, costuma ser a etapa limitante das determinações (Figura III.1).

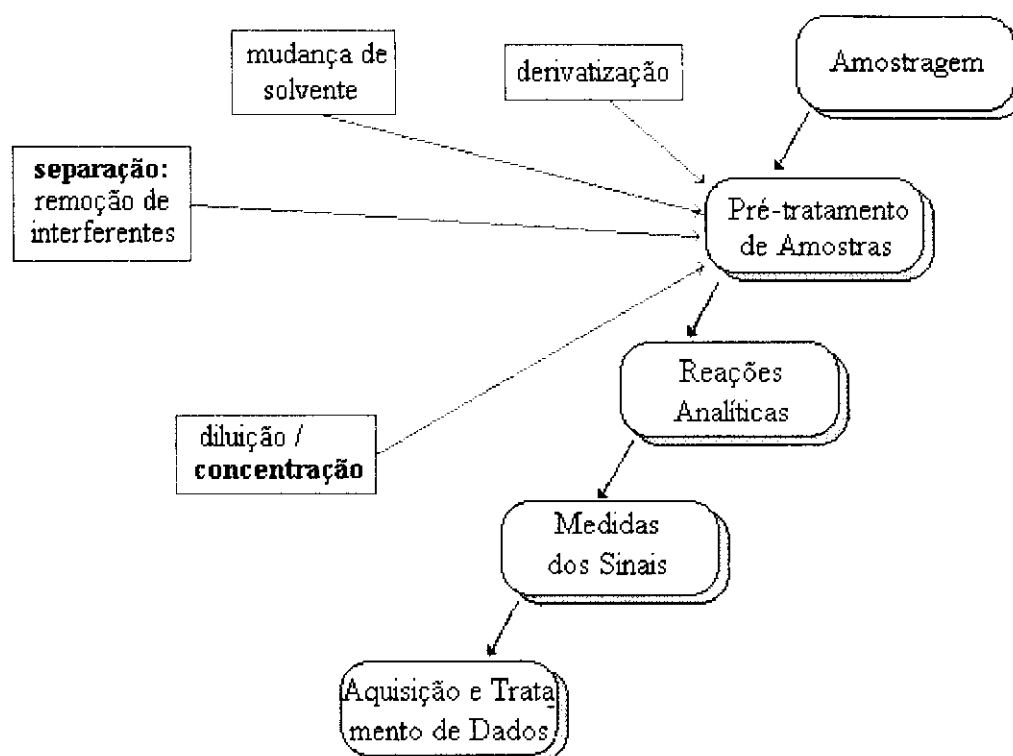


Figura III.1. Esquema de um processo analítico usual.

Dentro deste contexto, os sistemas de Análise em Fluxo têm sido úteis para o pré-tratamento de amostras, dada a sua versatilidade. Eles são capazes de substituir com mérito os processos manuais de separação, reduzindo custos, tempo de análise e manipulação de amostras, levando a um menor risco de contaminação e perdas [7, 9-19].

As primeiras técnicas de separação usadas em fluxo foram baseadas em diálise e extração por solventes, seguidas por difusão de gás, troca iônica e eletrodeposição. Somente mais tarde, os sistemas de fluxo passaram a ser empregados com o objetivo de concentrar as espécies de interesse.

Desde a sua introdução, as diferentes técnicas de pré-tratamento evoluíram bastante, quer em termos de configurações disponíveis ou aplicações. Contudo ainda pode ser verificado um emprego restrito das *técnicas de precipitação contínua/filtração* por razões diversas, as quais poderiam talvez estar associadas à forte tendência do precipitado adsorver nas paredes das vias de transmissão e na cela de detecção e à necessidade periódica de se limpar todo o sistema ou mesmo devido à falta de domínio sobre a formação de precipitados em fluxo [10]. A aplicabilidade destas técnicas à separação e à concentração já foi demonstrada para diversas classes de analitos, através de determinações diretas ou indiretas, com dissolução do precipitado ou não. Em termos de detecção, espectrometria de absorção atômica tem sido apontada com maior frequência, havendo ainda notificação do uso de outros detectores, como os de espectrofotometria UV-visível e eletrodos íon-seletivos [9-10, 69-71].

Por outro lado, as *técnicas de sorção* (adsorção, troca iônica e extração líquido-sólido) têm ganho interesse dentre os procedimentos de pré-tratamento por Análise em Fluxo nos últimos anos [9, 11, 72-80]. O seu destaque deve-se provavelmente à facilidade de operação em relação às demais técnicas e à robustez dos equipamentos. Além disso, é bastante versátil, sob o aspecto da variedade de materiais sorventes para a construção das microcolunas, agentes complexantes e eluentes. Outro fator ponderante na sua escolha é a capacidade de obter prontamente a concentração das espécies de interesse, em oposição aos métodos manuais que requerem elevado tempo de manuseio. No caso de FIA, em geral, um volume adequado de amostra é introduzido num fluido transportador e as espécies de interesse são retidas nas microcolunas, preenchidas por resinas de troca iônica ou agentes complexantes ligados a um suporte sólido. O restante da matriz é eliminado junto com o fluido transportador, ao ser propelido para fora do sistema de fluxo.

Finalmente, os analitos podem ser eluídos com um volume bastante reduzido de outra solução, para serem detectados em seguida. Com relação ao último quesito, vale ressaltar que os detectores usados seguem a mesma tendência apresentada para as técnicas de precipitação/filtração, com um número elevado de publicações por espectrometria de absorção atômica com chama.

As *técnicas eletroquímicas* também podem ser usadas nestas etapas preliminares de tratamento da amostra. Recentemente, Abollino *et al.* [81] demonstraram a sua eficiência na determinação de metais em águas marinhas. Neste trabalho compararam os resultados obtidos por voltametria de redissolução catódica adsortiva (ACSV- *adsorptive cathodic-stripping voltammetry*) na determinação de Cd, Cu, Fe, Ni e Zn com aqueles oriundos da concentração em linha usando microcoluna contendo sílica-C₁₈ e detecção por espectrometria de absorção atômica com forno de grafite. O uso de ACSV baseou-se na complexação do íon metálico com o ligante, seguido pela adsorção do complexo em eletrodo de Hg de gota pendente e consequente varredura de potencial na direção catódica, usando o modo de onda quadrada. Os dados obtidos com as duas técnicas foram altamente concordantes entre si, confirmando a adequação de ambas para a análise de águas marinhas.

Outro *grupo de técnicas de separação* encontrado em Análise em Fluxo é aquele fundamentado no emprego de *membranas*, o que inclui principalmente diálise, difusão de gás e alguns casos de extração por solventes [36-43, 82-85]. A amostra, após ser introduzida no sistema de fluxo, é transportada até a membrana por intermédio de um fluido doador, que não necessariamente reage com os analitos. Estes últimos atravessam seletivamente a membrana, sendo recebidos por um fluido coletor, que em geral contém um reagente, a fim de converter as espécies presentes numa forma química adequada para ser detectada.

Além das técnicas acima mencionadas para o pré-tratamento de amostras por Análise em Fluxo, destaca-se a *extração líquido-líquido* (LLE) [9, 22, 86], que constitui uma das mais utilizadas em laboratórios analíticos para fins de separação, devendo ser tratada oportunamente (seção III.2).

Finalmente deve ser considerado que, em algumas circunstâncias, é necessário usar mais de uma etapa de separação ou concentração para atender às exigências de seletividade e sensibilidade, em função da complexidade das matrizes [12]. Nestes casos, podem ser

feitas associações usando a mesma técnica ou não, através de interfaces similares [14, 36, 87-89] ou diferentes, como o acoplamento: (i) gás-líquido/líquido-líquido [90-92], (ii) líquido-sólido/líquido-líquido [93-94] ou (iii) líquido-sólido/gás-líquido [95-96].

A primeira situação de acoplamento usando interfaces diferentes pode ser exemplificada com um trabalho recente desenvolvido por Canada-Rudner *et al.* [91], no qual foi efetuada a concentração e determinação de Hg em amostras biológicas através de sistemas de fluxo combinando LLE com geração de vapor de Hg e detecção por espectrometria de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente (ICP-AES). Neste procedimento, após se efetuarem a digestão e a diluição das amostras por processos manuais, os extratos resultantes foram introduzidos no sistema continuamente, onde sofreram o tamponamento e, então, foram segmentados com isobutilmetilcetona (IBMK) contendo o agente extrator. Em seguida, procedeu-se à separação de fases por meio de membranas e parte da fase orgânica contendo as espécies de interesse foi injetada (500 μ L) em outra linha de IBMK/DMF (dimetilformamida) 1:1, onde ocorreu a produção de vapor de Hg, após a reação com SnCl_2 /DMF, adicionado por confluência no último fluido transportador citado. Finalmente, efetuou-se a separação gás-líquido e o vapor de Hg produzido foi submetido à quantificação por ICP-AES.

Um exemplo, representativo de associação do tipo (ii), foi descrito por van Staden e Hattingh [93], para a determinação de cobre em vitaminas e suplementos alimentares, exemplifica esta situação. Nele, a configuração do sistema FIA foi planejada de forma a realizar diálise, seguida por sorção em coluna de troca iônica (Dionex OnGuard - H; 1,2 cm de comprimento por 1,4 mm de diâmetro interno) e detecção por FAAS, após eluição em meio ácido. O controle das diferentes funções do sistema de fluxo apresentado foi feito com um microcomputador, baseado em medidas de tempo.

Ballesteros *et al.* [95], por sua vez, descreveram um método em fluxo que traz o acoplamento de técnicas envolvendo as interfaces do grupo (iii). Estes autores efetuaram a determinação das vitaminas D_2 (ergocalciferol) e D_3 (colecalciferol) em preparações farmacêuticas, combinando concentração, derivatização/eliminação de interferentes e determinação das espécies de interesse por cromatografia gasosa. Este trabalho consistiu em bombear as amostras oleosas por tempo determinado em direção a uma microcoluna de sílica gel, localizada na alça de amostragem de uma válvula rotatória para concentrar as vitaminas. Neste processo, entretanto, além destas espécies, ficaram retidos cerca de 25 %

dos triglicérides presentes nas formulações originais. Portanto, após eluição de ambos, houve necessidade de uma etapa de derivatização para aumentar a volatilidade dos ácidos graxos, de forma que eles não passassem a interferir na separação cromatográfica final. Por sua vez, o excesso de reagente usado na derivatização (metilato de potássio) também precisou ser separado dos produtos da reação (ésteres metílicos de ácidos graxos) e dos analitos, contidos em solvente orgânico. Para isto, adicionou-se água por confluência, o que levou à formação de segmentos alternados das duas fases imiscíveis. Após a transferência do reagente para a fase aquosa, procedeu-se a separação das duas por meio de membranas. A fase aquosa foi então descartada e a fase orgânica foi reamostrada para ser introduzida no cromatógrafo e completar a separação e a quantificação.

Conforme citado anteriormente, inúmeras ilustrações sobre este tema podem ser encontradas na literatura, contudo a ocasião dispensa um tratamento exaustivo a respeito.

III.2. EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO EM FLUXO

Independente da LLE ser efetuada por procedimento manual ou pelo uso de qualquer tipo de sistema mecanizado ou automatizado, ela é caracterizada pela transferência de solutos entre duas fases que formam um sistema heterogêneo, tendo como principais objetivos: (i) melhorar a seletividade de uma técnica de detecção, separando o elemento de interesse dos constituintes majoritários de uma matriz ou somente separar os interferentes mais significativos e (ii) elevar a sensibilidade, concentrando o analito ou o isolando numa fase, onde é observado aumento de sinal analítico. Portanto, para o cumprimento destes itens, é necessário que volumes definidos das duas fases imiscíveis sejam colocados em contato intensivo para facilitar a distribuição das espécies de interesse entre os referidos solventes. Em geral, a transferência dos solutos contidos numa solução aquosa para a outra fase é possível mediante a formação de espécies neutras como, por exemplo, quelatos ou compostos de associação iônica [97-98].

Na literatura há menções sobre o uso de métodos para se efetuar LLE, em diferentes graus de automação, com o intuito de se reduzir a intervenção humana. São descritos, por exemplo, os extratores por batelada (do inglês *batch liquid-liquid extraction process*) que costumam ser controlados por microcomputador e incluem a seguinte

sequência de operações: (i) adição de amostra, reagentes e fase orgânica num reator, através de dispositivos especiais como buretas automáticas, (ii) agitação das fases imiscíveis para promover as reações de complexação, (iii) separação de fases por centrifugação, (iv) remoção das mesmas para outro local adequado, conforme necessidade do usuário e (v) limpeza do reator [19, 99].

Apesar da existência de diversas alternativas para automação, os extratores que empregam os princípios da Análise em Fluxo (FA, do inglês *flow analysis*) são os que têm merecido maior atenção devido à facilidade de implementação, sendo encontrados em variadas configurações.

III.2.1. Descrições Gerais do Sistema

A Figura III.2 traz um esquema dos componentes fundamentais para efetuar extração líquido-líquido por análise em fluxo (LLE-FA), a saber:

- (i) o segmentador de solventes, através do qual ocorre a confluência de duas linhas de transmissão, por onde são propelidas as fases orgânica e aquosa, devendo gerar segmentos regulares e alternados das duas fases imiscíveis;
- (ii) a bobina de extração, que recebe o fluxo proveniente do segmentador, constituindo o local onde ocorre a transferência das espécies de interesse de uma fase para outra e
- (iii) o separador de fases, localizado após a bobina de extração, que divide o fluxo segmentado, recuperando as fases imiscíveis em linhas de transmissão distintas para posterior detecção.

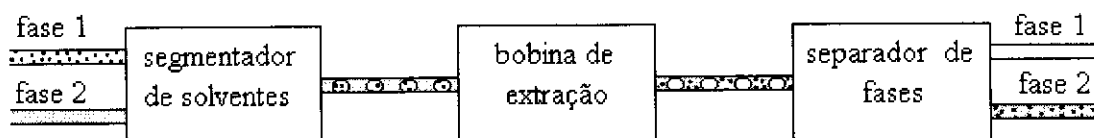


Figura III.2. Operações básicas encontradas em LLE-FA. Em vermelho, espécies de interesse.

O controle de cada uma destas operações é de extrema importância para obter baixa dispersão da amostra e, em consequência, elevada sensibilidade nas determinações, devendo ser tratada separadamente.

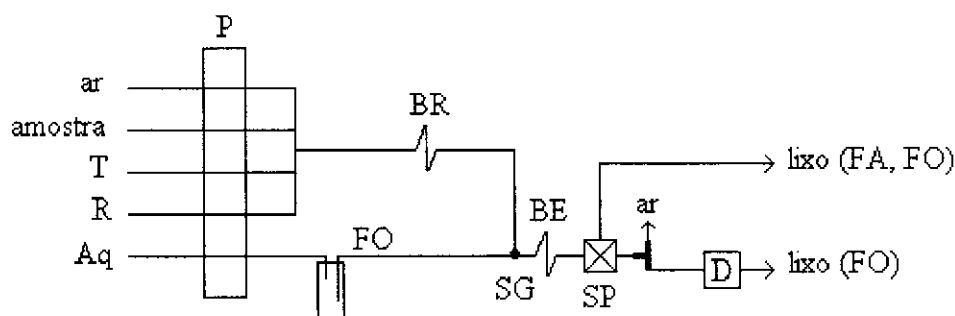
Considerando as afirmações acima, os pesquisadores têm buscado aprimorar os extratores, através da utilização de configurações variadas e da construção de dispositivos específicos, na tentativa de contornar os problemas inerentes à técnica. Apesar das inúmeras modificações apresentadas, as configurações podem ser enquadradas em basicamente três classes, conforme ilustrado na Figura III.3 [19].

A análise dos esquemas citados permite verificar que eles apresentam em comum (i) uma unidade de propulsão dos fluidos, exemplificada pela bomba peristáltica e pelas vias de transmissão; (ii) um sistema de amostragem, representado pela válvula rotatória ou injetor proporcional ou até mesmo um amostrador automático; (iii) demais componentes típicos da LLE-FA, como segmentador, bobina de extração e separador de fases e (iv) sistema de detecção.

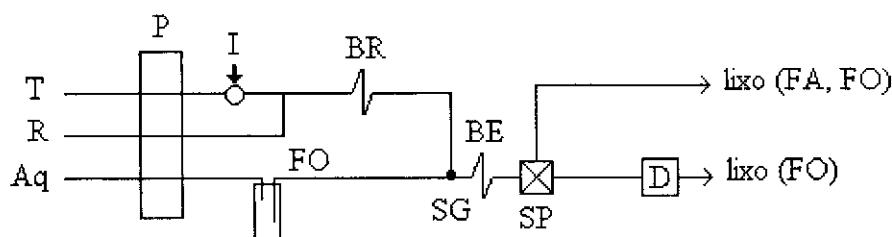
Embora as diferentes alternativas de transporte da amostra até o detector, após a separação de fases, esteja indicada somente para a terceira configuração da Figura III.3, elas podem se dar indistintamente em qualquer configuração LLE-FA, dependendo, por exemplo, do tipo de detector a ser utilizado. Assim sendo, a detecção pode ser direta [9, 20-21, 100] (*on-line direct delivery*) ou descontínua (*off-line collection delivery*), isto é, por coleta dos extratos em recipientes, para posterior medida num detector fisicamente isolado [101]. Outra forma de condução da zona de amostra seria a coleta do extrato numa alça de amostragem, logo após a separação das fases, seguida pela sua introdução noutro fluido transportador, ou seja, reamostragem por sistema FIA (*on-line collection delivery*) [102-105].

No caso específico de amostragem contínua sem segmentação por ar [Figura III.3 (iii)] e detecção direta, os sistemas costumam ser designados por extratores completamente contínuos. Vijayalakshmi e colaboradores [100] empregaram um destes analisadores para a determinação de diversos elementos presentes em óxido de urânio, na faixa de 1 a 45 $\mu\text{g L}^{-1}$. Neste trabalho, o urânio, presente originalmente em amostra aquosa, foi extraído na fase orgânica para posterior descarte, enquanto a fase aquosa, contendo as espécies de interesse, foi direcionada para o ICP-MS.

(i)



(ii)



(iii)

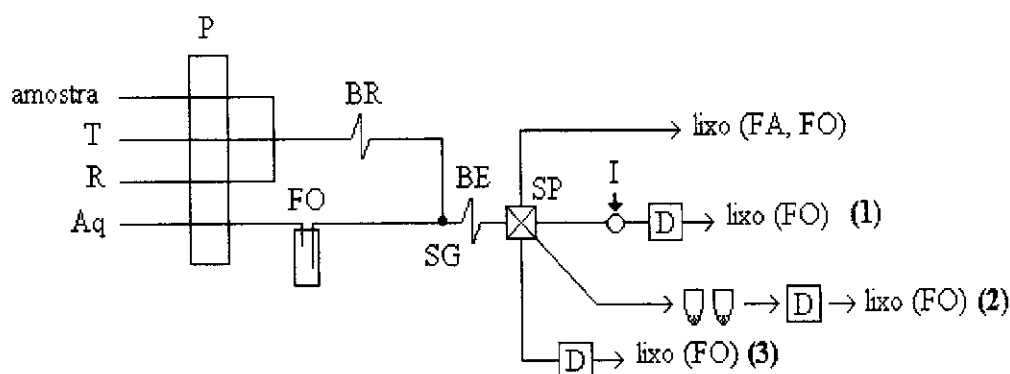


Figura III.3. Sistemas de fluxo utilizados para extração líquido-líquido, nos quais a amostra pode ser introduzida (i) segmentada por ar ou [(ii) e (iii)] não. No segundo caso, a distinção deve-se ao uso (ii) injeção da amostra ou (iii) adição contínua. Aq, transportador aquoso usado na propulsão da fase orgânica por deslocamento; BE, bobina de extração; BR, bobina de reação; D, detector; FA, fase aquosa; FO, fase orgânica; I, injeção de amostra; P, bomba peristáltica; R, reagente ou solução-tampão; SG, segmentador; SP, separador de fases e T, transportador aquoso. As possíveis formas de detecção estão indicadas em (iii) por: (1) reamostragem por FIA (*on-line collection delivery*), (2) descontinua (*off-line collection delivery*) ou (3) direta (*on-line direct delivery*).

Retomando aos esquemas apresentados na Figura III.3, verifica-se que as principais diferenças encontradas entre extrações por CFA ou FIA residem na forma de introdução da amostra (aspirada em CFA e injetada em FIA) e na presença de bolhas de ar na primeira, conforme levantado no capítulo anterior. Tendo-se em vista estes princípios de funcionamento dos analisadores, é perfeitamente compreensível os motivos pelos quais os primeiros sistemas descritos, baseados em CFA [49, 106-109] foram perdendo popularidade em relação aos de FIA. Estes últimos, introduzidos em 1978 [20-21], hoje apresentam quase a totalidade dos trabalhos desenvolvidos na área. Em 1991, Kuban [22] revisou o assunto, abordando cento e sessenta publicações, ocasião em que discutiu os aspectos teóricos, instrumentação e aplicação à determinação de íons metálicos, ânions inorgânicos, agentes tensoativos e drogas, dentre outros.

Nas próximas seções, estes tópicos serão tratados com o intuito de focalizar o atual estágio de desenvolvimento e as tendências mais recentes em extrações líquido-líquido por sistemas de fluxo não segmentados por ar.

III.2.2. Aspectos Teóricos da LLE-FA e Instrumentação

III.2.2.1. Introdução da Amostra

Em processos convencionais de LLE-FA, as amostras, em geral, costumam ser introduzidas em volumes discretos compreendidos entre 20 μL e 200 μL ou continuamente num fluido transportador [Figura III.3 (ii) e (iii), respectivamente], podendo confluir com outras linhas contendo solução-tampão ou reagentes orgânicos. Portanto, nesta primeira fase que antecede a segmentação das fases, tem início a dispersão da amostra, de forma similar a qualquer sistema FIA em meio homogêneo. Toei [110], visando a minimização deste efeito, propôs uma configuração para a LLE-FA, na qual a amostra foi injetada após a segmentação das fases. Um aumento da sensibilidade foi observado e os sinais analíticos obtidos neste sistema modificado foram mais simétricos que os correspondentes encontrados no sistema convencional, confirmando que o percurso existente entre o injetor

e o segmentador contribui significativamente para a dispersão total². A precisão também foi melhorada (desvio padrão relativo - rsd - 0,9 % contra 2,0 % no sistema convencional) e a faixa linear da curva analítica foi ampliada.

III.2.2.2. Segmentação

A segmentação das fases dá-se através de dispositivos especialmente construídos, com a finalidade de melhor controlar a reprodutibilidade e o tamanho dos segmentos gerados por confluência das fases imiscíveis. Quando estes componentes levam a um padrão de segmentação insatisfatório, pode ser observada uma maior dispersão da amostra, assim como uma diminuição na eficiência da extração e da separação, o que leva a uma dificuldade no processamento dos sinais analíticos e perda considerável de precisão. Por outro lado, se a segmentação for adequada, a etapa de separação das fases imiscíveis poderá ser eliminada, a ponto de ser favorecido, por exemplo, o monitoramento das espécies em uma das fases, via microcomputador, por leituras intermitentes a intervalos de tempo pré-definidos [26, 30-31]. Portanto torna-se clara a necessidade da escolha criteriosa de um segmentador, baseado nas condições experimentais que o analisador será submetido e nos objetivos de seu uso. Assim sendo, os dispositivos usados em sistemas com baixas vazões totais (F_T) e razão F_{aq}/F_{org} próxima à unidade³ serão diferentes dos exigidos nas configurações onde se pretende concentrar as espécies de interesse (F_{aq}/F_{org} elevados) ou ainda para sistemas que operam sem separação de fases [22, 115].

Diversos tipos de segmentadores têm sido descritos desde o surgimento da LLE-FA [20-21], ocasião em que se empregaram os clássicos separadores em forma de T . Estes podem ser confeccionados em vidro, aço inox, polímeros fluorados ou combinação de materiais hidrofílicos e hidrofóbicos [115-116] e costumam ser orientados de forma que a entrada da fase aquosa e a emergência das duas fases segmentadas estejam sobre o eixo principal do analisador. A fase orgânica, por sua vez, é introduzida em direção

² A dispersão em LLE-FA ocorre ao longo de todo o percurso analítico, o que inclui as seguintes contribuições: (i) antes da segmentação das fases; (ii) no segmentador; (iii) na bobina de extração; (iv) no separador de fases; (v) no percurso entre o último componente e o detector e (vi) no próprio sistema de detecção [9, 22, 111-114].

³ A vazão total (F_T) corresponde à somatória das vazões individuais das duas fases imiscíveis ($F_T = F_{aq} + F_{org}$). A razão entre as vazões das fases aquosa e orgânica é dada por F_{aq}/F_{org} .

perpendicular ao eixo mencionado. Uma das modificações propostas para os segmentadores em *T* é ilustrada na Figura III.4. Nela, a inserção longitudinal de um tubo de politetrafluoretileno (PTFE), na região próxima à saída do fluxo segmentado, permite controlar o tamanho dos segmentos orgânicos formados. Tais segmentos são deslocados da cavidade do segmentador quando a força hidrodinâmica, imposta pela fase orgânica, torna-se igual às forças interfaciais que os mantinham presos ao local. Como as forças hidrodinâmicas tendem a aumentar para vazões de fase aquosa mais elevadas, o emprego destas últimas leva à formação de segmentos orgânicos proporcionalmente menores. Assim, quando a vazão da fase aquosa supera um dado valor limite, os segmentos orgânicos tendem a desaparecer formando um filme contínuo nas paredes do tubo, passando a reagrupar-se desordenadamente mais adiante, dando origem a uma segmentação não repetitiva. Impurezas hidrofóbicas ou irregularidades nas paredes do compartimento de vidro, elevadas F_T e agentes tensoativos também podem modificar o padrão dos segmentos gerados.

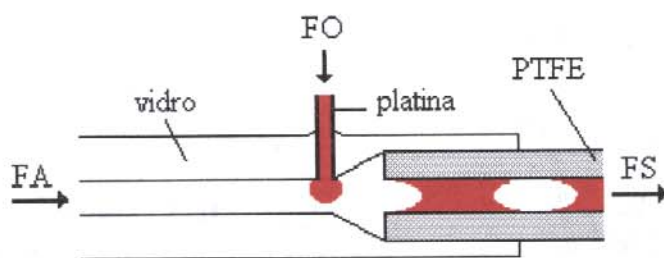


Figura III.4. Esquema representativo de um segmentador não coaxial [9]. FA, fase aquosa; FO, fase orgânica; FS, fases segmentadas.

Outros segmentadores não coaxiais conhecidos são os em forma de *Y* [89] e *W* [105], que não apresentam diferenças significativas com respeito ao padrão de segmentação dos *T* clássicos [9]. Contudo, os segmentadores de vidro do tipo A-8 T modificados (Technicon), semelhantes ao apresentado na Figura III.4, os coaxiais e os mecânicos, como as válvulas rotatórias de seis vias, têm sido apontados como os que produzem melhor padrão de segmentação. Kuban *et al.* [116] comprovaram que a reprodutibilidade obtida com os conectores A-8 T é satisfatória ($\text{rsd} < 10\%$) para F_{aq} compreendida entre 0,3 e 10,0 mL min^{-1} e $F_{\text{aq}}/F_{\text{org}}$ de aproximadamente 0,3 a 12,5, usando

tubos de transmissão com 0,7 mm de diâmetro interno. Contudo, os melhores resultados foram obtidos para F_{aq}/F_{org} na faixa de 1 a 5, com precisão melhor que 3,0 %. Estes segmentadores podem ser usados em sistemas de LLE-FA com separadores em forma de T, não sendo recomendáveis quando membranas são os separadores escolhidos, devido ao aumento de pressão, que poderia levar a uma segmentação do tipo flutuante.

Por sua vez, o uso de segmentadores coaxiais com canais de entrada simples ou não [Figura III.5 (i) e (ii)], construídos em vidro e difluoreto de polivinila (PVDF) originam um padrão de reprodutibilidade elevada, com desvios-padrão relativos das medidas menores que 2 % [117-119]. Estes segmentadores funcionam relativamente bem para F_T de até 10 mL min⁻¹ e para F_{aq}/F_{org} variando entre 2 e 40 e permitem que o comprimento dos segmentos sejam regulados (entre 2 e 50 mm para a fase orgânica e na faixa de 3 a 300 mm para a fase aquosa), dependendo de ajustes, como a mudança do diâmetro do capilar de entrada e das vazões dos dois solventes imiscíveis. O diâmetro interno da bobina de extração empregada nestes estudos foi também de 0,7 mm.

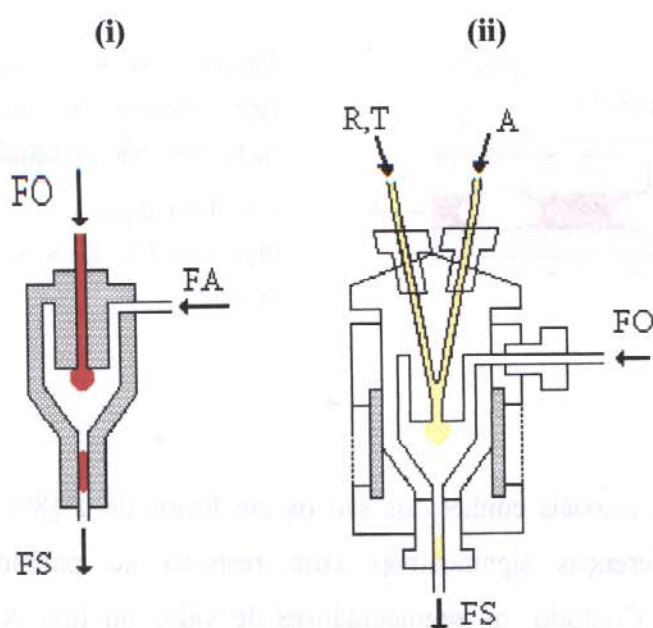


Figura III.5. Segmentadores coaxiais com canal (i) simples ou (ii) duplo. A, amostra; FA, fase aquosa contendo amostra; FO, fase orgânica; FS, fases segmentadas; R, reagente aquoso e T, solução-tampão.

No caso específico de segmentadores coaxiais com canais duplos, a etapa de homogeneização de amostra e reagentes num fluido transportador antes da segmentação pode ser eliminada, reduzindo a dispersão total do sistema. Isto se deve ao fato destes

dispositivos permitirem a introdução simultânea de amostra e de reagente formando os segmentos aquosos, os quais são prontamente intercalados à solução orgânica. Com base nestes dados, este tipo de segmentadores têm sido empregado em LLE-FA, dispensando o uso de bobinas de reação, válvulas amostradoras e separadores de fases, devido à alta reprodutibilidade. Além disto, pode ser aplicado para o estudo de coeficientes de partição, diluição de amostras e titulações ácido-base [30, 117], partindo do princípio que cada segmento de fase aquosa forma um sistema independente dos outros segmentos.

Apesar das vantagens oferecidas, alguns cuidados devem ser tomados na escolha do material e da geometria da câmara de confluência dos segmentadores coaxiais, especialmente na porção cônica, para que se tenha o menor volume morto possível e se evite a aglomeração de impurezas nas paredes, levando ao processo flutuante de segmentação. É necessário também que não seja observada a presença de bolhas no interior dos mesmos.

A elevada reprodutibilidade obtida com os segmentadores coaxiais torna-os comparáveis aos segmentadores mecânicos, do tipo injetores, acionados por motor ou mecanismo pneumático (Figura III.6). Estes últimos levam à introdução de volumes altamente precisos e reprodutíveis de uma fase no fluxo contínuo de outra, com tamanho de segmento controlado unicamente por um volume pré-determinado da alça de amostragem, sem serem afetados por outros fatores experimentais, como a presença de agentes tensoativos. A reprodutibilidade da segmentação é comprometida somente a vazões de fases muito baixas ou extremamente altas.

Finalmente, outra alternativa usada para se conseguir segmentação uniforme é o bombeamento intermitente das duas fases imiscíveis, através de bombas peristálticas equipadas com motor de passo e controladas por microcomputador [22, 31].

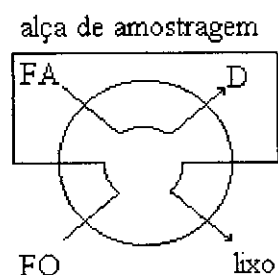


Figura III.6. Segmentador mecânico tipo válvula de 6 vias. FA, fase aquosa; FO, fase orgânica e D, detector.

III.2.2.3. Extração

O mecanismo de transferência das espécies de interesse de uma fase para outra em LLE-FA tem sido extensivamente estudado [30, 111-113, 120]. Esta etapa processa-se quase que exclusivamente numa bobina de extração, motivo pelo qual ela necessita ser rigorosamente escolhida. A eficiência da extração e a dispersão resultante são influenciadas pelo material usado na confecção destas bobinas e de suas dimensões (diâmetro e comprimento).

No caso do analito encontrar-se originalmente em solução aquosa, é comum a utilização de tubos de PTFE com diâmetro interno compreendido entre 0,5 e 1,0 mm [9]. Para as situações inversas, nas quais o analito orgânico deve ser extraído num meio aquoso, são usados tubos de vidro ou aço inoxidável [22]. Esta escolha deve-se ao fato de, durante o processo de extração, a parede interna do tubo permanecer recoberta por um filme do solvente pelo qual tenha maior afinidade, conforme demonstrado por Nord e Karlberg [120]. Este filme é responsável pela transferência das espécies, por difusão, no sentido perpendicular ao eixo principal (extração radial), enquanto a extração axial é comandada pelo menisco entre os segmentos formados pelas duas fases imiscíveis que se acham em posições adjacentes, como exemplificado na Figura III.7 [22, 86, 113], onde também pode ser observado o transporte do analito no interior de cada segmento das duas fases.

Em função do mecanismo descrito, tem-se observado que as extrações, particularmente as de cinética lenta, são favorecidas pela presença de segmentos de tamanho reduzido, já que isto implica aumento da área interfacial, representada sob este aspecto, pela extração axial. No entanto, segmentos muito pequenos devem ser evitados, pois podem levar à formação de um filme contínuo sobre a parede interna dos tubos.

Com relação à eficiência do processo de extração e à dispersão existe ainda um comprometimento entre a vazão total utilizada (F_T) e o comprimento da bobina, uma vez que o processo depende da transferência de massa e, portanto, do tempo de residência do analito no sistema. Com isto, o ajuste das condições experimentais de forma satisfatória pode levar à transferência de analito entre as fases da ordem de 80 a 99% [9].

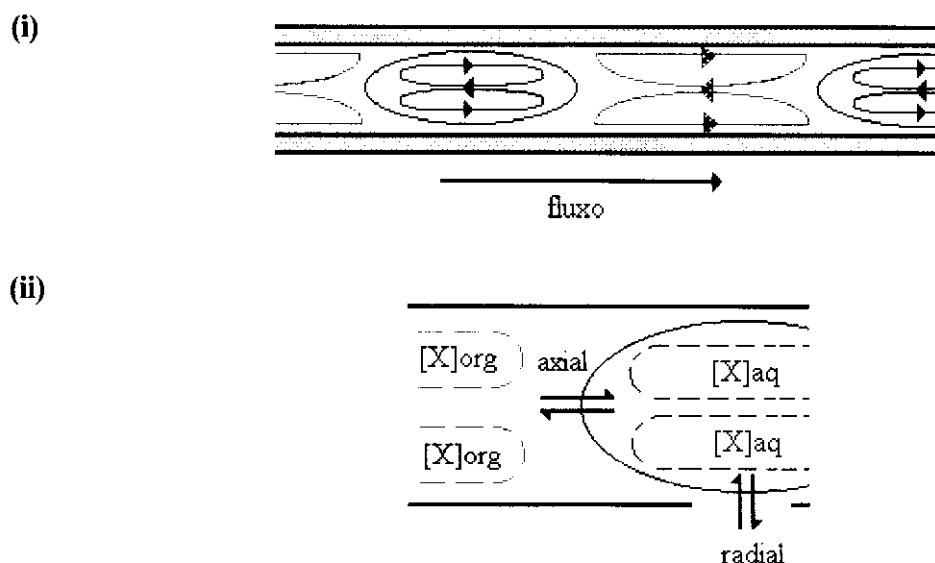


Figura III.7. Diagrama esquemático do fenômeno de transporte em LLE-FA. Em (i) encontra-se o padrão de mistura intra-segmento e em (ii), transferência de massa por difusão. [X], espécie de interesse; aq, aquosa; org, orgânica; ■, fase aquosa e ■, fase orgânica.

A geometria dos tubos e a qualidade de sua parede interna também influem sobre o processo. Na configuração helicoidal, usualmente encontrada, o transporte de massa é incrementado em resposta à força centrífuga introduzida [18], quando comparado com tubos dispostos linearmente. Outros recursos usados para o aumento de transferência de massa são o uso de banhos termostatizados, onde as bobinas são imersas, ou o uso de ultra-som [22, 121].

A diferença de viscosidade entre dois solventes imiscíveis também pode atuar negativamente sobre o processo de extração. Na presença de um solvente com viscosidade elevada, ocorre redução da homogeneização radial e consequentemente do processo global de transferência de massa e, com isto, o analito deve permanecer um tempo maior no sistema para que a sua extração seja efetiva. Por outro lado, o maior tempo de residência é acompanhado de um correspondente alargamento de picos.

Além da bobina de extração, o processo se dá em menor extensão no segmentador e no separador de fases.

III.2.2.4. Separação de Fases

A separação completa das fases imiscíveis que, em geral, antecede a detecção dos elementos de interesse é difícil de ser obtida. De acordo com os dados da literatura, a sua eficiência varia entre 80 e 100 %, dependendo das condições experimentais, que incluem a escolha de um separador adequado. É desejável que este componente apresente algumas características, como: durabilidade, seja inerte a produtos químicos e possua um volume interno pequeno, tal que contribua o mínimo possível para a dispersão total [22, 114].

O uso correto dos separadores é ainda crítico para a estabilidade da linha de base e para a razão sinal-ruído do sistema de detecção, pois é comum a contaminação da cela do detector com solução aquosa, no início do processo de LLE-FA, no qual a fase orgânica está sendo monitorada.

Estes componentes podem ser agrupados em três classes distintas, de acordo com os mecanismos presentes na separação: (i) aqueles baseados na diferença de densidade entre as duas fases imiscíveis, representados por diferentes câmaras e conhecidos como separadores gravitacionais [20, 108, 122]; (ii) aqueles geralmente na forma de T de vidro, contendo fitas ou discos de material hidrofílico ou hidrófobo inserido em sua cavidade, para auxiliar o processo de separação (gravidade/afinidade) [21] e (iii) os separadores por membranas [22, 103, 105, 123-139] (Figuras III.8 e III.9).

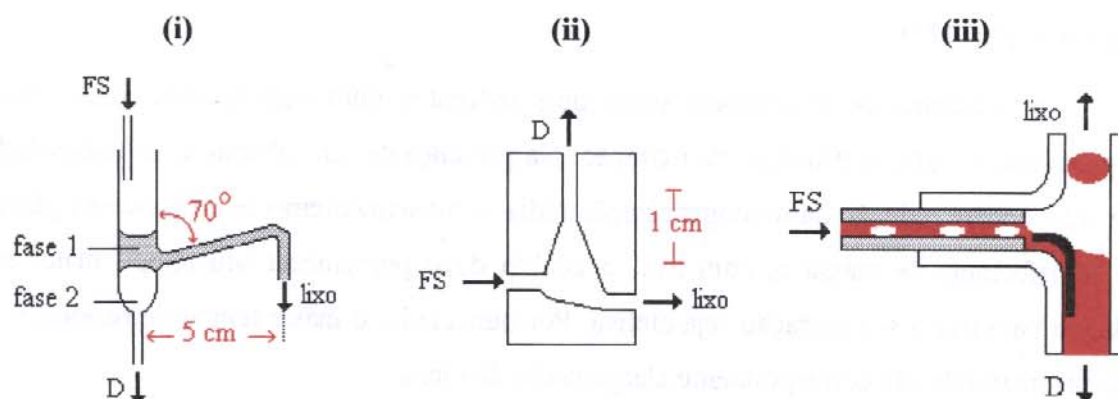


Figura III.8. Separadores usados em LLE-FA. Modelos de câmaras gravitacionais usadas em (i) CFA [108] e (ii) FIA [20]. Em (iii), separador por gravidade/afinidade [21]. D, detector e FS, fases segmentadas.

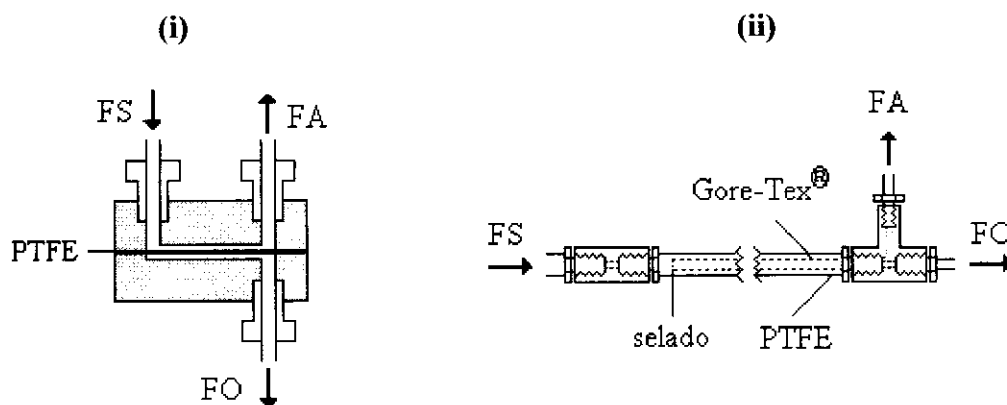


Figura III.9. Separadores com membranas. Em (i), tipo sanduíche e em (ii), separador coaxial [131]. FA, fase aquosa; FO, fase orgânica e FS, fases segmentadas.

O terceiro grupo, introduzido por Kawase *et al.* [140] em 1979, têm sido preferido aos demais e pode ser utilizado com uma faixa mais extensa de solventes imiscíveis em água, porque a diferença de densidade entre as fases não é condição limitante do processo. Entretanto, a sua permeabilidade pode ser alterada na presença de agentes tensoativos e outras matrizes complexas, não sendo o tipo recomendável nestes casos [9, 105]. A presença de bolhas de ar também afeta a separação e a reprodutibilidade dos experimentos, sendo mais crítica, que para os separadores em forma de *T*.

Este tipo de separação fundamenta-se na afinidade estabelecida entre membranas de natureza hidrofílica ou hidrofóbica e os solventes polares ou apolares, respectivamente. A seleção de qualquer um destes dois tipos é dependente da natureza do solvente a ser coletado. Como é mais trivial a extração de espécies provenientes de meio aquoso para um solvente orgânico, as membranas hidrofóbicas são as que têm maior utilização, em particular, aquelas confeccionadas em PTFE [9]. Estes separadores podem ser encontrados na forma de fitas ou discos presos a um suporte sólido ou não [22], ou ainda na forma de membranas tubulares [131, 139]. O uso de suportes é recomendado como alternativa para aumentar a sua durabilidade. Dados da literatura [22] indicam que membranas simples de Fluoropore com poros de 1,0 μm não resistem a um tempo de uso superior a uma hora, embora se saiba que este tempo de vida útil é dependente não só da natureza da membrana, mas também das condições experimentais a que está sendo submetida. Ainda que os trabalhos relatem o emprego de material com poros na faixa compreendida entre 0,2 e 20

μm , grande parte dos pesquisadores prefere aquelas com poros de aproximadamente $1,0 \mu\text{m}$ e espessura de $0,1 \text{ mm}$ [9].

Curran e Marden [131], por sua vez, avaliaram o uso de um separador de fases, onde uma membrana tubular de porosidade controlada foi disposta coaxialmente no interior de um tubo de politetrafluoretileno (PTFE). Este dispositivo é mostrado na Figura III.9, onde também podem ser vistas a entrada do fluxo segmentado e as respectivas saídas para as fases orgânica e aquosa. Segundo estes autores, ele foi rigorosamente testado em ensaios de extração do álcool benzílico em tetracloreto de carbono e apresentou resultados satisfatórios, principalmente em termos de dispersão. Os tubos de Gore-Tex[®] mais utilizados durante as determinações quantitativas foram os com poros com $2,0 \mu\text{m}$, pois diâmetros maiores causaram aumento na dispersão (picos mais largos). O comprimento dos tubos variou entre $9,8$ e $26,9 \text{ cm}$, sendo os menores os mais adequados, pelo mesmo motivo exposto. A durabilidade foi excelente, visto que não houve rompimento da membrana durante os meses em que o projeto foi desenvolvido.

III.2.3. Sistemas de Fluxo Alternativos para LLE

Apesar da variedade disponível de componentes típicos para efetuar LLE-FA, os pesquisadores têm procurado a cada dia novas alternativas para minimizar os problemas decorrentes de segmentação e separação de fases. Em razão disto, pode ser observado um crescente investimento na construção de unidades e equipamentos de alta qualidade, que se mantêm estáveis por longos períodos de uso e permitem medidas mais reprodutíveis. Cabe ao usuário selecionar o grau de sofisticação a ser implementado, de acordo com as suas necessidades. Dentro deste contexto, inúmeros trabalhos têm sido relatados, nos quais pode-se dispensar a separação de fases, efetuando-se a monitoração dos segmentos, através de microcomputadores, com o uso de programas aplicativos que permitem também realizar todo o tratamento de dados.

Lucy e Cantwell [111] propuseram uma configuração deste tipo, na qual a detecção foi feita no próprio tubo de extração (*on tube*), através de um conjunto formado por um diodo emissor de luz (LED) e um fotodetector, devidamente posicionados. Neste trabalho,

executou-se um programa capaz de identificar a largura do primeiro segmento de fase orgânica num fluido segmentado, através de transientes rápidos (*spikes*) formados na interface das duas fases imiscíveis. Uma vez definido este parâmetro, foram feitas as leituras para a região central do segmento e calculada a sua absorbância média. Entretanto, como a aquisição de sinais dava-se mediante intervalos de tempo pré-definidos, este procedimento não se prestava para discernir os dados em casos de segmentação irregular. Thommen *et al.* [31] também usaram este princípio de discriminação de sinais entre os segmentos das fases imiscíveis para a determinação de pesticidas em efluentes. O sistema empregou bombas tipo seringa, controladas por microcomputador, a fim de obter uma segmentação de fases altamente reprodutível. Os segmentos gerados, com volumes da ordem de 4 μL para a fase aquosa e 2 μL para a fase orgânica, puderam ser identificados unicamente devido à presença dos transientes rápidos nas interfaces formadas, em função das diferenças nos índices de refração. As leituras foram feitas em 225 nm por intermédio de fibras ópticas direcionadas perpendicularmente a um tubo capilar de vidro com um volume iluminado menor que 1 μL . Após a aquisição de sinais a altas frequências (ao menos 20 leituras por segmento), os transientes foram eliminados e os sinais relativos à fase orgânica puderam ser isolados daqueles referentes à fase aquosa. Entretanto, o limite de detecção encontrado para o sistema em questão foi superior ao de LLE-FA com separação convencional de fases (30 mg L^{-1} contra $< 1 \text{ mg L}^{-1}$). Na configuração proposta posteriormente por Liu e Dasgupta [24], também sem separação física das fases imiscíveis, foi sugerido o uso simultâneo de dois comprimentos de onda diferentes, dos quais o de valor não específico serviria para reconhecer as fases, enquanto o outro deveria monitorar a concentração da espécie de interesse. A validade do método foi demonstrada para a determinação de agentes tensoativos aniônicos (65 μL) por formação de par iônico com azul de metileno e extração em clorofórmio, usando uma cela de detecção com um volume de cerca de 60 nL. Recentemente, Ortiz-Boyer *et al.* [26] também usaram o artifício de leitura em vários comprimentos de onda para discriminar as fases em LLE-FA. O fluxo obtido com segmentos curtos das duas fases, após percorrer a bobina de extração, foi conduzido a uma câmara de vidro, onde os segmentos imiscíveis foram agrupados, de maneira a se tornarem longos o suficiente para ocupar toda a cela de detecção de um espectrofotômetro com arranjo de diodos. Foram usados três comprimentos de onda, dos quais dois foram selecionados com o mesmo propósito citado no trabalho anterior, enquanto o terceiro serviu para a correção de flutuações de sinal.

Outros recursos utilizados para eliminar a etapa de separação de fases e, em alguns casos, também a segmentação têm sido apresentados por diversos autores. São descritas, por exemplo, as configurações com mudança repetitiva do sentido de fluxo (*iterative reversal flow methodology*) [32, 34-35], nas quais os componentes típicos de LLE-FA inexistem. Nestes casos, um volume definido de uma solução extratora é introduzido na fase que contém as espécies a serem extraídas. Para que efetivamente ocorra a transferência do analito de uma fase para a outra, os fluidos são submetidos à mudança de sentido, através de uma bomba peristáltica programável. Também devem ser devidamente controlados o tempo inicial de cada mudança de sentido, o número de ciclos efetuados e a duração de cada um, visto que o enriquecimento da fase de interesse depende destes parâmetros.

Pode-se encontrar ainda uma alternativa interessante, denominada por *zone sampling* [29, 33], que consiste na injeção de um volume adequado de uma solução extratora, num fluido contendo a amostra imiscível, a qual após percorrer um caminho de reação/extração, preenche uma alça de amostragem localizada numa válvula e é injetada noutro fluido transportador, no qual é solúvel, para posterior derivação ou detecção.

Por sua vez, há trabalhos [36-43] nos quais se emprega permeação em membranas para efetuar a LLE, sem segmentação, nem separação de fases. Em geral, a amostra aquosa e o solução extratora orgânica fluem por vias distintas, separadas por uma membrana, conforme mencionado anteriormente (seção III.1). A transferência do analito costuma ser efetuada num único sentido, podendo haver concentração, caso o fluido receptor permaneça estagnado ou seja propulso à baixa vazão durante a passagem da amostra. Recentemente, Moskvina e Simon [37] propuseram o uso de uma nova membrana, à qual atribuíram o nome de cromatomembrana. Esta consiste numa cela confeccionada em PTFE, no interior da qual ambas as fases imiscíveis podem fluir, mantendo entre si uma direção perpendicular (Figura III.10). Nas cromatomembranas podem ser observados poros em dois tamanhos distintos, chamados de macroporos e microporos, que retêm as fases aquosa e orgânica, respectivamente, estabelecendo a transferência de massa. O sistema em questão foi avaliado para LLE e separações gás-líquido, através da determinação de cobre em água potável, usando ditizona/tetracloreto de carbono como solução extratora e quantificação de SO_2 em ar, respectivamente.

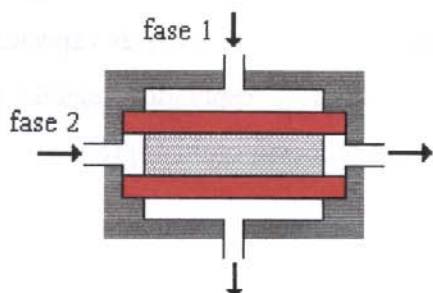


Figura III.10. Cella constituída por cromatomembrana [37]. ■, PTFE microporoso; ▨, PTFE com dois tamanhos distintos de poros; fase 1, líquido apolar ou gás e fase 2, líquido polar.

Finalmente, há propostas de trabalhos isolados sugerindo novas formas de contornar os inconvenientes comuns em LLE-FA, como o de Agudo *et al.* [27], onde não há segmentação e, em consequência, nem separação de fases. Estes autores usaram o recurso de trapeamento da solução extratora, através do emprego de uma cela de fluxo, devidamente posicionada para a leitura num espectrofotômetro, na qual um pequeno volume de fase orgânica foi mantido estagnado, enquanto a amostra fluíu através dele. A transferência de massa pode, desta forma, ser continuamente monitorada. Ao término da operação, a fase orgânica com as espécies de interesse foi drenada para fora do sistema através de uma bomba peristáltica auxiliar, dando lugar à introdução de outra porção orgânica para iniciar a próxima determinação. Neste sistema a concentração dá-se por controle do volume de amostra introduzido. Lucy e Yeung [25], baseados nas diferenças de velocidade existentes no fluxo segmentado, propuseram um sistema que explora as características do filme de fase orgânica formado na parede interna do tubo de extração de PTFE. O trabalho fundamentou-se nos princípios de que filme orgânico é estacionário e, por conseguinte, reduz a velocidade média linear da fase correspondente e que qualquer componente extraído nesta fase requer mais tempo para passar pela bobina de extração que um componente não extraído. Desta forma, foi possível quantificar numa única injeção, tanto espécies extraíveis (o-nitroanilina) como não extraíveis (ácido o-nitrobenzóico), através da utilização de um solvente orgânico de maior viscosidade que a usual e baixa tensão superficial (hexanol)⁴. Após as fases segmentadas passarem pela bobina de extração

⁴ Neste caso, deseja-se obter um filme mais espesso que o habitual para conseguir uma maior diferenciação de velocidade de migração entre as espécies, daí a escolha de um solvente com as características mencionadas. Embora não haja uma teoria exata sobre a formação de filmes em LLE-FA, a equação geral empregada para descrever o sistema é dada por [22]: $d_{\text{filme}} = k d_{\text{tubo}} (u \eta_c / \gamma_{\text{org/aq}})^a$, onde d_{filme} é a espessura do filme, d_{tubo} é o diâmetro interno do tubo, u é a velocidade linear, η_c é a viscosidade da fase que forma o filme e $\gamma_{\text{org/aq}}$ é a tensão interfacial entre fase orgânica e aquosa. As constantes k e a são normalmente iguais a 1/2 ou 2/3. A espessura real do filme costuma ser menor que a prevista pela equação acima [25, 111].

e se completar a separação das espécies, foi adicionado metanol, por confluência, que tornou o meio homogêneo antes de atingir o detector. Os sinais relativos às espécies não extraíveis foram os primeiros a serem observados, conforme esperado, seguido pelas espécies mais retidas, de forma semelhante à eluição num processo cromatográfico.

III.2.4. Aplicações de LLE-FA

Os métodos de LLE automatizados ou mecanizados são, em geral, adaptações dos procedimentos manuais existentes e são extensivos aos mais diversos tipos de analitos, como metais, ânions inorgânicos volumosos, agentes tensoativos, drogas e outras substâncias orgânicas. A Tabela III.1 ilustra somente alguns dos inúmeros exemplos encontrados na literatura, considerando o fato da revisão apresentada por Kuban [22], em 1991, trazer mais de cem aplicações variadas.

Tabela III.1. Aplicações de LLE-FA.

Analito	Matriz	Condições da LLE-FIA	Deteção	Freq. (h ⁻¹)	Ref.
Au e Cu	minérios certificados	IBMK, NH ₄ SCN	AAS	25-30	122
Bi	materiais geológicos	CHCl ₃ , tetrametilenoditiocarbamato	UV-VIS	72	130
Hg(II)	sintética	CCl ₄ , ditizona, concentração	UV-VIS	2-35	27
	sintética	CHCl ₃ , PAN	DA	90	26
	amostras biológicas	IBMK, 1,5-bis(2-piridil)metileno tiocarbonidrazida	ICP-AES (geração de vapor)		91
Mn(VII)	aço, P- BCS	CHCl ₃ , cloreto de trifenilsulfônio	UV-VIS	20	125

Tabela III.1. Aplicações de LLE-FA (continuação)

Analito	Matriz	Condições da LLE-FIA	Deteção	Freq. (h ⁻¹)	Ref.
Pb(II)	P-NIES/NBS	clorobenzeno, ligante macro-cíclico + eosina	FL	15	141
Anfetaminas	formulações farmacêuticas, urina	IBMK, complexo de ácido ditiocarbâmico + Cu, Ni ou Zn	AAS, i	20-30	104
Berberina	formulações farmacêuticas	1,2-dicloroetano	FL	42	123
Berberina (a) e benzetônio (b)	formulações farmacêuticas	1,2-dicloroetano, éster etílico de tetrabromofenoltaleína	UV-VIS	45 (a) e 30 (b)	128
Cetilpiridínio	formulações farmacêuticas	1,2-dicloroetano, éster etílico de tetrabromofenoltaleína	UV-VIS, t	60	127
Compostos fenólicos	querosene	M-ac.: 4-aminoantipirina; agente oxidante	UV-VIS		40
Herbicida (triazina)	óleos vegetais	M-ac.: HClO ₄	DA		36
Pesticidas (DDTP)	formulação agrícola	extração manual do complexo Cu(DDTP) ₂ ; re-extração por FIA com tampão amônia.	AAS, i		103
Salbutamol	formulações farmacêuticas	CHCl ₃	UV-VIS	20	126
Tensoativos aniônicos	água de lagos	CHCl ₃ , azul de metileno	UV-VIS	20	24

AAS, espectrometria de absorção atômica; DA, detector de arranjo de diodos; FL, fluorescência; ICP-AES, espectrometria de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente; IBMK, metilisobutilcetona; M-ac, fluido aceptor em separações por membranas; UV-VIS, espectrofotometria UV-visível.; P-BCS, British Chemical Standards; P-NIES, National Institute of Environmental Science (Japan); P-NBS, National Bureau of Standards (USA); DDTP, dimetoxiditiofosfato; i, determinação indireta e t, termocromismo.



Capítulo IV

IV. EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO EM SISTEMAS DE FLUXO MONOS-SEGMENTADO EMPREGANDO DUAS FASES

IV.1. CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE OS SISTEMAS QUÍMICOS INVESTIGADOS

Embora não seja objetivo deste trabalho desenvolver metodologias analíticas para a determinação dos metais Cd, Cu, Zn, Pb e Fe, será feita uma breve exposição sobre a importância destes elementos, quer para o meio ambiente ou para o humano e animal, visando futuramente a uma possível aplicação para os sistemas de extração aqui desenvolvidos.

IV.1.1. Metais Estudados

O controle da emissão de contaminantes no meio ambiente tem sido alvo de grandes preocupações, visto que grande parte destas substâncias, especialmente o grupo representado por metais, forma complexos estáveis com biomoléculas, podendo trazer efeitos deletérios quer para animais ou vegetais, com uma toxicidade bastante variável.

O cádmio representa um dos elementos mais tóxicos ao ser humano, que atua como antagonista a outros elementos essenciais (cobre, ferro e zinco). Possui ação inibitória sobre as enzimas ATPase e fosfatase alcalina, tendo ainda ação carcinogênica. Sua principal via de acesso ao organismo é através da ingestão de alimentos contaminados, sendo que a inalação de vapores representa a via de importância em casos de intoxicação aguda [142]. Entretanto, o maior agravante relacionado à sua absorção no organismo, ainda que em pequenas quantidades, refere-se ao seu tempo de meia-vida biológica, estimado em cerca de trinta anos, que leva à bioacumulação, em especial no fígado e rins. Cádmio ocorre naturalmente no meio ambiente, em função de emissões vulcânicas e decomposição vegetal, não sendo encontrado na forma de metal livre. Outras fontes de contaminação habituais

referem-se à incineração de resíduos, como plásticos e pigmentos portadores do metal, combustão de gasolina, carvão e óleos, atividades metalúrgicas, utilização de sais de cádmio pela indústria química para catálise, fabricação de baterias e outros [143]. Outras informações detalhadas sobre o assunto, que incluem a preparação de amostras e técnicas de quantificação do metal podem ser encontradas na literatura [144-146].

O chumbo constitui outro elemento bastante tóxico ao homem, com efeito acumulativo em ossos, podendo ser transferido posteriormente para os xenobióticos. Este elemento causa inibição de algumas enzimas importantes, dada a sua capacidade de se ligar prontamente aos átomos de enxofre, nitrogênio e oxigênio. A referida facilidade em formar complexos com ligantes aniônicos em proteínas previne a absorção de Pb inorgânico em quantidades significativas pela pele, entretanto os compostos organo-solúveis (alquil e oleatos) penetram rapidamente por ela. Para a sua determinação em amostras de água e efluentes, os métodos recomendados [146] mencionam o uso de espectrometria de absorção atômica, ICP ou extração com ditizona, no caso de procedimentos espectrofotométricos.

Por sua vez, zinco, cobre e ferro são elementos essenciais tanto para o homem e animais superiores, como para vegetais, podendo, no entanto, se tornarem prejudiciais, caso estiverem em excesso.

O zinco é um cofator presente em mais de duzentas enzimas no homem, sendo que a sua deficiência está relacionada a problemas dermatológicos, anemia e decréscimo da fertilidade. É importante na síntese de DNA e RNA e como supressor dos efeitos tóxicos de cádmio e cobre. Este último, quando presente em concentrações normais nos fluidos e tecidos do corpo humano ou em animais, desempenha funções importantes, como a síntese da hemoglobina e outras enzimas, ligando-se a proteínas com grupos sulfidríla. Além disto, o zinco possui ainda ação anti-inflamatória. Este elemento encontra-se largamente distribuído na crosta terrestre, na forma de minérios, dos quais o de maior interesse comercial é ZnO, além de ZnCO₃, sendo ligeiramente mais abundante que o cobre. Em água potável, o Zn não deve exceder o valor de 5 µg L⁻¹ para não conferir sabor desagradável à mesma, embora tenha sido encontrado teores de até 2100 µg L⁻¹, em locais onde a rede de distribuição havia sido implementada com tubos galvanizados [147-148].

O ferro, por sua vez, dentre os metais presentes na crosta terrestre, é o segundo em abundância, depois do alumínio. Encontra-se naturalmente na forma de Fe_2O_3 ou ainda como magnetita ($\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$). Suas propriedades mecânicas e a elevada abundância o tornam um elemento de importância tecnológica. Nos organismos vivos, este metal é essencial para a síntese de DNA e RNA, transporte de elétrons e metabolismo celular, tendo sido usado para fins terapêuticos desde a antiguidade [142, 149]. Em análises de micronutrientes em plantas, o Fe(III) costuma ser um dos interferentes mais significativos, necessitando na maioria das vezes ser eliminado previamente.

Em geral, a seleção de diferentes técnicas e procedimentos para a determinação destes elementos é dependente da matriz em questão, podendo ser encontrada em literatura específica [145-146, 148].

IV.1.2. PAN

O reagente 1-(2-piridilazo)-2-naftol (PAN) é um composto sólido amorfo alaranjado, de massa molecular $249,28 \text{ g mol}^{-1}$, bastante solúvel em solventes orgânicos ou em soluções aquosas fortemente ácidas ou alcalinas, porém praticamente insolúvel em água [44,150]. Ele forma espécies protonadas em soluções fortemente ácidas e espécies aniônicas em condições alcalinas, conforme representado na Figura IV.1. Na faixa de pH compreendida entre 2,5 e 12 encontra-se predominantemente na forma neutra (HL), sendo capaz de reagir com vários íons metálicos, levando à formação de complexos fortemente coloridos, insolúveis em água e capazes de ser extraídos em solventes orgânicos apropriados [44, 151-152].

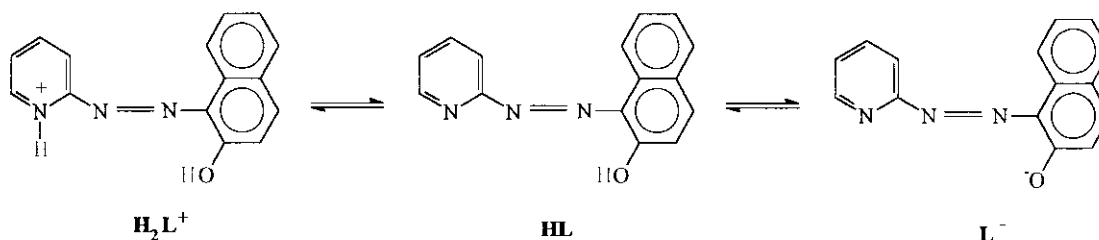
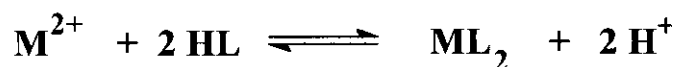


Figura IV.1. Formas químicas encontradas no equilíbrio ácido-base do PAN [44].

Em geral, tais complexos apresentam coloração avermelhada, exceto os de Co(II) e Pd(II) - verdes, V(V) - púrpura, Fe(III) - vermelho escuro e Hg (II) em 1-pentanol - amarelo. A formação e extração destes compostos é sensível a mudanças de temperatura, solvente orgânico e pH das soluções aquosas. Portanto, estes parâmetros, particularmente o último, costumam ser utilizados para melhorar a seletividade do reagente. Neste sentido, também é válido o uso de agentes mascarantes, seguido pela re-extração das espécies contidas na fase orgânica para outra fase aquosa (*stripping*) ou mudança do estado de oxidação do metal [44, 150].

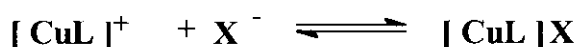
PAN costuma ser usado em determinações espectrofotométricas como reagente cromogênico combinado com extrações líquido-líquido, segundo um dos seguintes procedimentos: (i) o metal é extraído inicialmente de uma solução aquosa para o solvente orgânico por meio de um agente extrator adequado, seguido pela adição de PAN para a formação dos complexos coloridos desejados ou através (ii) de uso deste reagente como complexante em meio aquoso, seguido pela extração do precipitado coloidal formado para a fase orgânica, para posterior determinação espectrofotométrica.

Este reagente na maioria das vezes atua como um ligante tridentado, reagindo com os íons metálicos através do grupo hidroxila na posição orto, formando anéis de cinco membros, que envolvem o átomo de nitrogênio heterocíclico e o nitrogênio do grupo azo que se encontra mais distanciado do anel de piridina [44]. Durante estudos radioquímicos efetuados com o intuito de utilizar PAN para a separação de grupos químicos, na faixa de pH compreendida entre um e dez, Qureshi e Cheema [152] constataram que as curvas de extração para os íons bivalentes de Zn, Cd, Hg e Pb em clorofórmio apresentam formas semelhantes e que a formação e extração dos respectivos complexos coloridos começam em pH aproximadamente igual a cinco, aumentando progressivamente até cerca de pH igual a nove. A partir de então, os valores observados passam a ser constantes. Em vista destes resultados, estes autores indicaram o uso de pH entre nove e dez para se efetuarem extrações quantitativas com estes íons bivalentes, para os quais a relação molar metal: ligante é de 1:2. A equação representativa da quelatação neste caso é dada por [44-45, 152-153]:



onde M é o metal e HL, o ligante na forma neutra.

Por outro lado, foi verificado que o comportamento do Cu(II) difere dos outros íons mencionados, visto que são conhecidos dois tipos de complexos, com razões metal : ligante 1:1 e 1:2 [151, 153-154]. Qureshi e Cheema [152] descreveram a formação de um complexo positivamente carregado para valores baixos de pH, no qual a razão molar com o ligante é de 1:1. O composto formado reage em seguida com um ânion (X^-), como cloreto ou acetato, resultando na formação de um complexo de associação iônica extraível em solventes orgânicos, conforme exemplificado nas equações abaixo:



Acima de pH igual a 5, o cobre apresenta comportamento semelhante aos outros íons bivalentes, dando origem a complexos neutros. Independente do complexo formado, este íon é quantitativamente extraído entre pH 2 e 10. A formação destes compostos de Cu(II) nas duas razões molares citadas também foi observada por Yasui *et al.* [155] em trabalho mais recente, onde se empregou cromatografia líquida de fase reversa. Shibata [44], por sua vez, havia inferido que a presença de qualquer um destes complexos de cobre era função não somente do pH, mas também da razão encontrada entre o PAN e o metal no meio de reação/extração. Este pesquisador mencionou a formação de precipitados aquosos do tipo CuLX, onde X representa um ânion monovalente qualquer, para meios nos quais a relação molar Cu: PAN favorecia o metal. Para a razão [Cu]:[PAN] igual ou superior a aproximadamente dois, a presença do precipitado CuL₂ pôde ser verificada já em pH igual a seis, enquanto que para o valor de razão [PAN] < [Cu] < 2[PAN] foi observado a mistura dos dois complexos citados anteriormente. Betteridge *et al.* [154] propuseram ainda a extração de Cu(II) na forma de [Cu(PAN)OH].

Com relação aos complexos de Zn(II), estes últimos autores afirmaram que a espécie neutra Zn(PAN)₂ poderia ser encontrada até pH igual a sete. Acima deste valor, havia incerteza quanto ao curso das extrações, sendo provável a formação de espécies carregadas entre pH 8,5 e 9,5, o que levaria à baixa eficiência de extração. Estas espécies insolúveis em fase orgânica estariam, possivelmente, relacionadas a estruturas do tipo [Zn(PAN)₃]⁻ ou [Zn(PAN)₂OH]⁻, as quais em condições mais alcalinas (pH entre 9,5 e

11,5) poderiam dar origem a compostos de associação iônica na presença de cátions do meio (por exemplo, o Na^+), voltando a apresentar melhora na eficiência da extração.

Por sua vez, Fe(III) mostra extração quantitativa em clorofórmio em pH entre 3,5 e 5,5, quando se utiliza solução-tampão preparada a partir de acetato de sódio e ácido clorídrico. Entretanto, não é extraído na presença de ácido perclórico. Valores de pH superiores à faixa mencionada levam à redução da porcentagem de extração, em consequência da sua hidrólise, que interfere na posterior quelação deste metal [151]. Segundo dados da literatura [44-45], o complexo catiônico formado com o Fe(III) corresponde ao complexo $[\text{Fe}(\text{PAN})_2]^+$, que pode ser extraído em solvente orgânico apropriado, após a associação a um ânion monovalente.

De acordo com os trabalhos efetuados por Cheema [151-152], os íons Co(II), Pd(II), Ga(III), In(III) e Tl(III) comportam-se de forma semelhante ao Fe(III), onde pode ser observado que o máximo de extração em clorofórmio dá-se a partir do uso de soluções aquosas em pH de aproximadamente 5 e temperatura ambiente. Estes autores constataram ainda que a separação individual dos elementos dentro de cada um destes grupos é possível mediante a adição de agentes mascarantes e/ou re-extração, por meio de ensaios que incluíram o uso de soluções aquosas de tiosulfato de sódio, fluoreto de potássio, cianeto de potássio e citrato de sódio, dentre outros.

As condições de complexação e extração em clorofórmio para alguns dos metais acima mencionados encontram-se sumarizadas na Tabela IV.1. Em qualquer uma das situações descritas, os autores efetuaram extrações manuais, que consistiram em agitar um volume adequado da amostra contendo metal, previamente tamponada, com um pequeno volume de PAN solubilizado em metanol ou etanol. O precipitado formado foi então extraído com clorofórmio e, após um tempo pré-determinado, foram efetuadas as medidas espectrofotométricas para a fase orgânica [44-45] ou as contagens radioquímicas para ambas as fases [151-152]. Além do emprego deste reagente heterocíclico em extrações por solventes, outras aplicações analíticas são encontradas, como o seu uso em titulações complexométricas e técnicas cromatográficas, conforme demonstrado na revisão efetuada por Andersson e Nickless [156]. Somente no final da década de 1960, PAN passou a ser utilizado em rotinas de concentração, particularmente como modificador de fases sólidas (resinas de troca iônica, sílica-gel e sílica- C_{18} , dentre outros). Recentemente foi empregado com sucesso na determinação dos metais Cd, Zn e Co em amostras ambientais, a partir de

extração líquido-sólido usando imobilização do complexante em naftaleno - cerca de 3 % (m/m) - e detecção por espectrometria de absorção atômica com chama [157].

Tabela IV.1. Sumário das principais condições experimentais utilizadas na extração de íons metálicos em clorofórmio, a partir da complexação com PAN em meio aquoso.

Íon Metálico	Complexo Formado	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)*	pH (% de Eficiência)**		Ref.
			Extração	Re-extração	
Cd(II)	Cd(PAN) ₂	555	8,7 - 10		44, 45
			10 (100)	4,5 (92)	152
Cu(II)	Cu(PAN) ⁺ ou Cu(PAN) ₂	530 e 560	6 - 10		44, 45
			10 (100)	4,5 (NE)	152
Zn(II)	Zn(PAN) ₂	550	5 - 10		44
			10 (100)	4,5 (90)	152
Pb(II)	Pb(PAN) ₂		10 (84)	4,5 (92)	152
Hg(II)	Hg(PAN) ₂	555	6 - 11,3		44
		560	6 - 7,5		45
			9,5 (92)	4,5 (90)	152
Fe(III)	[Fe(PAN) ₂] ⁺	525 e 775			44
			5 (100)	10 (7)	151

* comprimento de onda equivalente à máxima absorção dos complexos extraídos em clorofórmio; ** pH das soluções-tampão usadas para a complexação dos metais, nos quais se observa a maior eficiência de extração, indicada entre parênteses sempre que possível e NE, re-extração não permitida nas condições experimentais citadas.

IV.2. PARTE EXPERIMENTAL

IV.2.1. Reagentes e Soluções

Os reagentes usados foram de grau analítico (P.A.) e a água para as diluições foi previamente destilada e desionizada apresentando condutividade maior ou igual a 18,2 $M\Omega\text{cm}^{-1}$ (sistema de desionização Milli-Q Plus Ultra-Pure Water System - Millipore).

As soluções extratoras empregadas foram preparadas em clorofórmio estabilizado com 2-metil-2-butenos (*amileno* - NUCLEAR), grau analítico, por diluição de uma solução estoque PAN/ CHCl_3 $1,00 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ ou 0,25 % (m/v) e desgaseificadas por cerca de três minutos (Ultra-som Thornton T14 -Art Lab), antes de serem introduzidas no sistema de fluxo. Os reagentes, incluindo PAN (CARLO ERBA) e o solvente orgânico, foram utilizados sem tratamento prévio.

Soluções -padrão de metais

As soluções-padrão estoque foram obtidas da dissolução de metais, sob aquecimento, em meio contendo ácido nítrico concentrado (CHEMCO) e água 1:1 (v/v). As soluções resultantes, contendo cerca de 1.000 mg L^{-1} de metal, foram ajustadas a pH aproximadamente três, para evitar hidrólise. As preparações incluíram: cádmio (J. T. BAKER), chumbo (J. T. BAKER), cobre (RIEDEL), ferro (J.T. BAKER) e zinco (MALLINCKRODT).

Os diferentes parâmetros referentes ao analisador e à metodologia de extração foram, a princípio, avaliados através de soluções padrão de trabalho de Cd (II), nas concentrações de 0,5 a 10,0 mg L^{-1} , obtidas por diluição adequada da solução estoque de metal, usando uma solução-tampão de $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$, pH 9,9 ($8,8 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \text{ NH}_3$ e $1,9 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \text{ NH}_4\text{Cl}$, aproximadamente). Os estudos de pH, bem como os demais efetuados com o sistema automatizado, a serem descritos oportunamente (configurações C a E), incluíram os outros metais anteriormente citados, preparados a partir da diluição das respectivas soluções estoque em ácido nítrico $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. O ajuste de pH destas soluções deu-se em linha, através da mistura com uma solução-tampão adequada, na proporção 1:1 (v/v).

Soluções-tampão

Todos os experimentos foram conduzidos de forma a se manter a composição do fluido transportador idêntica à da amostra, exceto pela ausência do analito.

Assim sendo, as avaliações preliminares foram efetuadas com a já referida solução-tampão de $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ com pH igual a 9,9, que serviu tanto para a diluição da solução estoque de Cd(II) como para fluido transportador. Este tampão foi obtido a partir da dissolução de 6,0 mL de NH_4OH 28-30% e 1,0 g de $\text{NH}_4\text{Cl(s)}$ em água desionizada, completando-se o volume para 1.000 mL de solução.

Para os estudos relacionados ao pH, outras soluções foram preparadas a partir de misturas [158-159], para uso como fluido transportador e tamponamento das amostras, conforme indicado a seguir:

- (i) ácido acético (MALLINCKRODT) $4,0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ e acetato de sódio (MALLINCKRODT) $4,0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ (valores de pH entre 3,8 e 5,5; “*tampão acetato*”);
- (ii) ácido bórico (CHIMIE TEST) $2,0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$, cloreto de potássio (ECIBRA) $2,0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ e hidróxido de sódio (SYNTH) $2,0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ (pH compreendido entre 8,3 e 9,9; “*tampão tetraborato*”);
- (iii) carbonato de sódio (VETEC) $2,0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ e bicarbonato de sódio (MERCK) $2,0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ (faixa de pH entre 9,2 e 10,6; “*tampão carbonato*”);
- (iv) cloreto de amônio (ECIBRA) $4,0 \text{ mol L}^{-1}$ e hidróxido de amônio (VETEC) $4,0 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 8,2 a 9,9; “*tampão amônio*”);
- (v) fosfato monobásico de potássio (MERCK) $2,0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ e hidróxido de sódio $2,0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ (pH entre 6,0 e 7,7; “*tampão fosfato*”); seguidas por diluição adequada e medidas potenciométricas com um eletrodo combinado de vidro e calomelano (pHmetro marca Procyon - modelo PHD-10) para certificar-se dos valores de pH das soluções.

Para o tamponamento das soluções de trabalho dos diversos metais em linha (por confluência, usando a proporção 1:1), foram preparadas soluções-padrão destes metais e soluções-tampão em concentração igual ao dobro da desejada, devido à consequente diluição.

IV.2.2. Sistemas de Fluxo / Introdução da Fase Orgânica

A princípio, duas configurações do sistema de fluxo foram investigadas, diferindo com relação à forma em que a fase orgânica e a amostra foram introduzidas. Em ambos os casos, os analisadores utilizaram duas microválvulas eletromecânicas de três vias (PTFE, 12 V, 80 mA, N Research), além de um temporizador.

Uma bomba peristáltica multicanal (Ismatec MP-13 R) foi usada para a propulsão das soluções. O bombeamento das soluções aquosas foi feito por intermédio de tubos de Tygon[®] (Norton Co.) e o da fase orgânica através de tubos de Viton[®] (E. I. du Pont de Nemours & Co). Tubos de polietileno foram usados para as linhas de transmissão (0,8 mm de diâmetro interno), enquanto que para as alças de amostragem e de ar utilizaram-se tubos de PTFE de diâmetro similar. Um injetor proporcional [20, 51] permitiu a introdução da amostra na via transportadora, conforme mostrado na Figura II.2. Um tubo reto de vidro Pyrex[®] VBTR (borossilicato termo-resistente), de diâmetro interno igual a 2 mm e comprimento de 100 cm, foi conectado à saída do injetor, para que a amostra aquosa e a solução extratora pudessem ser conduzidas, por um fluido transportador adequado, em direção ao detector.

Antes dos experimentos terem início, este tubo foi lavado com detergente e água, seguido por ácido nítrico 10 % (v/v) e, novamente, com água desionizada, para a remoção de quaisquer impurezas, que pudessem reter solvente orgânico em sua parede interna, levando, com isto, à obtenção de sinais não repetitivos.

Nas primeiras etapas do trabalho experimental, outros formatos de tubos de vidro (em forma de *U* ou em espiral, de diferentes diâmetros) foram usados, na tentativa de melhorar a homogeneização da amostra. Os resultados não foram satisfatórios, pois, na maioria das vezes, a presença de formas curvas acentuadas provocaram a ruptura do monossegmento e, em outras ocasiões, nenhum ganho foi conseguido em relação ao sinal analítico. Assim sendo, optou-se pelo tubo reto, por ser de construção mais fácil.

O sistema de detecção usado foi um fotômetro simples [160], constituído por um diodo emissor de luz (LED) e por um resistor dependente de luz (LDR), acoplado ao próprio tubo de vidro, que também serviu como cela de detecção, portanto com um

caminho óptico máximo de 2 mm. Neste fotômetro, a luz emitida pelo LED verde, ao atravessar perpendicularmente o tubo vidro, atinge o LDR, conectado a uma ponte de Wheatstone. A passagem de uma solução, que absorva neste comprimento de onda, causa uma diferença de potencial nesta ponte, que é, então, diretamente apresentado a um registrador potenciométrico (Metrohm Labograph E 478 - fundo de escala igual a 100 mV), onde os sinais analíticos são registrados. Posteriormente, a aquisição de sinais passou a ser feita a partir de uma interface de uso geral (construída no Laboratório de Automação e Instrumentação do Instituto de Química da UNICAMP), compatível com um microcomputador padrão IBM PC-XT.

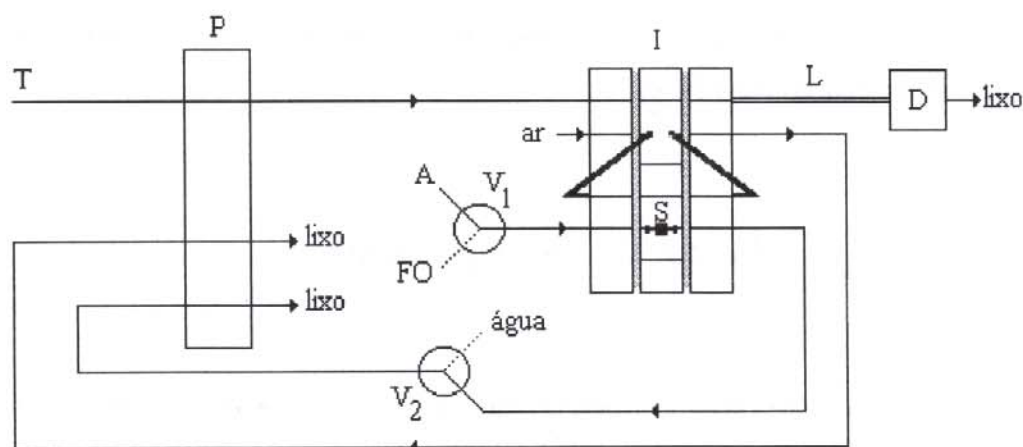
IV.2.2.1. Configuração A

Na primeira configuração avaliada (Figura IV.2), a alça de amostragem (200 μ L) foi preenchida em parte por amostra aquosa e, em sua porção terminal pelo extrator orgânico. A seguir, as duas fases imiscíveis foram introduzidas, na via transportadora, entre duas bolhas de ar de 50 μ L cada, acionando-se o injetor descrito anteriormente [51], confeccionado em PTFE. O sistema foi operado com auxílio de um sensor óptico de transmissão (PCST 2103) colocado na alça de amostragem e de um circuito, necessário para converter as mudanças de índice de refração em transição de níveis lógicos [161]. O ajuste da posição do sensor óptico na alça permitiu alterar a razão de volumes entre as duas fases imiscíveis.

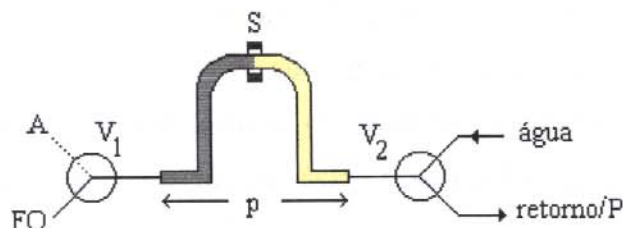
Conforme exemplificado na Figura IV.3, no início do período de amostragem (t_0), as válvulas V_1 e V_2 permanecem desligadas e a amostra aquosa é aspirada. No instante desejado (t_1), o usuário pode acionar o circuito, ligando a válvula V_1 . Com isto, a fase orgânica passa a ser aspirada, ocupando posição adjacente à outra fase imiscível. Quando a interface aquosa/orgânica atinge o sensor óptico, a válvula V_2 é imediata e automaticamente ligada (t_2), paralisando o fluxo na alça de amostragem. Então, a amostra aquosa - diluída em solução-tampão - e a fase orgânica contendo o reagente extrator devem ser introduzidos na via transportadora, dentro de um intervalo pré-estabelecido pelo usuário, compreendido entre t_2 e t_3 . A partir daí, V_1 e V_2 são desligadas e o injetor pode

novamente ser comutado para a posição de amostragem, para iniciar novo processo de extração.

(i)



(ii)



(iii)

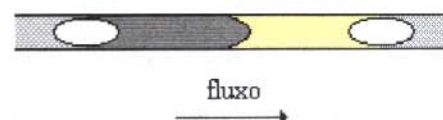


Figura IV.2. Configuração A do MSFA avaliada para extração líquido-líquido em duas fases. Em (i) representação do sistema de fluxo; em (ii) detalhe da alça de amostragem no instante imediatamente anterior à injeção (t_3) e em (iii) parte do tubo de vidro (L, 100 cm), contendo a amostra aquosa (A, ■) e a solução extratora (FO, ■), após serem introduzidas no fluido transportador (T, ■), entre duas bolhas de ar. As linhas pontilhadas representam as vias com acesso não permitido no momento considerado, devido à operação da microválvula eletromecânica de três vias (V); D, detector; P, bomba peristáltica; p, porção injetada e S, sensor óptico.

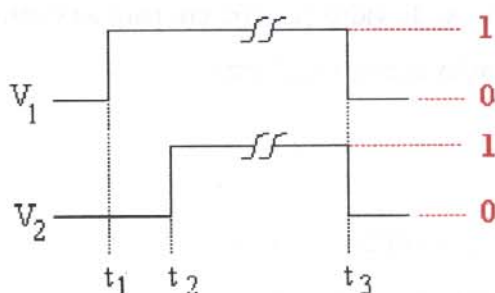


Figura IV.3. Diagrama de tempo para operação do ciclo liga-desliga das microválvulas eletromecânicas no sistema de configuração A. 1, ligada e 0, desligada.

IV.2.2.2. Configurações B e C

Nestas configurações, a amostra aquosa foi introduzida normalmente entre duas bolhas de ar na via transportadora, por intermédio de um injetor proporcional [20], construído em acrílico.

A Figura IV.4. ilustra a funcionamento da configuração B, na qual as microválvulas eletromecânicas V_1 e V_2 permanecem desligadas durante o período de amostragem e introdução do monossegmento em linha. Com isto, a fase orgânica bombeada retorna para o frasco de origem, enquanto o transportador tamponado é impulsionado através do tubo de vidro. Quando o monossegmento sai da porta de injeção e a segunda bolha de ar atinge o ponto de confluência com a fase orgânica, o usuário deve acionar um circuito para comutar V_1 e V_2 (ligadas).

A partir daí, a fase orgânica é adicionada ao tubo de vidro, por um período pré-determinado, ajustado através do temporizador, acionado sob controle do usuário. O fluido transportador é, durante este período, desviado para o seu reservatório. Num instante posterior, as duas válvulas são novamente desligadas e o sistema volta para a condição inicial, para recomençar outro processo de extração.

Para os estudos de pH, a configuração B foi modificada para possibilitar o tamponamento da amostra em linha, imediatamente anterior ao processo de extração em fluxo (Figura IV.5 - configuração C). A amostra diluída em HNO_3 $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, passou a confluir com o tampão, sendo homogeneizada numa bobina de 40 cm antes de alcançar o injetor e preencher a alça de amostragem. Este procedimento é desejável em relação à configuração B inicialmente proposta, especialmente para espécies hidrolisáveis

em altos valores de pH. O comprimento do tubo de vidro (L, 100 cm para as configurações A e B) foi reduzido para 50 cm nas configurações que se seguiram.

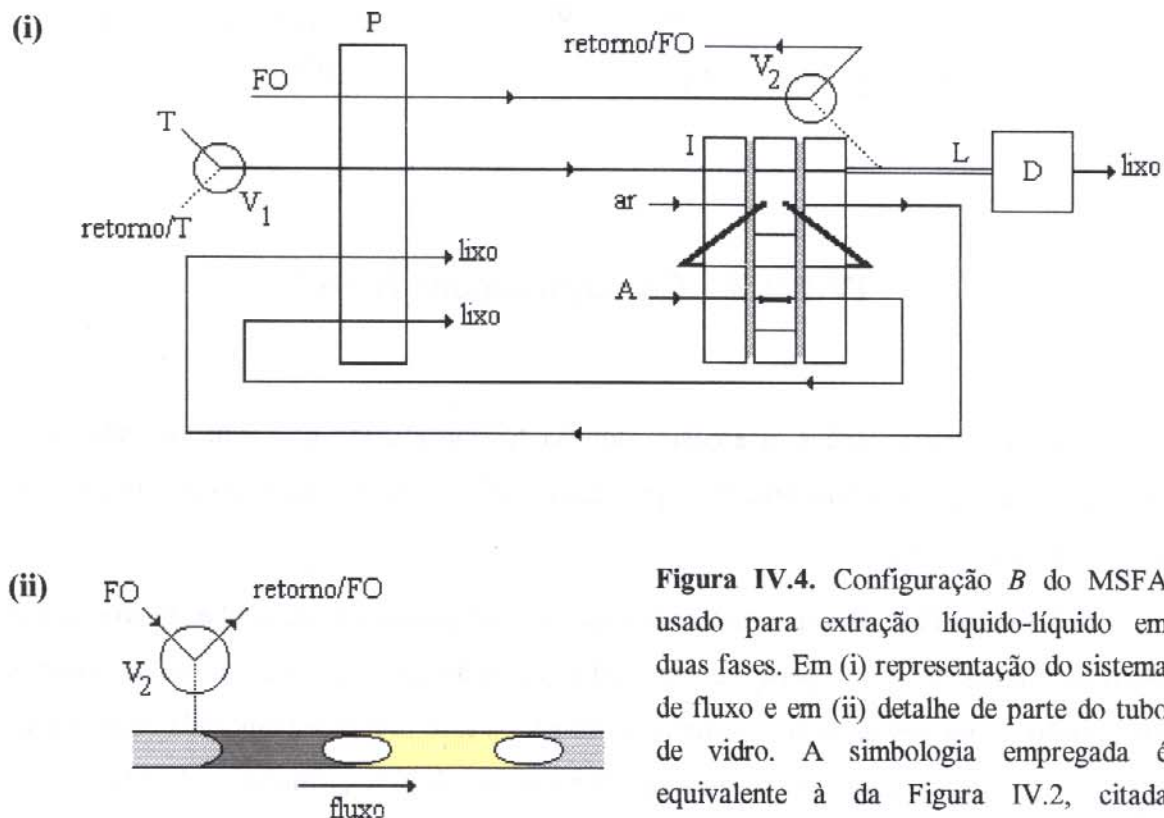


Figura IV.4. Configuração B do MSFA usado para extração líquido-líquido em duas fases. Em (i) representação do sistema de fluxo e em (ii) detalhe de parte do tubo de vidro. A simbologia empregada é equivalente à da Figura IV.2, citada anteriormente

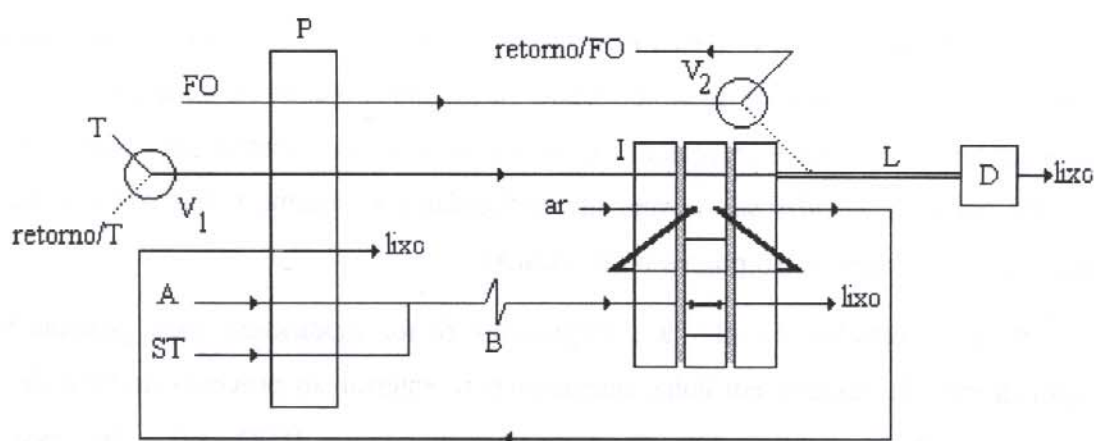


Figura IV.5. Configuração C desenvolvida para uso em LLE-MSFA. B, bobina de polietileno; L, 50 cm; ST, solução-tampão concentrada. Demais símbolos usados podem ser encontrados na Figura IV.2.

IV.2.2.3. Configuração Automatizada

O sistema automatizado (configuração *D*) foi desenvolvido a partir da configuração *C*, acrescido do uso de um microcomputador tipo IBM PC-XT e um programa em linguagem Microsoft Quick-Basic 4.5 para o controle das tarefas e aquisição de dados. O início e o final destas funções são indicados ao computador, via interface de uso geral do Laboratório, através de sensores ópticos de transmissão (PCST-2.103), colocados ao redor do tubo de reação/extração e do uso de um temporizador (Figura IV.6).

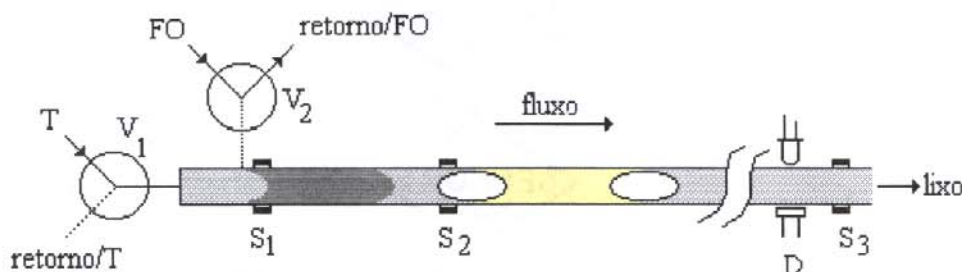


Figura IV.6. Esquema simplificado da configuração *D*. Encontra-se representado parte do tubo de vidro (*L*, 50 cm), onde se localizam os sensores ópticos (*S*₁ a *S*₃), necessários para a operação do sistema. Demais símbolos seguem os indicados na Figura IV.2.

A Figura IV.7. traz um diagrama das sub-rotinas do programa usado para a operação do analisador. Um MENU PRINCIPAL foi criado (Figura IV.8) para o acompanhamento das tarefas e aquisição de dados, através do monitor. As opções deste menu podem ser selecionadas digitando-se a tecla mnemônica correspondente (letra entre parênteses). Os principais comandos foram agrupados em três janelas distintas, além de uma janela gráfica, onde é traçado o perfil do sinal, após o término da leitura (*t_L*) pelo conversor analógico-digital (AD). Caso fosse de interesse, esta janela poderia ser impressa ao final do programa, acionando-se o comando [P]rint. Por sua vez, [S]air deve ser utilizado para abandonar definitivamente o programa, ao se desligar o sistema de fluxo.

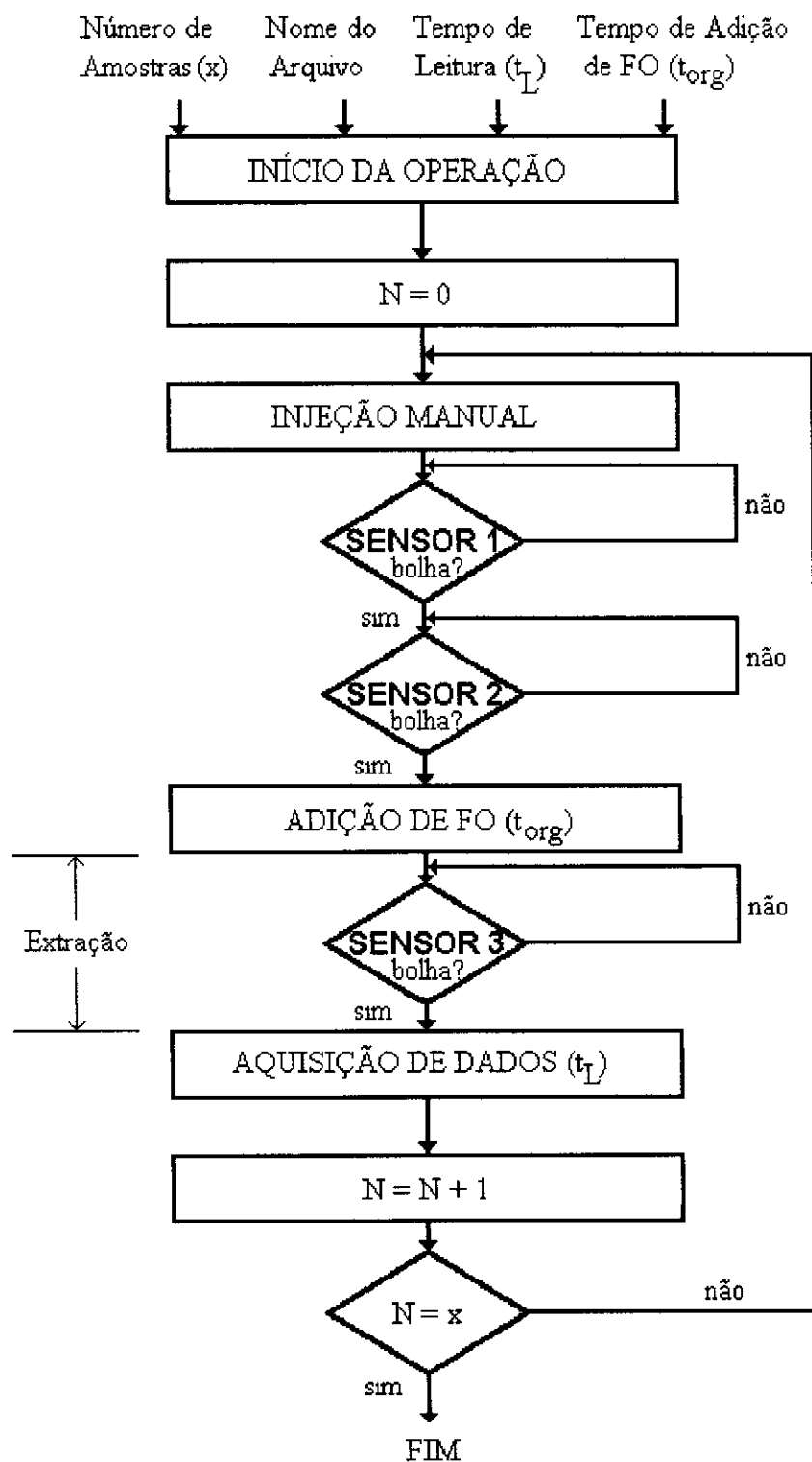


Figura IV.7. Fluxograma da operação do analisador.

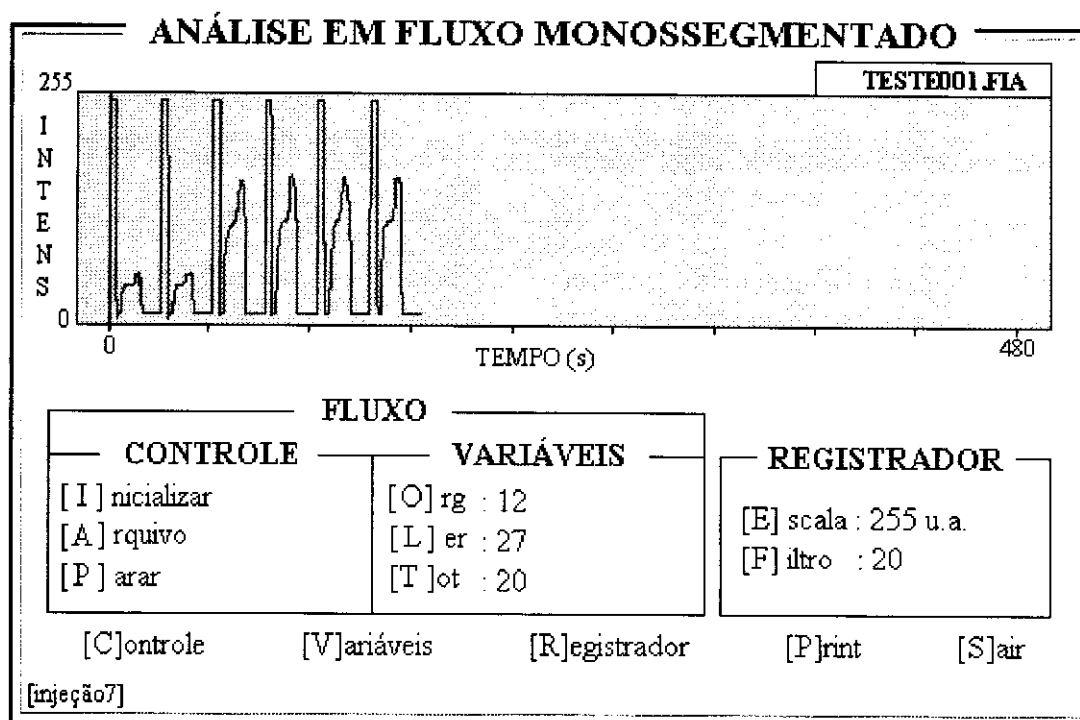


Figura IV.8. Menu principal para o controle do programa aplicativo

Janela de Controle

Usada para atuar diretamente sobre o sistema de fluxo, com relação ao acionamento de válvulas e sensores.

[I]nicializar: a tecla *I* costuma ser utilizada somente no início e no final de uma jornada de trabalho para preencher e esvaziar, respectivamente, a via contendo fase orgânica, localizada entre a válvula V_2 e o tubo de vidro (linha pontilhada da Figura IV.5) No primeiro caso, deve ser pressionada para acionar esta válvula eletromecânica (posição LIGA) e, com isto, permitir que a fase orgânica preencha esta linha de transmissão. Para interromper o fluxo (desligar V_2), este parâmetro deve ser novamente digitado. No caso inverso, isto é, para esvaziar a linha no final da jornada de trabalho, basta substituir o bombeamento de fase orgânica por ar.

- [A]rquivo: este parâmetro deve ser acionado para iniciar a rotina de processamento das amostras e aquisição de dados. Após digitar a tecla correspondente, deve ser atribuído um nome para o arquivo que será gerado. Uma vez teclado <ENTER>, este nome aparecerá no canto superior direito da janela gráfica e o programa terá início.
- [P]arar: cessa a execução do programa em qualquer ponto e retorna para o início, aguardando que o usuário retome, criando novo arquivo.

Janela de Variáveis

Todos os parâmetros desta janela devem ser ajustados antes de serem iniciadas as extrações. Eles atuam diretamente sobre o controle de tempo e sobre o final do processamento das amostras e padrões.

- [O]rg: este parâmetro é utilizado para indicar o tempo de adição de fase orgânica (t_{org}), isto é, o tempo em que a válvula V_2 deve permanecer ligada, após ser acionada pela passagem da primeira bolha de ar do monossegmento, junto ao sensor óptico S_2 (Figura IV.7). Ao digitar O , deve então ser teclado o tempo desejado, em segundos, seguido por <ENTER>. Como pode ser verificado, o ajuste da distância entre os sensores S_1 e S_2 (Figura IV.6) permite determinar o local exato da adição de fase orgânica.
- [L]er: indica o tempo de aquisição de dados, que tem início após a primeira bolha de ar passar pelo sensor óptico S_3 (Figura IV.7). Portanto, o posicionamento deste sensor em relação ao LED/LDR (Figura IV.6) determina o local exato, em que ocorrerá o início da leitura. Assim como para o caso anterior, após teclar L , deverá ser digitado o tempo escolhido, em segundos, seguido por <ENTER>. De acordo com a janela gráfica da Figura IV.8, pode ser observado que os sensores foram ajustados de maneira a iniciar a aquisição de dados somente com a chegada da segunda bolha de ar no detector.

[T]ot: refere-se ao número total de amostras (x) incluso num arquivo, podendo ser ajustado de forma similar às anteriores. Após se processarem x extrações, o programa finaliza e os dados dos arquivos são gravados em ASCII, para serem posteriormente importados por outro programa gráfico para análise. Isto permitiu que fossem feitas medidas de altura e/ou área dos sinais, para a avaliação do perfil obtido para os diferentes metais e a sua implicação na análise quantitativa, o que não foi possível somente com o uso do registrador potenciométrico.

Janela do Registrador

Esta janela relaciona-se diretamente à aquisição de dados pelo conversor A/D. A alteração do valor das variáveis é feita conforme exemplificado, anteriormente, para outros parâmetros.

[E]scala: este parâmetro funciona de forma semelhante ao fundo de escala de um registrador potenciométrico. Os números compreendidos entre 0 e 255, exemplificados na Figura IV.8, correspondem à faixa de valores fornecida por um conversor A/D de 8 bits.

[F]iltro: refere-se ao número de leituras efetuadas pelo conversor A/D necessárias para dar origem a um ponto efetivamente armazenado. De acordo com a Figura IV.8, o valor selecionado indica que a cada vinte leituras do conversor A/D é feita uma média dos resultados obtidos e este último dado é armazenado. A seguir inicia-se nova série de leituras e após se completar aquele número, nova média é obtida e guardada, até se completar o tempo de leitura. Por exemplo, estando o programa ajustado para adquirir 450 pontos para cada extração processada (registro de um sinal), num intervalo pré-estabelecido de 27 segundos de leitura, o conversor A/D, realizou durante este período um total de 9.000 leituras. O uso do filtro tem como finalidade atenuar ruídos.

Informações adicionais sobre o estágio em que se encontra o procedimento experimental podem ser vistas no canto inferior esquerdo do menu principal, através de palavras-chave (Figura IV.8). A primeira delas, “*injetar*”, indica que o sistema está aguardando a injeção manual do operador. Esta palavra-chave permanece até que a primeira bolha de ar atinja o sensor S_1 (Figura IV.7), dando lugar a “*injeção 1*” ($x=1$). Quando esta bolha passa pelo sensor S_2 , há a indicação “*adição de fase orgânica 1*”. Após t_{org} , a válvula V_2 é fechada e tem início a extração ([*extração x*]). Após o monossegmento percorrer o tubo de vidro e a primeira bolha de ar alcançar o sensor S_3 , imediatamente começa a aquisição de dados, com a palavra-chave “*leitura x*”. Terminado t_1 , o sinal obtido é mostrado na tela e a palavra-chave “*injetar*” reaparece para que o processo continue, até que x amostras sejam processadas.

IV.2.2.4. Configuração Usada para Concentração

A configuração E , desenvolvida com o objetivo de permitir a concentração das espécies, consiste na adição de duas microválvulas eletromecânicas (V_3 e V_4) ao último modelo proposto, para permitir a inversão do sentido de fluxo e a introdução de monossegmentos adicionais de amostra ($A_{ad,c}$) logo após a fase orgânica usual (Figura IV.9).

No início, quando se efetua a injeção do monossegmento de amostra, todas as microválvulas de três vias encontram-se desligadas. Com isto, a amostra é propelida em direção ao detector por intermédio do fluido transportador [Figura IV.9(i)]. No momento em que a primeira bolha de ar (B_1) atinge o sensor óptico S_2 , as microválvulas V_1 e V_2 são ligadas e a fase orgânica começa a ser introduzida, de maneira usual. Decorrido um intervalo de tempo pré-estabelecido, estas duas microválvulas são novamente comutadas, devendo o usuário injetar imediatamente o primeiro monossegmento adicional de amostra ($A_{ad,1}$). Desta forma, as soluções contidas no analisador ficam dispostas conforme mostra a Figura IV.9(iii). Estas soluções continuam sendo bombeadas em direção ao fotômetro até que B_1 esteja a cerca de 2 cm do sensor S_3 . Neste instante, o usuário deve acionar um circuito para ligar V_3 e V_4 , a fim de que ocorra a inversão do sentido da vazão do fluido

transportador [Figura IV.9.(ii)]. A fase orgânica passa a percorrer o caminho contrário, extraindo o analito proveniente do monossegmento de amostra ($A_{ad,1}$), que é eliminado do sistema através de V_3 . Com isto, o circuito deve ser novamente acionado pelo usuário, tão breve quanto possível, para desligar as microválvulas V_3 e V_4 , de forma que a vazão do fluido transportador retome o sentido original, isto é, em direção ao detector, indicado na Figura IV.9.(i). A partir de então, um novo monossegmento adicional de amostra pode ser introduzido ($A_{ad,2}$), iniciando outro ciclo de extração.

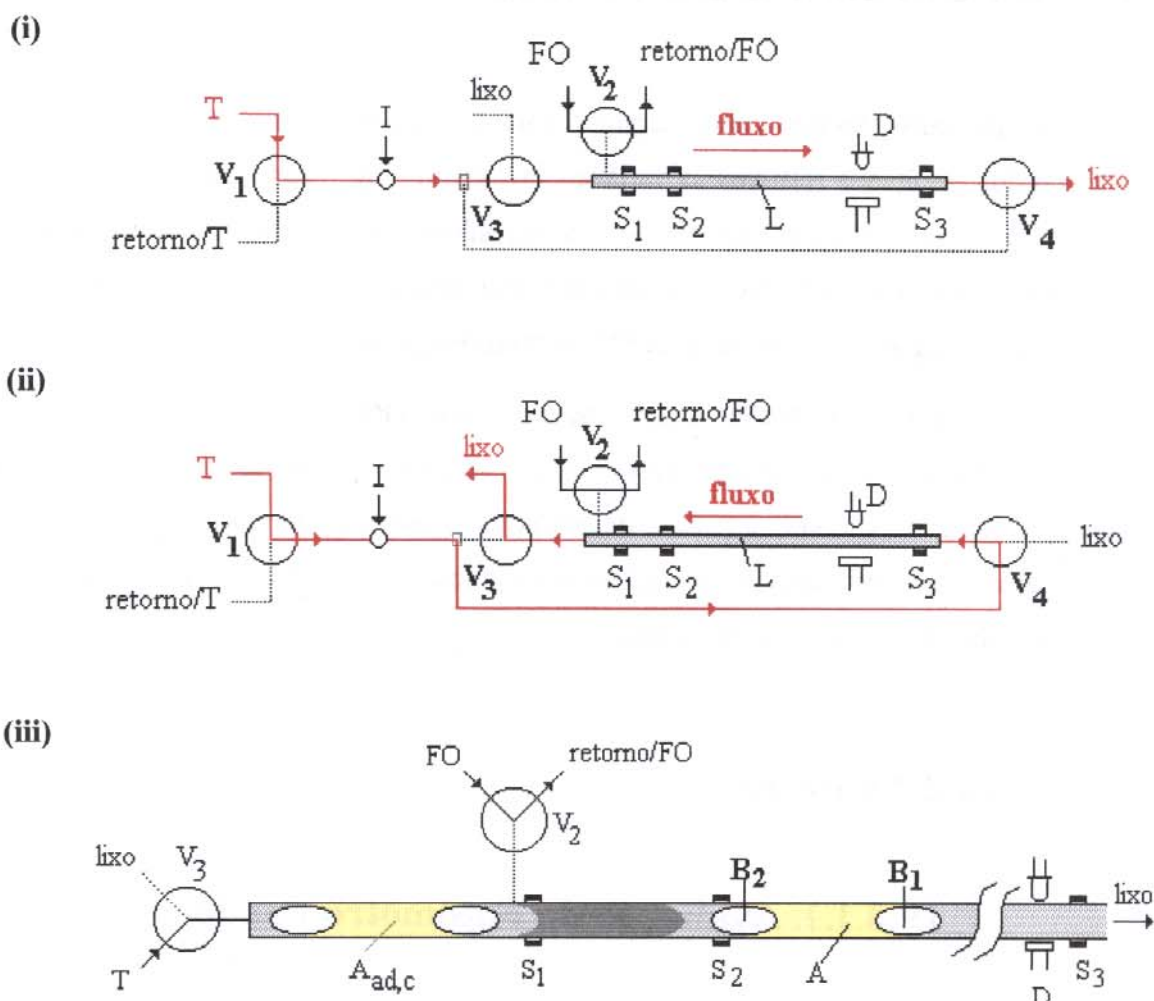


Figura IV.9. Diagrama simplificado da configuração E. Em (i) e (ii) estão indicados os principais componentes deste sistema e os sentidos de fluxo necessários para se efetuar a concentração das espécies. Em (iii) é mostrado parte do tubo de vidro contendo a amostra usual (A, $\square$), separada do fluido transportador ($\square$) pelas bolhas de ar B_1 e B_2 ($\square$) e a fase orgânica ($\blacksquare$), seguida pelo monossegmento adicional de amostra ($A_{ad,c}$); As cores representadas, bem como os demais símbolos seguem as especificações apresentadas na Figura IV.2.

O número de ciclos (N_c)⁵ efetuados antes que a solução extratora atinja o fotômetro é que determinará o aumento na intensidade do sinal analítico resultante. Neste sistema, assim como na configuração *D*, as bolhas do primeiro monossegmento de amostra são importantes para o acionamento dos sensores ópticos S_1 a S_3 e, por conseguinte, para o controle da adição de fase orgânica e da aquisição de dados.

IV.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As próximas seções deste capítulo foram reservadas para a apresentação e discussão dos resultados relativos às variáveis investigadas ao longo deste trabalho, onde cada um dos itens avaliados encontra-se acompanhado pelas condições experimentais empregadas. Optou-se por este procedimento, em substituição às descrições na seção experimental propriamente dita, para facilitar a interpretação dos dados.

Com relação ao complexante usado nestes estudos (PAN), é importante frisar que a sua escolha deveu-se principalmente ao seu caráter não seletivo [44, 150]. Desta forma foi possível abordar os variados aspectos da extração líquido-líquido por análise em fluxo monossegmentado, verificando as semelhanças ou diferenças decorrentes da sua aplicação na extração de diferentes espécies metálicas.

IV.3.1. Sinal Analítico

IV.3.1.1. Avaliação do Fotômetro Usado

Considerando que todas as configurações desenvolvidas para LLE-MSFA empregaram um fotômetro a LED com detector de LDR, julgou-se necessário verificar a resposta deste instrumento, a fim de garantir a veracidade dos resultados obtidos. Para isto, dois aspectos foram considerados: (i) a faixa de comprimento de onda na qual o diodo

⁵ Cada ciclo efetuado (c) corresponde à introdução de um monossegmento adicional de amostra ($A_{ad,c}$). Ao final de um número pré-estabelecido de ciclos ($N_c = 1, 2, \dots, c$), o segmento de fase orgânica deve ser propelido para o detector, não sendo necessária a adição de outro segmento de amostra após o mesmo.

emite luz visível e (ii) a linearidade de resposta do fotômetro frente às diferentes concentrações das espécies coloridas.

A princípio foi obtido um espectro de emissão do LED verde em questão (LM31GCPHL fornecido pela Digi Key - catálogo Nº P302) usando um espectrofotômetro de arranjo de diodos, construído no Laboratório de Automação e Instrumentação Analítica (IQ- UNICAMP). Verificou-se que o comprimento de onda equivalente ao máximo de emissão encontra-se em 568 nm, com largura de banda a meia-altura de 31 nm [Figura IV.10(i)]. Estes valores abrangem os comprimentos de onda de máxima absorção ($\lambda_{\text{máx}}$, nm) dos complexos metálicos em clorofórmio, originados a partir dos íons bivalentes, conforme exemplificado na Tabela IV.1, confirmando que o fotômetro escolhido é útil para tais determinações.

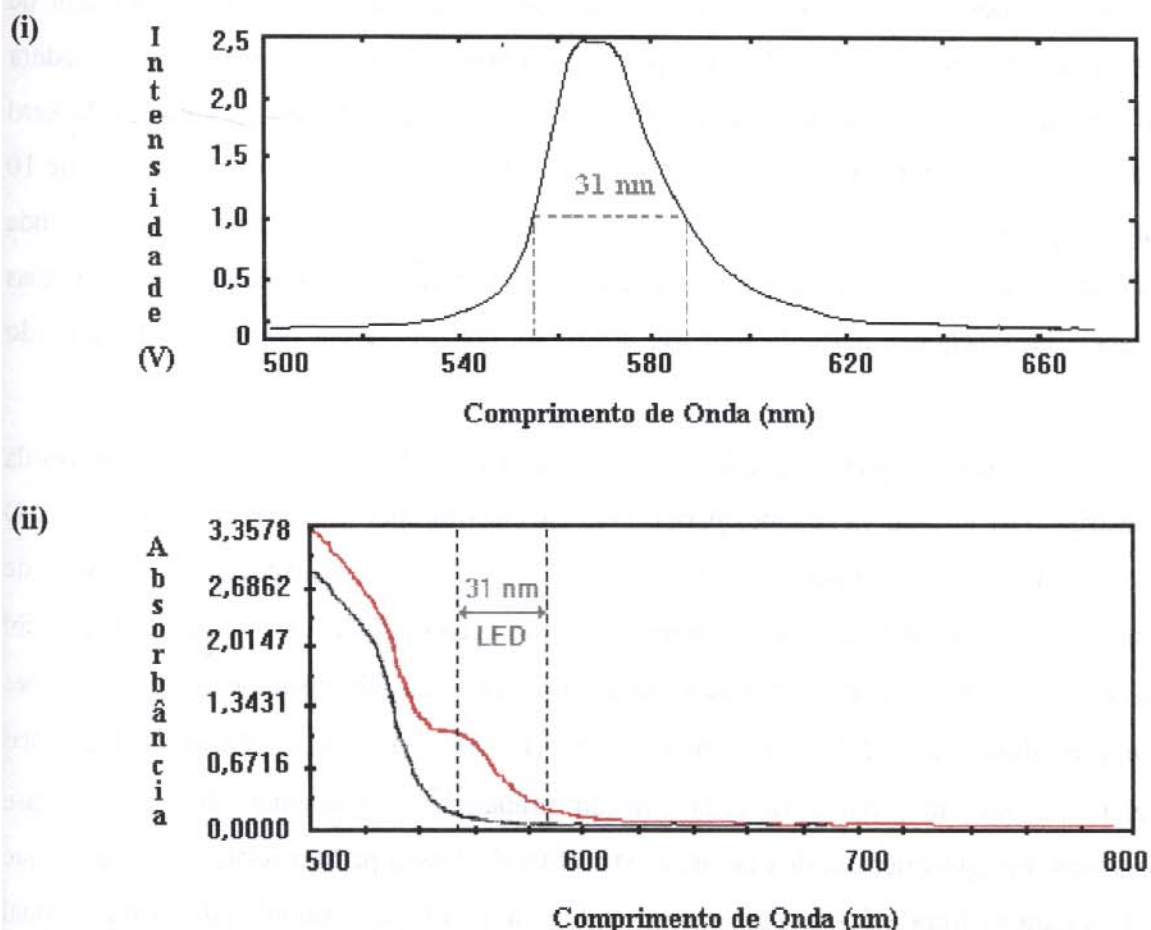


Figura IV.10. Espectros de (i) emissão molecular do LED verde e de (ii) absorção molecular oriundos do complexo de Cd(II) extraído em PAN/ CHCl_3 (■) e da solução extratora (■). Informações detalhadas da obtenção destes espectros são encontradas no texto.

Este fato foi também comprovado experimentalmente, através da obtenção do espectro de absorção molecular do complexo de Cd(II) em PAN/CHCl₃ $2,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, conforme ilustrado na Figura IV.10(ii) - em vermelho. Esta figura traz ainda o espectro do complexante em clorofórmio - em preto - usado normalmente como prova em branco em LLE-MSFA. A preparação destas amostras, contendo ou não o metal, envolveu a técnica de extração manual, de forma que a adição de reagentes seguisse a proporção e a sequência usada para as análises em fluxo monossegmentado, em contraste com o procedimento usual citado na literatura, no qual se dá a precipitação do quelato em meio aquoso e subsequente extração em clorofórmio, conforme mencionado no final da seção IV.1.2. Em vista do exposto, esta etapa consistiu em diluir um volume adequado da solução contendo metal em meio nítrico $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ (ou a prova em branco) com uma solução-tampão de NH₃/NH₄Cl (pH =9,9) [1:1 - (v/v)]. A seguir foi adicionado igual volume de PAN/CHCl₃ $2,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e as fases foram agitadas por alguns minutos, usando um funil de separação. As fases imiscíveis foram separadas e a fase orgânica foi submetida à varredura no intervalo de 500 a 800 nm (espectrofotômetro com arranjo de diodos Hewlett Packard HP 8452 A), com tempo de integração de 1 s e cela de quartzo com caminho óptico de 10 mm. A partir da Figura IV.10, pode-se observar que a faixa de comprimento de onda mensurável através do fotômetro a LED inclui não somente os complexos metálicos, mas também uma pequena parte da radiação absorvida pela prova em branco nesta região do espectro.

O segundo aspecto avaliado foi a faixa de resposta linear deste detector, através da construção de uma curva analítica para o iodo em clorofórmio, usando a configuração D. O sistema de fluxo foi operado tendo-se água como fluido transportador. A alça de amostragem (200 µL) também foi preenchida com água e a linha usual de PAN/CHCl₃ foi substituída pelo solvente orgânico, contendo iodo ressublimado em concentrações compreendidas entre $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e $6,1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. Foram feitas cinco determinações em fluxo para cada solução preparada, introduzindo 200 µL de fase orgânica. Em qualquer um dos casos, a estimativa de desvio padrão relativa foi menor que 1,3 % para a altura e 3,4 % para a área. A Figura IV.11 traz exemplos do primeiro sinal obtido para cada uma das concentrações testadas, inclusive para a prova em branco (clorofórmio), onde somente a fase orgânica encontra-se representada (onde o símbolo *u.a.* corresponde a unidades arbitrárias).

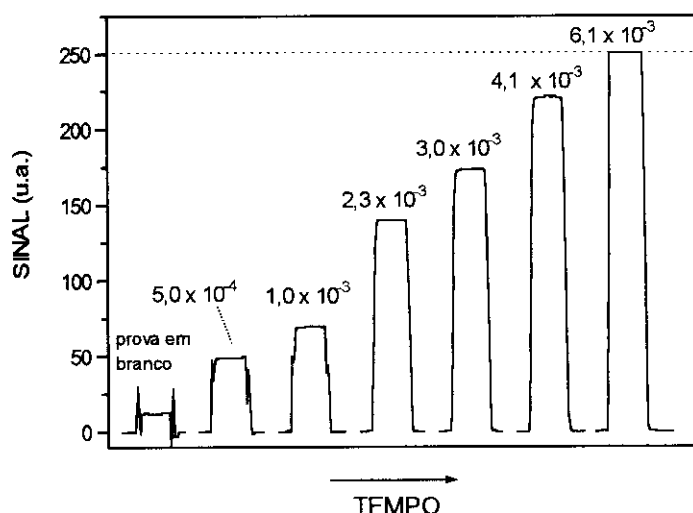


Figura IV.11. Sinais analíticos obtidos para estudo da faixa de resposta linear do detector a LED com a configuração D.

Fluido transportador: água - 1,2 mL min⁻¹

I₂/CHCl₃: 200 µL - concentrações (mol L⁻¹) indicadas sobre cada sinal.

Foi verificada resposta linear em toda a extensão da faixa de leitura do conversor A/D. A concentração máxima utilizada para o cálculo das regressões foi de $4,0 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹, uma vez que, acima deste valor, a saturação do detector (255 unidades do conversor A/D) é atingida. As equações encontradas a partir das medidas de área e altura foram, respectivamente: $S_A = (1,31 \pm 0,02) \times 10^6 C_{\text{iodo}} + (3,4 \pm 0,4) \times 10^2$, com um coeficiente de correlação de 0,9997 e $S_h = (4,91 \pm 0,08) \times 10^2 C_{\text{iodo}} + 10(\pm 2)$, com um coeficiente de correlação de 0,996, onde S_A é a área do sinal analítico, S_h equivale a sua altura e C_{iodo} é a concentração de iodo presente no clorofórmio, expressa em mol L⁻¹.

Portanto, o emprego deste sistema de detecção simples e de baixo custo é perfeitamente viável para explorar o uso de LLE-MSFA, considerando o sistema químico escolhido, bem como as demais condições experimentais.

IV.3.1.2. Perfis dos Sinais Obtidos por MSFA

Os sinais analíticos oriundos da extração líquido-líquido em duas fases por sistema de fluxo monossegmentado são mostrados na Figura IV.12.

A linha de base T é estabelecida, enquanto o transportador tamponado flui pelo detector. As porções indicadas por B são sinais muito intensos, obtidos com a passagem das bolhas de ar pelo detector. Conforme pode ser verificado, eles excedem a escala de

saída dos sinais, pré-fixada em 100 mV, quando se utilizou registrador potenciométrico ou o ajuste de ganho para 255 unidades de conversor A/D de 8 bits, no caso da aquisição de dados via microcomputador. A região onde se encontra a amostra aquosa é indicada por *A* e a altura do sinal analítico, correspondente à fase orgânica, que contém o analito extraído, é representada por h_{FO} . A área delimitada sob o sinal, originado pela fase orgânica também pode ser usada como parâmetro analítico, podendo ser obtida somente nos casos em que se utilizam sistemas de fluxo com as configurações *D* e *E*.

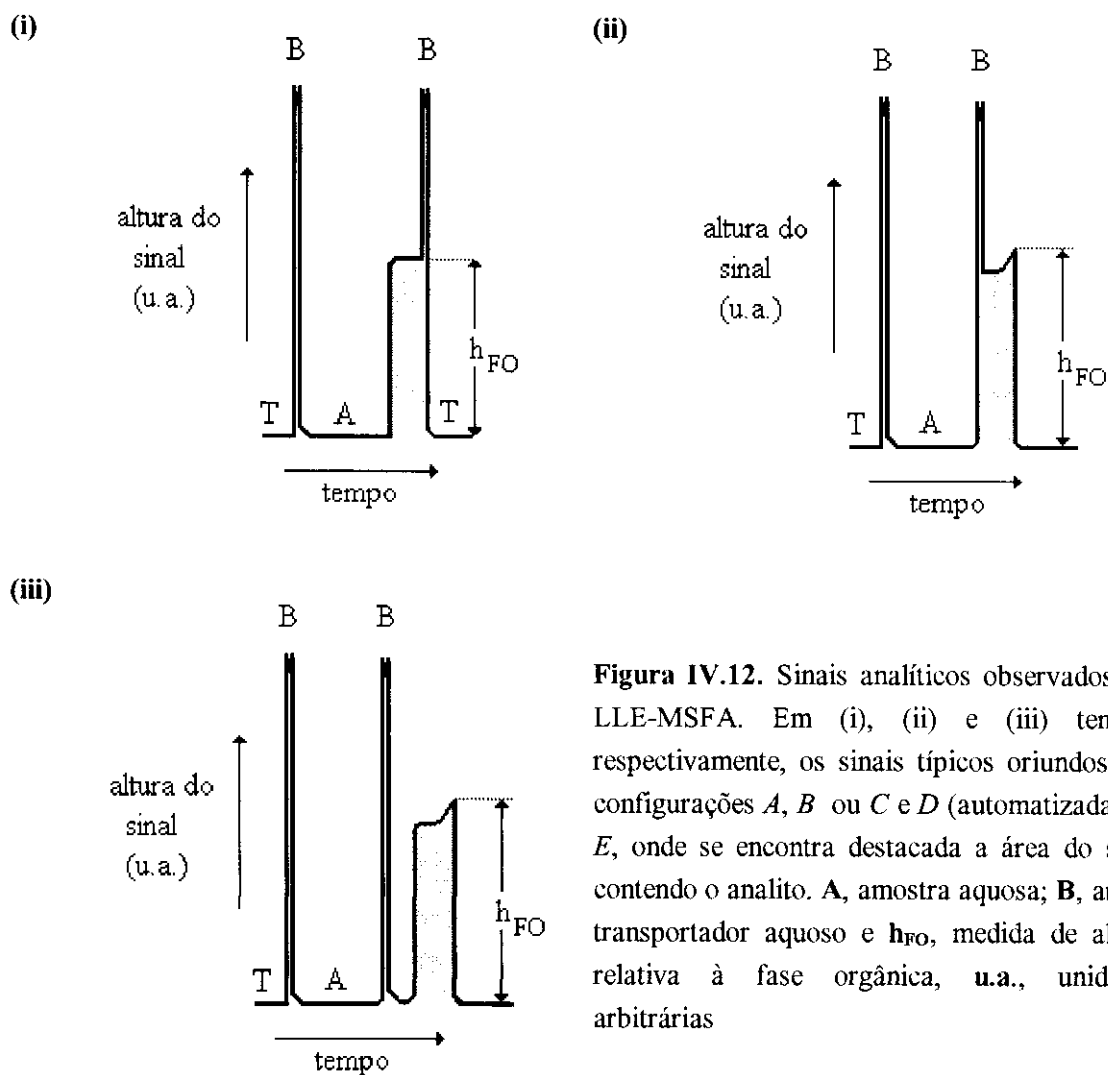


Figura IV.12. Sinais analíticos observados em LLE-MSFA. Em (i), (ii) e (iii) tem-se, respectivamente, os sinais típicos oriundos das configurações *A*, *B* ou *C* e *D* (automatizada) ou *E*, onde se encontra destacada a área do sinal contendo o analito. *A*, amostra aquosa; *B*, ar; *T*, transportador aquoso e h_{FO} , medida de altura relativa à fase orgânica, u.a., unidades arbitrárias

Nas seções seguintes, os diversos resultados serão apresentados, sempre que possível, com base nestas duas formas de medidas. A partir desta figura pode ser verificado

que não é necessário se efetuar a separação das duas fases para se obter um sinal útil, a despeito das diferenças observadas nos perfis dos sinais analíticos para as diferentes configurações. Estas desigualdades podem ser explicadas em função do posicionamento da fase orgânica no sistema de fluxo durante o processo de extração. Por exemplo, na configuração *A* [Figura IV.2], como a fase orgânica foi introduzida entre as duas bolhas de ar, junto à amostra aquosa, o sinal de interesse localiza-se entre os dois sinais intensos relativos a estas bolhas, enquanto que, para as configurações *B* e *C*, o sinal relativo à fase orgânica aparece logo após ao originado pela passagem da segunda bolha de ar pelo detector, conforme era esperado [Figura IV.4 (ii)]. Finalmente, o sinal analítico obtido com as configurações *D* e *E* difere do anterior devido ao intervalo existente entre a segunda bolha de ar e a fase orgânica nestas configurações, de acordo com o ilustrado nas Figuras IV.6 e IV.9(iii).

A porção dos sinais correspondente à fase orgânica pode ser vista em detalhe na Figura IV.13. Utilizou-se o sistema de fluxo de configuração *D* para a comparação entre os sinais gerados pelo clorofórmio na ausência do complexante e a prova em branco, contendo PAN $2,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. A presença de transientes rápidos na interface aquosa/orgânica deve-se à mudança de índice de refração e está representada por *E*. Estes transientes também haviam sido observados em outros estudos anteriores de LLE-FIA, sem prévia separação das fases líquidas imiscíveis [31, 111].

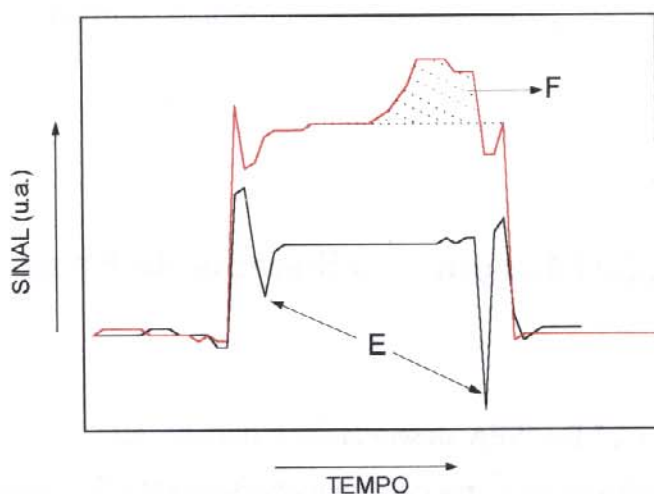


Figura IV.13. Detalhe do sinal analítico encontrado em LLE-MSFA. Em ■, região referente à introdução do clorofórmio como fase orgânica e em ■, região do sinal analítico devida ao PAN/ CHCl_3 $2,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ (prova em branco). E, interface aquosa/ orgânica e F, área resultante de contaminação.

De acordo com os espectros apresentados na Figura IV.10, era esperado que a prova em branco usual, isto é, a fase orgânica contendo o complexante, apresentasse alguma absorção e que seguramente este valor fosse maior que aquele originado pelo segmento contendo apenas clorofórmio, visto que este solvente não absorve luz na região visível do espectro. Nesta figura, a região hachuriada *F* pode indicar a presença de algum contaminante no sistema de fluxo que, após ser complexado e extraído, sofre acúmulo na porção terminal do segmento de fase orgânica. Esta hipótese é baseada em fatos como: (i) não ser verificado este perfil para o sinal na ausência de complexante; (ii) possibilidade da presença de traços de metais nos reagentes, os quais também podem formar complexos coloridos, extraíveis em clorofórmio e capazes de serem detectados pelo sistema LED/LDR usado e (iii) verificação de aumento no sinal analítico correspondente a uma prova em branco obtida após bombeamento de fluido transportador no sistema por cerca de 30 minutos, sem introdução de qualquer solução no sistema durante este período. O último item relaciona-se diretamente ao mecanismo de extração em LLE-MSFA, o qual será abordado oportunamente (seção IV.3.3).

No momento cabe salientar que dos sinais obtidos para as amostras, contendo qualquer espécie de analito, devem ser sempre subtraídos os respectivos valores encontrados para as provas em branco, independente do estudo efetuado, uma vez que se verificou a absorção do PAN/CHCl₃ em fluxo. Além disto, deve ser lembrado que os resultados, apresentados a seguir, serão expressos através de suas medidas normalizadas, devido às constantes adaptações feitas no sistema de fluxo. Sempre que necessário, será mencionado o sinal tomado como referência, ao qual será dado o valor 100 para a normalização. Em caso de omissão, deverá ser considerado, como padrão, o maior sinal obtido no conjunto de dados sob análise.

IV.3.2. Intercontaminação / Escolha do Sistema de Fluxo

Todos os estudos referentes a LLE-MSFA desenvolvidos durante este trabalho foram executados, em qualquer circunstância, de forma que um monossegmento de solução aquosa, quer de amostra ou prova em branco, fosse injetado no sistema de fluxo somente

após a extração anterior ter sido completada e o tubo de vidro estar preenchido totalmente com o fluido transportador, para garantir maior repetibilidade das condições experimentais.

A primeira configuração de fluxo investigada (Figura IV.2) levou a resultados pouco satisfatórios devido, principalmente, à dificuldade de limpeza da linha durante o processamento das amostras. Observou-se acúmulo de PAN/ CHCl_3 em diversos pontos do injetor, construído em PTFE, inclusive na alça de amostragem, em decorrência do contato da solução extratora nestes locais, ao ser impulsionada no sistema, em direção ao tubo de reação/extração. Estes sítios formados entre fase orgânica e superfícies hidrofóbicas do injetor, por afinidade entre ambos, atuaram concentrando o analito, contribuindo para a intercontaminação das amostras. A confirmação deste fato foi possível mediante a substituição do tubo de vidro por uma bobina de polietileno, bem como uma de PTFE, de mesmo diâmetro. Com a maximização das áreas hidrofóbicas, verificou-se uma ausência de repetibilidade mais acentuada dos sinais analíticos.

Em vista destes resultados, procurou-se modificar o sistema de fluxo inicialmente proposto, na tentativa de solucionar este problema. Nas configurações que se seguiram - *B* e *E* - as áreas hidrofóbicas em contato com o PAN/ CHCl_3 foram praticamente eliminadas. Nestes casos, a introdução de fase orgânica diretamente no tubo de vidro - hidrofílico - impede a formação destes sítios indesejáveis, uma vez que, ao ser propelida, ela não entra em contato direto com a parede interna do reator de vidro, a qual está recoberta por um filme do transportador aquoso.

Todavia, a intercontaminação⁶ ainda foi notada, quando provas em branco foram introduzidas no sistema, após extração de soluções contendo metal. A Figura IV.14 exemplifica esta situação para a LLE-MSFA, efetuada com a configuração *D*, anteriormente descrita, onde somente os sinais de fase orgânica são mostrados. Além das concentrações de metal indicadas nesta figura, o experimento incluiu ainda a avaliação de Cd(II) $0,5 \text{ mg L}^{-1}$. Este ensaio teve início com a limpeza do sistema de fluxo, segundo o procedimento descrito na seção IV.2.2. A seguir, empregou-se a seguinte sequência de extrações: três provas em branco, usadas como *controle* ($N = 1$ a $N = 3$); quatro amostras ($N = 4$ a $N = 7$) e, finalmente, cinco provas em branco ($N = 8$ a $N = 12$), a partir das quais

⁶ O critério utilizado para inferir a ocorrência de intercontaminação no sistema de fluxo foi baseado na variação de magnitude do sinal analítico para um dado analito, tal que esta fosse superior à estimativa de desvio-padrão esperada. Uma vez que a intercontaminação não tenha sido constatada, assume-se que o sistema esteja devidamente limpo.

se avaliou a possível intercontaminação. Uma solução-tampão de $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ ($\text{pH} = 9,9$) foi usada como fluido transportador e, como solução extratora, PAN/CHCl_3 $2,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, em igual volume ao da amostra aquosa. O detector foi posicionado a 45 cm do local de adição da fase orgânica. A partir desta avaliação, constatou-se um aumento na magnitude dos sinais das primeiras provas em branco em relação ao *branco-controle*, o que sugere a transferência de resíduos de metal presentes no reator (oriundos de extrações anteriores) para a fase orgânica destas provas. A natureza desta intercontaminação, de acordo com as comprovações posteriores, está relacionada ao mecanismo de extração envolvido (seção IV.3.3).

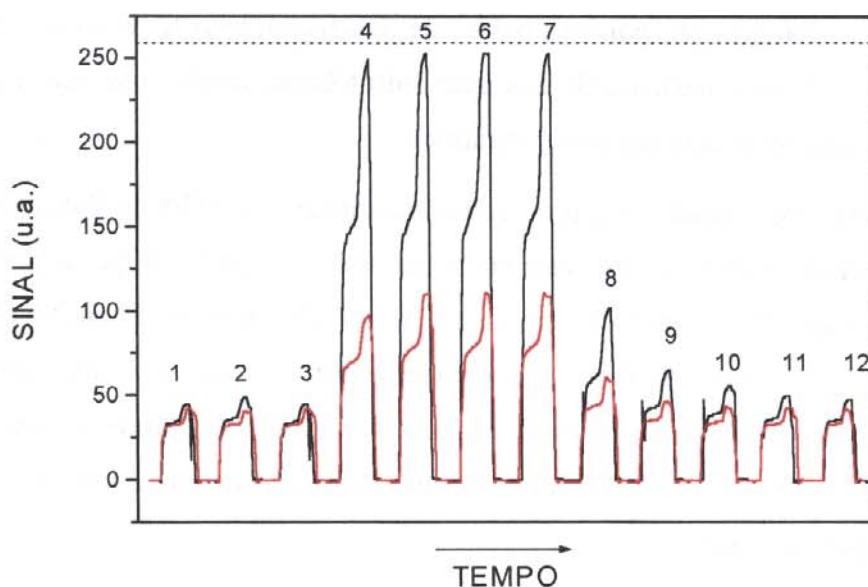


Figura IV.14. Avaliação de intercontaminação, a partir da variação do sinal analítico de provas em branco.

Configuração D

Transportador: $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{OH}$ ($\text{pH} = 9,9$) - $1,2 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$

PAN/CHCl_3 : $2,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$

Volume de amostra: $200 \mu\text{L}$; Cd(II) (mg L^{-1}): ■, 2,0 e ■, 10,0

Razão volumétrica entre a amostra e a fase orgânica: 1,0

Sequência de extrações: $N = 1$ a $N = 12$, citadas no texto, correspondem respectivamente aos números de 1 a 12 indicados sobre cada sinal.

De acordo com os resultados deste conjunto de testes, foi possível verificar que o número de provas em branco, necessárias para limpar o sistema de fluxo, é dependente da concentração da amostra injetada. Por exemplo, após soluções contendo 0,5; 2,0 ou 10,0

mg L⁻¹ de Cd(II) são necessários cerca de duas, três ou quatro provas em branco, respectivamente, para que a magnitude dos sinais obtidos esteja dentro da estimativa do desvio-padrão relativo observado para a técnica, que é inferior a 1,5 % para as provas em branco.

Em virtude da necessidade de injeção de várias destas provas em branco, após a introdução de uma amostra, para a completa descontaminação do sistema de fluxo, foram examinadas outras alternativas para melhorar este processo, como a utilização de soluções diluídas de ácido nítrico ou do sal dissódico do ácido etilenodiaminotetraacético em hidróxido de sódio $1,00 \times 10^{-2}$ mol L⁻¹ (Na₂edta). A escolha destas soluções de limpeza está relacionada ao mecanismo de extração, devendo ser retomada na próxima seção. Tais soluções foram injetadas na linha transportadora, por meio da alça de amostragem entre duas bolhas de ar, seguidas pelo segmento de PAN/CHCl₃, conforme procedimento usual, simulando uma extração em fluxo. As suas concentrações foram sendo ajustadas empiricamente, por se desconhecer completamente o seu comportamento em MSFA.

Estes experimentos foram conduzidos para a extração de Cd(II), na concentração de 2,0 mg L⁻¹, usando como fluido transportador NH₃/NH₄Cl (pH = 9,9), com vazão de 1,2 mL min⁻¹ e razão volumétrica das fases aquosa/orgânica igual a 1,0 (200 µL cada), com as configurações B e D. Ambas as configurações apresentaram resultados semelhantes com relação à altura dos sinais analíticos. Alguns testes também foram feitos para este metal em outras concentrações entre 0,5 e 10,0 mg L⁻¹ e para o Zn(II), nas concentrações de 0,5; 1,0 e 2,0 mg L⁻¹. Os dados obtidos para o último foram concordantes com os de Cd(II) nas mesmas concentrações.

Os ensaios em questão tiveram início com a limpeza do tubo de reação/extração, segundo o procedimento descrito na seção IV.2.2. A partir disto, efetuou-se a seguinte sequência de extrações: duas provas em branco usadas como *controle*; solução de amostra, seguida de limpeza (Na₂edta ou HNO₃), por três vezes e, finalmente, outra prova em branco⁷. O primeiro sinal obtido com a solução de amostra foi também utilizado *controle*, para fins de comparação. Os sinais coletados para as extrações N = 5, 7 e 9 (arbitrariamente designados por *teste*) foram comparados aos respectivos sinais de controle, para a verificação da eficiência da limpeza.

⁷ Número total de injeções: x=9. Provas em branco: *controle*, extrações N=1 e 2; *teste*, extração N=9; amostra de Cd (II): *controle*: N = 3; *teste*, extrações N = 5 e N = 7. Os sinais gerados pela fase orgânica durante a limpeza com soluções de HNO₃ ou Na₂edta não foram considerados: N= 4, 6 e 8.

A Tabela IV.2. sumariza os resultados mais significativos encontrados para a limpeza após extração de soluções contendo $2,0 \text{ mg L}^{-1}$ de Cd(II).

Tabela IV.2. Avaliação do processo de limpeza da LLE-MSFA, através do uso de soluções de Na_2edta ou HNO_3

Solução de Limpeza		Eficiência Encontrada
Descrição	Concentração (mol L^{-1})	
HNO_3	$1,0 \times 10^{-2}$	-
	$5,0 \times 10^{-2}$	-
	$1,0 \times 10^{-1}$	+
	$5,0 \times 10^{-1}$	+
	1,0	+
	1,5	++
Na_2edta^*	$2,7 \times 10^{-5}$	-
	$1,3 \times 10^{-4}$	-
	$2,7 \times 10^{-4}$	+
	$1,0 \times 10^{-3}$	+
	$1,3 \times 10^{-3}$	+
	$5,0 \times 10^{-3}$	++
	$1,0 \times 10^{-2}$	+++

(-) limpeza insuficiente; (+) limpeza adequada; (++) excesso de solução de limpeza, com redução de sinal; (+++) excesso muito grande da solução de limpeza, com supressão completa de sinal; *em $\text{NaOH } 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$.

Os campos preenchidos por (-) indicam um processo de limpeza ineficiente, com acúmulo de Cd(II) em linha, proveniente das extrações anteriores, que pode ser comprovado através do aumento dos sinais encontrados para o metal ($N = 5$ e $N = 7$) e para o último branco ($N = 9$). A Figura IV.15 ilustra este fato, quando se utilizou uma solução de $\text{Na}_2\text{edta } 1,3 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ para a limpeza, após a extração de Cd(II) $2,0 \text{ mg L}^{-1}$. Os valores numéricos que se encontram sobre os sinais representados - fase orgânica contendo o analito - correspondem à área (A) e à altura (h) dos mesmos, normalizadas em relação à amostra controle, já subtraídos das correspondentes provas em branco.

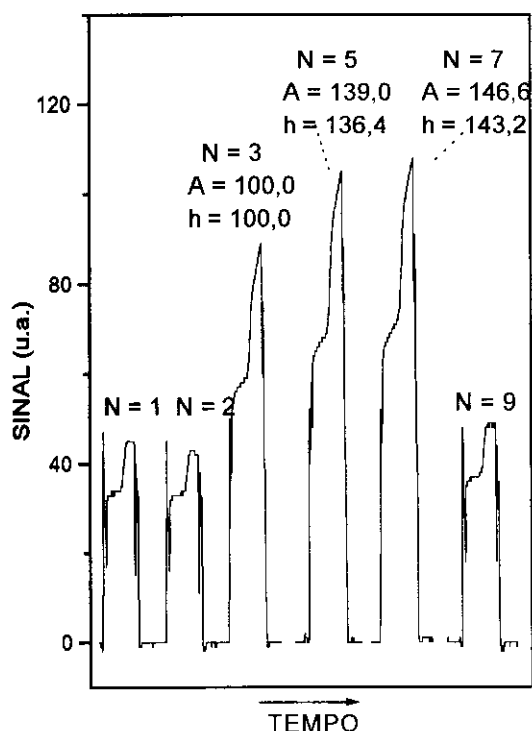


Figura IV.15. Avaliação da eficiência da limpeza do sistema de fluxo após extração de Cd(II) $2,0 \text{ mg L}^{-1}$ usando Na_2edta $1,3 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ em NaOH $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$.

Configuração D

Fluido transportador: $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{OH}$ (pH = 9,9) - $1,2 \text{ mL min}^{-1}$

PAN/ CHCl_3 : $2,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$

Volume de amostra: $200 \mu\text{L}$

Razão volumétrica entre amostra e fase orgânica: 1,0.

As concentrações ideais para limpeza foram representadas por (+) e indicam que, após a extração do metal e consequente limpeza, o sistema fica isento de intercontaminação. Neste caso, os sinais obtidos para as extrações $N = 5$ e $N = 7$ são equivalentes aos sinais dos controles, respeitadas as suas estimativas de desvio padrão, conforme mostrado na Figura IV.16, para a limpeza do sistema de fluxo com Na_2edta $1,3 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, após a extração do metal. As demais observações feitas para a figura anterior são válidas aqui.

Os símbolos (++) são usados para mostrar que a limpeza é satisfatória, visto que o último branco aponta para ausência de contaminante (sinal de $N = 9$ semelhante a $N = 1$ e 2). Entretanto, os sinais obtidos para as amostras ($N = 5$ e $N = 7$) são menores que os de controle, indicando que as soluções de limpeza usadas eram muito concentradas, levando a uma redução na eficiência do processo de extração. Para exemplificar este caso, a Figura IV.17 traz os resultados obtidos com o teste de limpeza empregando soluções de HNO_3 $1,5 \text{ mol L}^{-1}$ após extração de Cd(II) $2,0 \text{ mg L}^{-1}$. As condições experimentais, bem como a terminologia usada é idêntica à citada para as outras figuras deste conjunto de testes.

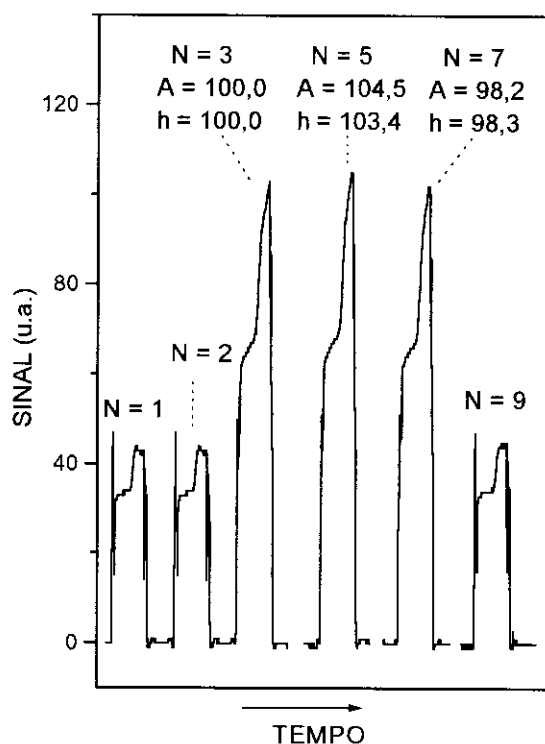


Figura IV.16. Avaliação da eficiência da limpeza do sistema de fluxo após extração de Cd(II) $2,0 \text{ mg L}^{-1}$ usando Na_2edta $1,3 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em NaOH $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$.

Demais condições idênticas à figura anterior.

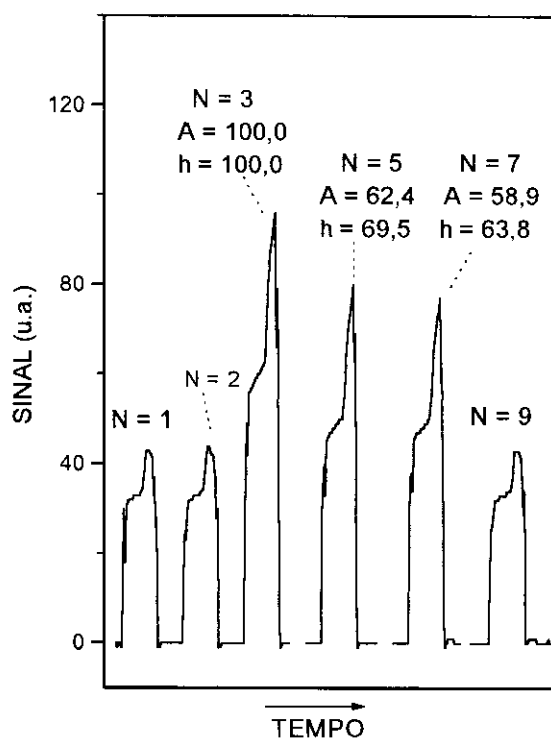


Figura IV.17. Avaliação da eficiência da limpeza do sistema de fluxo usando HNO_3 $1,5 \text{ mol L}^{-1}$, após extração de amostra de Cd(II) $2,0 \text{ mg L}^{-1}$. As outras condições utilizadas encontram-se descritas na Figura IV.15.

Por sua vez, a simbologia (+++) indica que a concentração da solução de limpeza é suficientemente elevada para impedir totalmente a formação de complexo e/ou sua extração na fase orgânica, conforme observado quando se utiliza Na_2edta $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, após a extração de Cd(II) na concentração de $2,0 \text{ mg L}^{-1}$. A supressão de sinal também foi observada para amostras contendo $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ deste metal, após a limpeza com HNO_3 $1,5 \text{ mol L}^{-1}$ ou Na_2edta em concentração igual ou superior a $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. Com isto, é evidente que o emprego destes reagentes, nas concentrações que levaram à supressão parcial ou total do sinal, só poderia ser efetuado caso se aumentasse o tempo de bombeamento de transportador, antes da introdução de nova amostra, para que houvesse a completa remoção destas soluções do tubo de vidro.

Em vista dos resultados globais apresentados nesta seção, foi possível verificar que o processo de limpeza é influenciado pela faixa de concentração do metal presente na amostra, principalmente, se a escolha recair para o uso de Na_2edta . Neste caso, a intercontaminação de amostras de Cd(II) com concentração inferior a $1,5 \text{ mg L}^{-1}$ poderá ser evitada através da utilização de soluções de Na_2edta $2,7 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. Entretanto, se as amostras aquosas apresentarem uma concentração acima do valor citado, incluindo o limite de $10,0 \text{ mg L}^{-1}$ de metal, sugere-se que esta solução seja de $2,7 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. Por sua vez, a escolha de soluções de HNO_3 , para a descontaminação do sistema, parece ser mais útil, quando se trabalha em concentrações de metal de até $2,0 \text{ mg L}^{-1}$, já que os resultados são menos afetados por variações na concentração da solução de limpeza, cuja concentração pode variar entre $1,0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ e $1,0 \text{ mol L}^{-1}$.

IV.3.3. Mecanismo de Transferência do Analito

IV.3.3.1. Considerações Gerais

Inicialmente, acreditava-se que a passagem do analito, presente no monossegmento de fase aquosa, para o segmento de fase orgânica ocorresse através do filme formado pelo fluido transportador aquoso na parede interna do tubo de vidro. Desta forma, à medida que a amostra aquosa fosse bombeada em direção ao detector, as espécies de interesse

iriam sendo difundidas para este filme e, a seguir, com a chegada da fase orgânica, haveria a complexação e posterior extração.

Baseado neste mecanismo, foram propostos dois experimentos para averiguar a fração de analito que poderia ficar retida no filme, sujeita ao processo de LLE-MSFA. O primeiro consistiu em preparar uma solução colorida (fenolftaleína)⁸ diluída em $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ ($\text{pH} = 9,9$) e introduzi-la no tubo de vidro até que o sinal de estado estacionário fosse obtido. Os sinais resultantes foram então comparados aos encontrados para a injeção de um monossegmento (200 μL) da solução de fenolftaleína no fluido transportador tamponado ($\text{pH} = 9,9$), usando a configuração *B*, com detector posicionado a 45 cm do início do reator de vidro. A fase orgânica foi excluída neste ensaio. Verificou-se que os últimos sinais tiveram sua altura média reduzida em cerca de 18 a 20 %, revelando que somente esta fração de analito poderia ficar retida no filme citado.

Estes dados foram confirmados com a realização do outro experimento, feito em triplicata, no qual 200 μL de amostra aquosa - tamponada em pH igual a 9,9 - foram introduzidos no mesmo tubo de vidro devidamente limpo e seco, através da configuração *D*. Esta fração injetada foi propelida pelo sistema de fluxo com auxílio da bomba peristáltica e recolhida na saída do mesmo. Medidas efetuadas sobre as alíquotas coletadas mostraram que houve uma redução média de 18 % no volume do segmento de amostra, indicando que esta porção ficou aderida à parede do tubo, molhando a sua superfície. Por outro lado, avaliações da eficiência da extração feita para uma solução contendo 2,0 mg L^{-1} de Cd(II) mostraram que cerca de 71 % do analito foi transferido para o mesmo volume de fase orgânica, usando o mesmo posicionamento para o detector (seção IV.3.10.1).

Em vista destes resultados, passou-se a considerar que o provável mecanismo envolvido poderia estar associado à adsorção do metal na parede interna do tubo de vidro, nas condições alcalinas empregadas. Esta nova hipótese foi avaliada mediante ensaios que permitiram medir indiretamente a quantidade de metal retido no reator de vidro. Foram investigados o comportamento dos íons metálicos Cd(II) e Cu(II) , sendo o primeiro (i) em meio $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ ($\text{pH} = 9,9$) e o Cu(II) (ii) neste mesmo fluido transportador ou (iii) em ácido acético/ acetato de sódio - HOAc/NaOAc - ($\text{pH} = 4,4$), com o intuito de serem detectadas possíveis diferenças de comportamento entre eles. O último metal, ao contrário

⁸ As espécies químicas relacionadas à fenolftaleína encontram-se com carga negativa em meio alcalino [162], o que torna a sua interação com o vidro pouco provável.

do Cd (II), pode ser extraído quantitativamente em meio ácido, usando-se PAN [44, 152], o que seria útil no sentido de examinar, posteriormente, a eficiência do processo MSFA para tampões nesta faixa de pH.

Nestes estudos efetuados com a configuração *D* do sistema de fluxo, a solução extratora (PAN/CHCl₃) foi excluída. As soluções aquosas (200 µL) de Cd(II) ou Cu(II) foram introduzidas no fluido transportador adequado entre as duas bolhas de ar e, após percorrerem o tubo do reator de 50 cm, foram coletadas em frasco contendo 2,0 mL de soluções de HNO₃⁹.

O número de alíquotas necessárias para uma quantificação foi dependente da concentração inicial da espécie de interesse, totalizando entre dez e vinte tomadas de ensaio. Entre as consecutivas injeções, intercalou-se um monossegmento de Na₂edta $2,7 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹, para a limpeza da linha transportadora. Após recolhido o número de frações desejadas para cada amostra, completou-se o volume a 10 mL com o mesmo tampão utilizado na via transportadora para os casos (i) e (ii) ou com HNO₃ 0,1 mol L⁻¹ para o Cu(II) em HOAc/NaOAc (iii). Procedeu-se a leitura do metal por FAAS (espectrômetro Perkin Elmer 5000), usando lâmpadas de catodo oco ($\lambda_{Cd} = 228,8$ nm e $\lambda_{Cu} = 324,8$; fendas = 0,7 nm) e chama ar/acetileno [20/20 ou 28/22 mL min⁻¹ para Cd(II) ou Cu(II), respectivamente], com corretor de fundo (lâmpada de deutério). O experimento foi efetuado em duplicata, em paralelo à prova em branco obtida por MSFA.

A quantidade de metal retido foi calculada por diferença entre a concentração inicial presente no monossegmento injetado e o valor obtido após o mesmo passar através da coluna de vidro, considerando a diluição a 10 mL, conforme ilustrado na Tabela IV.3. Deve ser observado que neste cálculo estão inclusos os percentuais correspondentes à (i) contribuição do filme líquido formado na parede do tubo e (ii) material efetivamente adsorvido.

Pode ser verificado que na faixa de concentração de Cd(II) avaliada, a adsorção do metal foi praticamente constante, exceto para a concentração de 10 mg L⁻¹, para a qual se observou uma redução no valor encontrado. Isto denota que a capacidade de adsorção do reator não foi atingida para a faixa de concentração estudada, havendo sítios ativos em

⁹ Utilizou-se HNO₃ $8,0 \times 10^{-1}$ mol L⁻¹, quando as soluções-padrão foram tamponadas com NH₃/NH₄Cl - pH = 9,9 - ou HNO₃ $1,0 \times 10^{-1}$ mol L⁻¹ para os casos de Cu(II) em HOAc/NaOAc - pH = 4,4, a fim de manter o pH final ao redor de 1,5-2,0.

quantidade suficiente para reter o metal nas condições utilizadas. O Cu(II) é provavelmente adsorvido em menor percentual¹⁰, comparativamente ao Cd(II), ainda que não se tenha feito uma análise mais detalhada, para estabelecer a faixa de concentração em que a fração adsorvida deste metal é constante. Por outro lado, verificou-se que a adsorção deste último metal é ainda menor em meio ácido (pH = 4,4), conforme era esperado [163-164]. Considerando que o máximo de retenção permitido seria de 20% e estando este efeito associado ao percentual correspondente ao filme líquido presente nas paredes do tubo, poder-se-ia dizer que a contribuição devida à adsorção neste último caso seria praticamente desprezível.

Tabela IV.3. Medidas da fração de metal retida nas paredes de vidro durante LLE-MSFA, usando a técnica de FAAS

Solução-tampão	Metal	Concentração* (mg L ⁻¹)	Material (%)	
			não retido	retido**
NH ₃ /NH ₄ Cl	Cd(II)	1,0	24	76
		2,0	22	78
		3,0	21	79
		5,0	24	76
		10,0	33	67
NH ₃ /NH ₄ Cl	Cu(II)	10,0	54	46
HOAc/NaOAc	Cu(II)	10,0	80	20

* Presente inicialmente no monossemento injetado; ** porção adsorvida mais filme líquido.

¹⁰ A rigor, a comparação entre as frações retidas para os diferentes metais, para avaliar a capacidade de adsorção do reator de vidro, deveria ser feita empregando as respectivas concentrações, expressas em mol L⁻¹. No caso específico do Cu(II), a concentração utilizada de $1,6 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹, poderia estar além da faixa na qual a fração adsorvida é constante, daí ter se observado um valor bastante inferior ao da fração retida de Cd(II) (10 mg L⁻¹ ou $8,9 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹), isto é, de 46 % contra 67 % para o último. Além disso, o fato de um íon metálico poder se ligar a mais de um grupo ativo não foi avaliado, tendo-se considerado em todas as circunstâncias, apenas a relação 1:1.

IV.3.3.2. Mecanismo de Extração Líquido Líquido Usando Sistema de Fluxo Monossegmentado

Considerando os resultados experimentais discutidos na seção anterior, foi proposto um modelo para tentar explicar o mecanismo envolvido na LLE-MSFA. Segundo este modelo, o processo de extração poderia ser visualizado como ocorrendo em três fases, com a fase sólida, formada pela parede interna do tubo de vidro, constituindo a terceira fase e intermediando a transferência do metal da fase aquosa para a fase orgânica. As possíveis etapas englobariam a adsorção do metal nos sítios ativos da parede do reator de vidro, seguido pela dessorção em consequência da chegada da fase orgânica ao local e a consequente extração para esta fase, conforme esquematizado na Figura IV.18.

Nesta figura, as espécies designadas genericamente por G^- representam o(s) grupo(s), localizado(s) na superfície da parede interna do reator, carregado(s) negativamente, devido à exposição a condições alcalinas, enquanto que a simbologia M^{n+} , é reservada para qualquer espécie de interesse com carga positiva, proveniente do monossegmento de amostra.

O referido esquema traz em (i) parte do tubo de vidro, contendo o monossegmento de amostra (■) entre duas bolhas de ar, seguido pelo fluido transportador (□) e pelo segmento de fase orgânica (■). Em (ii) encontra-se ilustrada a primeira etapa do processo de extração, na qual é necessário que o transportador, tamponado em meio alcalino, recubra a parede interna do tubo de vidro, ativando os sítios do tipo G^- . A seguir, deveria haver o transporte das espécies M^{n+} , em direção à superfície daquela parede, estabelecendo a adsorção propriamente dita. Nesta etapa foi indicado que as espécies M^{n+} podem se ligar a um ou mais grupos G^- (no caso específico, dois), em analogia a estudos encontrados para a sílica [164], segundo os quais mais de um grupo pode estar associado à adsorção de um metal, como o Zn(II), que se liga a três grupos do tipo silanol. A extração, propriamente dita, teria início com a distribuição do ligante entre as fases orgânica e aquosa (L_{org} e L_{aq}), mostrado em (iii). Após ter se formado o quelato na fase aquosa ($[M-L]_{aq}$), este retornaria para a fase orgânica ($[M-L]_{org}$), onde seria posteriormente detectado, de acordo com o indicado em (iv).

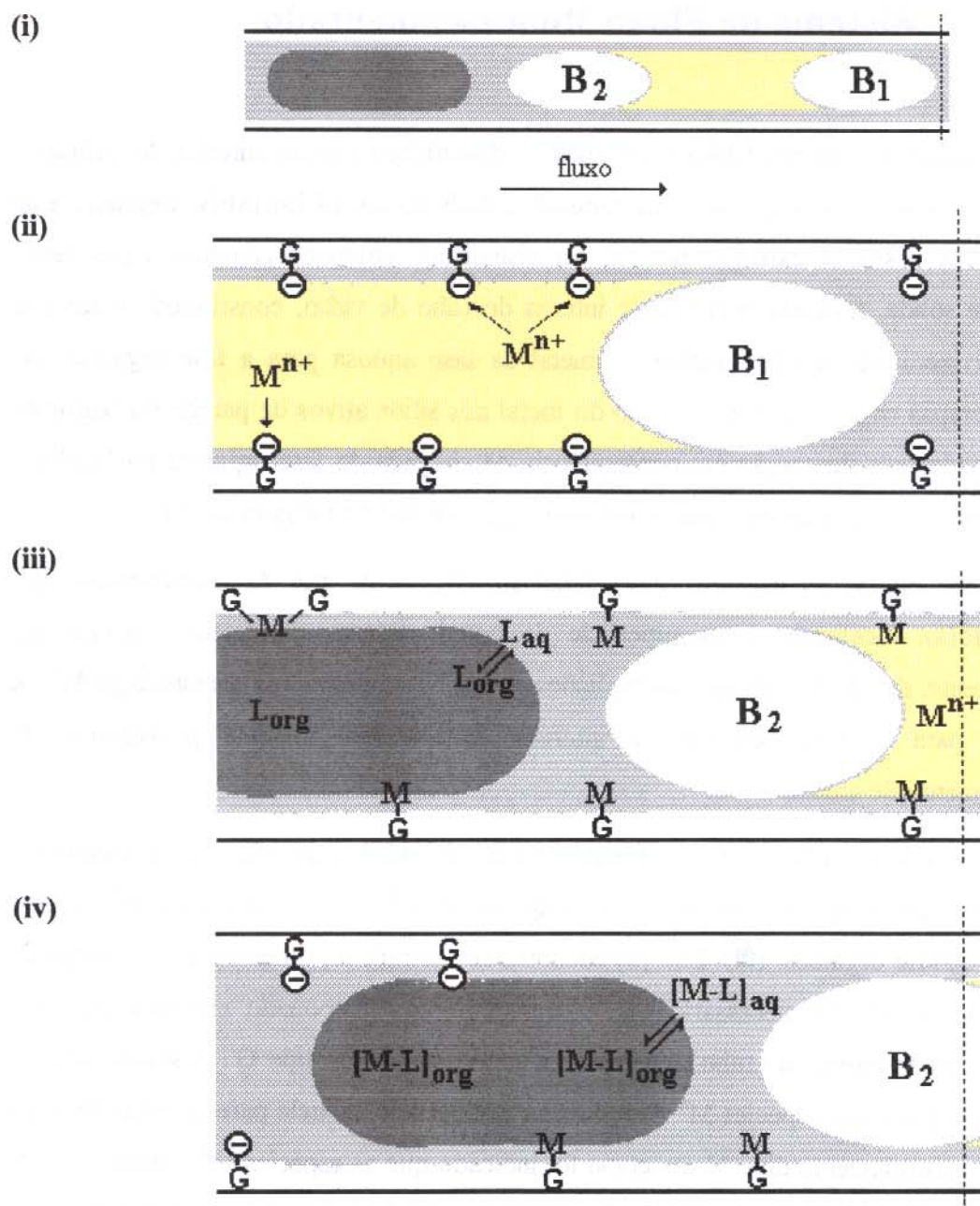


Figura IV.18. Mecanismo de Extração por Sistema de Fluxo Monossegmentado. Em (i) tubo de vidro com parede (□)recoberta pelo filme do fluido transportador (■), onde se encontra a amostra aquosa (□) entre as bolhas de ar B_1 e B_2 e o segmento de fase orgânica (■).Em (ii), (iii) e (iv) encontram-se as etapas envolvidas no processo, descritas no texto.

Na literatura encontram-se descritos diversos trabalhos que reforçam a hipótese de adsorção em vidro, acima exposta [165-171]. Alguns destes trabalhos são embasados em medidas de elementos marcados, como os de Pacer [165-166] e a revisão feita por Kepac [169] para diversos íons provenientes de soluções aquosas. Mazurin e Porai-Koshits [167] mencionam estudos de troca-iônica em vidros porosos, através do contato entre estes e soluções alcalinas contendo íons metálicos. Na monografia apresentada por Doremus [168], são descritos os efeitos de adsorção para vidros de composição variada. Segundo o autor, ocorre a formação de sítios do tipo —SiO^- na superfície dos vidros tipo silicato, na presença de soluções alcalinas, de modo que os cátions presentes nestas soluções possam ser adsorvidos naquelas superfícies. Entretanto, a adsorção parece ser complicada por uma série de efeitos, como a presença de outros íons com carga negativa na solução, que possam interferir com a adsorção propriamente dita, além da existência de mais de um grupo relacionado a sítios ativos na parede do vidro, dependendo da sua origem e constituição química. As evidências apontadas pelo autor demonstram que o vidro Pyrex¹¹, à semelhança dos vidros porosos [171], apresenta pelo menos dois tipos de grupos com reatividades diferentes, associados ao silício (Si-OH) e ao boro (B-OH), embora seja mencionado a necessidade de um estudo mais minucioso para confirmar esta possibilidade. Neste sentido, é provável que a distribuição espacial destes grupos, particularmente os silanóis, seja importante, de tal forma que grupos geminais, vicinais ou isolados também possam apresentar características diferentes quanto à adsorção dos metais, embora não tenha sido comprovado experimentalmente, nem tenham sido encontradas citações a respeito na literatura.

Embora as discussões pertinentes ao assunto nem sempre sejam específicas para o vidro Pyrex, os diversos autores [164, 166, 170] concordam que este fenômeno de superfície é complexo, estando subordinado à composição da matriz, concentração e forma química do analito, natureza do reator (área e material usado na sua confecção, como vidro, sílica e quartzo), tempo de contato, pH, além do efeito devido à adição de complexantes ou ácidos.

¹¹ A constituição aproximada do vidro Pyrex (código 7740) é de 81% de SiO_2 , 2% de Al_2O_3 , 4 % de Na_2O , 13,0 % de B_2O_3 e traços de K_2O [167].

IV.3.3.3. Avaliação do Perfil do Sinal Analítico Baseada no Mecanismo de LLE-MSFA

No transcorrer deste projeto foi constatado que o perfil obtido para o sinal analítico gerado pelo segmento de fase orgânica nas LLE-MSFA sofreu modificações¹², em função do metal presente na amostra (Figura IV.19). Também foi verificado que o segundo sinal obtido nas extrações consecutivas, sem intercalar solução de limpeza, foi maior que o primeiro, principalmente para o Zn(II).

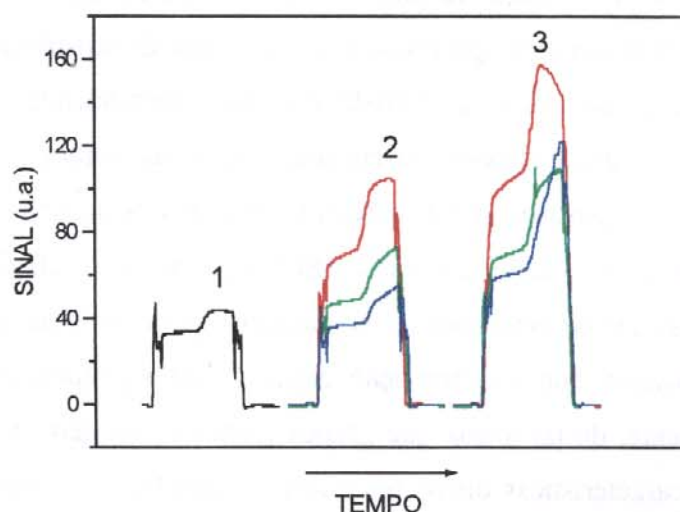


Figura IV.19. Diferenciação de perfil do sinal analítico para os metais extraídos por MSFA.

Configuração D.

Fluido transportador: $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ (pH=9,9) - $1,2 \text{ mL min}^{-1}$

PAN/ CHCl_3 : $2,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$; $200 \mu\text{L}$

Amostra aquosa: ■, Cd(II); ■, Cu(II) e ■, Zn(II), $200 \mu\text{L}$

Sinais: 1, 2 e 3 representam a prova em branco e a terceira injeção consecutiva para cada um dos metais, nas concentrações de $1,0$ e $2,0 \text{ mg L}^{-1}$, respectivamente

Considerando as diferenças observadas, procurou-se avaliá-las mais cuidadosamente, a fim de (i) certificar-se da repetibilidade do método e (ii) investigar se estes resultados poderiam estar relacionados de alguma forma ao mecanismo de extração proposto. Para que estes objetivos fossem alcançados, foram coletados dados referentes a

¹² Relação entre área e altura.

extrações por MSFA, de soluções aquosas contendo Cd(II), Cu(II) e Zn(II), nas concentrações de 1,0 e 2,0 mg L⁻¹, ao longo de um período de aproximadamente um ano. Utilizou-se o sistema de fluxo de configuração *D*, com detector posicionado a 45 cm do local de adição da fase orgânica. Como fluido transportador foi empregado NH₃/NH₄Cl (pH = 9,9) a uma vazão de 1,2 mL min⁻¹ e o volume de amostra e da solução extratora PAN/CHCl₃ 2,0 × 10⁻³ mol L⁻¹ foi de 200 µL.

Cada experimento incluiu uma duplicata da prova em branco, seguida por cinco extrações sucessivas de amostra, exceto para as soluções-padrão de Zn(II), na concentração de 1,0 mg L⁻¹, para as quais foram feitas seis medidas no mínimo. Os parâmetros analíticos obtidos a partir destes ensaios (área e altura de cada sinal gerado) foram analisados focalizando dois aspectos principais. O primeiro consistiu em verificar o comportamento de cada metal frente às extrações sucessivas, isto é, em que proporções poderia ser observado o aumento nos sinais após cada extração, sem intercalar a solução de limpeza, e a partir de que instante poderia ser encontrada uma situação estacionária (**Fase A**). O outro aspecto considerado foi o de averiguar a distribuição do analito no segmento de fase orgânica (**Fase B**). Os resultados parciais para cada uma destas etapas serão mostrados individualmente, ficando reservadas para o final desta discussão, a apresentação das conclusões gerais (**Fase C**).

Fase A

Conforme mencionado acima, a princípio, procurou-se verificar para cada experimento, a partir de que número de extração ($N = x$) os sinais atingiriam um estado estacionário¹³. Uma vez definido este parâmetro x , calculou-se a média dos sinais para as extrações compreendidas entre $N = x$ e $N = 5$ ou $N = 6$. Finalmente, atribuiu-se a ela o valor 100, para que os demais dados do experimento pudessem ser normalizados.

Em geral, a normalização foi feita no sentido de compensar possíveis alterações de sinal, neste período experimental, devido a efeitos de variações de temperatura, vazão, troca de componentes eletrônicos ou eventual modificação na superfície do tubo de vidro.

¹³ Por definição neste texto, assumiu-se que o estado estacionário refere-se a uma situação na qual a magnitude do sinal analítico, para uma determinada espécie, está sujeita somente a variações compreendidas no intervalo da estimativa do desvio-padrão relativo do método. Estes valores foram calculados como sendo inferiores a 5%.

Em outras ocasiões, ela foi necessária em decorrência de ajustes no programa de aquisição de dados, que passou a efetuar um número maior de leituras num dado intervalo de tempo, refletindo diretamente na largura dos sinais e, conseqüentemente, nos cálculos de suas áreas, através do programa gráfico.

A Figura IV.20 exemplifica esta última situação, trazendo, como exemplo, os resultados da determinação de Cu(II) na concentração de $1,0 \text{ mg L}^{-1}$. Em (i) estão representadas três colunas, contendo as áreas dos sinais encontradas para três experimentos realizados em dias distintos. Neste exemplo típico, pode ser observada uma diferença significativa entre os valores encontrados para as colunas {2} e {3}, que se deve ao número de leituras feitas durante a passagem da fase orgânica pelo detector (cerca de 33 para a primeira e 185 para a outra). Assim sendo, a comparação destes dados só pode ser feita após a sua normalização, como indicado na Figura IV.20 (ii).

(i)		{1}	{2}	{3}
	1	1621	1453	7715
	2	1657	1656	8489
	3	1715	1641	8929
	4	1666	1696	8879
	5	1722	1637	8892

(ii)		{1}	{2}	{3}
	1	95,9	87,7	87,7
	2	98,0	99,9	96,5
	3	101,5	99,0	101,5
	4	98,6	102,3	100,9
	5	101,9	98,8	101,1

Figura IV. 20 Planilhas contendo as áreas dos sinais resultantes das extrações de $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ de Cu(II) por MSFA. As linhas representam as extrações sucessivas do metal ($N = 1$ a $N = 5$) e as colunas, cada experimento realizado em jornadas de trabalho diferentes. Em (i) encontram-se os dados subtraídos dos valores das provas em branco e em (ii), os resultados de cada arquivo foram normalizados em relação ao valor médio obtido entre as extrações $N = 2$ e $N = 5$ para cada ensaio.

Finalmente, estas medidas relativas puderam ser submetidas a uma análise estatística através das sucessivas extrações, para confirmar o comportamento dos sinais obtidos. A Tabela IV.4 sumariza os resultados encontrados neste estudo. Estão indicadas as médias calculadas e as respectivas estimativas dos desvios-padrão, além do número de experimentos envolvidos nestes cálculos.

Tabela IV.4. Sinais analíticos normalizados obtidos com a extração de metais por MSFA

TIPO DE DADOS	EXTRA-ÇÃO (N)	Cd (II) (mg L ⁻¹)		Cu (II) (mg L ⁻¹)		Zn (II) (mg L ⁻¹)	
		1,0	2,0	1,0	2,0	1,0	2,0
Área	1	65 ± 9	71 ± 8	90 ± 5	95 ± 4	16 ± 4	31 ± 9
	2	91 ± 13	94 ± 5	98 ± 2	99 ± 3	45 ± 6	74 ± 8
	3	98 ± 4	98 ± 4	101 ± 1	101 ± 2	68 ± 12	94 ± 4
	4	100 ± 5	100 ± 2	101 ± 2	99 ± 2	84 ± 6	100 ± 2
	5	101 ± 1	101 ± 4	101 ± 2	101 ± 2	98 ± 12	102 ± 2
	6					98 ± 2	
Altura	1	71 ± 10	75 ± 8	92 ± 1	94 ± 4	17 ± 6	37 ± 11
	2	94 ± 12	96 ± 6	99 ± 4	99 ± 2	48 ± 10	80 ± 12
	3	99 ± 2	98 ± 4	102 ± 1	101 ± 2	72 ± 10	96 ± 2
	4	100 ± 5	100 ± 2	99 ± 1	100 ± 1	84 ± 7	100 ± 1
	5	102 ± 3	101 ± 2	101 ± 1	99 ± 2	97 ± 7	100 ± 1
	6					99 ± 1	
Total de Ensaios		8	10	4	7	3	6

Observou-se que, enquanto os sinais para Cu(II) sofreram variações da ordem de 3 a 4 % a partir do segundo sinal (N = 2), mostrando um comportamento altamente repetitivo durante o período de experimentação e, ao mesmo tempo, indicando que rapidamente um estado estacionário é atingido em qualquer uma das concentrações citadas, os dados para o Zn(II) revelaram um comportamento bastante diferenciado. Para amostras

contendo $2,0 \text{ mg L}^{-1}$ do metal, os sinais estacionários foram encontrados somente a partir da quarta extração sucessiva ($N = 4$), enquanto que, para $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ de Zn(II) observou-se aumento contínuo do sinal até aproximadamente a quinta extração ($N = 5$). Além disso, as estimativas de desvio-padrão relativo observadas para os primeiros sinais deste íon metálico foram maiores que os encontrados para Cu(II) . Cd(II) , por sua vez, exibiu um comportamento mais próximo ao do Cu(II) , sendo que a situação estacionária teve início a partir da terceira injeção ($N = 3$).

Contudo, deve-se ter em mente que a comparação entre os sinais obtidos em LLE-MSFA, a partir de analitos diferentes, deveria ser feita usando concentrações similares, expressas em mol L^{-1} , caso se desejasse relacionar tais sinais à adsorção em determinados grupamentos (sítios ativos) na superfície do vidro. Desta forma, os resultados obtidos neste estudo para a concentração de $2,0 \text{ mg L}^{-1}$ de Cd(II) , Cu(II) e Zn(II) , não poderiam ser comparados diretamente em termos de quantidade de sítios ativos envolvidos na adsorção, devido às diferenças em suas massas atômicas. Neste caso, seria mais significativo comparar os resultados desta concentração de Cd(II) , equivalente a $1,8 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ aos de $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ de Cu(II) e Zn(II) ($1,6 \times 10^{-5}$ e $1,5 \times 10^{-5}$, respectivamente). Considerando este fato e admitindo-se que apenas um sítio esteja envolvido na adsorção de cada íon metálico, outros resultados interessantes podem ser encontrados na Tabela IV.4. Enquanto a área calculada para o primeiro sinal de Cu(II) , na concentração de $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ foi equivalente a 90 % do valor médio, foi verificado que o referido sinal atingiu aproximadamente 71 % para $2,0 \text{ mg L}^{-1}$ de Cd(II) e apenas 16 % para $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ de Zn(II) . Também pode ser notado que a recuperação deste último analito praticamente duplicou, quando a concentração foi aumentada para $2,0 \text{ mg L}^{-1}$. Este fato não se repetiu com a extração de Cd(II) ou Cu(II) . Mais uma vez foi confirmada uma tendência de comportamento semelhante entre Cd(II) e Cu(II) , que difere significativamente do Zn(II) .

Fase B

A distribuição do analito no interior da fase orgânica foi avaliada usando como parâmetro analítico a relação entre a área e a respectiva altura dos sinais obtidos (S_A/S_h). Devido à utilização de dados não normalizados, o cálculo da relação citada foi feito somente para os dados de experimentos nos quais a taxa de aquisição de dados foi mantida constante. Desta forma, alguns ensaios, como o de Cu(II) , apresentado na coluna {3} da

Figura IV.20, não puderam ser usados neste estudo, já que a forma utilizada pelo programa para calcular a área leva a resultados diferentes, o que em consequência alteraria a relação S_A/S_h esperada.

Finalmente, foi possível elaborar o exame dos dados desta fase, apresentados na Tabela IV.5. Os valores mais elevados da razão S_A/S_h para um dado sinal analítico são indicativos de uma distribuição mais homogênea das espécies de interesse no segmento de fase orgânica. De acordo com esta concepção, a homogeneidade encontrada em ordem crescente foi Zn(II), seguido pelo Cd(II) e Cu(II), o que resulta na mesma tendência de comportamento dos sinais analisados na Fase A. Sempre que possível, em qualquer uma destas etapas de análise de dados foi aplicado o teste Q de Dixon [172] para a rejeição de dados espúrios, dentro de um intervalo de confiança de 95%.

Tabela IV. 5. Razões obtidas entre a área e a altura dos sinais analíticos de metais extraídos por MSFA*

Tipos de Dados	Cd(II) (mg L ⁻¹)		Cu(II) (mg L ⁻¹)		Zn (II) (mg L ⁻¹)	
	1,0	2,0	1,0	2,0	1,0	2,0
Extração N ^o						
1	23 ± 1	20 ± 2	25 ± 1	24 ± 1	16 ± 2	14 ± 1
2	23 ± 1	21 ± 1	24 ± 1	24 ± 1	15 ± 1	15 ± 2
3	23 ± 1	21 ± 1	24 ± 1	24 ± 1	14 ± 2	16 ± 3
4	23 ± 1	21 ± 1	24 ± 1	24 ± 1	16 ± 2	16 ± 2
5	23 ± 1	21 ± 1	24 ± 1	24 ± 2	15 ± 1	17 ± 3
6	23 ± 1	21 ± 1	25 ± 1	24 ± 1	15 ± 2	_____
Total de Ensaio	5	8	3	6	3	5

* Valor médio, seguido pela estimativa de desvio-padrão

Fase C

A partir dos resultados obtidos nas duas fases anteriores, foi possível verificar que os resultados coletados a partir de LLE-MSFA, ao longo do período de observação de um ano, foram repetitivos, tendo, portanto, respondido de forma satisfatória ao primeiro objetivo proposto neste estudo.

Por sua vez, uma possível explicação sobre a diferença de comportamento dos sinais analíticos observada entre os três metais, embasada no mecanismo proposto, é um tanto mais complexa, em função do número de variáveis presentes. Nestas circunstâncias, devem ser preenchidos alguns requisitos para que ocorra a extração, segundo o mecanismo descrito: (i) o analito deve estar em uma ou mais formas químicas que permitam a adsorção nas condições de pH empregadas, isto é, carregado positivamente em meio alcalino, para se ligar a grupos relacionados a sítios ativos com carga oposta; (ii) o ligante PAN deve estar em concentração suficiente no filme do transportador aquoso, isto é, na região próxima à parede do tubo, onde se encontram os analitos adsorvidos, de forma que possibilite a complexação destas espécies (este fator é dependente da constante de distribuição do ligante entre as fases aquosa e orgânica) e (iii) as constantes de estabilidade para o $[M-L]$ devem ser beneficiadas em relação às do metal com os referidos sítios.

Uma vez que foi observada a formação de complexos coloridos para os três metais, pode-se dizer que, de alguma forma, eles são capazes de preencher os quesitos acima. Resta avaliar quais variáveis do processo de extração seriam mais significativas, a ponto de levar às diferenças encontradas entre os sinais analíticos.

Com relação às possíveis espécies metálicas presentes em solução aquosa no sistema investigado, capazes de adsorver na superfície do vidro, acredita-se que haja predominância dos complexos amínicos tetra-coordenados, tendo-se em vista os valores das constantes de formação destas espécies, ilustradas na Tabela IV.6, embora eventualmente outras espécies pudessem ser formadas, incluindo compostos coordenados com cloreto ou mesmo hidróxido, em analogia ao encontrado por outros autores em estudos efetuados com sílica [164, 175-176].

Neste sentido, as concentrações relativas dos componentes do meio reacional são importantes, pois a formação de espécies com carga negativa poderia influir na adsorção e, consequentemente, no processo de extração em fluxo.

Tabela IV.6. Constantes de formação* de alguns compostos de íons metálicos bivalentes [44, 173-174]

Cd(II)		Cu(II)		Zn(II)	
Composto	log K	Composto	log K	Composto	log K
$\text{Cd}(\text{NH}_3)^{2+}$	2,62	$\text{Cu}(\text{NH}_3)^{2+}$	4,12	$\text{Zn}(\text{NH}_3)^{2+}$	2,37
$[\text{Cd}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$	4,79	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$	7,63	$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$	4,81
$[\text{Cd}(\text{NH}_3)_3]^{2+}$	6,16	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3]^{2+}$	10,51	$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_3]^{2+}$	7,11
$[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	7,1	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	12,6	$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	9,32
$[\text{Cd}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$	6,9	CuOH^+	6,3	ZnOH^+	4,4
$[\text{Cd}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	5,4**	$\text{Cu}(\text{OH})_2$	12,8	$\text{Zn}(\text{OH})_2$	8,3
CdOH^+	4,1	$\text{Cu}(\text{OH})_3^-$	14,5	$[\text{Zn}(\text{OH})_3]^-$	13,7
$\text{Cd}(\text{OH})_2$	7,7	$[\text{Cu}(\text{OH})_4]^{2-}$	15,6	$[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$	18,0
$\text{Cd}(\text{OH})_3^-$	10,3	$[\text{Cu}_2(\text{OH})_2]^{2+}$	17,28	$\text{Zn}_2\text{OH}^{3-}$	5,5
$\text{Cd}(\text{OH})_4^{2-}$	12	CuCl^+	0,11	ZnCl^+	-0,19
$\text{Cd}_2\text{OH}^{3+}$	5,08	CuCl_2	-0,52	ZnCl_2	-0,60
CdCl^+	1,35	CuCl_3^-	5,30	ZnCl_3^-	0,15
CdCl_2	1,54	$\text{Cu}(\text{PAN})_2$	27,5	$\text{Zn}(\text{PAN})_2$	21,7
CdCl_3^-	1,78				

* $K = k_1, k_2, \dots, k_n$, onde n representa cada ligante adicional; força iônica igual a 1,0 (25 °C) ** força iônica correspondente a 0,5 mol L⁻¹.

De acordo com o exposto acima e partindo do princípio que mais de um grupamento relacionado a sítios ativos¹⁴ com reatividade diversa esteja presente no tubo de vidro [168], acredita-se que, ao iniciar um processo de extração por MSFA, com a introdução do primeiro monossegmento de amostra no fluido transportador alcalino, usando como reator um tubo de vidro limpo, parte das espécies adsorvidas permaneçam no sistema de fluxo após a passagem da fase orgânica contendo PAN, devido à sua retenção pelos sítios fortes¹⁵. Na extração seguinte (N = 2), estando uma fração destes sítios já

¹⁴ Outra possibilidade seria a ocorrência de um único tipo de grupamento responsável pela geração de sítios ativos, que sofreria mudança de pK_a , à medida que as trocas iônicas se processassem, de forma semelhante a um dos modelos propostos por Allen et al. [177], para explicar o comportamento dos grupos ativos em sílica.

¹⁵ No decorrer deste texto, os grupamentos relacionados a sítios ativos, a partir dos quais o analito adsorvido é removido mais facilmente, foram designados arbitrariamente por *sítios fracos*, enquanto que aqueles, cujas espécies de interesse apresentam certa resistência à remoção, foram denominados *sítios fortes*.

ocupada, maior quantidade de amostra passa a ficar disponível para a retenção pelos sítios mais fracos, devendo então ser retiradas com a chegada do próximo segmento de fase orgânica, ocasionando, com isto, um aumento de sinal, conforme observado experimentalmente para qualquer um dos metais avaliados individualmente. Este processo de adsorção/dessorção do metal para os diferentes sítios se repete ($N \geq 2$) até que um estado estacionário seja obtido, no qual a mesma fração de analito retida na parede do tubo, é removida logo a seguir com o próximo segmento da solução extratora, ficando o sinal sujeito a variações compreendidas pela estimativa de desvio-padrão do método. É provável ainda que a ocupação dos sítios fortes se dê gradualmente ao longo do tubo de vidro, de forma similar a um gradiente de concentração. Segundo este conceito, esta situação seria alcançada em primeiro lugar na porção inicial do tubo de vidro, uma vez que, logo após a introdução da amostra no sistema de fluxo, a concentração do analito disponível nesta região é maior, tornando-se mais reduzida à medida que o segmento é propelido em direção ao detector. Com isto, a fração de sítios fortes ocupada inicialmente seria maior no início do tubo de vidro, passando progressivamente a ocupar toda a extensão do reator, à medida que as extrações consecutivas estivessem sendo processadas.

A hipótese de adsorção/dessorção acima mencionada é coerente com o fato de se necessitar um maior número de extrações para atingir este estado estacionário, quando as amostras contêm uma menor concentração de metal¹⁶. Outra confirmação a respeito desta hipótese é dada pelo aumento do sinal da prova em branco, após bombeamento de fluido transportador - possivelmente contaminado - por um período de 30 minutos, discutida anteriormente (seção IV.3.1.2).

Por outro lado, uma vez encontrado o estado estacionário, a fração de analito dessorvida da parede do vidro Pyrex[®] passa a ser constante, devendo ser eliminada, para a completa descontaminação do sistema de fluxo, somente após várias injeções de provas em branco ou com medidas mais drásticas, como a introdução de soluções de limpeza (Na_2edta ou HNO_3) descritas na seção IV.3.2. Considerando as discussões a respeito do mecanismo de LLE-MSFA, é cabível afirmar, portanto, que o processo de limpeza se dá por mecanismos diferentes, dependendo da solução utilizada. No caso de Na_2edta , este ligante encontra-se quase que completamente dissociado nas condições experimentais usadas (forma aniônica) e, com isto, compete diretamente com os sítios G^- do vidro pelas espécies

¹⁶ Nesta seção, este fato foi comprovado somente para o Zn(II) nas condições experimentais avaliadas, embora ocorra para o Cd(II) e o Cu(II) , conforme será discutido no próximo item.

metálicas (M^{n+}) ou seus complexos. Já para a injeção do monossegmento com as soluções de HNO_3 , o efeito tamponante do fluido transportador é temporariamente interrompido e à medida que o monossegmento é propelido no tubo de vidro, os íons hidrogênio tendem a se ligar aos sítios, restabelecendo a forma GH e liberando para a solução o metal, antes adsorvido. A seguir, com o bombeamento contínuo do fluido transportador, os sítios são novamente restabelecidos na forma de G^- .

Com relação às diferenças observadas neste estudo entre os sinais analíticos dos três metais (número de extrações necessárias para atingir o estado estacionário e distribuição do complexo no segmento de fase orgânica), a etapa crítica sem dúvida está relacionada à dessorção e, neste sentido, a utilização dos dados termodinâmicos poderia auxiliar na interpretação destes resultados. Desta forma, a comparação da ordem de grandeza das constantes de estabilidade dos compostos originados da adsorção dos metais aos sítios presentes na vidro com as constantes de formação destes metais com o complexante, poderia indicar se a extração das espécies de interesse para a fase orgânica seria favorecida em detrimento de manter as espécies adsorvidas na superfície do vidro. Entretanto, muitas vezes não se dispõe de todos os dados necessários, o que dificulta as interpretações.

Por exemplo, no caso do $Cd(II)$ e $Cu(II)$, estudos efetuados em sílica¹⁷ [175], mostraram que a adsorção de $Cd(II)$ - originalmente presente como um complexo amínico - é favorecida em relação ao complexo de $Cu(II)$, contudo não foi encontrado o valor da constante de estabilidade do complexo de $Cd(II)$ com PAN, o que torna impossível qualquer analogia com relação às espécies favorecidas no processo de dessorção e consequente extração. Supondo-se que as constantes de formação destes dois íons metálicos com o PAN sejam da mesma magnitude, as diferenças observadas neste caso poderiam ser atribuídas ao fato do $Cd(II)$ estar mais fortemente ligado aos sítios ativos e, com isto, necessitar de um número maior de medidas para o sinal atingir o estado estacionário.

Por outro lado, as constantes de estabilidade descritas para os complexos metal-PAN [44], indicam que o complexo formado com o $Cu(II)$ é favorecido em relação ao

¹⁷ Segundo Vydra e Stará [175], em pH 10, o logaritmo da constante de estabilidade do metal com sítios ativos presentes na silicagel é de 11,9; 11,9 e 10,9, para os complexos com $Zn(II)$, $Cd(II)$ e $Cu(II)$, respectivamente. Uma analogia grosseira à eficácia da adsorção poderia ser feita comparando estes valores aos das constante de formação dos complexos tetra-coordenados com NH_3 correspondentes.

Zn(II)¹⁸. Se isto for válido também para o sistema em questão, é óbvio que o Cu(II) é removido da superfície do vidro com maior facilidade que o outro metal, necessitando de um número menor de extrações para os sinais atingirem o estado estacionário.

Portanto, tendo-se em vista os resultados experimentais obtidos e as argumentações feitas acima, é plausível acreditar que o Zn(II) seja mais fortemente adsorvido que o Cd(II), seguido pelo Cu(II), já que um número maior de extrações foi necessário para o sinal analítico tornar-se estacionário. Além disso, a avaliação das razões S_A/S_B , mostrou a mesma tendência de comportamento entre os metais apontada anteriormente. Um acúmulo de analito complexado no final do segmento de fase orgânica, principalmente para as espécies que possivelmente sejam mais fortemente adsorvidas, foi observado. Isto possivelmente indique que a extração propriamente dita é dificultada. Contudo, a confirmação desta hipótese só poderia ser feita mediante medidas de adsorção do Zn(II) na superfície do tubo de vidro, como os ensaios apresentados na seção IV.3.3.1 para o Cd(II) e o Cu(II).

IV.3.3.4. Estudos Complementares sobre o Mecanismo de Extração do Analito

Serão vistas, nos próximos tópicos abordados, outras situações que comprovam as considerações feitas sobre o mecanismo de LLE-MSFA, devendo ser salientadas no momento adequado. Nesta seção, entretanto, são mostrados dois conjuntos de dados que complementam o estudo anterior.

O primeiro bloco consistiu em comparar qualitativamente os sinais obtidos por extrações em fluxo com aqueles oriundos do processo de extração manual. Utilizou-se, para as extrações em fluxo, amostras contendo Cd(II), Cu(II) ou Zn(II), nas concentrações de 1,0 e 2,0 mg L⁻¹, solução transportadora de NH₃/NH₄Cl (pH=9,9) e sistema de configuração *D*. Além disto, efetuou-se a extração de Cu(II) (2,0 mg L⁻¹), substituindo o atual fluido transportador por HOAc/NaOAc (pH=3,9). Para cada uma das situações acima, foi obtida uma prova em branco, seguida por cinco extrações consecutivas da

¹⁸ Os logaritmos das constantes de estabilidade de complexos (log *K*) dos íons bivalentes Cu(II) e Zn(II) foram determinadas por espectrofotometria e os log resultantes foram iguais a 27,5 e 21,7, respectivamente [44].

solução de amostra. Ao se alterarem as soluções-padrão de metal, foi feita a limpeza do sistema com $\text{Na}_2\text{edta } 2,7 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.

A preparação das amostras por processo manual deu-se de forma que a adição dos reagentes seguisse a proporção usada por LLE-MSFA, conforme descrito na seção IV.3.1.1. Após a separação das duas fases imiscíveis, a porção orgânica - com o analito complexado - foi introduzida no sistema de fluxo, através da linha correspondente para a solução extratora. Neste caso, o monossegmento de amostra aquosa foi substituído pela introdução do próprio fluido transportador entre as duas bolhas de ar. As diferentes amostras dos três metais foram processadas em duplicata e obtidas cinco leituras para cada uma ($x = 5$). Efetuou-se, paralelamente, as respectivas provas em branco.

Os sinais relativos à fase orgânica, obtidos quer por extrações via MSFA ou manualmente, são mostrados nas Figuras IV.21 a IV.24. Em qualquer uma das situações, os sinais relativos à extração manual apresentaram uma distribuição homogênea do analito, podendo ser notada uma região com patamar. Isto era esperado, uma vez que a fase orgânica foi introduzida no sistema com os metais já complexados. Estes perfis diferem significativamente daqueles, cuja extração foi efetuada por MSFA, onde mais uma vez observou-se o acúmulo do analito no final do segmento para as amostras tamponadas em $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$, o que poderia estar relacionado a não haver tempo hábil para extrair o metal e homogeneizar o segmento, até o instante em que a fase orgânica tenha passado pelo detector.

No caso específico do Cd(II) , este acúmulo de metal no final do segmento contribui para o aumento da altura do sinal analítico, o que resulta em uma sensibilidade do método próxima a do manual (somente se a altura for utilizada como parâmetro analítico). Zn(II) , por, provavelmente, sofrer dessorção mais dificilmente, é o metal cujos sinais acusam maior concentração de analito no final do segmento de PAN/CHCl_3 . Por sua vez, Cu(II) , embora possa ser extraído por processo manual em meio ácido, conforme indicado na literatura [44, 152] e comprovado experimentalmente, usando solução-tampão de HOAc/NaOAc ($\text{pH} = 3,9$), uma fração extremamente pequena deste metal é extraída por MSFA. Estes dados são coerentes com os estudos de adsorção pela técnica de espectrometria de absorção atômica com chama, avaliados anteriormente (seção IV.3.3.1).

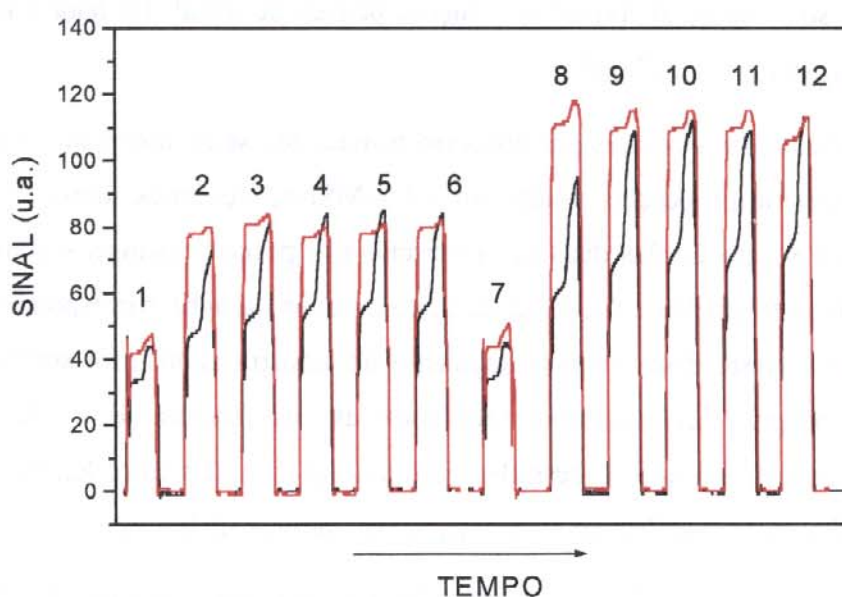


Figura IV.21. Sinais analíticos obtidos com a extração de Cd(II).

Configuração D

Fluido transportador: $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ (pH=9,9) - $1,2 \text{ mL min}^{-1}$

PAN/ CHCl_3 : $2,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$; $200 \mu\text{L}$

Amostra aquosa: $200 \mu\text{L}$

Processo de extração: ■, MSFA e ■, Manual

Sinais: 1 e 7, provas em branco; 2 a 6, $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ e 8 a 12, $2,0 \text{ mg L}^{-1}$

Detalhes: vide texto.

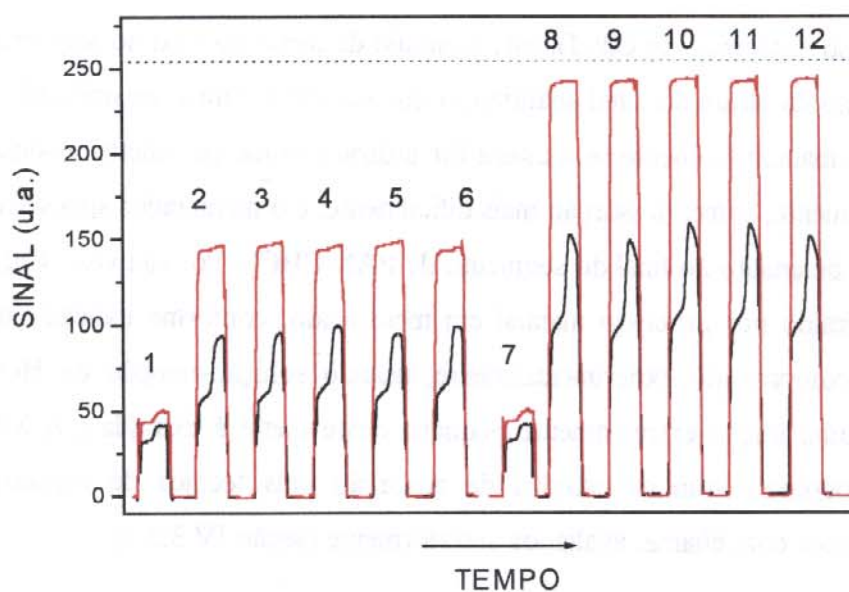


Figura IV. 22. Sinais analíticos obtidos com a extração de Cu(II).

Descrições: vide figura anterior

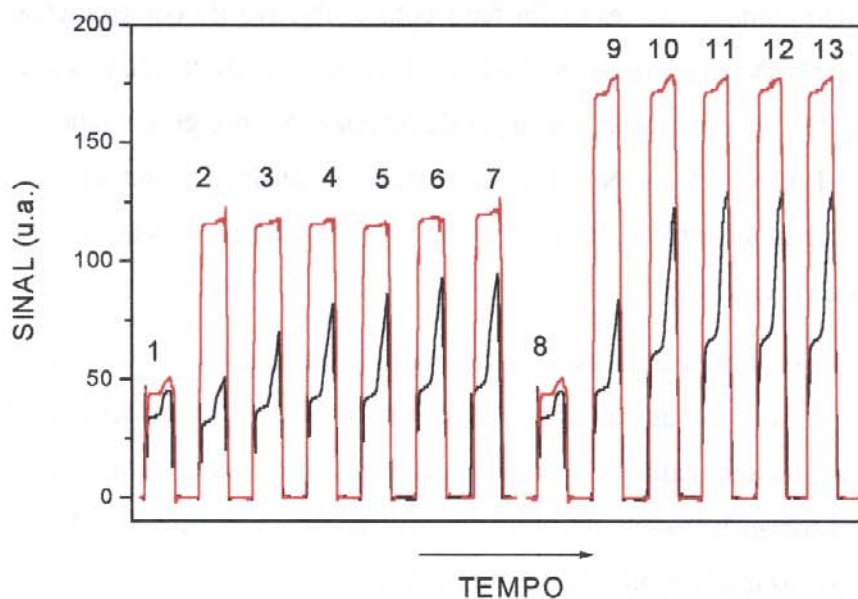


Figura IV. 23. Sinais analíticos obtidos com a extração de Zn(II).

Configuração D

Fluido transportador: $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ (pH=9,9) - $1,2 \text{ mL min}^{-1}$

PAN/ CHCl_3 : $2,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$; $200 \mu\text{L}$

Amostra aquosa: $200 \mu\text{L}$

Processo de extração: ■, MSFA e ■, Manual

Sinais: 1 e 8 - provas em branco; 2 a 7 - $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ e 9 a 13 - $2,0 \text{ mg L}^{-1}$

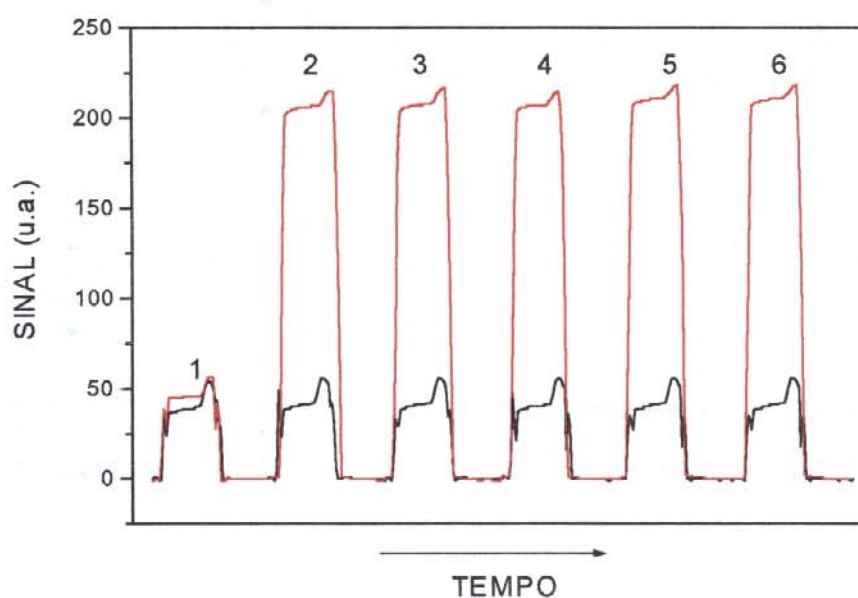


Figura IV. 24. Sinais analíticos obtidos com a extração de Cu(II), usando HOAc/NaOAc (pH : 3,9) como fluido transportador.

Sinais: 1- prova em branco; 2 a 6 - $2,0 \text{ mg L}^{-1}$. Demais condições idênticas às d figura acima.

O segundo conjunto de testes foi feito com o objetivo de complementar os dados indicados na Tabela IV.4, relativos às extrações consecutivas de metal, nas concentrações de 1,0 e 2,0 mg L⁻¹, sem intercalar a solução de limpeza. No presente ensaio, as extrações efetuadas (N = 1 a N = 5 ou N = 6) para estes três analitos incluíram amostras com concentrações variáveis entre 0,25 e 10,0 mg L⁻¹. As demais condições experimentais foram idênticas às já citadas.

Os sinais resultantes para cada metal, numa dada concentração, já subtraídos dos respectivos valores das provas em branco, foram normalizados em relação ao último sinal da série de cinco ou seis extrações, para o qual se atribuiu arbitrariamente o valor 100. Estes resultados foram lançados em gráficos, originando as Figuras IV.25 a IV.27, para facilitar a sua visualização e conseqüente interpretação.

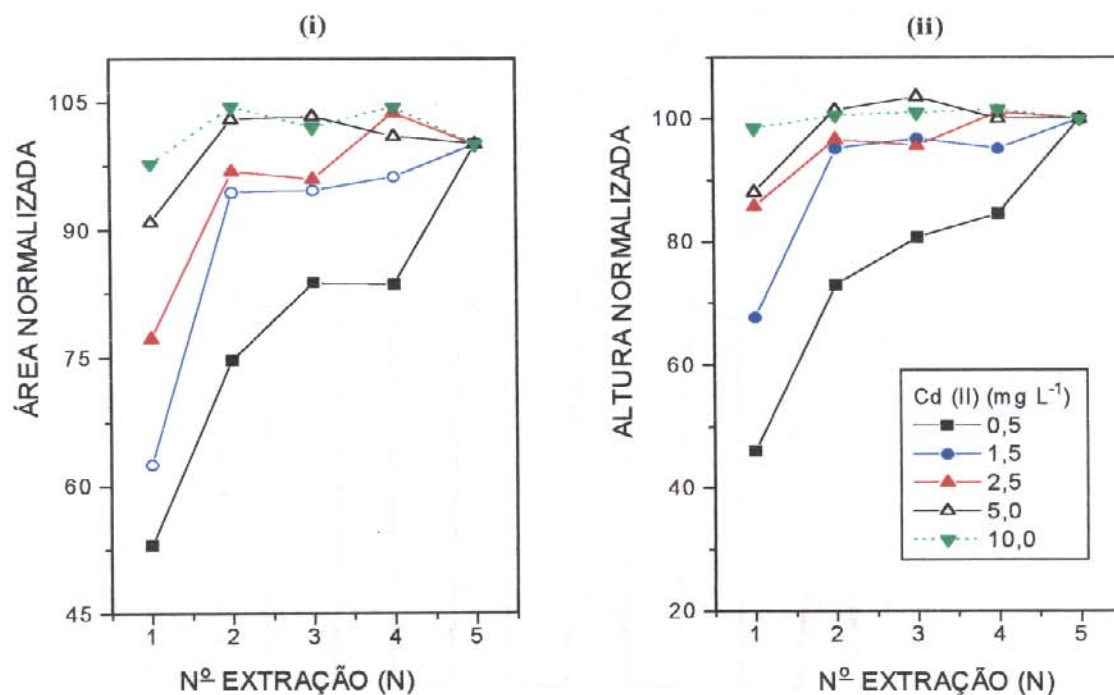


Figura IV. 25. Sinais analíticos normalizados obtidos com a extração de Cd(II) em várias concentrações por MSFA, sem intercalar solução de limpeza. Em (i) dados calculados para área e em (ii), para a altura.

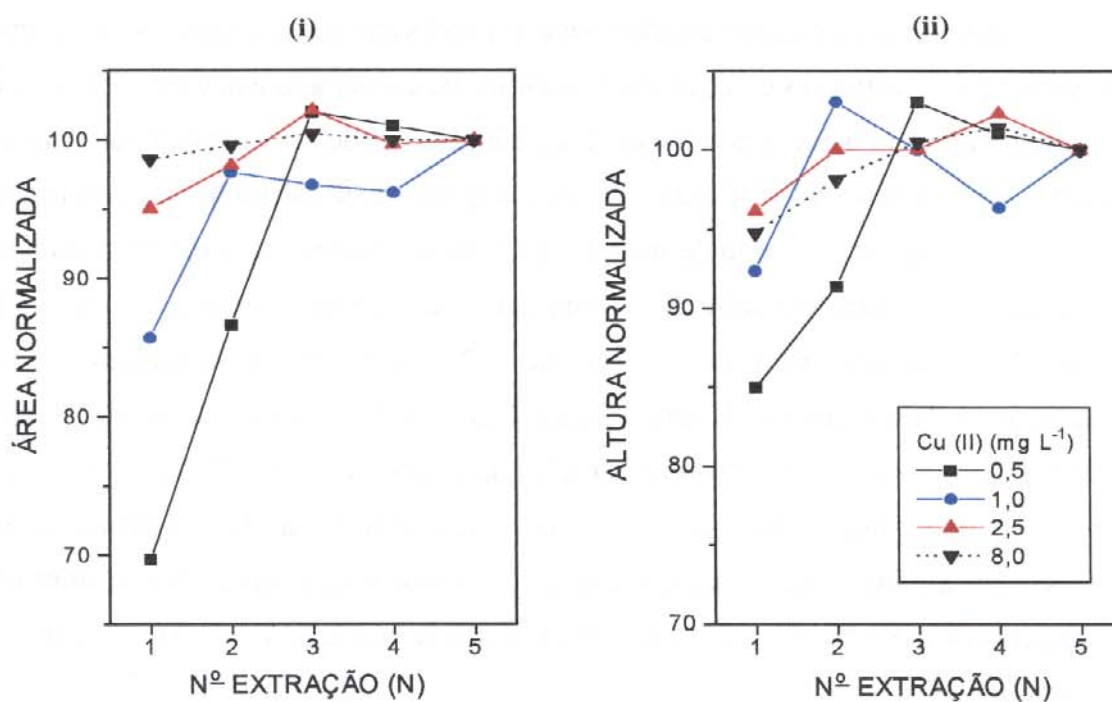


Figura IV. 26. Sinais analíticos normalizados obtidos com a extração de Cu(II) em diversas concentrações por MSFA, sem intercalar a solução de limpeza. Em (i) dados calculados para área e em (ii), para a altura

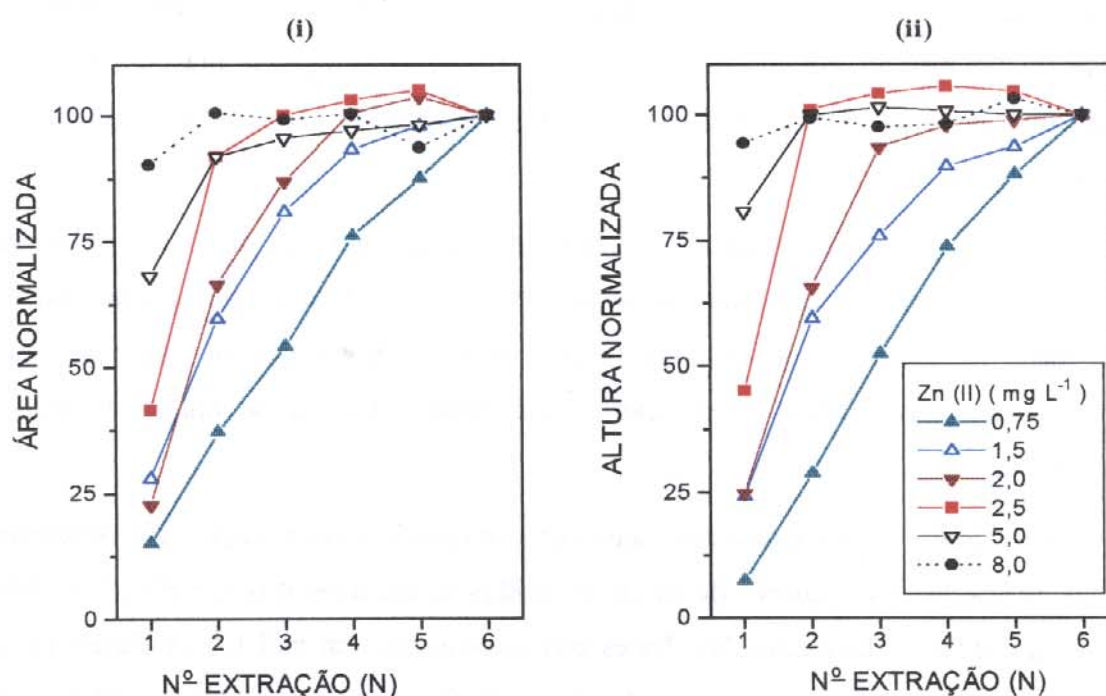


Figura IV.27 Sinais analíticos normalizados obtidos com a extração de Zn(II) em várias concentrações por MSFA, sem intercalar a solução de limpeza. Em (i) dados calculados para área e em (ii), para a altura.

De acordo com o exposto anteriormente, foi verificado que o primeiro sinal de uma série sequencial de extrações é menor que o valor médio encontrado e que esta diferença é maior para metais em baixa concentração. Esta afirmação pode ser exemplificada com os resultados obtidos para Cd(II) (Figura IV.25), nos quais a área calculada para o primeiro sinal deste metal, na concentração de até $0,5 \text{ mg L}^{-1}$, foi de aproximadamente 53 % daquela encontrada para a quinta extração ($N=5$), enquanto que para as concentrações de 2,5 e $10,0 \text{ mg L}^{-1}$, o primeiro sinal atingiu cerca de 77 % e 98 %, respectivamente. Esta tendência foi ainda mais acentuada para o Zn(II) (Figura IV.27), onde estes sinais passaram de valores ao redor de 17 %, até concentrações da ordem de $1,0 \text{ mg L}^{-1}$, para 90 % na concentração de $8,0 \text{ mg L}^{-1}$. Por sua vez, os sinais para Cu(II) (Figura IV.26) mostraram-se menos sujeitos a estas variações abruptas, tendo sido observados valores para o primeiro sinal superiores a 90 % daquele obtido para a última extração ($N = 5$), a partir da concentração de $1,0 \text{ mg L}^{-1}$.

Além disto, foi verificado que o número de extrações necessárias para que o sinal analítico atinja o estado estacionário é dependente não só do tipo de metal, mas também da concentração do mesmo. Este comportamento esteve presente em qualquer um dos casos analisados, onde se constatou, por exemplo, que o sinal para uma amostra contendo $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ de Cd(II) não estabilizou até a extração de número cinco, enquanto que para concentrações maiores, como a de $5,0 \text{ mg L}^{-1}$, a introdução da segunda amostra ($N = 2$) foi suficiente para se alcançar a flutuação de sinal compreendida pela estimativa do desvio-padrão do método.

Em vista destes últimos resultados expostos, pode-se dizer que eles são concordantes com os encontrados na seção IV.3.3.3 (Fase A) e que, quanto maior a quantidade de metal disponível, para ocupar os sítios ativos de um reator de vidro perfeitamente limpo (primeira extração), mais rapidamente irá se atingir a situação estacionária.

Entretanto, cabe lembrar mais uma vez que qualquer comparação entre diferentes metais, relacionadas ao número de sítios envolvidos na adsorção dos mesmos, deve levar em consideração as concentrações destes metais expressas em mol L^{-1} . A Figura IV.28 ilustra esta situação, onde são comparados os sinais obtidos nas extrações consecutivas de Cd(II) e Cu(II). A tendência de comportamento entre ambos foi demonstrada para as

concentrações de 1,0 ; 2,0 e 5,0 mg L⁻¹ para o primeiro e 0,5; 1,0 e 3,0 mg L⁻¹ para o Cu(II), expressas em mol L⁻¹.

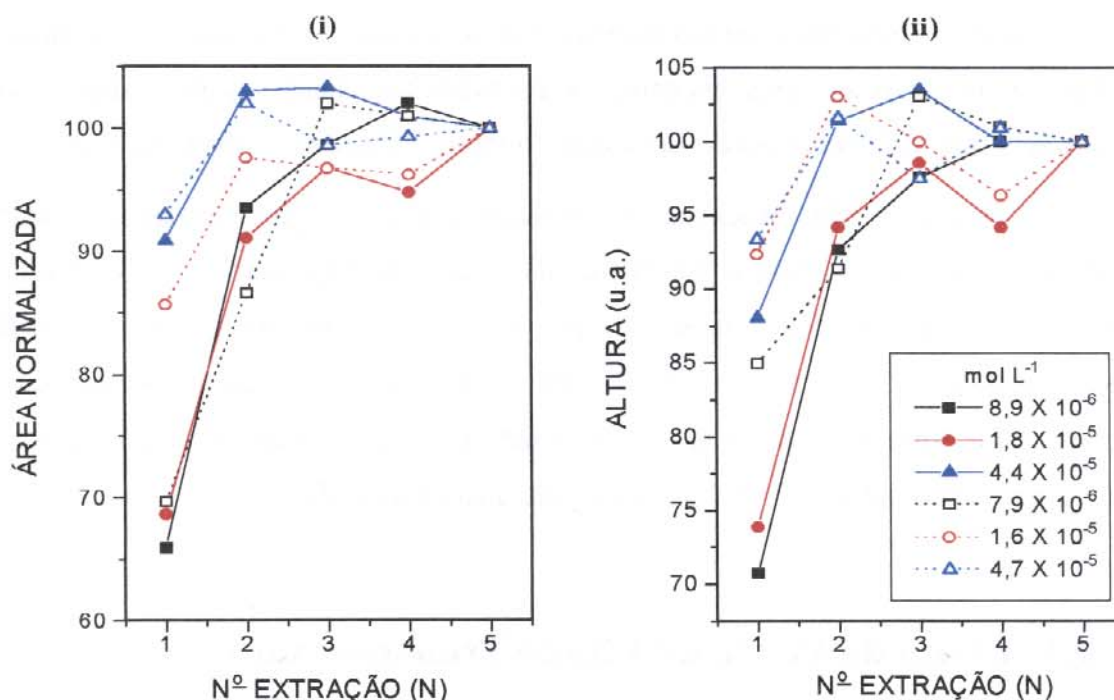


Figura IV.28 Sinais analíticos normalizados obtidos com a extração de Cd(II) (linha cheia) e Cu(II) (linha pontilhada) em várias concentrações por sistema de fluxo, sem intercalar a solução de limpeza. Em (i) dados calculados para área e em (ii), para a altura.

A análise de dados baseada nos cálculos de altura, embora apresente valores numéricos diferenciados, leva a conclusões similares às encontradas para a área.

Ainda que as concentrações menores exijam maior número de extrações para que os sinais se tornem estacionários, isto é, para $N \geq x$, é bastante interessante observar que este comportamento é repetitivo e, com isto, não é necessário que as medidas usadas na análise de algum tipo específico de dado sejam tomadas a partir de um número de extrações igual a x . É essencial, entretanto, que seja adotado o mesmo critério para as diferentes amostras, como, por exemplo, considerar a média dos três primeiros sinais obtidos em extrações consecutivas de um metal, sem intercalar a solução de limpeza, ou considerar a média de sinais a partir da extração de número três, desprezando os dois primeiros sinais. Outra possibilidade viável é intercalar uma das soluções de limpeza (HNO₃ ou Na₂edta), em concentração adequada, às extrações de um mesmo metal. Nesta última condição, os sinais

resultantes deveriam ser similares àqueles obtidos na primeira extração de uma série de extrações consecutivas ($N=1$), visto que a cada nova injeção, o sistema teria sido descontaminado.

A escolha de qualquer um destes critérios deverá recair sobre a frequência com que se deseja processar as amostras, em contraste à sensibilidade almejada para os sinais. Este assunto será retomado com mais detalhes, quando forem avaliadas as curvas analíticas.

No momento, cabe mencionar que os sinais usados nos próximos estudos foram obtidos de extrações consecutivas sem intercalar a solução de limpeza ($N = 1$ a $N = 5$ ou $N = 6$), exceto ao se substituir uma amostra por outra, ocasião em que se intercalou uma injeção de Na_2edta $2,7 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ou HNO_3 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$. Os resultados para estes estudos foram expressos como a média encontrada para os sinais compreendidos entre a terceira e a quinta injeção ($N = 3$ a $N = 5$), exceto quando indicado.

IV.3.4. Efeito da Vazão do Fluido Transportador

O comportamento do sinal analítico frente a alterações de vazão do fluido transportador foi avaliado para o sistema LLE-MSFA, usando a configuração *D*, com detector posicionado a 45 cm do local de adição da solução extratora. Neste estudo, as soluções aquosas (200 μL) contendo Cd(II) , Cu(II) ou Zn(II) , na concentração de $2,0 \text{ mg L}^{-1}$, foram introduzidas no tubo de vidro, após tamponamento em linha com $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ (pH 9,9), a uma vazão de aproximadamente $1,2 \text{ mL min}^{-1}$. Logo após a adição do mesmo volume de PAN/CHCl_3 $2,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, a vazão foi alterada para valores compreendidos entre $0,5$ e $1,7 \text{ mL min}^{-1}$. Seguiu-se a extração propriamente dita com a passagem do segmento de fase orgânica ao longo do tubo de vidro nas vazões indicadas e, imediatamente anterior ao início da aquisição de dados, isto é, antes da primeira bolha de ar atingir o terceiro sensor óptico, efetuou-se a mudança de vazão para o valor inicial de $1,2 \text{ mL min}^{-1}$, a fim de que os dados armazenados pudessem gerar sinais com a mesma largura, facilitando a análise dos mesmos, quando o parâmetro utilizado foi a área (onde somente sinais da mesma largura podem ser comparados diretamente). Este procedimento evitou ainda a necessidade de se ajustar o tempo de adição de fase orgânica (t_{org}) e o tempo de leitura (t_L) a cada vazão investigada.

Os dados resultantes destes ensaios foram então analisados considerando os seguintes aspectos: (i) a distribuição do analito no segmento de fase orgânica (S_A/S_h), (ii) o número de extrações consecutivas necessárias para que o sinal atinja uma situação estacionária, (iii) a frequência de injeções (h^{-1}) e (iv) a possível modificação na sensibilidade do método devido às mudanças de vazão.

Inicialmente observou-se o comportamento das provas em branco frente às variações de vazão do fluido transportador, conforme ilustra a Figura IV.29. Embora fossem esperados sinais similares, independente da vazão utilizada, este fato não foi comprovado. Observou-se, por exemplo, que estes sinais aumentaram aproximadamente 22 % ao passar de 1,7 para 0,5 mL min⁻¹, quer por análise de área ou altura, o que deve ser atribuído à presença de algum contaminante no sistema de fluxo. A provável presença destes contaminantes já havia sido abordada na seção IV.3.1.2, ocasião em que se sugeriu a presença de traços de metais nos reagentes utilizados, os quais não foram submetidos à purificação antes do uso.

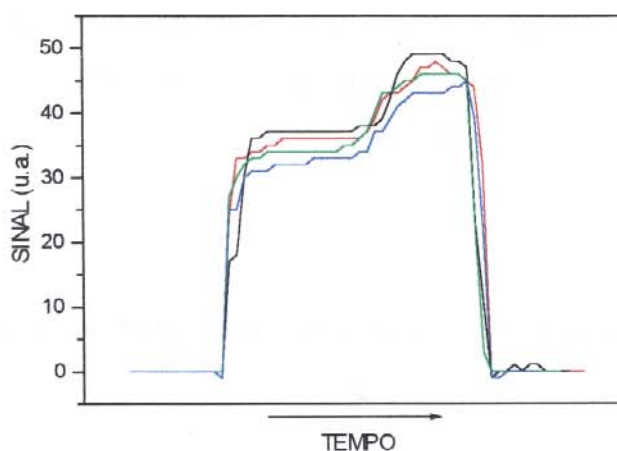


Figura IV.29. Efeito da vazão do fluido transportador sobre o perfil das provas em branco.

Vazões (mL min⁻¹): ■, 0,5; ■, 0,9; ■, 1,2 e ■, 1,7.
Sinais representados: extração N = 3
Demais condições: vide texto.

Com relação aos resultados encontrados para as extrações dos metais, foi observado que o contorno dos sinais referente à fase orgânica sofreu algumas modificações dependendo da vazão utilizada. A Figura IV.30 exemplifica esta situação, mostrando os perfis dos sinais encontrados para a terceira extração ($N = 3$), numa série de cinco, para cada uma das espécies de interesse nas diferentes vazões.

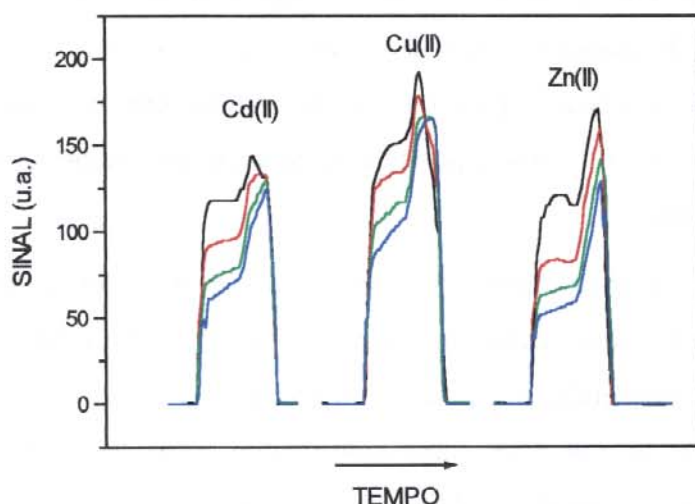


Figura IV.30. Efeito da vazão do fluido transportador sobre os sinais analíticos obtidos com a extração de metais na concentração de $2,0 \text{ mg L}^{-1}$.

Vazões (mL min^{-1}): ■, 0,5; ■, 0,9; ■, 1,2 e ■, 1,7.

Demais condições: vide texto.

Comparando-se o formato dos sinais observados para estes analitos às respectivas provas em branco, notou-se uma tendência ao desaparecimento da região de patamar com o aumento da vazão, o que é típico em situações nas quais se tem acúmulo de analito no final do segmento de fase orgânica, junto à interface com o fluido transportador. Devido a esta distribuição na solução de PAN/ CHCl_3 , a razão S_A/S_h tende a diminuir com o aumento da vazão, conforme indicado na Tabela IV.7, principalmente para o Zn(II) e o Cd(II), seguido pelo Cu(II). Estas diferenças poderiam ser explicadas em termos de redução da eficiência do processo de extração para as vazões mais elevadas

Tabela IV.7. Razão obtida entre os valores médios das áreas dos sinais analíticos e as respectivas alturas

Vazão (mL min^{-1})	S_A/S_h^*		
	Cd(II)	Cu(II)	Zn(II)
0,5	28	24	22
0,9	24	24	17
1,2	20	23	16
1,7	19	22	15

* Valor médio calculado considerando as extrações de metal de N=3 a N=5, subtraídos das respectivas provas em branco, sem efetuar normalização dos dados.

O segundo aspecto analisado foi a variação dos sinais com as extrações consecutivas dos metais, nas condições experimentais citadas ($N = 1$ a $N = 5$). Os resultados sumarizados nas Figuras IV.31 a IV.33 foram normalizados em relação ao maior sinal analítico para o conjunto de dados em questão, o qual corresponde ao Cu(II)^{19} , na vazão de $0,5 \text{ mL min}^{-1}$. Desta forma é possível se ter uma noção geral da magnitude dos sinais obtidos com as diversas vazões para um dado metal ou mesmo entre analitos diferentes. Os números indicados junto ao primeiro sinal (extração $N = 1$), nos diferentes gráficos destas figuras, correspondem ao percentual que este sinal atinge em relação à extração $N = 5$, onde se observa um estado estacionário. Estes valores são consistentes com aqueles descritos na seção IV.3.3.3 (Tabela IV.4).

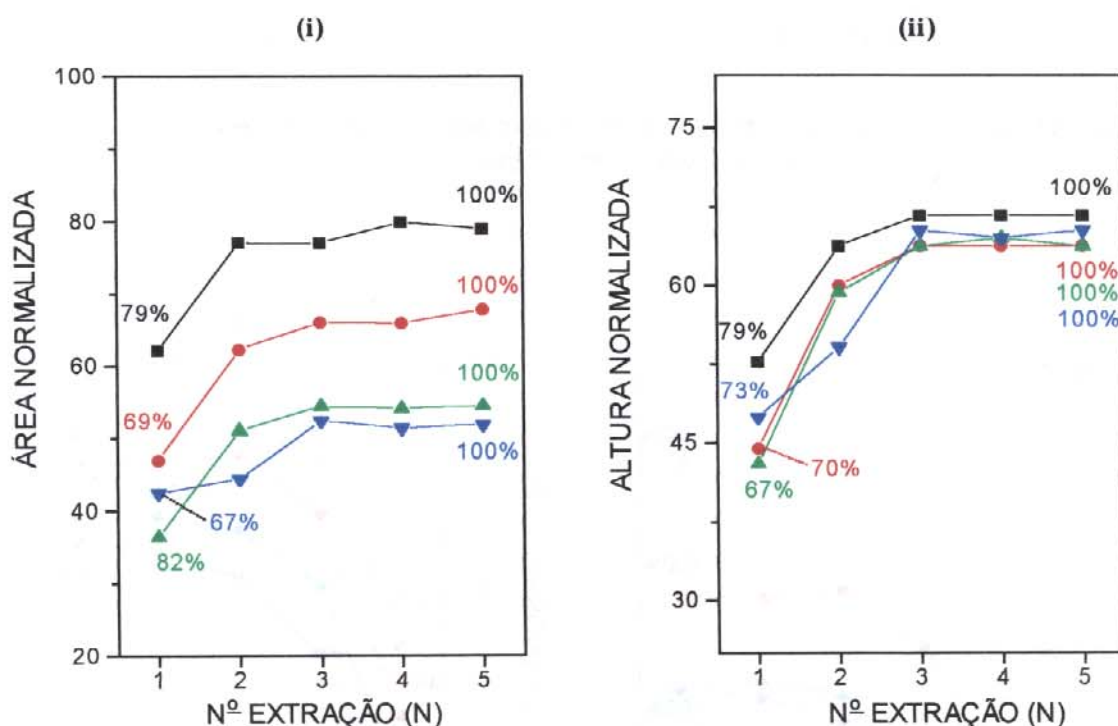


Figura IV.31. Efeito da vazão do fluido transportador sobre o sinal analítico de Cd(II) .

Vazões (mL min^{-1}): ■, 0,5; ●, 0,9; ▲, 1,2 e ▼, 1,7.

Amostra: $2,0 \text{ mg L}^{-1}$ - $200 \text{ }\mu\text{L}$; PAN/CHCl_3 : $2,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ - $200 \text{ }\mu\text{L}$

Os números indicados junto ao primeiro sinal representam, para cada caso, o percentual encontrado em relação ao de $N = 5$ (considerado igual a 100%), onde: (i) área e (ii) altura. Demais condições: vide texto.

¹⁹ Sinal médio entre $N=3$ e $N=5$, subtraído das provas em branco.

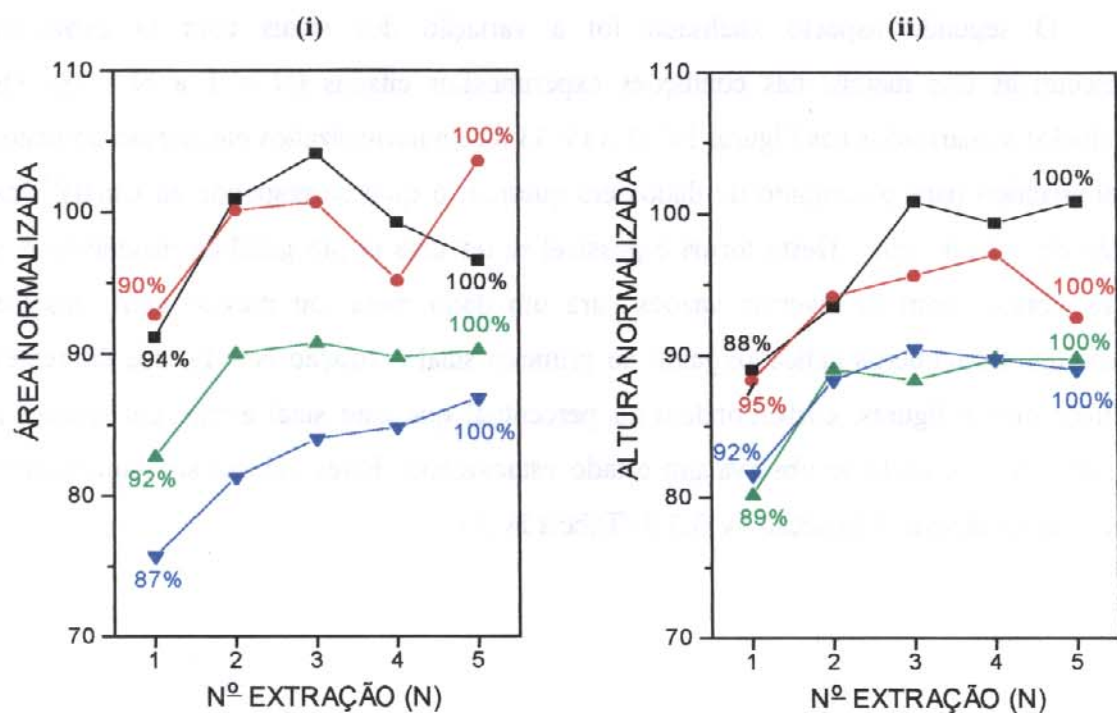


Figura IV.32. Efeito da vazão do fluido transportador sobre o sinal analítico de Cu(II). Condições utilizadas: vide figura anterior.

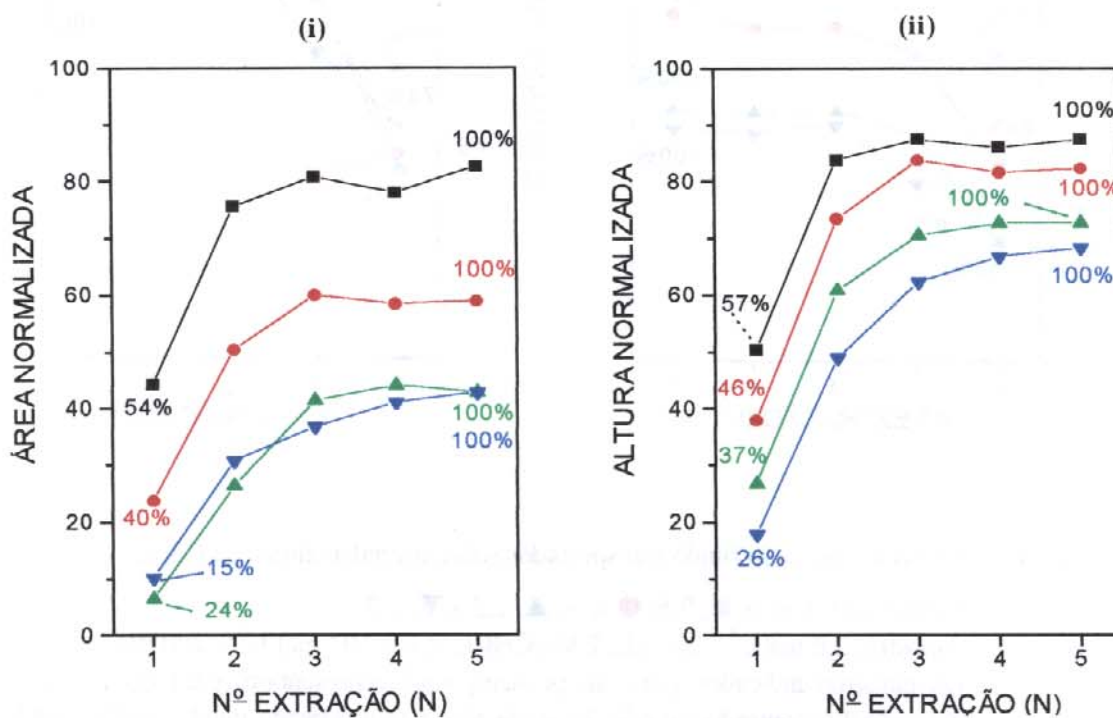


Figura IV.33. Efeito da vazão do fluido transportador sobre o sinal analítico de Zn(II). Condições utilizadas: vide Figura IV.31.

No decorrer das consecutivas extrações, verificou-se ainda a mesma tendência de comportamento para ambos os sinais (área e altura). Os dados para Cu(II) sofreram menor influência com as alterações da vazão do fluido transportador, enquanto que para o Zn(II) estas variações foram bastante acentuadas. Neste último caso, enquanto que o primeiro sinal para a vazão de $0,5 \text{ mL min}^{-1}$ atingiu aproximadamente metade do valor encontrado em relação ao quinto sinal, para a vazão de $1,7 \text{ mL min}^{-1}$, este mesmo sinal correspondeu a apenas cerca de 24-26 % daquele de $N = 5$. Isto provavelmente se deve ao reduzido tempo de contato das espécies no reator, que leva à extração com menor eficiência. Também pode ser verificado que, para a maior vazão estudada, o sinal para Zn(II) não estabilizou, isto é, apresentou aumento contínuo nas extrações consecutivas, reforçando a idéia que o menor tempo de contato da amostra não tenha sido suficiente para a extração se processar de forma satisfatória. Finalmente, a Figura IV.34 traz a variação dos sinais médios ($N = 3$ a $N = 5$) em função da mudança de vazão do fluido transportador, bem como a frequência de injeções possível de se efetuar para cada situação testada.

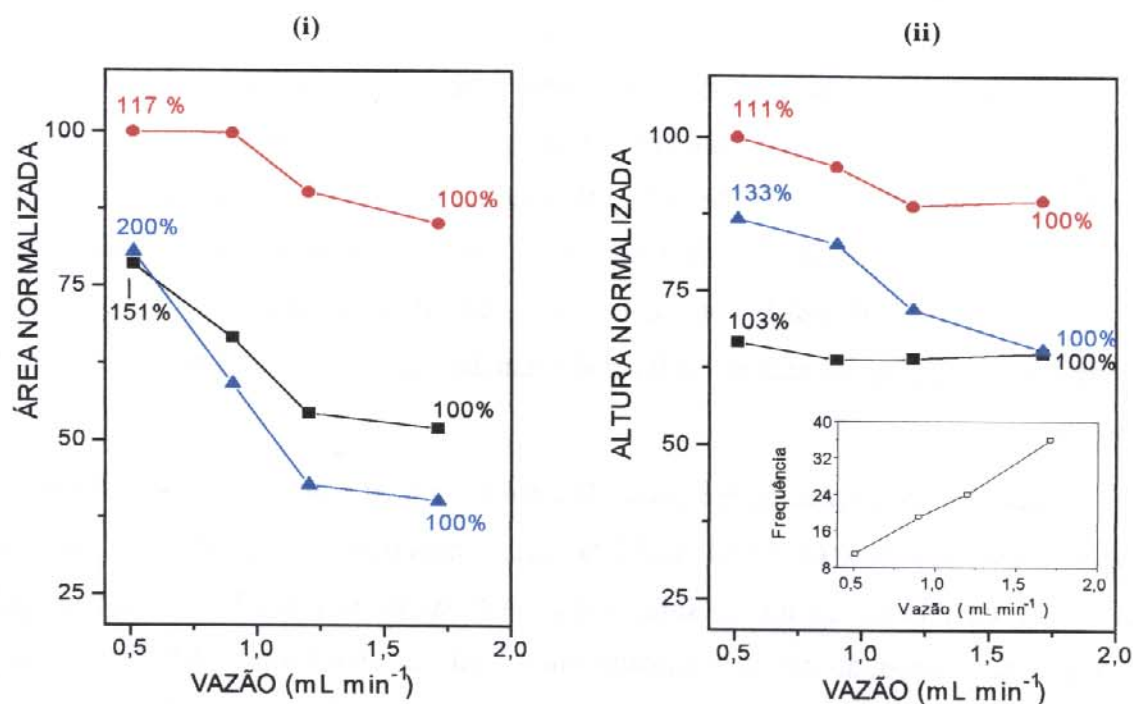


Figura IV.34. Efeito da vazão do fluido transportador sobre o sinal analítico dos metais.

Amostras: ■, Cd(II); ●, Cu(II) e ▲, Zn(II) - $2,0 \text{ mg L}^{-1}$ - $200 \mu\text{L}$

Fase orgânica PAN/ CHCl_3 $2,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ - $200 \mu\text{L}$

Os números indicados junto à vazão de $0,5 \text{ mL min}^{-1}$ representam, para cada metal, o percentual encontrado em relação ao sinal correspondente na vazão de $1,7 \text{ mL min}^{-1}$, onde: (i) área e (ii) altura e frequência de amostragem (h^{-1}).

Pode ser observado que a variação de área dos sinais é mais acentuada que as correspondentes variações para altura, sendo o primeiro parâmetro analítico mais adequado para a avaliação deste estudo. Em termos absolutos, os sinais analíticos sujeitos à maior variação de área, ao se passar da vazão de $1,7 \text{ mL min}^{-1}$ para $0,5 \text{ mL min}^{-1}$, foram os de Zn(II), seguido por Cd(II) e, finalmente, Cu(II), com aumentos da ordem de 100 %, 51 % e 17 %, respectivamente, conforme indicado próximo ao primeiro sinal na figura em questão. De acordo com estes resultados, passou-se a utilizar uma vazão de fluido transportador ao redor de $1,2 \text{ mL min}^{-1}$, de forma a se obter um sinal analítico com precisão adequada, que permita o processamento de aproximadamente $24 \text{ extrações h}^{-1}$. Vazões inferiores, embora possam levar à melhor precisão, apresentam, como desvantagem, uma baixa frequência de amostragem.

IV.3.5. Efeito da Concentração de PAN

O efeito da concentração de complexante sobre o sinal analítico, obtido a partir de LLE-MSFA, foi avaliado para soluções de Cd(II), nas concentrações de $1,0$ e $2,0 \text{ mg L}^{-1}$, tamponadas em linha com $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ - pH igual a 9,9 - usando a configuração *D*. Estes experimentos incluíram soluções de PAN/ CHCl_3 , em concentrações compreendidas entre $2,0 \times 10^{-5}$ e $8,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. A escolha desta faixa de concentração foi feita de forma arbitrária, visto que as condições em fluxo diferem daquelas encontradas para os processos manuais.

Segundo indicações da literatura [45], para o último caso, costuma-se utilizar $1,0 \text{ mL}$ de PAN $0,1\%$ (m/v) ($4,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) em metanol para a complexação de até $50 \mu\text{g}$ de Cd(II), contido em 20 mL de solução aquosa (faixa de resposta linear), seguido pela extração do precipitado coloidal formado em 10 mL de clorofórmio. Admitindo-se que praticamente todo o PAN presente no metanol esteja disponível para a reação com o metal no meio aquoso, tem-se aproximadamente uma concentração de $2,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ do complexante neste meio, o que equivale a cerca de nove vezes a concentração máxima de metal nesta fase (igual a $2,2 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$). Portanto, considerando que o complexo

formado apresente a proporção de 1:2 entre o metal e o ligante [44-45,152-153], tem-se um excesso de PAN equivalente a 4,5 vezes a concentração requerida pela estequiometria.

Por outro lado, no caso da extração em fluxo, estando o complexante dissolvido em clorofórmio, ele deve ser inicialmente distribuído para a fase aquosa para, só então, ligar-se ao metal. De acordo com o exposto, fica evidente que é difícil se estabelecer qualquer analogia às concentrações usadas no processo manual, mesmo porque para o processo em batelada costuma-se fazer as medidas após atingir o estado de equilíbrio.

Os resultados apresentados nesta seção foram abordados de forma a se considerar os mesmos parâmetros já utilizados no estudo de vazão do fluido transportador.

Com isto, esta avaliação pode ser iniciada através da observação dos perfis dos sinais analíticos obtidos para as provas em branco e para as amostras contendo metal, nas duas concentrações, conforme indicado na Figura IV.35, onde se encontram representados os sinais resultantes da terceira extração consecutiva de amostra de uma série de cinco ($N = 3$) para cada um dos três casos.

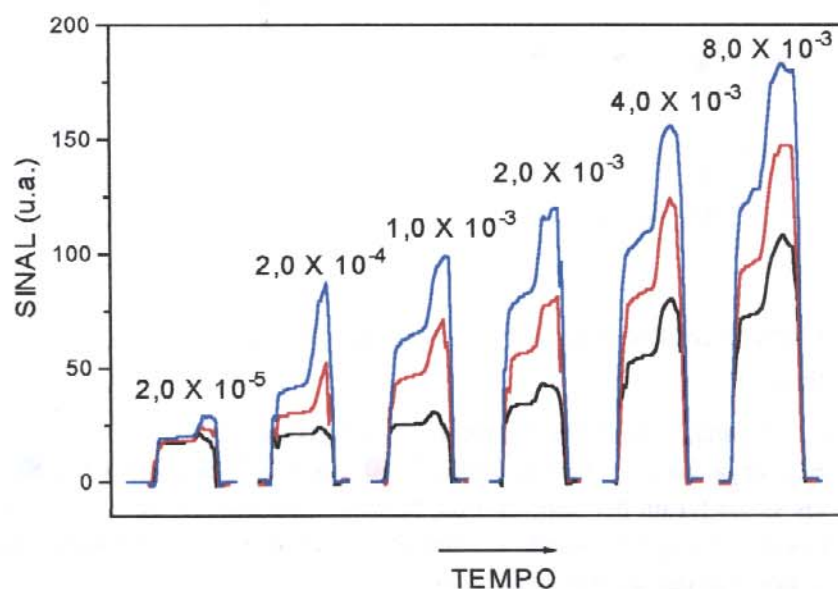


Figura IV.35. Sinais analíticos obtidos a partir de LLE-MSFA, usando diferentes concentrações de complexante.

Configuração *D*

Fluido transportador: $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ ($\text{pH}=9,9$) - $1,2 \text{ mL min}^{-1}$

Sinais: extração $N=3$ para (■) a prova em branco e para soluções de Cd(II) , nas concentrações de (■) $1,0$ e (■) $2,0 \text{ mg L}^{-1}$.

PAN/ CHCl_3 : $200 \mu\text{L}$; concentrações (mol L^{-1}) indicadas sobre os respectivos sinais.

Conforme pode ser observado nesta figura, a menor concentração é pouco indicada para se efetuar LLE-MSFA, pois os sinais das amostras²⁰ levam a uma baixa sensibilidade. Também foi constatado um aumento contínuo do sinal nas extrações consecutivas (N = 1 a N = 5) para a concentração de $2,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, enquanto que para os valores testados a partir de $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, o estado estacionário foi obtido de maneira usual, isto é, após o terceiro sinal (Figura IV.36).

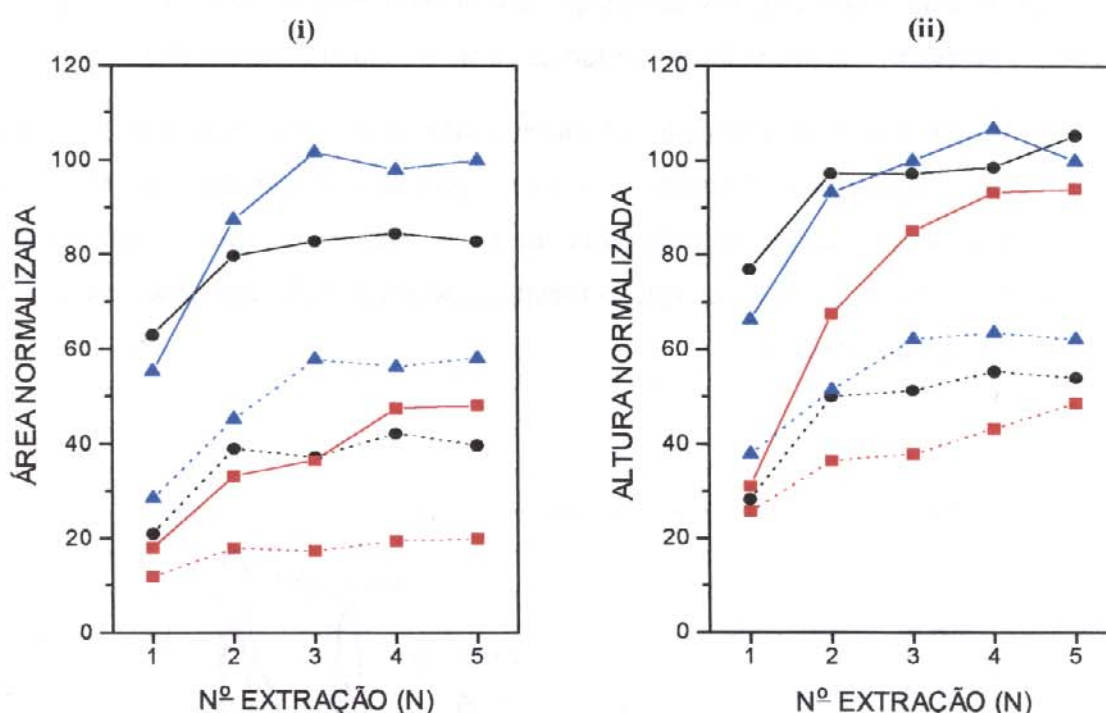


Figura IV.36. Efeito da concentração de PAN sobre os sinais sucessivos obtidos por extração em fluxo.

Cd(II): linha pontilhada, $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ e linha cheia, $2,0 \text{ mg L}^{-1}$ - $200 \mu\text{L}$

Fase orgânica PAN/ CHCl_3 (mol L^{-1}): ■, $2,0 \times 10^{-4}$; ●, $2,0 \times 10^{-3}$ e ▲, $8,0 \times 10^{-3}$

Os sinais foram normalizados em relação à extração de N = 5 para a amostra de Cd(II) $2,0 \text{ mg L}^{-1}$, usando o complexante na maior concentração citada, onde (i) indica medidas de área e (ii), altura.

Além disso, quando foram feitas comparações entre as razões S_A/S_h calculadas a partir de sinais analíticos obtidos com as extrações em fluxo usando PAN/ CHCl_3 nas

²⁰ Subtraídos dos respectivos valores das provas em branco.

concentrações de $2,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e $2,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, pode-se verificar que o valor calculado para a média dos sinais passou de cerca de 13 para 22, respectivamente indicando que o aumento de dez vezes na concentração permitiu uma extração mais eficiente e, em consequência, uma distribuição mais homogênea do analito no segmento de fase orgânica. Isto é compreensível, assumindo-se a hipótese de que a porção inicial deste segmento forneça complexante para o meio reacional, enquanto que a parte final atue recolhendo o analito complexado. Desta forma, para as concentrações mais baixas, havendo menor quantidade de PAN disponível para as reações, a fração de metal extraída tende a se acumular mais acentuadamente no final do segmento de fase orgânica, favorecendo aumento da altura do sinal analítico e, conseqüentemente, redução de S_A/S_h . Por outro lado, concentrações mais elevadas de complexante levam a situações nas quais os analitos complexados tendem a apresentar uma distribuição mais homogênea.

Com relação aos sinais encontrados para as provas em branco, verificou-se que os mesmos aumentaram linearmente quando se utilizou maiores concentrações de PAN, o que era previsível, considerando a sua absorptividade na faixa de comprimento de onda usada para a leitura.

Para finalizar este estudo, a Figura IV.37 ilustra a variação média dos sinais²¹ obtidos com a extração de Cd(II), em função da mudança de concentração de PAN.

A análise dos dados resultantes (área ou altura) revelou que ambos apresentaram a mesma tendência. Pode ser observado um aumento significativo dos sinais com o uso de maiores concentrações de complexante até um limite de $2,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. Acima deste valor, a melhora da eficiência do processo de extração não é significativa, tendo sido observado um maior valor para a maior estimativa de desvio-padrão, principalmente, nos resultados encontrados com PAN na concentração de $8,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

Em vista destes resultados, a concentração de complexante adotada para os outros estudos foi de $2,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ou 0,05% (m/v).

²¹ As médias foram calculadas para os sinais estacionários, isto é, obtidos entre a terceira e quinta extrações consecutivas do metal ($N = 3$ a $N = 5$). Os dados resultantes foram então normalizados em relação à média encontrada para a extração de Cd(II) $2,0 \text{ mg L}^{-1}$, usando $8,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de PAN/ CHCl_3 .

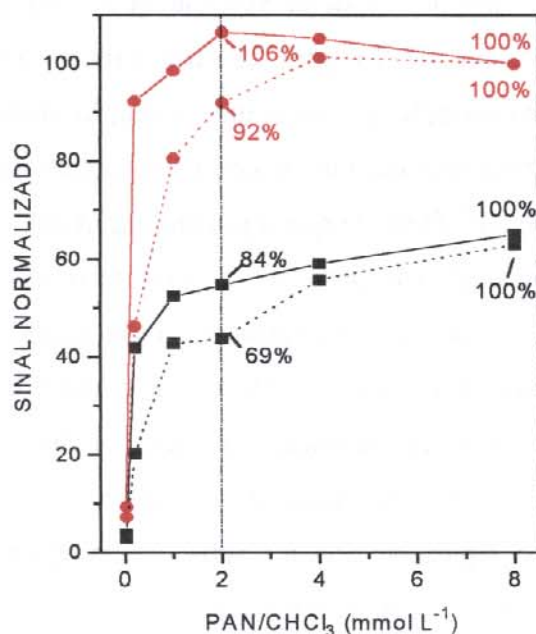


Figura IV. 37. Efeito da concentração de complexante sobre as LLE-MSFA.

Configuração D

Sinais: linhas pontilhadas representam medidas de área dos sinais, enquanto linhas cheias indicam altura.

Concentração de Cd(II): ■, 1,0 e ■, 2,0 mg L⁻¹.

Os números indicados para cada caso representam o percentual encontrado em relação ao respectivo sinal obtido nas extrações com PAN/CHCl₃ 8,0 x 10⁻³ mol L⁻¹.

Demais condições: vide texto.

IV.3.6. Efeito do Comprimento do Reator

A variação do sinal analítico, mediante a modificação do comprimento do tubo de vidro em LLE-MSFA, foi avaliada a partir da configuração B, introduzindo-se um monossegmento de solução aquosa, contendo Cd (II), nas concentrações de 1,0 e 2,0 mg L⁻¹. A extração, propriamente dita, foi efetuada com PAN/CHCl₃ 2,0 x 10⁻³ mol L⁻¹ em igual volume ao da amostra (200 µL). No decorrer deste estudo, variou-se o caminho de reação/extração entre 20 e 100 cm, através da mudança da posição do detector ao longo do tubo de vidro (inicialmente com 120 cm de comprimento). Assim sendo, houve necessidade de serem efetuadas medidas relativas dos sinais, usando uma *amostra-controle*, para compensar possíveis diferenças nas leituras causadas pelo posicionamento do LED/LDR.

Esta *amostra-controle* foi obtida a partir da extração manual da solução aquosa de Cd(II) - 2,0 mg L⁻¹ - e de sua prova em branco, conforme descrito na seção IV.3.1.1, exceto pelo fato da amostra ter sido preparada diretamente em solução-tampão de NH₃/NH₄Cl. Após a separação das duas fases imiscíveis, o PAN/CHCl₃, contendo ou não o

analito complexado, foi introduzido na linha correspondente para a solução extratora, simulando um procedimento usual de LLE-MSFA, para cada comprimento de tubo de vidro testado.

Os sinais resultantes nas diversas condições foram normalizados em relação ao maior sinal do conjunto de dados. Cabe reiterar que, neste estudo, não se dispôs de medidas de área, cuja aquisição poderia ser efetuada somente a partir da configuração D^{22} , empregou-se outro artifício para substituir este último parâmetro analítico citado. Neste caso, as medidas de altura foram tomadas em duas regiões distintas do sinal: a primeira correspondeu ao máximo observado, obtida junto ao final do segmento de fase orgânica (medida usual de altura), enquanto que a outra foi encontrada na região de patamar.

De acordo com a Figura IV.38, é possível notar que a eficiência da extração aumenta significativamente tanto para amostras de 1,0 como para 2,0 mg L⁻¹, ao se variar o comprimento do tubo de reação/extração de 20 para 100 cm. A partir de 45 cm, o aumento da magnitude dos sinais é mais evidente para as medidas de patamar, indicando que há uma redistribuição do analito no interior da fase orgânica, à medida que o comprimento do tubo é aumentado. Isto leva a se julgar que, se fossem obtidos os perfis dos sinais a partir da configuração D , as áreas correspondentes estariam aumentando em maior proporção que as respectivas alturas, ao se usar tubos de reação/extração mais longos.

Esta figura mostra, também, a frequência de amostragem (h⁻¹) que pode ser obtida em função do comprimento daquele tubo. Nos estudos posteriores, adotou-se o comprimento de 45 cm, de forma a se assumir um compromisso entre a velocidade de processamento de amostra e sensibilidade adequada, visto que o ganho de sinal não é significativo a partir deste valor.

²² O uso desta configuração de sistema de fluxo exigiria o ajuste dos sensores ópticos a cada novo posicionamento do detector.

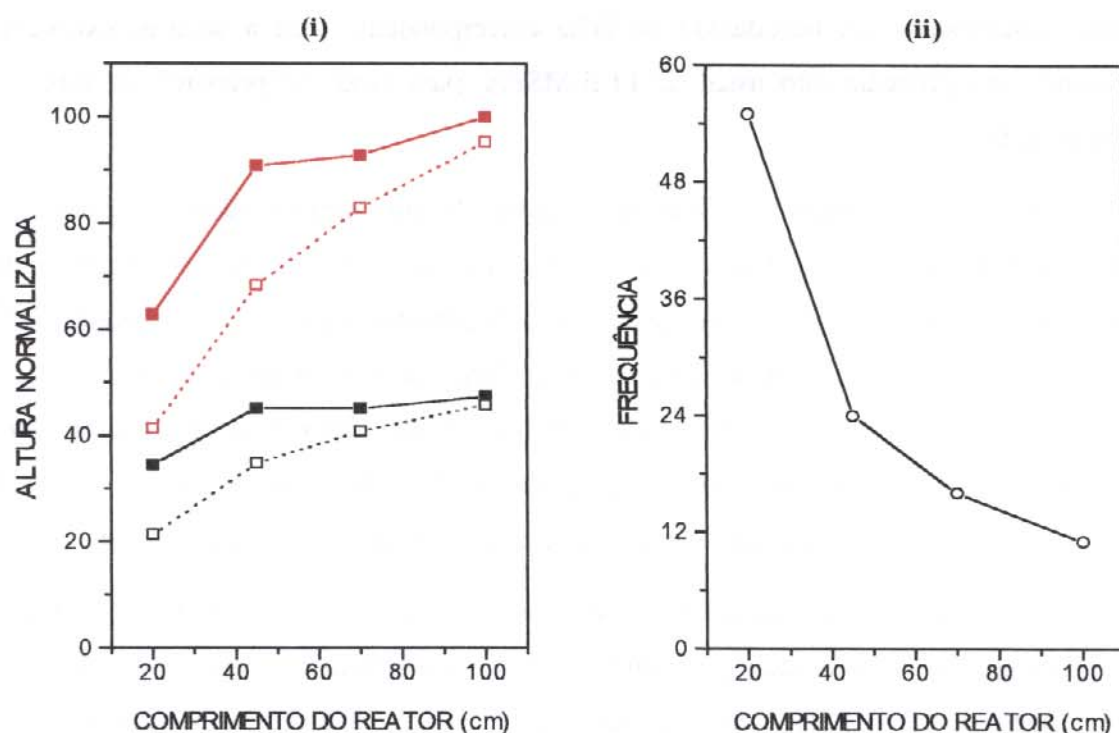


Figura IV. 38. Efeito do comprimento do tubo de reação/extração sobre o sinal analítico (i) e a frequência de amostragem (h^{-1}) (ii).

Sistema: configuração B

Sinais: linhas pontilhadas representam medidas dos sinais pelo patamar e linhas cheias, pelo máximo (medida usual).

Concentração de Cd(II): ■, 1,0 e ■, 2,0 mg L^{-1} .

Demais condições: vide texto.

IV.3.7. Efeito da Razão entre os Volumes das Fases Aquosa e Orgânica

O efeito da mudança da razão entre os volumes das fases aquosa (amostra) e da orgânica (PAN/ CHCl_3) - $v_{\text{aq}}/v_{\text{org}}$ - sobre o sinal analítico em LLE-MSFA, foi investigado a partir das configurações B e D, para amostras de Cd(II), na concentração de 1,0 mg L^{-1} , usando como fluido transportador uma solução de $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ ($\text{pH} = 9,9$), na vazão de 1,2 mL min^{-1} , com detector a 45 cm do local de adição de fase orgânica.

Os experimentos realizados com a configuração *B* (amostras previamente tamponadas) puderam ser avaliados somente em termos de altura do sinal, em contraste ao outro sistema (amostras tamponadas em linha), que permitiu também o cálculo da área dos sinais. Os testes para esta primeira configuração foram divididos em dois conjuntos. No primeiro, um volume fixo de amostra aquosa (200 μL) foi introduzido no sistema e o intervalo de atuação das microválvulas eletromecânicas foi modificado com o intuito de se obterem diferentes volumes de fase orgânica, compreendidos entre 54 μL e 220 μL , que resultaram em $v_{\text{aq}}/v_{\text{org}}$ entre 3,7 e 0,9, respectivamente. No segundo grupo, o volume de fase orgânica foi fixado em 100 μL e a alça de amostragem foi sendo substituída, de forma a se introduzir entre 50 μL e 500 μL de amostra, ou seja, de modo a se obter razões $v_{\text{aq}}/v_{\text{org}}$ entre 0,5 e 5,0.

Os resultados, encontrados a partir do procedimento acima mencionado, estão sumarizados na Figura IV.39, onde pode ser verificado que ambos os procedimentos, usando a configuração *B*, levaram ao mesmo comportamento. Todos os sinais representados nesta figura foram normalizados em relação ao obtido com a razão volumétrica igual a 1,0, ao qual se atribuiu o valor 100.

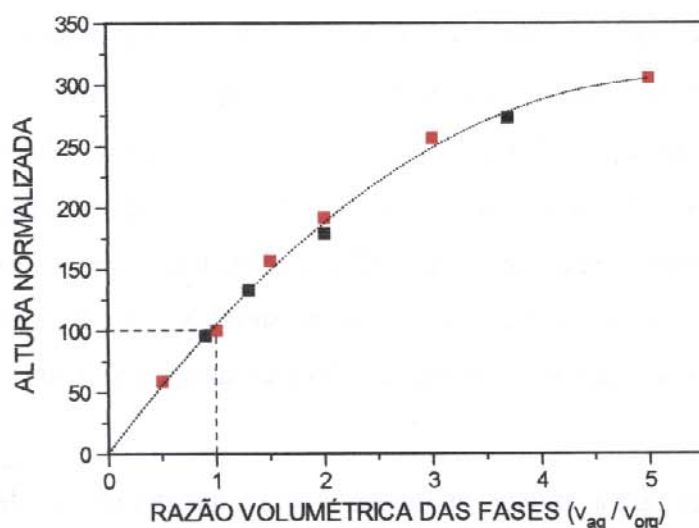


Figura IV.39. Efeito da mudança de $v_{\text{aq}}/v_{\text{org}}$ sobre o sinal analítico.

Configuração *B*.

Tubo de vidro: 45 cm.

Cd(II) : 1,0 mg.L^{-1} , previamente diluído em $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{OH}$ ($\text{pH}=9,9$).

Símbolos: ■, aumento de volume de fase aquosa até 500 μL (fase orgânica = 100 μL) e ■, redução do volume de fase orgânica até cerca de 50 μL (fase aquosa = 200 μL).

Observou-se um aumento linear de sinal analítico até $v_{\text{aq}}/v_{\text{org}}$ igual a aproximadamente 2,0, o que resulta na seguinte equação: $A = 87 (\pm 1) R + 16 (\pm 1)$, com

um coeficiente de regressão igual a 0,998, onde A é a altura do sinal e R é a razão volumétrica das fases (v_{aq}/v_{org}). De acordo com esta equação, verifica-se que, ao se mudar a razão de fases de 1,0 para 2,0, o aumento observado no sinal é de aproximadamente 87 %. Razões volumétricas superiores ao limite mencionado proporcionam sinais fora da faixa linear devido, provavelmente, a uma limitação da extração propriamente dita, uma vez que não se trata de falta de linearidade de resposta do detector ou problemas de adsorção do metal, conforme discutido nas seções IV.3.1.1 e IV.3.3.1, respectivamente. Assim sendo, com o uso de reduzido volume de fase orgânica (54 μL para 200 μL de amostra aquosa), por exemplo, a diminuição da superfície de contato desta fase com a parede interna do tubo de vidro poderia também estar contribuindo para a diminuição de sinal, por ser insuficiente para a remoção do metal retido. Por outro lado, para volumes elevados de amostra (300 μL ou 500 μL), quando possivelmente a quantidade de metal retido é maior comparativamente a amostras de 200 μL , a quantidade de ligante disponível na solução extratora poderia não ser suficiente para extrair totalmente a espécie presente na superfície do vidro.

Entretanto, para se evitarem conclusões precipitadas, baseando-se somente em medidas de altura, como parâmetro analítico para se conseguirem informações sobre a eficiência em LLE-MSFA, optou-se por complementar esta avaliação através de ensaios efetuados com a configuração D , visto que ela possibilita calcular a área dos sinais analíticos, conforme verificado anteriormente. Neste caso, houve maior restrição para a faixa de v_{aq}/v_{org} testada, já que se procurou manter o posicionamento original dos sensores ópticos. Desta forma, o volume de fase aquosa foi fixado em 200 μL e o tempo de adição de fase orgânica foi ajustado, resultando em volumes entre 78 μL e 330 μL e razões v_{aq}/v_{org} iguais a 2,6 e 0,6, respectivamente. Para cada uma das condições, foram obtidos os sinais de duas provas em branco ($N = 1-2$), seguidos por cinco amostras ($N = 3$ a $N = 7$), sem intercalar a solução de limpeza, exceto ao se iniciar a coleta de dados referentes à outra razão volumétrica.

Os sinais analíticos resultantes para as provas em branco e para a terceira injeção de amostra, contendo Cd(II) são mostrados na Figura IV.40.

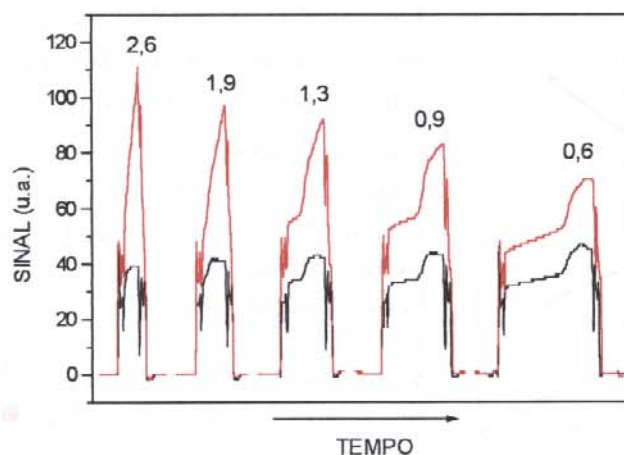


Figura IV.40. Efeito da razão de volume entre a amostra e a solução extratora sobre o sinal analítico em LLE-MSFA.

Configuração D

PAN/ CHCl_3 : $2,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

Cd(II) : $1,0 \text{ mg L}^{-1}$; $200 \mu\text{L}$.

Sinais: ■, provas em branco e ■, metal; valores das razões $V_{\text{aq}}/V_{\text{org}}$ utilizadas na LLE-MSFA indicadas sobre os mesmos.

Tendo-se em vista que a taxa de aquisição de dados (número de leituras pelo conversor A/D) foi mantida constante durante todo o ensaio e sabendo-se que o cálculo de área efetuado pelo programa gráfico é baseado na integração de cada um dos dados gerados consecutivamente, era de se esperar que as áreas calculadas para as provas em branco exibissem valores proporcionais ao volume de fase orgânica, conforme encontrado experimentalmente. Por sua vez, as áreas calculadas para os metais (subtraídas dos respectivos valores das provas em branco) deveriam ser constantes, se a eficiência da extração fosse mantida, independente da razão $V_{\text{aq}}/V_{\text{org}}$ avaliada. Contudo, foi observado para as maiores razões volumétricas que a pequena superfície de contato entre fase orgânica e vidro não foi suficiente para remover todo o analito retido, o que já havia sido constatado na outra configuração do sistema de fluxo. Com o aumento do volume de solução extratora, isto é, com a redução da razão $V_{\text{aq}}/V_{\text{org}}$ observou-se uma melhor distribuição do analito no interior da fase orgânica, conforme traz a Figura IV.41, levando à redução de altura do sinal e aumento de sua área, até o valor mínimo de razão igual a 0,9. Abaixo disto, os sinais passariam provavelmente a apresentar equivalência em termos de área, por não haver mais possibilidade de melhora da eficiência de extração. Deve ser considerado que, nestas circunstâncias, o volume de fase orgânica empregado foi suficiente para remover o máximo possível de metal retido, passando a ser observada uma redução da altura do sinal, para compensar o aumento do volume de fase orgânica, o qual reflete diretamente na largura do mesmo e, em consequência, na sua área.

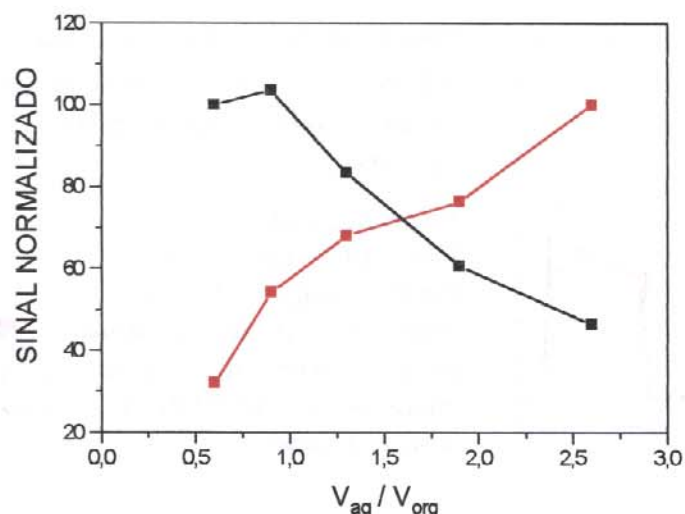


Figura IV.41. Efeito da razão entre os volumes da amostra e da solução extratora sobre o sinal analítico.

Configuração D

PAN/ CHCl_3 : $2,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$

Amostra aquosa: $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ de Cd(II) - $200 \mu\text{L}$

Fluido transportador: $\text{NH}_3 / \text{NH}_4\text{Cl}$ (pH = 9,9);

Sinais: valor médio das extrações de N = 3 a N = 5 para ■, área e ■, altura. Demais condições: vide texto.

Portanto, deve ser entendido que, se a altura for usada como parâmetro analítico, o método apresentará maior sensibilidade, quanto maior for a razão v_{aq}/v_{org} . Por outro lado, a eficiência deste processo de LLE-MSFA é reduzida (menor área).

Também é interessante lembrar que, para as menores razões volumétricas, o sinal tende a atingir o estado estacionário mais rapidamente. Para exemplificar este fato, tem-se que o primeiro sinal para o Cd(II) na série de extrações (N = 3), usando v_{aq}/v_{org} igual a 0,6 foi de aproximadamente 93% do valor obtido para a média correspondente (N = 5 a N = 7), calculado para a área, contra cerca de 68% e 59% para as razões de 0,9 e 2,6, respectivamente.

IV.3.8. Efeito do pH

A avaliação do pH sobre a complexação e extração das espécies de interesse, em extrações manuais, certamente requer o controle de um número menor de variáveis que o correspondente procedimento em fluxo monossegmentado, visto que o último além de não atingir necessariamente as condições de equilíbrio termodinâmico, está sujeito, segundo o mecanismo proposto, à adsorção.

Desta forma, a avaliação sobre os efeitos do pH e da composição das soluções-tampão em LLE-MSFA teve início com extrações manuais, usando a mesma ordem de adição dos reagentes usada em fluxo, conforme descrito na seção IV.3.1.1, para verificar se nestas condições experimentais há possibilidade de extração e nestas circunstâncias, em qual região do espectro os complexos formados com as espécies de interesse absorveriam. As referidas extrações manuais foram efetuadas para Cd(II), Cu(II), Zn(II), Pb(II) e Fe(III), nas concentrações de 1,0 e 2,0 mg L⁻¹, usando diversas soluções-tampão, descritas na parte experimental. Após a separação da fase orgânica, contendo ou não as espécies complexadas, foram obtidos os respectivos espectros de absorção molecular contra o clorofórmio, por varreduras no intervalo de 190 a 800 nm (Espectrofotômetro Hewlett Packard HP 8452 A). Somente então, partiu-se para a investigação do comportamento daquelas espécies em fluxo.

Os primeiros ensaios usando sistema monossegmentado foram realizados com a configuração *B*. Entretanto, como ela exigia o tamponamento prévio das amostras, podendo levar à hidrólise de certas espécies (devido às condições alcalinas empregadas), antes mesmo da sua introdução no sistema, passou-se a empregar a configuração *C*, na qual o tamponamento é feito em linha, minimizando o problema mencionado. Além disto, esta última favorece o uso de uma mesma solução-padrão para avaliar o efeito de diferentes soluções-tampão, reduzindo a imprecisão decorrente das diferentes diluições destas soluções contendo metais. Uma vez que a configuração *C* permite somente a análise dos sinais, baseada na altura dos mesmos, alguns experimentos foram reavaliados com a configuração *D*, posteriormente desenvolvida, para assegurar se área e altura poderiam ser usadas indistintamente como parâmetro analítico. Em qualquer uma destas circunstâncias, o detector foi posicionado a 45 cm do local de adição de fase orgânica. O volume de amostra injetada foi o mesmo que o empregado para o PAN/CHCl₃ $2,0 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹ (200 µL) e a vazão do fluido transportador foi de 1,2 mL min⁻¹. Nestes experimentos foram efetuadas no mínimo cinco extrações consecutivas dos cinco íons metálicos mencionados, nas duas concentrações, sem intercalar a solução de limpeza, exceto entre amostras distintas.

Independente da composição do tampão utilizado, foi constatado que a relação mantida entre os sinais de um dado metal para as concentrações de 1,0 e 2,0 mg L⁻¹ foi constante. Com isto, optou-se por restringir a apresentação de resultados para a maior concentração, sendo mostrados individualmente os dados para cada solução-tampão

empregada, seguido por uma visão global da tendência de comportamento de cada metal frente aos diversos tampões.

Tampão Acetato (pH 3,8 a 5,5)

A avaliação da LLE por procedimento manual, efetuada com os íons metálicos tamponados em soluções de ácido acético/acetato de sódio (HOAc/NaOAc - pH 4,4), revelou que somente Cu(II) pode ser extraído nestas condições e que o comprimento de onda, onde se verifica o máximo de absorção ($\lambda_{\text{máx}}$), é condizente com a leitura por fotômetro a LED. Estes resultados são consistentes com os dados disponíveis na literatura, apresentados na seção IV.1.2. Entretanto, como pode ser visto na Figura IV.24 (seção IV.3.3.4), para $2,0 \text{ mg L}^{-1}$ de Cu(II) extraído em pH 3,9, a magnitude dos sinais é bastante reduzida, se comparada à extração manual, provavelmente por não haver adsorção na superfície do vidro. Com isto, acredita-se que o pequeno sinal gerado se deva exclusivamente ao metal retido pelo filme aquoso presente.

Tampão Fosfato (pH entre 6,0 e 7,7)

Os resultados obtidos com o uso destas soluções foram semelhantes àqueles para HOAc/NaOAc, quer usando o sistema de fluxo ou o procedimento manual (para a obtenção do espectro molecular dos possíveis complexos formados em pH 7,7). Neste caso, mais uma vez, embora tenha sido verificada a formação de um complexo de Cu(II) extraível em clorofórmio, com máximo de absorção situado em torno de 560 nm, os resultados em fluxo indicaram que a quantidade de metal extraído é desprezível, sugerindo que a adsorção é pequena nestas condições experimentais.

Tampão Carbonato (pH 9,2 a 10,6)

Os espectros resultantes da extração manual dos metais tamponados em $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$ pH 9,2 mostraram que somente Cd(II), Cu(II) e Zn(II) são extraídos segundo o procedimento empregado, formando complexos que absorvem na região de 560 nm, citada anteriormente. Entretanto, os dois primeiros apresentam baixa eficiência de

extração em fluxo quando comparados ao procedimento manual, o que os diferencia do Zn(II), conforme ilustrado na Figura IV.42.

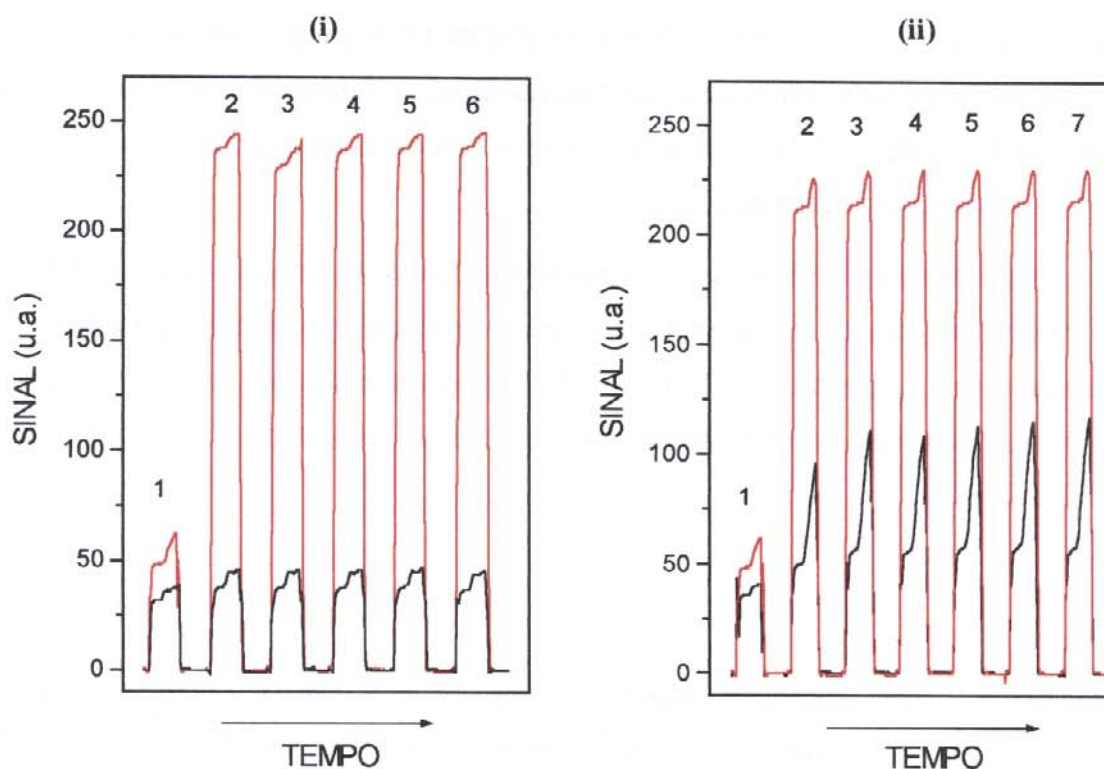


Figura IV.42. Sinais analíticos obtidos com a extração de íons metálicos.

Configuração D

Fluido transportador: $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaOH}$ (pH 9,2) - $1,2 \text{ mL min}^{-1}$

PAN/ CHCl_3 : $2,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ - $200 \mu\text{L}$

Amostra aquosa: $200 \mu\text{L}$ - $2,0 \text{ mg L}^{-1}$; em (i) Cd(II) e em (ii) Zn(II)

Processo de extração: ■, MSFA e ■, Manual

Sinais: 1, prova em branco; 2 a 6 ou 7, extrações consecutivas dos metais (N = 2 a N = 6 ou N = 7, respectivamente).

Nesta figura estão representados os sinais analíticos (fase orgânica) da extração em fluxo de $2,0 \text{ mg L}^{-1}$ de (i) Cd(II) e (ii) Zn(II) contra aqueles encontrados com a extração manual, efetuada conforme descrito na seção IV.3.3.4, para amostras tamponadas em pH 9,2. A sobreposição destes sinais permitiu avaliar grosseiramente a eficiência relativa envolvendo os dois processos.

Extrações realizadas em fluxo, usando como solução-tampão $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$ com pH igual ou superior a 9,8, levou à obtenção de sinais não estacionários para o Zn(II) , até a sétima extração consecutiva ($N = 7$), conforme indicado na Figura IV.43²³. Em função deste comportamento e, tendo-se em vista que o sinal médio ($N = 3$ a $N = 5$) atingido para o pH 9,2 é similar ao de pH 9,8 (Figura IV.44), o primeiro deveria ser o de escolha para as extrações em fluxo a partir destes tampões. Também foi observado um sinal pouco intenso para o Pb(II) , indicando que esta espécie também pode ser extraída em fluxo, porém com baixíssima eficiência.

A confirmação dos resultados apresentados foi possível mediante medidas (pH 9,2 e 9,8) com a configuração *D*, que apontou a mesma tendência para área ou altura dos sinais analíticos, como apresentado na Tabela IV.8. Estes sinais resultantes podem ser vistos na Figura IV.45, que demonstra a diferença de magnitude de resposta para os metais contra a prova em branco.

Tabela IV.8. Sinais analíticos médios* encontrados para Cd(II) , Cu(II) e Zn(II) , na concentração de $2,0 \text{ mg L}^{-1}$, após LLE-MSFA, usando soluções aquosas tamponadas em $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$.

Metal	pH			
	9,2		9,8	
	Área	Altura	Área	Altura
Cd(II)	25 ± 1	$12,1 \pm 0,1$	15 ± 5	$9,6 \pm 0,1$
Cu(II)	16 ± 2	$7,3 \pm 0,1$	18 ± 1	$10,9 \pm 0,1$
Zn(II)	91 ± 4	$90,4 \pm 0,2$	100 ± 5	100 ± 3

* Médias das extrações $N = 3$ a $N = 5$, subtraídas da prova em branco e normalizadas em relação ao maior sinal, seguidas pelas estimativas dos desvios-padrão.

²³ Na Figura IV.43. os sinais foram normalizados em relação ao maior valor encontrado para o ensaio, ou seja, sétima extração consecutiva para o Zn(II) ($N = 7$) em pH 10,6.

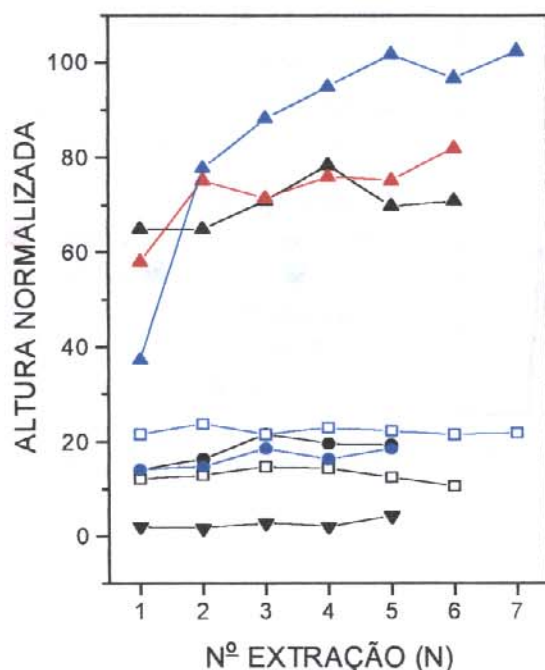


Figura IV.43. Sinais analíticos obtidos com as extrações consecutivas de Cd(II), Cu(II) e Zn(II), a partir de soluções aquosas tamponadas em $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$.

Configuração C

Metais: $\square$, Cd(II); $\bullet$, Cu(II); $\blacktriangle$, Zn(II) e $\blacktriangledown$, Pb(II); $2,0 \text{ mg L}^{-1}$; $200 \mu\text{L}$.

PAN/ CHCl_3 : $2,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$; $200 \mu\text{L}$.

pH: 9,2, 9,8 e 10,6.

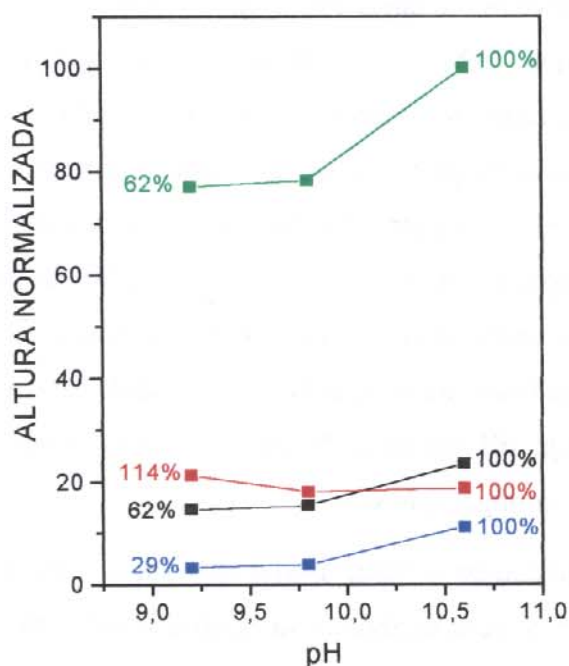


Figura IV.44. Valores médios dos sinais analíticos obtidos a partir de LLE-MSFA, usando amostras aquosas tamponadas em $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$.

Configuração C

Metais: $\square$, Cd(II); $\blacksquare$, Cu(II); $\blacksquare$, Zn(II) e $\square$, Pb(II).

Os sinais representados correspondem às médias dos sinais entre $N = 3$ e $N = 5$. Estes valores encontram-se normalizados em relação ao Zn(II), tamponado em pH 10,6.

Os números indicados junto ao pH 9,2 para cada metal mostram a relação estabelecida entre estes sinais e os correspondentes resultados encontrados em pH 10,6, aos quais se atribuiu o valor 100.

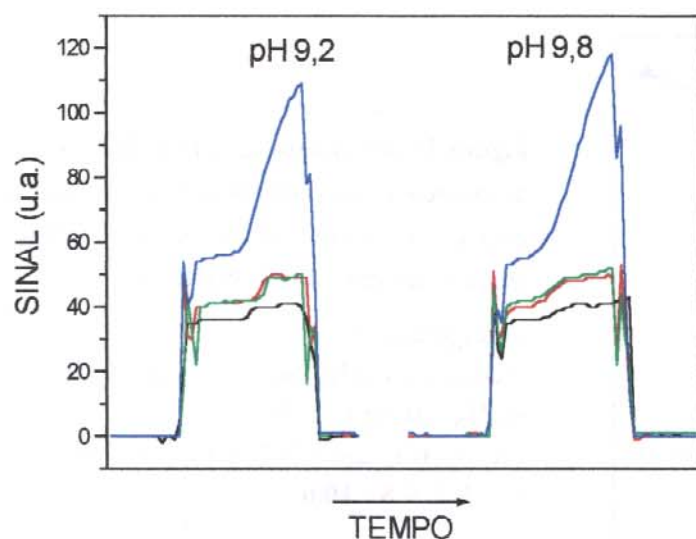


Figura IV.45. Sinais analíticos obtidos em LLE-MSFA a partir de amostras aquosas tamponadas em $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$.

Configuração D

Sinais: ■, prova em branco; ■, Cd(II), ■, Cu(II) e ■, Zn(II) para a extração $N = 3$ nos valores de pH indicados

Concentração dos metais: $2,0 \text{ mg L}^{-1}$

Demais condições: vide texto.

Tampão Tetraborato (pH entre 8,3 e 9,7)

Os espectros obtidos por varredura na região de 190 a 800 nm, empregando PAN/CHCl_3 proveniente da extração dos cinco metais tamponados em pH 9,0, com solução preparada a partir de $\text{H}_3\text{BO}_3/\text{KCl}/\text{NaOH}$, mostrou que Cd(II), Cu(II) e Zn(II) podem ser extraídos nestas condições. Estas espécies são ainda extraíveis em fluxo, embora levem a resultados pouco satisfatórios, visto que, embora a magnitude dos sinais gerados seja elevada, a sua variação ao longo das extrações consecutivas também é alta. Foi verificado que os sinais para Cu(II) e Zn(II) não atingem um estado estacionário mesmo após a oitava extração consecutiva ($N = 8$), principalmente para as condições mais alcalinas. Pb(II), por sua vez, é a quarta espécie avaliada com a mesma tendência de comportamento, apesar da baixa intensidade de sinal resultante. A Figura IV.46 exemplifica estas afirmações, mostrando somente os resultados mais significativos obtidos para as amostras contendo $2,0 \text{ mg L}^{-1}$ de metal, cujo pH foi ajustado em linha com tampão tetraborato (na faixa entre 8,3 e 9,7), usando a configuração C.

A partir dos dados desta figura, calculou-se o valor médio dos sinais (altura) encontrados para as extrações de $N = 3$ a $N = 5$, para verificar a variação de sinal com o pH, conforme ilustrado na Figura IV.47.

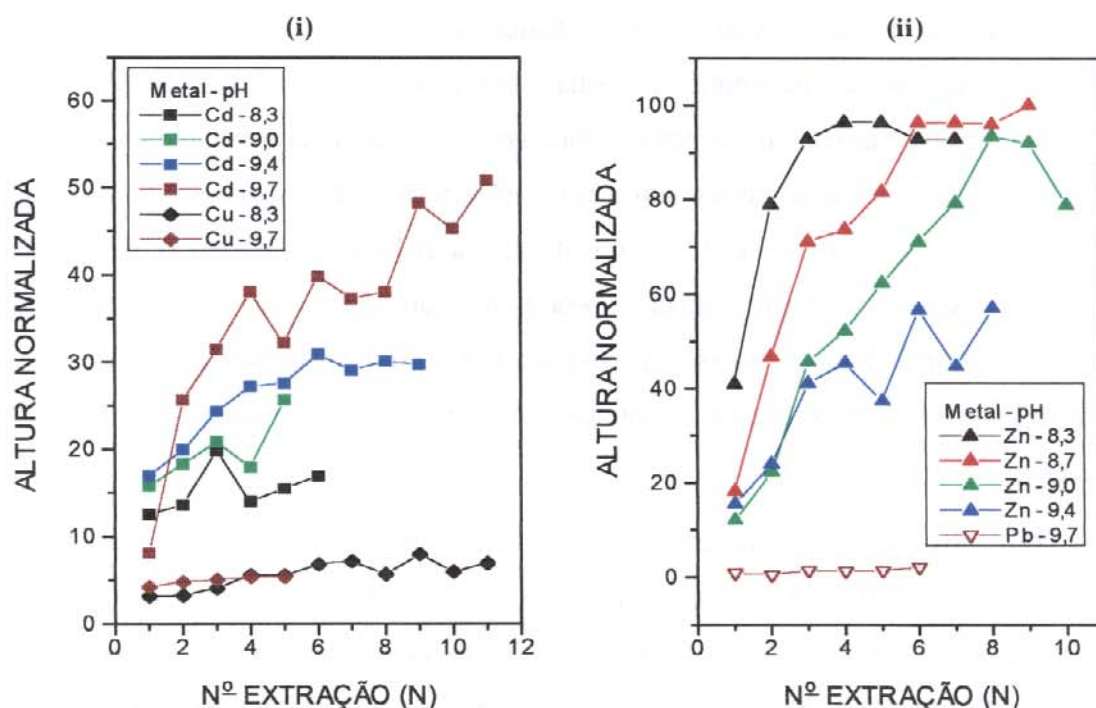


Figura IV.46. Sinais analíticos obtidos com a extração consecutiva de Cd(II), Cu(II) e Zn(II) a partir de soluções aquosas em tampão tetraborato.

Configuração C

Em (i) encontram-se indicados os resultados das extrações de Cd(II) e Cu(II) e em (ii) os dados para o Zn(II) e Pb(II). Os valores de pH para cada um dos metais são mostrados nas legendas contidas nos respectivos gráficos.

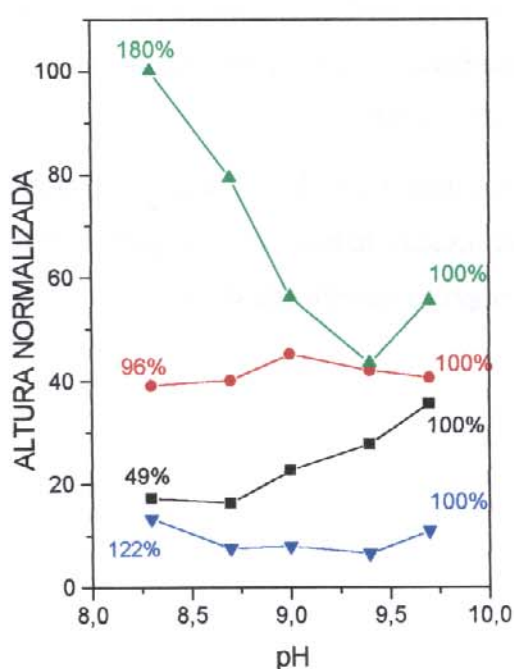


Figura IV.47. Valores médios dos sinais analíticos obtidos a partir de LLE-MSFA, usando amostras aquosas em tampão tetraborato.

Configuração C

Metais: ■, Cd(II); ●, Cu(II); ▲, Zn(II) e ▼, Pb(II).

Os sinais representados correspondem ao valor médio para as extrações N = 3 a N = 5, normalizados em relação ao maior sinal.

Os números indicados junto ao pH 8,3 para cada metal mostram a relação estabelecida entre estes sinais e os correspondentes encontrados em pH 9,7.

Cu(II), dentre os íons metálicos avaliados neste estudo, foi o que esteve menos sujeito a variações na magnitude dos sinais em função da mudança de pH. Zn(II), entretanto, mostrou um comportamento similar ao observado anteriormente por Betteridge et al. [154]. Estes autores mencionam a possível formação de espécies com PAN, com carga negativa entre pH 8,5 e 9,5, o que levaria à redução da eficiência da extração, conforme constatado experimentalmente, pela diminuição da altura do sinal analítico nesta região de pH. Por fim, os sinais obtidos para o Cd(II) revelaram que a eficiência de extração para esta espécie melhora continuamente com o aumento do pH, nas condições experimentais empregadas.

Em vista destes resultados, foram feitos estudos complementares com a configuração *D* (pH 9,1 e 9,9) para confirmar os dados anteriores, usando como parâmetro analítico a altura dos sinais e estender as conclusões às medidas de área. Exemplos dos sinais resultantes desta fase podem ser vistos na Figura IV.48(i), onde se encontram aqueles obtidos a partir de extrações consecutivas de Cd(II), Cu(II) e Zn(II) de $N = 1$ até $N = 5$ (pH 9,9), indicados, respectivamente, pelos números 2 a 6. O primeiro sinal (1) apresentado deve-se à absorção encontrada para a prova em branco.

Na Figura IV.48(ii), por sua vez, estão indicados os sinais correspondentes à terceira extração consecutiva de Cd(II), Cu(II) ou Zn(II) e para a prova em branco para os dois valores de pH avaliados. De acordo com os perfis dos sinais resultantes, verificou-se que, para esta composição de tampão, há uma tendência dos compostos formados entre PAN e Zn(II) ou Cu(II) ficarem mais acumulados no final do segmento de fase orgânica que o Cd(II), o que leva a um ganho na sensibilidade, principalmente para estes dois analitos, quando o parâmetro analítico utilizado for a altura.

Finalmente, a Tabela IV.9 resume os resultados obtidos com a configuração *D*, confirmando que área ou altura poderiam ser usadas indistintamente para análise dos resultados de extrações por MSFA, quando se emprega tampão tetraborato.

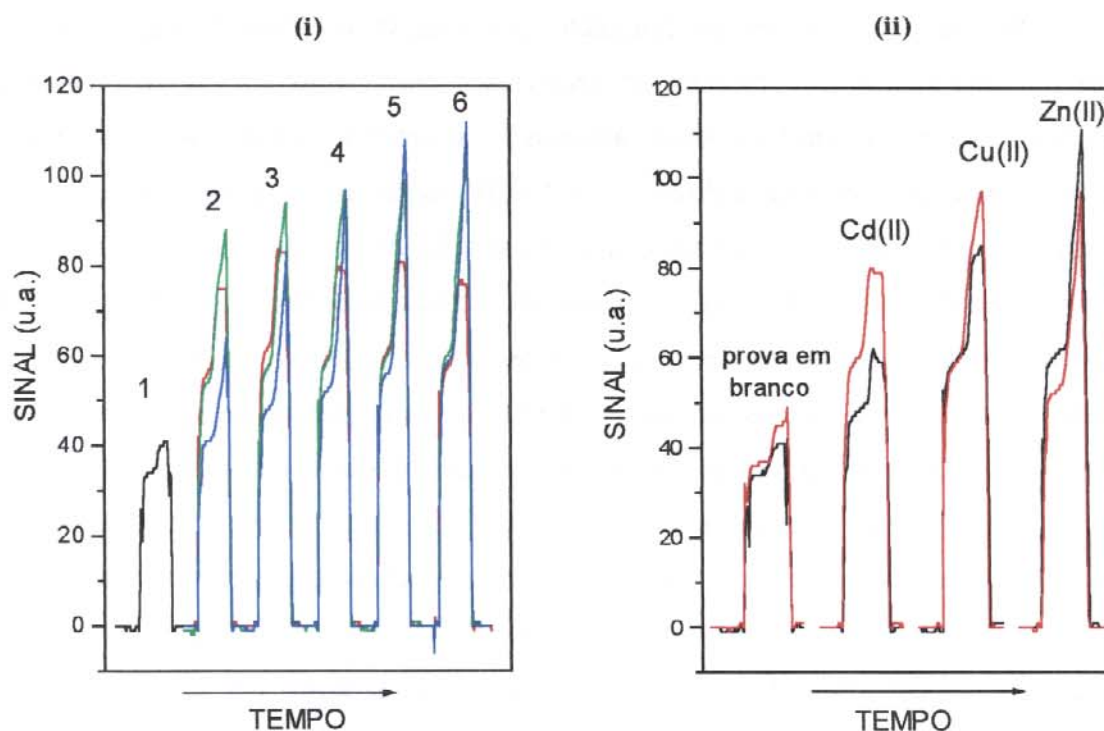


Figura IV. 48. Sinais analíticos obtidos em LLE-MSFA a partir de amostras aquosas em tampão tetraborato.

Configuração D

Sinais em (i): 1, prova em branco e 2 a 6, extrações consecutivas dos metais, na concentração de $2,0 \text{ mg L}^{-1}$, correspondendo a $N = 1$ até $N = 5$, respectivamente, onde: ■, Cd(II), ■, Cu(II) e ■, Zn(II) em pH 9,9;

Sinais em (ii): terceira extração consecutiva das amostras aquosas em pH ■, 9,1 ou ■, 9,9.

Tabela IV.9. Sinais analíticos médios* encontrados para Cd(II), Cu(II) e Zn(II), na concentração de $2,0 \text{ mg L}^{-1}$, após LLE-MSFA, usando soluções aquosas em tampão tetraborato.

Metal	pH			
	9,1		9,9	
	Área	Altura	Área	Altura
Cd(II)	41 ± 2	27 ± 1	78 ± 2	55 ± 2
Cu(II)	81 ± 2	62 ± 1	97 ± 3	85 ± 2
Zn(II)	100 ± 3	100 ± 3	82 ± 10	94 ± 8

* Valores médios das extrações $N=3$ a $N=5$, subtraídos das respectivas provas em branco e normalizados em relação ao maior sinal, seguidos pelas estimativas dos desvios-padrão.

Além das investigações anteriormente mencionadas, foi efetuado outro ensaio, a partir do qual se verificou melhora de seletividade em relação ao Cd(II), quando as soluções de amostra foram tamponadas algumas horas antes da sua introdução no sistema de fluxo. Este experimento foi realizado em pH 10,0, através da configuração *D* do sistema de fluxo, para Cd(II), Cu(II) e Zn(II), na concentração de 2,0 mg L⁻¹, usando amostras previamente tamponadas (4 horas), além das respectivas soluções com pH ajustado em linha (forma usual), para fins de controle. Observou-se que somente Cd(II) pôde ser extraído com eficiência relativa razoável, com redução de magnitude do sinal analítico em torno de 20% (área ou altura) em relação às amostras usadas como controle. Por outro lado, os sinais para as outras duas espécies foram reduzidos em pelo menos 80%. Esta diferenciação de comportamento, observada para tais analitos, pode possivelmente ser atribuída à hidrólise dos mesmos em solução, sendo interessante no sentido de explorar futuramente a seletividade em relação a outras espécies extraíveis por sistemas de fluxo monossegmentado.

Tampão Amônio (pH entre 8,2 e 9,9)

Neste grupo de soluções-tampão, encontra-se aquela mais extensivamente utilizada neste trabalho e já mencionada inúmeras vezes (NH₃/NH₄Cl - pH 9,9).

Os espectros obtidos inicialmente com estas soluções demonstraram que Cd(II), Cu(II) e Zn(II) podem ser extraídos, segundo o procedimento manual utilizado, de forma similar ao encontrado para os tampões carbonato e tetraborato. Foi constatado também que o $\lambda_{\text{máx}}$ não é deslocado quando a extração é feita com fase aquosa em pH 9,0 ou 9,9. Um exemplo do espectro de absorção molecular típico para o Cd(II) foi mostrado anteriormente na Figura IV.10, quando se avaliou a validade do uso do fotômetro a LED para a detecção. O perfil deste espectro é similar ao obtido com qualquer um dos outros tampões, já citados, para as espécies extraíveis em PAN/CHCl₃.

Outro aspecto importante, focalizado durante a discussão sobre o mecanismo de extração, é a relação encontrada entre os sinais obtidos por LLE-MSFA e aqueles devido à introdução da fase orgânica no sistema de fluxo com o analito já complexado (por extração manual). Neste sentido as Figuras IV.21 a IV.23 ilustram o comportamento dos três metais em fluxo, comparativamente ao processo em batelada, usando a configuração *D* e pH 9,9.

As avaliações em fluxo propriamente ditas tiveram início com ensaios empregando a configuração *B*. Entretanto, nem todas as determinações foram bem sucedidas, uma vez que não havia ainda um domínio razoável sobre o sistema em estudo.

Nesta ocasião foi investigada a capacidade do filme líquido, formado pelo fluido transportador na parede interna do tubo de vidro, manter o pH numa faixa adequada para a extração, na presença de amostras não tamponadas. Para tanto, o pH destas últimas, contendo Cd(II), na concentração de 1,0 ou 2,0 mg L⁻¹, foi ajustado com HNO₃ ou NH₃ na faixa de 4,0 a 11,6. O volume de amostra introduzido, como um monossegmento, foi igual ao de PAN/CHCl₃ 2,0 × 10⁻³ mol L⁻¹ (200 µL) e a vazão do fluido transportador foi de 1,2 mL min⁻¹.

Os resultados obtidos indicaram que o filme de tampão presente na parede do tubo de vidro conseguiu, em parte, manter o pH numa região aceitável para que ocorresse a adsorção e a extração do Cd(II). Foi verificado, por exemplo, que os sinais resultantes da introdução de uma solução não tamponada em pH igual a 4,0 foram reduzidos em cerca de 30 %, quando comparados aos encontrados em pH igual a 9,9. Quando esta amostra foi injetada numa linha transportadora no mesmo pH (4,0, também não tamponada), nenhum sinal analítico foi observado.

Somente mais tarde, com a modificação do sistema de fluxo para a configuração *C*, foi possível prosseguir com estas investigações de forma satisfatória. Em vista disto, as extrações foram retomadas usando amostra (solução-padrão de metal) e fluido transportador com a mesma composição, o que incluiu soluções de NH₃/NH₄Cl com pH entre 8,2 e 9,9.

Os sinais gerados para Cd(II), Cu(II), Zn(II) e Pb(II) nas extrações consecutivas destes íons metálicos, sem intercalar a solução de limpeza são mostrados na Figura IV.49. Conforme indicado, os sinais atingem um estado estacionário mais rapidamente em valores menores de pH, embora isto acarrete, concomitantemente, redução média dos sinais (Figura IV.50).

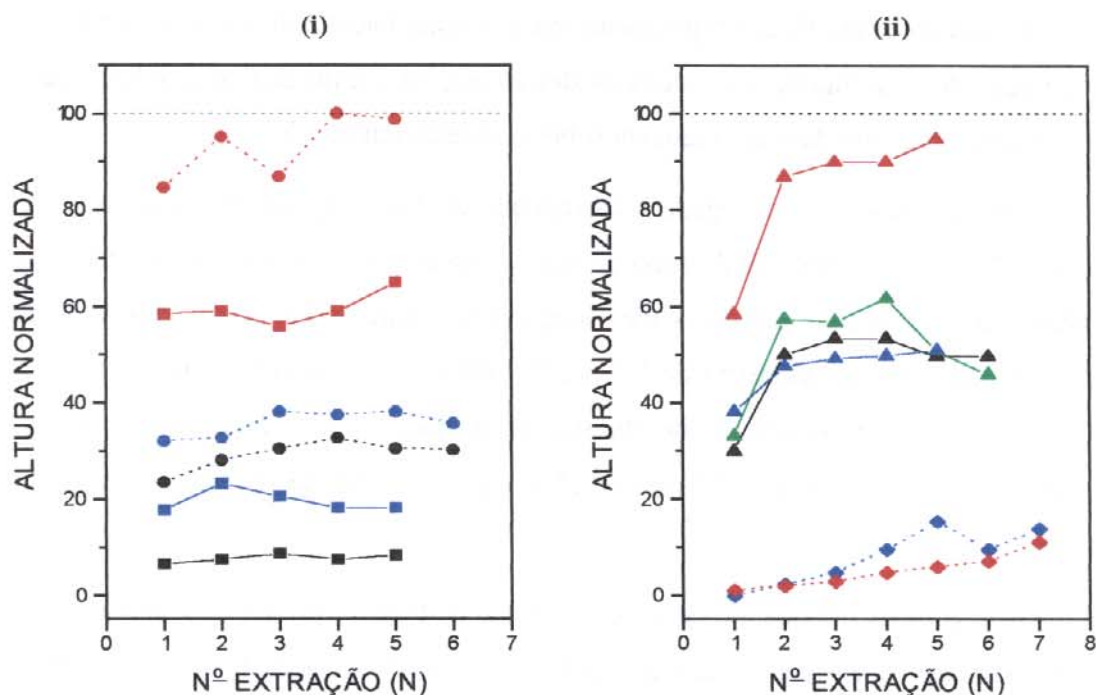


Figura IV.49. Sinais analíticos obtidos com a extração consecutiva de Cd(II), Cu(II), Zn(II) e Pb(II), a partir de soluções aquosas tamponadas em $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$

Configuração C

Em (i): ■, Cd(II); ●, Cu(II) e em (ii): ▲, Zn(II) e ◆, Pb(II).

PAN/ CHCl_3 : $2,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$; 200 μL .

Amostras: $2,0 \text{ mg L}^{-1}$; 200 μL .

pH: 8,2; 8,5; 9,0 e 9,9.

Os sinais representados foram normalizados em relação ao maior valor encontrado.

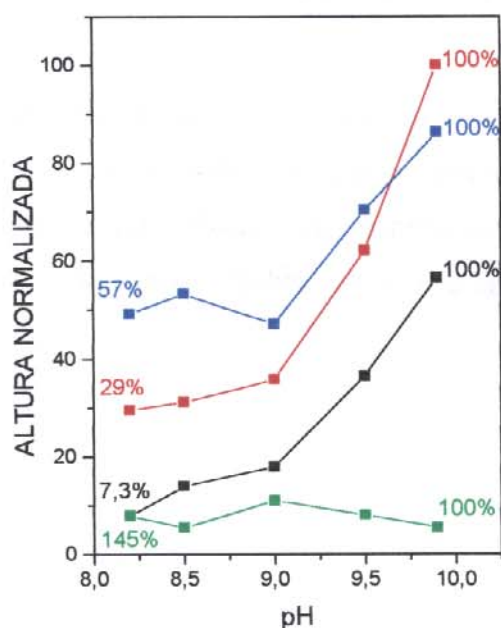


Figura IV.50. Valores médios dos sinais analíticos obtidos a partir de LLE-MSFA, usando amostras aquosas tamponadas em $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$.

Configuração C

Metais: ■, Cd(II); ■, Cu(II); ■, Zn(II) e ■, Pb(II) - $2,0 \text{ mg L}^{-1}$.

Os sinais representados correspondem ao valor médio para as extrações $N = 3$ a $N = 5$, normalizados em relação ao Zn(II) em pH 9,9.

Os números indicados junto ao pH 8,2 para cada metal mostram a relação estabelecida entre estes sinais e os correspondentes encontrados em pH 9,9.

Verificou-se ainda que a eficiência de extração para Cd(II), Cu(II) e Zn(II) é melhorada acima de pH 9,0, onde o fenômeno de adsorção costuma ser acentuado. Contudo, não foi possível verificar uma tendência de comportamento para Pb(II) em função da pequena fração extraída.

Mais uma vez, para verificar se foi mantida uma relação entre as medidas dos sinais analíticos, usando como parâmetro área ou altura, foi repetida parte dos ensaios acima, através da configuração *D*, empregando soluções contendo 2,0 mg L⁻¹ de Cd(II), Cu(II) e Zn(II) e soluções de NH₃/NH₄Cl em pH 8,2; 9,0; 9,5 e 9,9. Exemplos dos sinais obtidos estão indicados na Figura IV.51, juntamente às provas em branco. Foi constatado que o número de extrações necessárias para atingir o sinal estacionário foi similar para área ou altura, estando de acordo com as informações contidas na Figura IV.49 para a outra configuração de sistema estudada. As médias destes sinais, para as extrações N = 3 a N = 5 e as respectivas estimativas dos desvios-padrão encontram-se indicados na Tabela IV.10, onde foi verificada a mesma tendência para ambos os parâmetros analíticos avaliados.

Tabela IV.10. Sinais analíticos médios* observados para Cd(II), Cu(II) e Zn(II), após LLE-MSFA, usando soluções aquosas tamponadas em NH₃/NH₄Cl.

pH	Cd(II)		Cu(II)		Zn(II)	
	Área	Altura	Área	Altura	Área	Altura
7,9	1,9 ± 0,1	1,2 ± 0,1				
9,0	11,6 ± 0,3	9,4 ± 0,1	18,2 ± 0,4	16,2 ± 0,2	17,4 ± 0,8	25,5 ± 0,8
9,5	20 ± 1	19,4 ± 0,8	26,4 ± 0,1	28,0 ± 0,5	28,1 ± 0,2	38,0 ± 0,8
9,9	66 ± 2	61,7 ± 0,5	100 ± 1	100 ± 1	75 ± 2	86 ± 2

* Médias das extrações N = 3 a N = 5, subtraídas da prova em branco e normalizadas em relação ao maior sinal, seguidas pelas estimativas dos desvios-padrão.

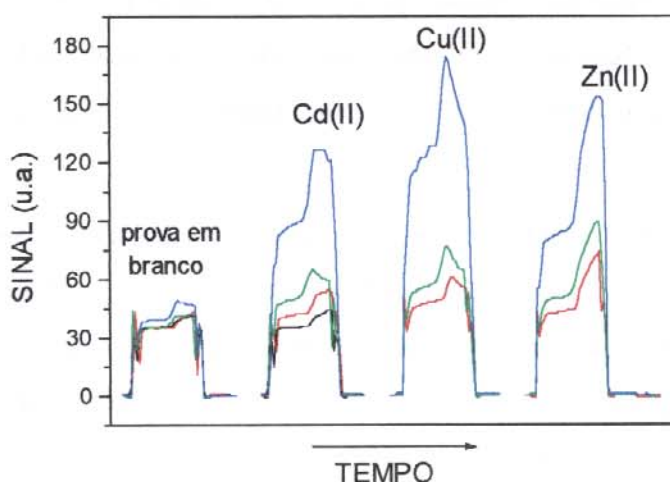


Figura IV.51. Sinais analíticos obtidos em LLE-MSFA a partir de amostras aquosas tamponadas em $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$.

Configuração D

pH: ■, 8,2; ■, 9,0; ■, 9,5 e ■, 9,9

Concentração dos metais: $2,0 \text{ mg L}^{-1}$

Sinais obtidos com a terceira injeção consecutiva dos metais ($N = 3$)

Demais condições: vide texto

Comportamento da Extração dos Metais nas Diversas Soluções-Tampão

O estudo da composição das soluções-tampão com diferentes pH sobre as extrações por MSFA teve como principal objetivo verificar de que forma o sistema se comportava frente a estas variações e se elas poderiam ser usadas para aumentar a sua seletividade, quando monitorado por um fotômetro a LED.

Observou-se que, dos cinco íons metálicos avaliados, somente Fe(III) não foi extraído em qualquer uma das condições empregadas. Pb(II) levou à formação de sinais de baixa intensidade, que aumentaram continuamente à medida que se processavam as extrações consecutivas, quando o tampão empregado foi carbonato, tetraborato ou amônio, muito embora na maioria das vezes, estes sinais passassem a ter uma magnitude relevante somente após a quarta ou quinta extração ($N = 4$ ou $N = 5$). Cu(II) foi a única espécie detectada a partir de extrações que empregaram os tampões acetato e fosfato, porém com eficiência extremamente reduzida, conforme ilustrado na Figura IV.24. Cd(II) , Cu(II) e Zn(II) puderam ser extraídos quando as soluções-tampão utilizadas foram de amônio ou de tetraborato, resultando na obtenção de sinais com intensidades razoáveis, conforme ilustrado na Figura IV.52, especialmente para valores de pH acima de 9,0. Entretanto, com o uso destas soluções, não houve seletividade nas determinações, exceto quando se empregou a solução-tampão de $\text{NaHCO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$, onde Zn(II) foi preferencialmente extraído em relação aos outros dois analitos.

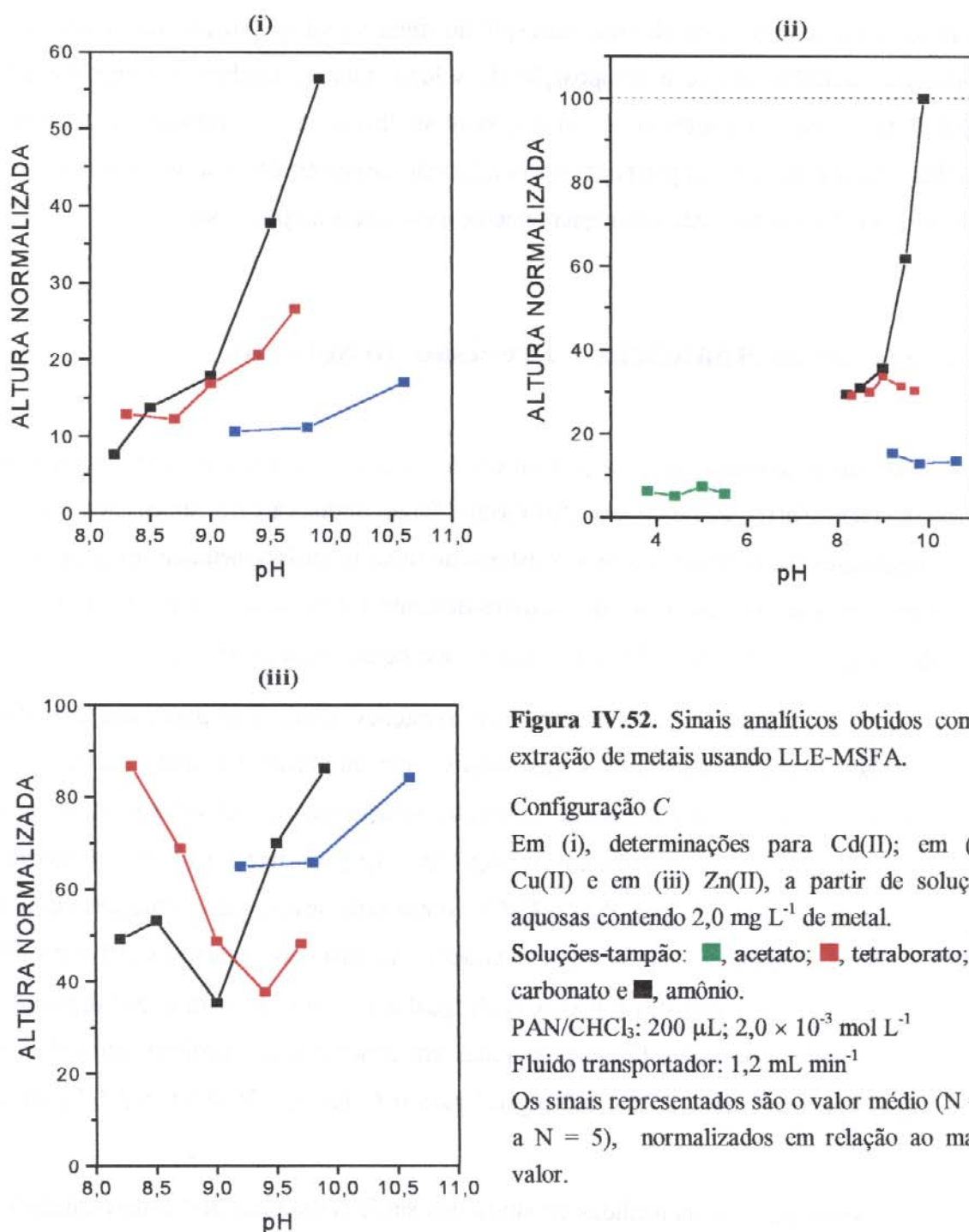


Figura IV.52. Sinais analíticos obtidos com a extração de metais usando LLE-MSFA.

Configuração C

Em (i), determinações para Cd(II); em (ii), Cu(II) e em (iii) Zn(II), a partir de soluções aquosas contendo $2,0 \text{ mg L}^{-1}$ de metal.

Soluções-tampão: ■, acetato; ■, tetraborato; ■, carbonato e ■, amônio.

PAN/ CHCl_3 : $200 \text{ } \mu\text{L}$; $2,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$

Fluido transportador: $1,2 \text{ mL min}^{-1}$

Os sinais representados são o valor médio ($N = 3$ a $N = 5$), normalizados em relação ao maior valor.

Em vista do exposto, as LLE-MSFA devem preferencialmente ser realizadas entre pH 9,0 e 10,0. Valores inferiores não permitem que a adsorção seja efetiva e, por outro lado, elevada imprecisão é obtida em valores de pH elevado, devido provavelmente a uma maior interação com os sítios ativos presentes. Além do comprometimento entre faixa de

pH onde possa ocorrer a complexação/extração dos metais e valores de pH adequados para a adsorção, acredita-se que a composição da solução-tampão também desempenhe um papel fundamental no processo em fluxo, pois se favorecer a formação de espécies metálicas neutras ou com cargas negativas, a adsorção destas espécies no vidro tornar-se-á desfavorável, comprometendo consequentemente a eficiência do processo.

IV.3.9. Curvas Analíticas e Precisão do Método

As curvas analíticas para os complexos formados entre PAN e os íons metálicos Cd(II), Cu(II) e Zn(II), extraídos em clorofórmio, foram obtidas a partir de ensaios usando as configurações *B* e *D* propostas para o sistema de fluxo monossegmentado. Empregou-se uma vazão de fluido transportador de aproximadamente $1,2 \text{ mL min}^{-1}$ e a distância entre o local de adição do PAN/ CHCl_3 $2,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e o detector foi de 45 cm.

Em geral, foram feitas ao menos cinco extrações sequenciais para cada uma das soluções-padrão preparadas para os três metais, sem intercalar a solução de limpeza, exceto antes de iniciar o procedimento com outra solução-padrão. O volume de amostra injetada foi equivalente ao da solução extratora (200 μL), portanto a razão volumétrica entre ambas ($v_{\text{aq}}/v_{\text{org}}$) foi unitária. Para o Cd(II) foram ainda investigadas situações em que (i) a solução de limpeza foi intercalada às extrações de uma dada amostra e (ii) o uso da razão volumétrica entre amostra e PAN/ CHCl_3 igual a 2,0 (100 μL para a fase orgânica). As soluções-padrão avaliadas foram preparadas em concentrações variáveis entre 0,25 e 10,0 mg L^{-1} para o Cd(II), 0,25 e 5,0 mg L^{-1} para o Cu(II) e 0,25 e 8,0 mg L^{-1} para o Zn(II).

Foi verificado que as medidas de altura dos sinais resultantes destas determinações para as duas configurações do sistema de fluxo mostraram a mesma tendência, embora as amostras diferissem quanto à preparação. Desta forma, os resultados apresentados limitaram-se àqueles obtidos com a configuração *D*, que permite a análise simultânea da área e altura dos sinais analíticos.

Considerando a possibilidade da LLE-MSFA estar vinculada a um processo de adsorção na superfície do vidro, optou-se por elaborar as curvas analíticas para os metais usando mol L^{-1} , como unidade de concentração, visto que isto seria mais adequado,

quando se pretende fazer qualquer consideração à quantidade de sítios presentes na parede deste tubo de vidro. Além disto, como os sinais costumam aumentar ao longo das extrações consecutivas, passando a atingir um estado estacionário somente após algumas replicatas, conforme mostrado nas seções anteriores, as respectivas curvas para Cd(II), Cu(II) e Zn(II) foram obtidas a partir de dados que incluíram: (i) o primeiro sinal para cada concentração de metal (ocasião na qual a superfície do reator estaria isenta de metal) ou (ii) a média entre os sinais das extrações $N = 1$ a $N = 3$ (magnitude dos sinais não atingiu estado estacionário) ou ainda (iii) o valor médio de $N = 3$ a $N = 5$ (sinais estacionários ou próximos a ele), para verificar se a faixa de resposta linear é mantida nos diferentes casos e de que forma a sensibilidade do método pode ser afetada.

Neste estudo, os sinais foram normalizados em relação ao valor médio ($N = 3$ a $N = 5$) calculado para o Cu(II) na concentração de $7,9 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ (ou $5,0 \text{ mg L}^{-1}$). A Figura IV.53 ilustra as curvas analíticas resultantes para os três íons metálicos, onde pode ser constatado que a faixa de resposta linear para Cu(II) e Zn(II) estende-se até cerca de $3,9 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, enquanto que para o Cd(II), ela fica restrita ao valor de $2,2 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, quando o parâmetro analítico é a área e v_{aq}/v_{org} é igual a 1,0.. Estas regiões lineares podem ser vistas em detalhe na Figura IV.54.

Os sinais resultantes para as extrações de metais em concentrações superiores às citadas tendem a aumentar em menor proporção até um valor limite, acima do qual nenhum ganho deveria ser observado. Nestas circunstâncias, os prováveis fatores capazes de levar a este comportamento poderiam estar relacionados à (i) falta de linearidade do detector; (ii) inexistência de grupamentos relacionados a sítios ativos em quantidade suficiente para adsorver o metal presente e (iii) impossibilidade do PAN/ CHCl_3 remover toda a fração retida das espécies.

A primeira hipótese pode ser prontamente descartada em concordância aos estudos descritos na seção IV.3.1.1. Também não houve evidências que tenha se dado a saturação de sítios ativos, uma vez que a taxa de retenção de Cd(II) na parede interna do vidro foi constante (76 % até cerca de $4,4 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ou $5,0 \text{ mg L}^{-1}$), quando se usou a solução-tampão de $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ em pH 9,9, como exemplificado na Tabela IV.3. Portanto, a falta de linearidade acima das concentrações indicadas para aqueles metais, possivelmente se deva à limitação da extração propriamente dita, isto é, da capacidade do PAN, contido no segmento de fase orgânica, complexar as espécies e removê-las da superfície do tubo.

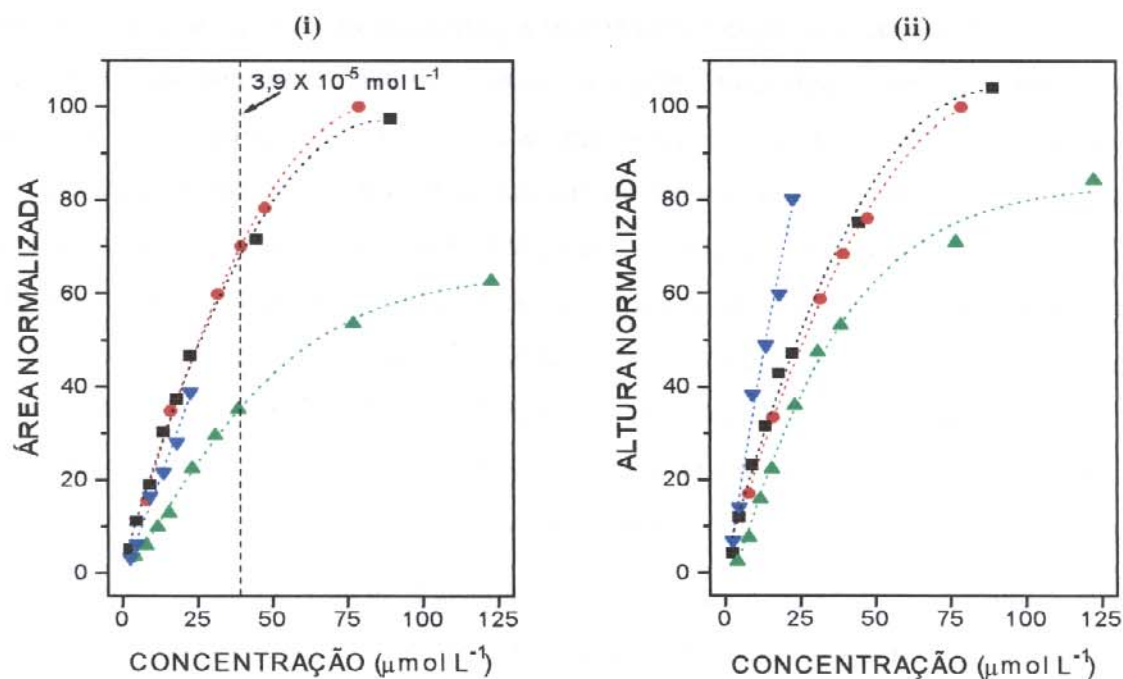


Figura IV.53. Curvas analíticas obtidas por extrações em sistema de fluxo monossegmentado.

Configuração D.

Parâmetros analíticos: (i) área e (ii) altura.

Fluido transportador: $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ pH 9,9 ; $1,2 \text{ mL min}^{-1}$

$v_{\text{aq}}/v_{\text{org}}$: 1,0 para ■, Cd(II); ●, Cu(II) e ▲, Zn(II) e 2,0 para ▼, Cd(II)..

Sinais: valor médio das extrações de N=3 a N = 5.

Demais condições : vide texto.

Acredita-se ainda que uma menor percentagem de retenção do Cu(II) em relação ao Cd(II), seja a responsável por conferir, ao primeiro, uma faixa de resposta linear mais ampla. Contudo, a hipótese do PAN limitar a extração só poderá vir a ser confirmada futuramente, através de testes de recuperação dos analitos em ambas as fases imiscíveis.

Os resultados globais das curvas analíticas são mostrados na Tabela IV.11, através das equações obtidas por regressão linear para as diferentes espécies extraídas, onde S_A e S_h indicam, respectivamente, a área e a altura do sinal analítico (normalizadas) e C , a concentração dos analitos injetados, expressa em mol L^{-1} . De acordo com estes dados, foi constatado que os dois parâmetros analíticos podem ser usados nas calibrações quando $v_{\text{aq}}/v_{\text{org}}$ for próxima à unidade, resultando na mesma tendência de comportamento.

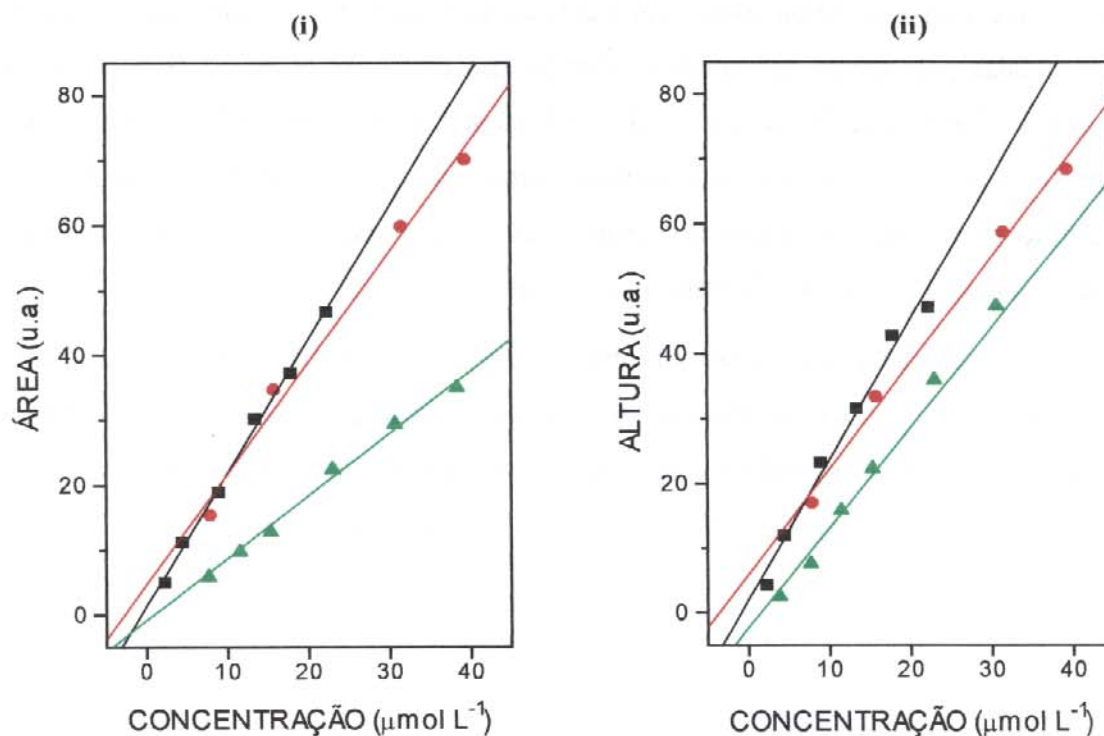


Figura IV.54. Detalhe da região linear para as curvas analíticas obtidas por LLE-MSFA.

Configuração D.

Parâmetros analíticos: (i) área e (ii) altura.

Fluido transportador: $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ pH 9,9 ; $1,2 \text{ mL min}^{-1}$

$v_{\text{aq}}/v_{\text{org}}$: 1,0 para ■, Cd(II); ●, Cu(II) e ▲, Zn(II).

Sinais: valor médio das extrações de $N=3$ a $N=5$.

Demais condições: vide texto.

Foi verificado para qualquer um dos íons metálicos, que as medidas podem ser tomadas antes mesmo dos sinais se tornarem estacionários. Por exemplo, se o usuário optar por fazer três extrações consecutivas para um dado metal ($N = 1$ a $N = 3$), ao invés de cinco medidas ($N = 1$ a $N = 5$) e, portanto, efetuar as quantificações usando o valor médio das três primeiras leituras, em substituição à média entre as extrações $N = 3$ a $N = 5$ (ganho na frequência das determinações), a possível desvantagem observada seria uma ligeira perda na sensibilidade do método, como encontrado para o Cd(II) e o Zn(II). Com a outra opção avaliada para o Cd(II), ou seja, uso da média de uma duplicata ($N = 1$ e $N = 2$) intercalando a solução de limpeza, esperava-se comportamento similar ao observado nas curvas onde só o primeiro sinal foi considerado ($N = 1$; tubo de vidro limpo, sem metal

retido), isto é, com uma perda ainda mais acentuada da sensibilidade, quando comparado às curvas obtidas pela média dos sinais resultantes das extrações $N = 3$ a $N = 5$. Ao se empregar a última condição para o Zn(II) verificou-se que esta espécie foi a mais afetada dentre os três metais, o que era previsto, uma vez que o primeiro sinal para as concentrações mais baixas é significativamente menor que o respectivo valor, após atingir o estado estacionário, conforme ilustrado nas Figuras IV.25 a IV.27.

As curvas analíticas obtidas para este analito (Figura IV.55) apresentam um perfil semelhante a uma sigmóide, observando-se uma região linear para maiores concentrações, principalmente quando as medidas usadas nas regressões são provenientes de $N = 1$ ou a média entre $N = 1$ a $N = 3$, conforme demonstrado na Tabela IV.11.

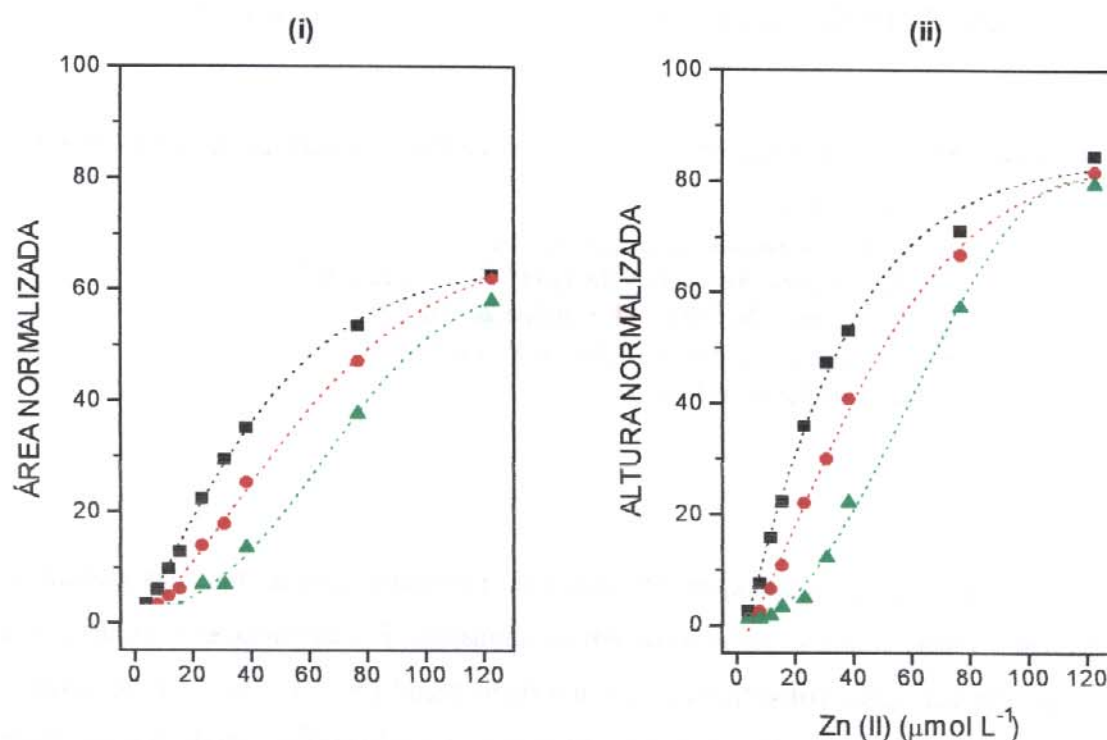


Figura IV.55. Curvas analíticas obtidas para o Zn(II) a partir de extrações por MSFA.

Configuração *D*

Parâmetros analíticos: (i) área e (ii) altura

Fluido transportador: $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ pH 9,9 ; $1,2 \text{ mL min}^{-1}$

Sinais: ■, média obtida entre $N = 3$ e $N = 5$ ●, valor médio encontrado $N = 1$ a $N = 3$ e ▲, valor obtido para $N = 1$. Demais condições: vide texto.

Tabela IV.11. Curvas analíticas obtidas com a extração por MSFA.

Analito	Faixa de Concentração* (mol L ⁻¹)	Sinais Usados (N)	Equações da Reta*****	Coefficientes de Correlação (r)
Cd(II)	0 - 2,2 × 10 ⁻⁵	3 - 5	S _h = (2,2 ± 0,1) × 10 ⁶ C + 2 (±2)	0,991
		1 - 3	S _h = (2,04 ± 0,07) × 10 ⁶ C + 0,2 (±0,9)	0,998
		3 - 5 **	S _h = (3,6 ± 0,2) × 10 ⁶ C + 1 (±3)	0,992
	0 - 4,4 × 10 ⁻⁵	1-2 ***	S _h = (1,76 ± 0,06) × 10 ⁶ C - 2 (±1)	0,997
		1	S _h = (1,5 ± 0,1) × 10 ⁶ C + 1 (±2)	0,990
Cu(II)	0 - 3,9 × 10 ⁻⁵	3 - 5	S _h = (1,6 ± 0,1) × 10 ⁶ C + 6 (±3)	0,996
		1 - 3	S _h = (1,6 ± 0,2) × 10 ⁶ C + 5 (±4)	0,992
Zn(II)	0 - 3,8 × 10 ⁻⁵	3 - 5	S _h = (1,54 ± 0,08) × 10 ⁶ C - 2 (±2)	0,993
	3,8 × 10 ⁻⁶ - 3,8 × 10 ⁻⁵	1 - 3	S _h = (1,26 ± 0,03) × 10 ⁶ C - 7,6 (±0,7)	0,999
	1,5 × 10 ⁻⁵ - 1,2 × 10 ⁻⁴	1	S _h = (7,6 ± 0,6) × 10 ⁵ C - 9 (±4)	0,990
Cd(II)	0 - 2,2 × 10 ⁻⁵	3 - 5	S _A = (2,05 ± 0,06) × 10 ⁶ C + 1,3 (±0,8)	0,998
		1 - 3	S _A = (1,86 ± 0,09) × 10 ⁶ C + 0 (±1)	0,995
		3 - 5 **	S _A = (1,71 ± 0,08) × 10 ⁶ C - 1 (±1)	0,994
	0 - 4,4 × 10 ⁻⁵	1-2 ***	S _A = (1,29 ± 0,04) × 10 ⁶ C - 2,2 (±0,9)	0,997
		1	S _A = (1,47 ± 0,06) × 10 ⁶ C + 0 (±1)	0,995
Cu(II)	0 - 3,9 × 10 ⁻⁵	3 - 5	S _A = (1,7 ± 0,1) × 10 ⁶ C + 5 (±4)	0,994
		1 - 3	S _A = (1,7 ± 0,1) × 10 ⁶ C + 3 (±5)	0,990
Zn(II)	7,6 × 10 ⁻⁶ - 3,8 × 10 ⁻⁵	3 - 5	S _A = (9,6 ± 0,3) × 10 ⁵ C - 0,8 (±0,7)	0,997
		1 - 3	S _A = (6,9 ± 0,4) × 10 ⁵ C - 2 (±1)	0,990
	1,5 × 10 ⁻⁵ - 1,2 × 10 ⁻⁴	1	S _A = (5,4 ± 0,3) × 10 ⁵ C - 6 (±2)	0,995

* Valores mínimos e máximos usadas nas regressões; ** v_{aq}/v_{org} igual a 2,0; *** extrações intercalando solução de limpeza com v_{aq}/v_{org} igual a 1,0; ***** obtidas a partir de dados previamente normalizados em relação aos resultados gerados para $7,9 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ de Cu(II), onde S_A e S_h representam os sinais para área e altura, respectivamente e C, a concentração do analito em mol L⁻¹.

Outros resultados relevantes apontados na Tabela IV.11 e nas Figuras IV.53 e IV.54 são os obtidos com a utilização de diferentes razões volumétricas entre as fases imiscíveis para as extrações em fluxo, exemplificados para o Cd(II). (v_{aq}/v_{org} iguais a 1,0 e 2,0). Comparando-se os coeficientes angulares resultantes nos dois casos, verificou-se que a sensibilidade em área diminui para cerca de 83 % do valor encontrado para a razão 1,0 (ao se utilizar v_{aq}/v_{org} igual a 2,0), o que equivale a dizer que a eficiência da extração foi reduzida em aproximadamente 17 %, quando se diminuiu o volume da fase orgânica para 100 μL ²⁴. Por sua vez, para determinações nas quais se usou altura como parâmetro analítico ocorreu o inverso, isto é, a sensibilidade aumentou²⁵ em aproximadamente 64%, quando as extrações foram feitas em v_{aq}/v_{org} igual a 2,0.

Com relação à precisão do sistema de fluxo, ela foi avaliada para os três metais, nas concentrações de 1,0 e 2,0 mg L^{-1} , a partir de seis medidas tomadas após o sinal atingir o estado estacionário. Foram encontradas estimativas de desvio-padrão relativo (rsd) menores que 3,0 % para quaisquer um dos casos (considerando-se medidas de área ou altura), exceto para o Zn(II), na concentração de 1,0 mg L^{-1} , cujos desvios foram da ordem de 5,0 % para ambos os parâmetros analíticos. Por sua vez, para exemplificar a magnitude dos limites de detecção²⁶ obtidos a partir destas extrações, utilizando MSFA, foram calculados os correspondentes **DL** para Cd(II) e Cu(II), por meio de suas curvas analíticas (medidas de área; sinais médios das extrações $N=3$ a $N=5$). Os valores encontrados foram de 50 e 60 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente. Entretanto, não foi possível estimar o **DL** para o Zn(II), visto que a resposta para este analito é reduzida para concentrações abaixo de $8,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, conforme ilustrado na Figura IV.55.

²⁴ Se a eficiência de extração fosse mantida, esperava-se a mesma sensibilidade, ou seja, as áreas medidas deveriam ser equivalentes, conforme comentado na seção IV.3.7.

²⁵ A comparação foi feita a partir da razão existente entre os coeficientes angulares das curvas analíticas obtidas com v_{aq}/v_{org} iguais a 1,0 e 2,0.

²⁶ O limite de detecção (**DL**) foi calculado como: $\text{DL} = 3 s_{br} / ca$, onde s_{br} é a estimativa de desvio-padrão da prova em branco e ca é o coeficiente angular da curva analítica [6, 178].

IV.3.10. Eficiência do Processo de Extração

IV.3.10.1. Estudo da Recuperação dos Metais

A avaliação do balanço de massa para os analitos submetidos à extração por sistema de fluxo monossegmentado foi feita através da configuração *D*, usando o tubo de vidro Pyrex[®] de 50 cm. Foram introduzidos o mesmo volume de amostra e de solução extratora no sistema, correspondentes a 200 μL cada. A solução-tampão empregada foi de $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ em pH igual a 9,9. Os ensaios foram feitos para Cd(II) , nas concentrações de 2,0 e 10,0 mg L^{-1} ($1,8 \times 10^{-5}$ e $8,9 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, respectivamente) e para 10,0 mg L^{-1} ($1,6 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) de Cu(II) .

Para a primeira espécie de interesse, a sua recuperação nas duas fases imiscíveis foi investigada para as situações onde (i) as extrações eram feitas consecutivamente, isto é, sem intercalar a solução de limpeza e (ii) efetuando-se a limpeza entre as extrações do metal presente na amostra ($\text{Na}_2\text{edta } 2,7 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$). Esperava-se, com isto, evidenciar possíveis diferenças relacionadas à retenção deste metal na superfície do vidro, quando (i) já havia sido alcançado o estado estacionário e (ii) no caso do tubo de vidro encontrar-se completamente limpo, isto é, na ausência da espécie de interesse (o que corresponde ao primeiro sinal obtido em fluxo numa série de extrações sequenciais). Em se tratando de Cu(II) , o seu comportamento foi acompanhado somente para a situação em que se intercalou a solução de Na_2edta às extrações do metal.

Neste estudo, as amostras foram introduzidas no sistema de forma usual e, após se processar a extração, o monossegmento aquoso, que continha originalmente o metal, e a porção de fase orgânica, com as espécies de interesse já complexadas, foram coletados em frascos distintos. Houve necessidade de serem recolhidas diversas alíquotas de cada fase nos referidos recipientes para se efetuar a quantificação desejada²⁷, dependendo da concentração inicial do analito na solução aquosa. Para cada solução-padrão de metal submetida à avaliação foram feitas duplicatas, inclusive para a prova em branco obtida por

²⁷ Cada alíquota correspondeu a uma extração em fluxo. Assim sendo, foram feitas vinte extrações para o Cd (II) na concentração de 2,0 mg L^{-1} para só então prosseguir a determinação. Para 10,0 mg L^{-1} de Cd (II) ou Cu (II) , cinco alíquotas foram suficientes.

MSFA. Uma vez completo este procedimento, as duas porções oriundas de cada amostra (fase aquosa e orgânica) foram igualmente tratadas com HNO_3 e HClO_4 concentrados, para a destruição de matéria orgânica e levadas à secar em chapa de aquecimento [179]. Estas porções foram então dissolvidas em HNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, levando-se o volume a 10,0 mL. Procedeu-se a leitura para o Cd(II) e o Cu(II) por espectrofotometria de absorção atômica com chama - FAAS (espectrômetro Perkin Elmer 5000), nas mesmas condições citadas anteriormente (seção IV.3.3.1).

Os resultados apresentados na Tabela IV.12, trazem, em percentual, as quantidades de metal recuperadas ou não. As colunas designadas por FA e FO correspondem, respectivamente, ao valor médio calculado a partir das leituras por FAAS para as frações tratadas que continham originalmente (i) os monossegmentos de amostra aquosa e (ii) a fase orgânica com as espécies complexadas. O material não recuperado refere-se à diferença necessária para o balanço de massa (recuperação de 100%), que poderia ser atribuída, principalmente, àquele retido na superfície do vidro e não extraído e ainda a alguma perda durante o transporte da amostra no reator de vidro, devido ao arraste da mesma por intermédio do fluido transportador.

Tabela IV.12. Medidas de recuperação de metais em extrações usando sistema de fluxo monossegmentado.

Analito	Concentração* (mg L^{-1})	Condições**	Quantidade de Analito (%)***			
			Recuperado		Não Recuperado	Máximo Retido
			FA	FO		
Cd(II)	2,0	+	18	39	43	82
		-	27	71	2	73
	10,0	+	30	43	27	70
		-	36	48	16	64
Cu(II)	10,0	+	55	44	1	45

*Presente inicialmente no monossegmento injetado; ** +, intercala solução de limpeza às extrações do metal e -, extrações consecutivas; *** FA, fração coletada após ELL-MSFA correspondente à amostra aquosa; FO, fração proveniente do PAN/ CHCl_3 contendo analito complexado; não recuperado, que equivale ao valor $[100-(\text{FA}+\text{FO})]$ e máximo retido, representa a porção adsorvida mais o filme líquido.

Os valores obtidos na última coluna (máximo retido), através de ensaios para Cd(II) - nas duas concentrações, sem intercalar a solução de limpeza - e Cu(II) foram consistentes com os resultados apresentados na Tabela IV.3 sobre a adsorção destes metais na superfície interna do tubo de vidro. Foi constatado que cerca de 71% do Cd(II) pode ser extraído a partir de amostras contendo $2,0 \text{ mg L}^{-1}$, enquanto que a eficiência do processo é reduzida para 48 %, quando a concentração passa para $10,0 \text{ mg L}^{-1}$. Este fato comprova que a falta de linearidade observada para este metal nas curvas analíticas, discutidas na seção anterior, a partir de $2,5 \text{ mg L}^{-1}$ (ou $2,2 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) deve-se a uma limitação da capacidade do segmento de PAN/ CHCl_3 complexar todo o analito retido e removê-lo da superfície do vidro. Comportamento semelhante foi observado durante o estudo do efeito da concentração de PAN sobre as LLE-MSFA (seção IV.3.5). Nesta ocasião verificou-se que a área do sinal resultante para o Cd(II) $2,0 \text{ mg L}^{-1}$ aumentou à medida que se utilizaram maiores concentrações de complexante até o limite de cerca de $4,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ [ou 0,1% (m/v)], onde se constatou a remoção de toda a fração de metal retida no tubo de vidro²⁸.

A análise dos resultados apresentados na Tabela IV.12. mostrou ainda que a fração recuperada na fase orgânica é menor quando se intercala a solução de limpeza, uma vez que, estando as paredes do vidro isentas de metal, uma fração considerável deste passa a ficar retida pelos sítios ativos presentes. À medida que os sítios fortes vão sendo ocupados pelas espécies de interesse, nas extrações consecutivas, uma maior fração de analito pode então ser extraída, até atingir o estado estacionário, conforme mencionado na seção IV.3.3.3.

²⁸ Sabendo-se que a recuperação para o Cd(II) na fase orgânica (eficiência da extração) foi de 71%, quando se empregou PAN $2,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, é possível fazer uma estimativa da eficiência da extração em fluxo, obtida para as demais concentrações de PAN avaliadas, a partir da comparação de medidas de área dos sinais analíticos encontradas para as diversas concentrações deste complexante. Desta forma, para $2,0 \times 10^{-5}$, $2,0 \times 10^{-4}$, $1,0 \times 10^{-3}$, $2,0 \times 10^{-3}$, $4,0 \times 10^{-3}$ e $8,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de PAN/ CHCl_3 , as eficiências calculadas foram de 5,6; 36; 62; 71; 78 e 77 %. Somente para as duas maiores concentrações, a concentração da solução extratora foi suficiente para remover todo o analito retido na parede do tubo de vidro (Tabela IV.3).

IV.3.10.2. Efeito do Número de Ciclos sobre a LLE-MSFA

Com o intuito de aumentar a eficiência do processo de extração, foi investigada a possibilidade de utilizar o recurso de inverter o sentido do fluxo por um número pré-determinado de vezes, de maneira similar à descrita por Garcia-Mesa *et al.* [32], que permite que o único monossegmento de amostra introduzido, acompanhado da fase orgânica, percorra o tubo de vidro nos dois sentidos (*up-stream* e *down-stream*), maximizando a transferência dos analitos para a solução extratora. Os experimentos em questão foram realizados com a configuração *D*, para Cd(II), Cu(II) e Zn(II), na concentração de $2,0 \text{ mg L}^{-1}$ em tampão $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ (pH 9,9), até o máximo de três ciclos para cada um deles. Definiu-se como um ciclo ($c=1$) o processamento usual, ou seja, introdução do monossegmento contendo as espécies de interesse, seguido pela fase orgânica, os quais eram transportados em direção ao detector. Cada ciclo adicional correspondeu à mudança de sentido de fluxo após a segunda bolha de ar atingir um ponto situado a aproximadamente 20 cm do local de adição de fase orgânica (posição *B*), seguido por nova inversão após percorrer cerca de 15 cm (posição *A*) e retornar até *B*. Somente ao final do último ciclo estabelecido, a fase orgânica era propelida em direção ao detector para a leitura correspondente (Figura IV.56).

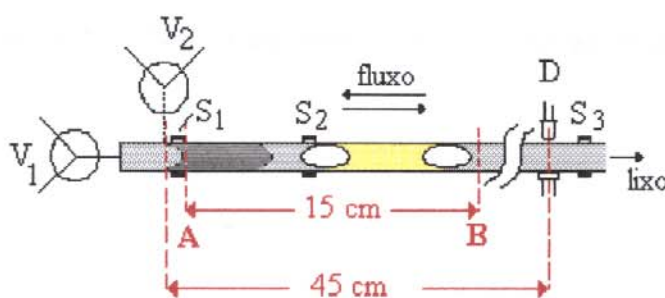


Figura IV.56. Detalhe do tubo de vidro usado em LLE-MSFA, indicando as posições *A* e *B*, nas quais é efetuada a mudança de sentido de fluxo, durante os estudos de avaliação do efeito do número de ciclos sobre a eficiência da extração em fluxo. Simbologia: vide Figura IV.6.

Os sinais típicos encontrados para os íons metálicos são mostrados na Figura IV.57, onde pode ser verificado um aumento na eficiência da extração, com melhora significativa da distribuição do analito no segmento de fase orgânica, particularmente para o Zn(II) e o Cd(II) com o aumento do número de ciclos. Nestas circunstâncias ($c \geq 2$), foi constatado que, para qualquer um dos três metais, o sinal já havia atingido o estado estacionário a

partir da segunda amostra injetada ($N = 2$) em extrações consecutivas, sem intercalar a solução de limpeza. Os resultados globais destes ensaios podem ser vistos na Figura IV.58, que traz a média dos sinais obtidos entre as extrações $N = 3$ a $N = 5$, normalizados em relação ao Cu(II) ($c=3$).

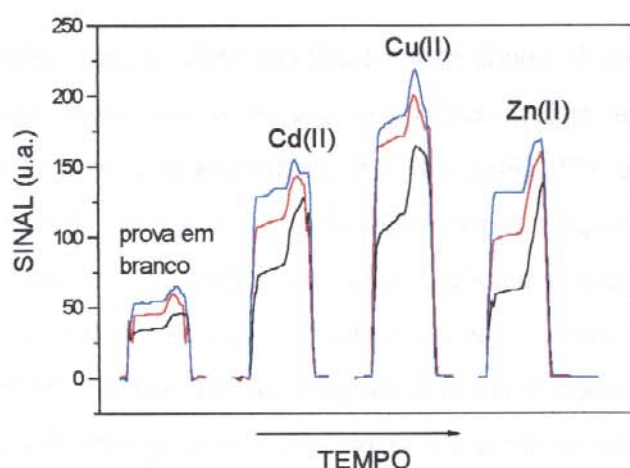


Figura IV.57. Sinais analíticos encontrados com a variação do número de ciclos em LLE-MSFA.

Configuração D.

Sinais: terceira extração consecutiva ($N=3$) para os metais na concentração de $2,0 \text{ mg L}^{-1}$ ($200 \text{ }\mu\text{L}$)

PAN/ CHCl_3 : $2,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$; $200 \text{ }\mu\text{L}$

Transportador: $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ - pH 9,9

Número de ciclos: ■, 1; ■, 2 e ■, 3

Demais condições: vide texto.

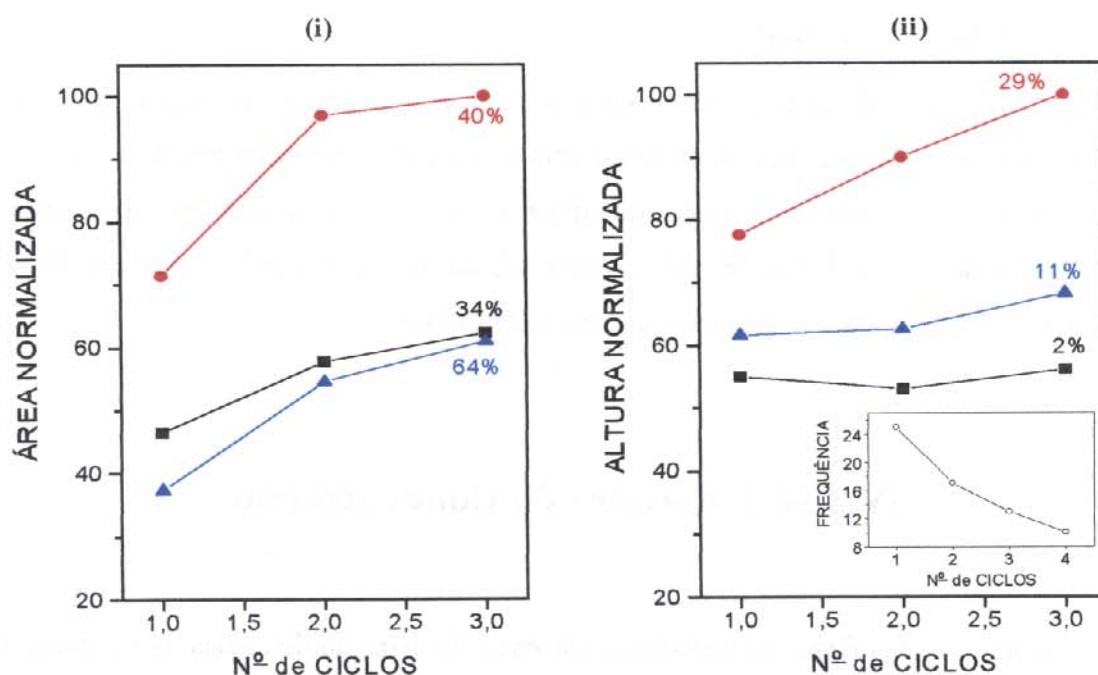


Figura IV.58. Efeito do número de ciclos sobre o sinal analítico em LLE-MSFA.

Em (i) área e em (ii) altura e freqüência de amostragem (h^{-1})

Amostras: ■, Cd(II) ; ■, Cu(II) e ■, Zn(II) - $2,0 \text{ mg L}^{-1}$ - $200 \text{ }\mu\text{L}$

Os números indicados junto aos sinais gerados para 3 ciclos, representam o aumento de sinal em relação a um ciclo ($c=1$). Demais condições: vide texto.

Comparando-se os resultados nos gráficos originados para (i) área e (ii) altura, verificou-se que o primeiro parâmetro é mais sensível ao aumento do número de ciclos, conforme esperado, já que está relacionado à quantidade total de metal extraído. Desta forma, seria mais conveniente, nestes casos, se utilizar este parâmetro analítico para as medidas em LLE-MSFA, pois em se tratando da altura, somente Cu(II) teria um aumento significativo de sinal.

De acordo com a eficiência de extração obtida para o Cd(II) na seção anterior pela técnica de FAAS (71%; equivalente a um ciclo), verificou-se que ao se efetuarem três ciclos este valor aumentaria para cerca de 95% [Figura IV.58(i)]. Embora este resultado possa ser superior ao total de material retido para a forma usual de extração (78 % - Tabela IV.3), não deve ser esquecido que, ao inverter o sentido de fluxo (de *B* para *A*), o restante de analito presente no monossegmento de amostra passa a ser retido na parede do tubo de vidro, visto que uma fração dos metais presentes inicialmente, já havia sido extraída pela solução PAN/CHCl₃ (*c*=1), tendo liberado os sítios ativos presentes naquela superfície. Em seguida, com a próxima inversão de sentido do fluxo (de *A* para *B*), outra fração retida pôde ser extraída com a passagem da fase orgânica, tornando-a ainda mais concentrada em relação às espécies de interesse.

Apesar da melhora da eficiência do processo com o aumento do número de ciclos, tem-se paralelamente uma redução da frequência de extrações, por exemplo, de cerca de 24 para 10 injeções por hora, ao se passar de um para três ciclos, nas condições experimentais avaliadas (vazão do fluido transportador igual a 1,2 mL min⁻¹), o que deve ser considerado no momento de se optar por usar mais que um ciclo ou não.

IV.3.10.3. Estudos de Concentração

Outra possível forma de melhorar a eficiência de extração de metais por sistema de fluxo foi investigada a partir da configuração *E*, que permite adicionar novos segmentos de amostra (*A_{ad,c}*) para serem extraídos por um único segmento de fase orgânica, conforme descrito na seção IV.2.2.4, onde se introduziu um novo conceito de ciclo, especificamente

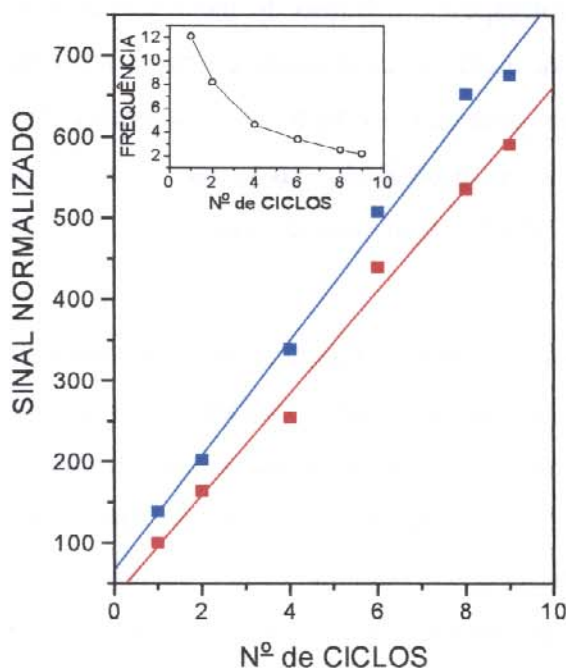


Figura IV.59. Avaliação da concentração em extrações líquido-líquido usando MSFA.

Configuração E

Fluido transportador: $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ - pH 9,9

Amostra: $0,5 \text{ mg L}^{-1} \text{ Cd(II)}$ - $200 \mu\text{L}$

PAN/ CHCl_3 : $2,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ - $200 \mu\text{L}$

Sinais: ■, área; ■, altura e ○, frequência (h^{-1}).

Demais condições: vide texto.

para este experimento²⁹. Estas avaliações preliminares foram feitas através da extração de Cd(II) $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ (ou $4,4 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$) para um número de ciclos compreendido entre um e nove. Foram empregados $200 \mu\text{L}$ de amostra a cada injeção e o mesmo volume de PAN/ CHCl_3 . O fluido transportador usado foi uma solução de $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ (pH 9,9) a uma vazão de $1,2 \text{ mL min}^{-1}$ e o detector foi posicionado a 45 cm do local de adição da solução extratora.

Os resultados deste estudo são apresentados na Figura IV.59, ilustrada acima, e encontram-se normalizados em relação ao sinal obtido para o metal nas condições usuais, isto é, sem adição de $A_{\text{ad,e}}$, após a fase orgânica, ao qual se atribuiu o valor 100.

Verificou-se resposta linear em todo o intervalo investigado, resultando nas seguintes equações: $S_h = 63 (\pm 3) N_c + 33 (\pm 18)$, com $r = 0,995$ e $S_A = 71 (\pm 3) N_c + 67 (\pm 16)$, com $r = 0,997$, onde S_h e S_A são os sinais medidos em altura e área, respectivamente, N_c é o número de ciclos e r é o coeficiente de correlação.

²⁹ Cabe ser reiterado que este conceito difere do apresentado na seção anterior, quando também se efetuou a inversão do sentido do fluxo, porém mantendo-se o mesmo monossegmento de amostra em linha durante todo o processo de extração.

Para a última equação, em que foram usadas as medidas de área, é interessante observar que o coeficiente angular calculado corresponde à fração de metal extraída de cada novo monossegmento adicional (sendo equivalente à recuperação do metal avaliada por FAAS), enquanto que o coeficiente linear pode ser atribuído ao monossegmento usualmente encontrado, isto é, aquele situado à frente do PAN/CHCl₃. Desta forma foi constatado um aumento de aproximadamente 71% no sinal, medido como área, a cada incremento de uma amostra no sistema.

Embora a princípio estes resultados tenham sido promissores, seria interessante investigar futuramente a resposta do sistema a uma faixa extensa de concentrações para os diversos metais, incluindo um número maior de ciclos, bem como avaliar se a introdução de um maior volume de amostra em relação ao de fase orgânica poderia favorecer ainda mais o processo de concentração. Outra alternativa bastante interessante, seria o acoplamento a um detector mais seletivo. Além disto, o uso de vazões mais elevadas poderia levar a resultados satisfatórios, com melhora na frequência de amostragem, em relação à obtida nas condições experimentais utilizadas.

IV.3.11. Efeito da Presença de Concomitantes

O comportamento dos sinais analíticos obtidos por meio de extrações em MSFA frente à presença de diferentes espécies, como os íons (i) cloreto e nitrato ou (ii) Ca(II) foi acompanhado em diversas fases deste trabalho, empregando-se as configurações *C* ou *D*, anteriormente descritas. Foram ainda efetuadas extrações com (iii) o meio tamponado em NH₃/NH₄Cl (pH 9,0), contendo duas concentrações distintas de NH₃. Em qualquer um dos casos, utilizou-se o mesmo volume de amostra ou de solução extratora (PAN/CHCl₃ 2,0 × 10⁻³ mol L⁻¹) e vazão de fluido transportador de aproximadamente 1,2 mL min⁻¹.

Os resultados obtidos nos três conjuntos de testes acima citados - (i) a (iii) - serão discutidos individualmente, a seguir.

Grupo A (Cloreto e Nitrato)

A avaliação do efeito da substituição de cloreto por nitrato na composição do fluido transportador ($\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ - pH 9,1³⁰), sobre as LLE-MSFA foi feito através da configuração C, para os íons Cd(II) , Cu(II) e Zn(II) , na concentração de $2,0 \text{ mg L}^{-1}$. Durante estes ensaios, também se investigou o efeito da presença de uma alta concentração de cloreto na amostra, adicionado na forma de NaCl ($0,4 \text{ mol L}^{-1}$ - valor habitualmente encontrado em águas marinhas).

Os resultados obtidos estão sumarizados na Tabela IV.13. e representam a altura média dos sinais obtidos para as extrações $N = 3$ a $N = 5$, sem intercalar a solução de limpeza, normalizados em relação aos respectivos valores em solução-tampão contendo NH_4Cl para amostras na ausência de NaCl .

Tabela IV.13. Sinais analíticos* observados mediante a presença de NaCl na amostra e/ou alteração na composição do fluido transportador.

NaCl^{**}	Fluido Transportador					
	$\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$			$\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{NO}_3$		
	Cd(II)	Cu(II)	Zn(II)	Cd(II)	Cu(II)	Zn(II)
-	100 ± 2	100 ± 1	100 ± 4	96 ± 6	92 ± 7	106 ± 4
+	61 ± 4	73 ± 5	96 ± 6	66 ± 7	73 ± 2	102 ± 8

*Média dos sinais (altura - $N = 3$ a $N = 5$), subtraídos da prova em branco e normalizados em relação aos respectivos sinais, na ausência de NaCl e em meio $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$, seguida pela estimativa do desvio médio;

** -, ausente e +, presente ($0,4 \text{ mol L}^{-1}$).

Foi possível verificar que a substituição de cloreto de amônio por nitrato de amônio no fluido transportador não mostrou diferenças significativas, ao contrário da adição de excesso de cloreto diretamente na amostra, para o qual se observou uma redução considerável na magnitude dos sinais para o Cd(II) e o Cu(II) - cerca de 30 % e 40 %, respectivamente. Por outro lado, a extração de Zn(II) parece não ter sido afetada pela

³⁰ Composição aproximada da solução-tampão: $1,4 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ de NH_3 e $2,0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ de NH_4Cl .

presença do cloreto, o que possivelmente poderia ser explicado com base na adsorção das espécies na parede do vidro. Admitindo-se que haja uma competição entre NH_3 e Cl^- para a formação de complexos metálicos em solução aquosa e estando o último em maior concentração no meio, isto poderia favorecer a formação de cloro-complexos com carga negativa (Tabela IV.6), que não seriam adsorvidos na superfície do vidro, reduzindo consequentemente a eficiência da extração. No entanto, como as constantes de formação dos complexos entre cloreto e Zn(II) são menores que as encontradas para o Cu(II) e o Cd(II) , seria pouco provável a formação de espécies como ZnCl_3^- , não havendo, portanto, diminuição na fração extraída do metal. Contudo, estes dados só poderiam ser confirmados através de testes de adsorção e recuperação, como aqueles descritos nas seções IV.3.3.1 e IV.3.10.1.

Grupo B [NaCl e $\text{Ca(NO}_3)_2$]

Neste conjunto de ensaios, foi investigado o efeito do íon Ca(II) sobre os sinais analíticos originados da extração de Cd(II) por MSFA, presente inicialmente em soluções aquosas na concentração de $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ e $2,0 \text{ mg L}^{-1}$. Reavaliou-se ainda o efeito da adição de NaCl na amostra, empregando-se, neste caso, somente soluções-padrão contendo $2,0 \text{ mg L}^{-1}$ de Cd(II) .

O fluido transportador usado foi $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ (pH 9,9; vazão equivalente a $1,2 \text{ mL min}^{-1}$). Além das soluções-padrão contendo somente Cd(II) , usadas como *controle*, foram preparadas soluções com o referido íon metálico acrescidas de NaCl ou $\text{Ca(NO}_3)_2$, em concentrações da ordem de até mil vezes às encontradas para o Cd(II) ³¹.

Os resultados gerais obtidos são apresentados na Tabela IV.14, onde se encontram especificados os valores médios das extrações $N=3$ a $N=5$, subtraídos das provas em branco e normalizados em relação aos sinais para os respectivos controles. De acordo com estes dados apresentados, ficou evidente que o $\text{Ca(NO}_3)_2$ leva a um decréscimo acentuado da fração de metal extraída, particularmente na presença das maiores concentrações avaliadas, sugerindo que exista uma competição entre os íons bivalentes Ca(II) e Cd(II) (ou seus complexos) em meio aquoso pelos sítios ativos na superfície do vidro. Acredita-se, desta forma, que o Ca(II) possa se ligar a estes sítios, diminuindo a adsorção do Cd(II) e

³¹ O valor 1000 equivale a razão entre a concentração do sal adicionado e a concentração de Cd(II) , ambas expressas em mol L^{-1} .

consequentemente a eficiência de sua extração por MSFA. Esta afirmação é coerente com o fato de se ter encontrado sinais estacionários desde a primeira injeção da amostra ($N = 1$), quando Ca(II) estava presente em concentração igual a quinhentas ou mil vezes à concentração da amostra (em mol L^{-1}). Neste caso, parte dos sítios fortes seriam ocupados pelo Ca(II) , ficando os demais disponíveis para as trocas com o Cd(II) . Contudo, a confirmação desta hipótese só poderia ser feita através de medidas de adsorção na presença de Ca(II) , conforme descrito na seção IV.3.3.1, com detecção por FAAS.

Tabela IV.14. Sinais analíticos* observados mediante a presença de NaCl ou $\text{Ca(NO}_3)_2$ na amostra em LLE-MSFA.

Substância	Razão**	Cd(II) (mg L^{-1})			
		1,0		2,0	
		Área	Altura	Área	Altura
controle***		100 ± 4	100 ± 5	100 ± 3	100 ± 5
$\text{Ca(NO}_3)_2$	50			71 ± 2	94 ± 1
	100	87 ± 5	105 ± 4	70 ± 1	82 ± 3
	500			50 ± 2	61 ± 1
	1000	64 ± 4	70 ± 6	49 ± 2	29 ± 2
NaCl	50			81 ± 6	92 ± 5
	100			79 ± 4	94 ± 4
	500			76 ± 4	85 ± 4
	1000			77 ± 3	91 ± 2

* Médias dos sinais ($N = 3$ a $N = 5$), subtraídas das provas em branco e normalizadas em relação às respectivas amostras-controle, seguida pelas estimativas dos desvios-padrão; ** valor encontrado dividindo-se a concentração de NaCl ou de $\text{Ca(NO}_3)_2$ pela concentração do Cd(II) , ambas expressas em mol L^{-1} ; *** solução-padrão usual de Cd(II) .

No caso de NaCl estar presente, a redução da magnitude dos sinais foi mais branda se comparado ao $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, atingindo valores praticamente constantes na faixa de cinquenta a mil vezes a concentração do metal. Observou-se ainda que as medidas de altura foram menos afetadas que as respectivas áreas e que o estado estacionário também foi atingido mais rapidamente ($N = 2$), em relação às amostras-controle. Entretanto, nestes experimentos não foi possível discernir se este efeito foi devido tão somente ao cloreto ou teve participação do íon sódio na competição pelos sítios ativos. Apesar disto, ficou evidente que a adição de NaCl em amostras (dentro da faixa avaliada) poderia ser usada com vantagem em LLE-MSFA, pois eventualmente levaria a um aumento na frequência de amostragem (devido ao menor número de extrações necessárias para atingir o estado estacionário), sem perda significativa de sensibilidade do método.

Grupo C (NH_3)

O efeito da concentração de NH_3 sobre a eficiência da extração de metais por MSFA foi avaliada por meio da configuração *D* para Cd(II), Cu(II) e Zn(II) ($2,0 \text{ mg L}^{-1}$). Nestes experimentos o pH da amostra (ajustado em linha) e o do fluido transportador (solução-tampão de $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$) foram fixados em 9,0, sendo que as concentrações de NH_3 usadas nas preparações das soluções-tampão equivaleram a $8,8 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ (igual à encontrada na solução usual em pH 9,9) e $3,7 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$. Efetuou-se um total de cinco extrações consecutivas dos metais, sem intercalar a solução de limpeza, para cada condição investigada.

A Tabela IV.15 resume os dados obtidos para este estudo, que, como nas situações anteriores, foram normalizados em relação ao maior sinal do conjunto. Conforme pode ser verificado, para qualquer um dos metais houve uma redução significativa destes sinais, quando se utilizou a maior concentração de NH_3 . Este fato poderia ser explicado em termos da competição entre NH_3 e PAN pelos referidos íons metálicos. Desta forma, quando NH_3 estivesse em excesso no meio, a formação de complexos com NH_3 prevaleceria sobre os complexos metálicos com PAN, reduzindo a eficiência da extração. Por outro lado, em situações nas quais NH_3 estivesse em baixa concentração, desfavorecendo a formação dos correspondentes complexos de carga positiva, acredita-se que a adsorção destas espécies no vidro poderia ser reduzida, levando também a uma

menor eficiência do processo de extração. Portanto, conforme mostrado em outros estudos, existe um compromisso entre as espécies presentes no meio e o ajuste das suas concentrações relativas.

Tabela IV.15. Sinais analíticos* observados mediante a presença de diferentes concentrações de NH_3 nas soluções-tampão usadas em LLE-MSFA.

NH_3 (mol L ⁻¹)	Metais					
	Cd(II)		Cu(II)		Zn(II)	
	Área	Altura	Área	Altura	Área	Altura
$3,7 \times 10^{-2}$	53 ± 2	37 ± 2	96 ± 2	60 ± 2	100 ± 5	100 ± 3
$8,8 \times 10^{-2}$	30 ± 5	11 ± 2	37 ± 1	17 ± 2	36 ± 5	30 ± 2

*Médias dos sinais (altura - N = 3 a N = 5), subtraídas das respectivas provas em branco e normalizadas em relação ao maior sinal, seguidas pelas estimativas dos desvios-padrão.

IV.3.12. Efeito da Presença Simultânea de Cd(II), Cu(II) e Zn(II)

O estudo em questão foi efetuado a partir da configuração *D* do sistema MSFA, empregando, além dos íons metálicos puros, misturas binárias ou ternárias dos mesmos. Em qualquer uma das circunstâncias, as misturas foram feitas na razão de concentração (mg L⁻¹) 1:1, ou seja, com todos os componentes em concentrações equivalentes a 1,0 ou 2,0 mg L⁻¹. Utilizou-se como fluido transportador uma solução-tampão de $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ (pH 9,9) e como solução extratora, PAN/CHCl_3 $2,0 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹ (200 μL). A distância entre o local de adição de fase orgânica e do detector foi, como de costume, de 45 cm. As amostras (200 μL) foram sendo processadas sequencialmente, isto é, sem intercalar a solução de limpeza, totalizando cinco extrações cada.

Os perfis analíticos encontrados para os diferentes sinais são mostrados na Figura IV.60. Como pode ser verificado, a distribuição dos analitos na fase orgânica (relação entre área e altura) foi variada, dependendo das espécies de interesse presentes. Em vista destas observações, a análise deste conjunto de dados passou a ser feita usando como parâmetro analítico somente a área, já que ela está diretamente relacionada à eficiência do processo de extração.

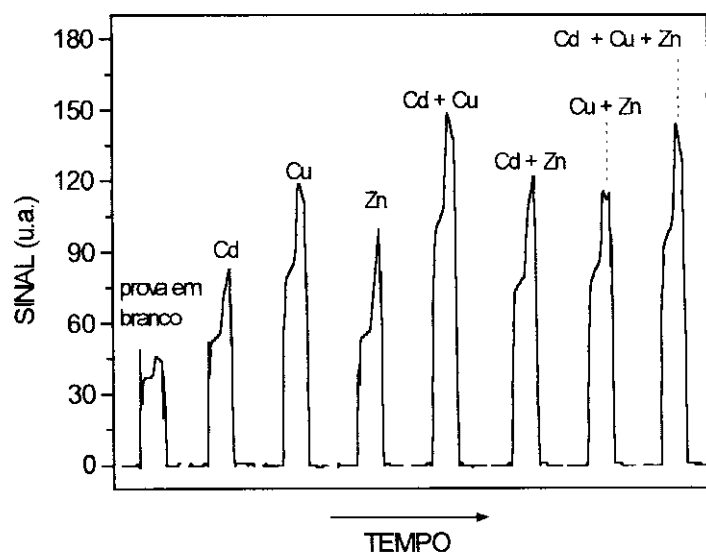


Figura IV.60. Sinais analíticos encontrados com a avaliação da presença de mais que um metal na amostra

Configuração D.

Sinais: terceira extração consecutiva (N=3) para os metais, na concentração de $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ (200 μL)

PAN/ CHCl_3 : $2,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ - 200 μL

Transportador: $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ - pH 9,9.

Demais condições: vide texto.

Um sumário dos resultados obtidos pode ser encontrado na Tabela IV.16, que traz os sinais médios para as extrações de $N = 3$ a $N = 5$, normalizados em relação ao maior valor, acompanhados das respectivas estimativas de desvio-padrão. A coluna denominada como *parâmetro analítico esperado* é resultante da soma das áreas obtidas para os componentes puros (experimental), sendo válida somente se não houvesse interação (efeitos sinérgicos ou antagônicos) entre as espécies presentes no meio e se a concentração total destes analitos não ultrapassasse o limite no qual se tem resposta linear (curvas analíticas). A última coluna indica, em percentual, a relação encontrada entre valores experimentais e esperados ($R_{\text{exp/cale}}$), que deveria ser igual a 100, se as referidas interações entre os analitos não existissem.

Em concordância com os dados obtidos foi verificado que, em geral, as extrações não foram seletivas para um dado íon presente em solução aquosa e que houve uma redução da eficiência da extração para as misturas ($R_{\text{exp/calc}} < 100$). Este último fato foi mais acentuado para o caso da mistura binária Cu(II) e Zn(II) ou para a mistura ternária, independente das concentrações de cada componente (1,0 ou 2,0 mg L⁻¹), sugerindo que exista uma competição destas espécies pelos sítios ativos do vidro. Considerando-se a distribuição dos analitos nos segmentos de fase orgânica (relação área/altura dos sinais) e as correspondentes áreas obtidas, é possível que praticamente não ocorra a extração do Zn(II) na presença de Cu(II), o que é interessante em termos de seletividade do método, embora este fato só possa ser comprovado através de testes de recuperação.

Tabela IV.16. Sinais analíticos observados mediante a presença de mistura de metais na amostra em LLE-MSFA.

Concentração* (mg L ⁻¹)	Analitos	Parâmetro Analítico		Razão*** (%)
		Experimental	Esperado**	
1,0	Cd(II)	20 ± 1		
	Cu(II)	35 ± 1		
	Zn(II)	24 ± 1		
	Cd(II) + Cu(II)	51 ± 1	55 ± 1	93 ± 2
	Cd(II) + Zn(II)	35 ± 2	44 ± 1	80 ± 5
	Cu(II) + Zn(II)	36 ± 1	59 ± 1	61 ± 2
	Cd(II) + Cu(II) + Zn(II)	45 ± 1	79 ± 2	57 ± 2
2,0	Cd(II)	46 ± 1		
	Cu(II)	68 ± 1		
	Zn(II)	54 ± 2		
	Cd(II) + Cu(II)	100 ± 1	114 ± 1	88 ± 1
	Cd(II) + Zn(II)	77 ± 3	100 ± 2	77 ± 3
	Cu(II) + Zn(II)	79 ± 2	122 ± 2	65 ± 2

* Inicial, para os íons isolados ou em mistura; ** somatória dos componentes individuais e *** relação entre parâmetro experimental e esperado, expresso em percentual.

IV.3.13. Efeito dos Estabilizantes Presentes no Clorofórmio

É conhecido o fato de que solventes orgânicos como diclorometano, clorofórmio e outros são acrescidos de agentes estabilizantes para preservar a sua decomposição por exposição à luz e ao ar. Estes preservativos incluem o uso de substâncias como etanol, amileno (2-metil-2-butenos) e cicloexeno que, por sua vez, podem causar interferência em diversos métodos analíticos [180]. Assim sendo, muitos procedimentos recomendam a purificação destes solventes imediatamente antes da sua utilização. No caso específico do clorofórmio estabilizado com etanol é sugerido [181], por exemplo, que o mesmo seja lavado cinco a seis vezes com o equivalente a metade de seu volume em água, seco em CaCl_2 anidro por ao menos 24 horas e destilado, devendo, a seguir, ser armazenado em frasco âmbar e em geladeira.

Em vista do exposto, procurou-se avaliar se a presença de tais substâncias poderia levar a alterações significativas nos resultados das extrações por sistema de fluxo monossegmentado, visto que, não raras vezes, os métodos de rotina são usados em laboratórios analíticos sem a prévia purificação citada (de maneira similar a adotada neste trabalho), a qual pode ser laboriosa, dependendo das especificações exigidas.

Desta forma, o produto - clorofórmio - foi adquirido com a mesma procedência (Nuclear), porém contendo os dois estabilizantes normalmente comercializados³². Efetuou-se, para fins de comparação, a purificação mencionada acima para o produto contendo etanol, a qual foi confirmada por ensaios utilizando a técnica de CG-MS³³.

A seguir, tiveram início os testes com o sistema em fluxo propriamente dito, usando a configuração *D*. Nestes experimentos utilizou-se como fluido transportador $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ (pH 9,9; vazão de $1,2 \text{ mL min}^{-1}$) e igual volume de amostra e solução extratora ($200 \mu\text{L}$). Foram avaliadas no total seis soluções orgânicas, contendo PAN na concentração de $2,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, preparadas a partir de clorofórmio purificado (*solução A*, usada como

³² Segundo dados adquiridos através da empresa fornecedora (Nuclear), o clorofórmio costuma ser preservado com amileno ou etanol, nas concentrações de 20 a 50 mg Kg^{-1} e 0,5 % (v/vV), respectivamente, o que corresponde às concentrações (mol L^{-1}) entre $4,2 \times 10^{-4}$ a $1,1 \times 10^{-3}$, aproximadamente, para o primeiro e $8,6 \times 10^{-2}$ para o etanol.

³³ Equipamento empregado para a determinação da pureza: CG-MS 5988A-HP; temperaturas empregadas para a separação cromatográfica: detector, 150°C ; injetor, 100°C ; programação para coluna: velocidade de 5°C min^{-1} durante 3 minutos, com temperatura inicial de 40°C e final de 100°C . Coluna cromatográfica capilar HP1 (metil-silicone imobilizado, 25 m, 0,2 mm diâmetro interno).

controle) ou conforme adquirido comercialmente, isto é, estabilizado por amileno (*solução B*) ou etanol (*solução C*). As demais preparações incluíram o uso do solvente previamente purificado, ao qual se acrescentou etanol, nas concentrações de 1,0; 2,0 e 4,0 % (v/v) (*soluções D a F*, respectivamente). As determinações a partir da adição de 10 % (v/v) de etanol não foram bem sucedidas, uma vez que ocorreu formação de bolhas de ar e quebra do segmento de fase orgânica. As amostras utilizadas foram as soluções-padrão de Cd(II), Cu(II) e Zn(II), na concentração de 2,0 mg L⁻¹.

Exemplos dos sinais analíticos encontrados com a LLE-MSFA nestes ensaios, para as provas em branco e para os íons metálicos, estão ilustrados na Figura IV.61. Foi constatado que os sinais originados na presença de amileno são muito semelhantes aos observados para as extrações em clorofórmio purificado. Entretanto, quando etanol estava presente, os perfis destes sinais foram alterados (distribuição dos analitos no segmento de fase orgânica). Com o uso desta solução extratora contendo etanol (*solução B*), ou qualquer outra indicada neste estudo, foi confirmado que é necessário um número inicial de extrações, sem intercalar a solução de limpeza, para que situação estacionária seja atingida (Figura IV.62).

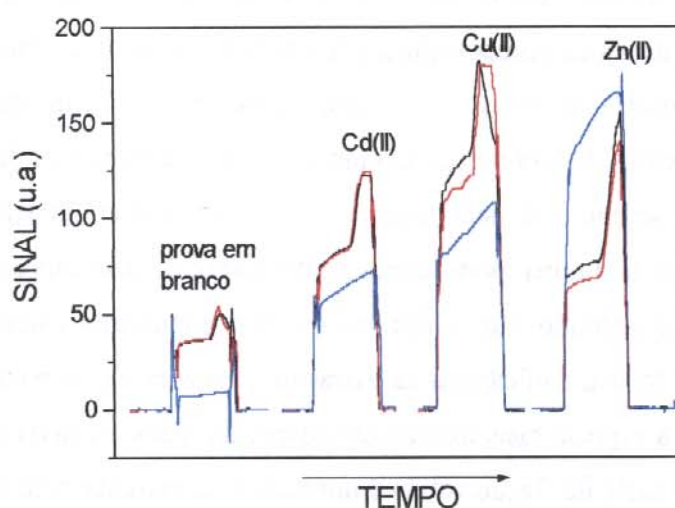


Figura IV.61. Sinais analíticos encontrados com a extração de metais em fluxo, usando clorofórmio estabilizado ou não.

Configuração D.

Sinais: terceira extração consecutiva (N=3) para os metais na concentração de 2,0 mg L⁻¹ (200 µL) e para a prova em branco

CHCl₃: ■, purificado ou estabilizado por ■, amileno ou ■, etanol.

Transportador: NH₃/NH₄Cl - pH 9,9

Demais condições: vide texto.

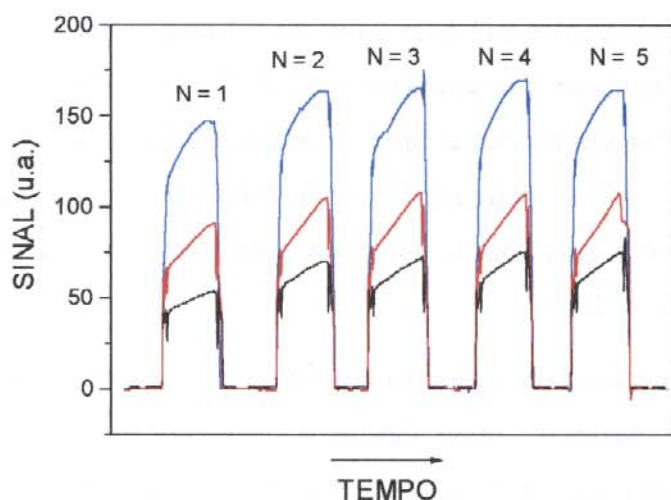


Figura IV.62. Sinais analíticos encontrados com a extração de metais em fluxo, usando clorofórmio estabilizado com etanol.

Configuração D.

Sinais: ■, Cd(II); ■, Cu(II) e ■, Zn(II), na concentração de $2,0 \text{ mg L}^{-1}$ ($200 \text{ } \mu\text{L}$), para as extrações consecutivas N = 1 a N = 5.

PAN/ CHCl_3 : $2,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ - $200 \text{ } \mu\text{L}$

Transportador: $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ - pH 9,9

Demais condições: vide texto.

Os resultados gerais obtidos, calculados pela média dos sinais entre N = 3 e N = 5 e normalizados em relação ao Zn(II), extraído na presença de 4% (v/v) de etanol, são apresentados na Tabela IV.17, com base nos dois parâmetros analíticos (área e altura). De acordo com estes dados, pode-se verificar que o amileno praticamente não altera a eficiência da extração para as três espécies avaliadas, quando comparado ao solvente purificado. Entretanto a presença do etanol, leva a sinais que sugerem um aumento de eficiência para o Zn(II) bastante elevado (área resultante maior que o dobro da obtida com o solvente puro). Se este valor puder ser atribuído exclusivamente à extração deste analito (sujeito à confirmação somente pelos testes de recuperação), isto implica que praticamente todo o analito proveniente da amostra é retido no vidro, com a passagem do monossegmento de amostra e que a extração na presença de etanol leva a uma eficiência de cerca de 100 %. Neste caso, acredita-se que este estabilizante, por ser miscível em ambas as fases, aquosa e orgânica, possa levar a alguma modificação na constante de distribuição do PAN entre as fases (maior K_D), permitindo que maior fração de complexante esteja disponível no meio, melhorando desta forma, a eficiência da extração, particularmente para o Zn(II), que provavelmente deva ser a espécie mais fortemente adsorvida. Para o Cu(II) e o Cd(II), como possivelmente grande parte da fração retida é normalmente extraída com a chegada da fase orgânica, a presença deste estabilizante não poderá levar a um aumento significativo da eficiência do processo de extração. Com isto fica claro, que a investigação de outros solventes ou de misturas de solventes para se efetuar ELL-MSFA poderia ser

interessante no sentido de melhorar a sensibilidade do método, ou até mesmo melhorar sua seletividade.

Finalmente, deve ser observado que, em função da distribuição dos analitos no segmento de PAN/ CHCl_3 , os parâmetros analíticos área ou altura conduzem a resultados semelhantes em termos de sensibilidade, enquanto que para o clorofórmio purificado ou na presença de amileno, para os quais se observa um acúmulo de metal junto ao final do segmento de fase orgânica, tem-se maior sensibilidade do método se o parâmetro escolhido for a altura.

Tabela IV.17. Sinais analíticos* decorrentes da extração em fluxo usando clorofórmio estabilizado ou não.

Solução PAN/ CHCl_3 **	Metal					
	Cd(II)		Cu(II)		Zn(II)	
	Área	Altura	Área	Altura	Área	Altura
A	46 ± 1	59 ± 1	79 ± 1	98 ± 1	44 ± 4	78 ± 1
B	49 ± 1	61 ± 1	79 ± 2	96 ± 2	49 ± 2	80 ± 2
C	53 ± 2	53 ± 2	77 ± 1	79 ± 1	93 ± 3	83 ± 5
D	52 ± 1	53 ± 2	71 ± 1	77 ± 1	91 ± 1	90 ± 1
E	50 ± 1	50 ± 1	80 ± 1	83 ± 2	96 ± 1	95 ± 1
F	46 ± 1	46 ± 1	75 ± 1	74 ± 1	100 ± 2	100 ± 2

* Média dos sinais das extrações consecutivas N=3 a N = 5, subtraídos das provas em branco e normalizados em relação ao maior sinal, seguidos pelas respectivas estimativas de desvio-padrão; ** A, clorofórmio purificado; B, estabilizado amileno ou C, etanol; D a F, solvente previamente purificado e acrescido de 1,0; 2,0 e 4,0 % de etanol (v/v), respectivamente.

IV.4. CONCLUSÕES

Este trabalho demonstrou que é possível o uso do sistema de fluxo monossegmentado para se efetuar a extração líquido-líquido em duas fases, através da construção de analisadores simples, que oferecem bom desempenho em termos de frequência de amostragem e sensibilidade. Nestes sistemas é dispensável a presença de segmentadores e, portanto, não há a necessidade de serem introduzidos múltiplos segmentos alternados das duas fases, com a consequente preocupação em se manter a uniformidade dos mesmos, como nos sistemas FIA.

Outra vantagem a ser apontada é que, devido à presença das bolhas de ar, torna-se possível a introdução de reagentes ou da própria fase orgânica numa posição fixa e pré-definida na linha transportadora e em volumes bem reproduzíveis. Isto é interessante para trabalhos de rotina, não somente sob o aspecto de custos, mas também devido à menor produção de resíduos químicos pelos laboratórios analíticos. As bolhas de ar permitem ainda que a fase orgânica seja totalmente recuperada, sem necessidade de se efetuar a separação das duas fases imiscíveis, já que ela é mantida numa região bem definida para a posterior detecção. Desta forma, a localização da fase orgânica (e consequentemente do sinal analítico) é facilitada e a aquisição de dados, via microcomputador, pôde ser facilmente implementada. Também sob controle de um microcomputador, a fase orgânica ou aquosa poderia ser reamostrada para outro sistema de fluxo em paralelo, seguindo, por exemplo, em direção a um detector de absorção/emissão atômica para a quantificação final das espécies de interesse.

Com relação à forma utilizada para introduzir a fase orgânica no sistema de fluxo monossegmentado e impulsioná-la em direção ao detector, sugere-se para trabalhos futuros, que isto passe a ser feito por deslocamento de água. Este procedimento possibilitaria aumentar a vida útil dos tubos de propulsão, além de permitir a utilização de tubos de Tygon® em substituição aos de Viton®, de maior custo. Além disto, o controle do volume de fase orgânica adicionado poderia ser efetuado através de um sensor óptico que monitorasse a posição dos roletes da bomba peristáltica, o que certamente levaria a uma maior precisão do método.

Em vista das configurações propostas para o sistema de fluxo, constatou-se que se pode fazer uso de injetores do tipo comumente encontrado em química de soluções aquosas, confeccionados em acrílico, uma vez que a fase orgânica nunca entra em contato direto com este dispositivo.

Considerando-se ainda o mecanismo de extração envolvido em MSFA, segundo o qual os analitos são transferidos da fase aquosa para a orgânica, através da adsorção na superfície da parede do vidro, seguido pela dessorção com a passagem para a fase orgânica, torna-se evidente que o sistema em questão aplica-se a extrações processadas em meio alcalino, sendo observados os melhores resultados, em termos de eficiência, na faixa de pH compreendida entre 9,0 e 10,0 para as condições experimentais avaliadas. Contudo, na fase atual de desenvolvimento deste sistema de fluxo, seria pretencioso demais afirmar que ele poderia ser prontamente utilizado para a determinação de metais em uma matriz complexa, já que ainda não se dispõe de informações suficientes sobre a natureza dos grupos ativos no reator de vidro, tornando impossível prever o comportamento frente a matrizes complexas. Seria interessante para as próximas etapas de desenvolvimento deste método, que fossem empregados reatores de vidro com a superfície devidamente caracterizada, bem como fosse avaliada a modificação da superfície dos mesmos, aumentando a capacidade de troca iônica, tentando desta forma controlar mais a seletividade sobre os espécies presentes, particularmente em termos de adsorção.

Outro aspecto interessante observado foi a possibilidade de se concentrar os analitos (enriquecimento destas espécies), através da introdução de monossegmentos adicionais da amostra ou melhorar a eficiência de extração através do número de ciclos, isto é, com inversão do sentido de fluxo mantendo o mesmo monossegmento de amostra e solução extratora no sistema antes da detecção, até que praticamente todo o analito pudesse ser recuperado na fase orgânica.

Finalmente, com relação ao tipo de parâmetro analítico usado nas determinações, verificou-se que, em geral, área e altura apresentaram a mesma tendência podendo ser utilizadas indistintamente em ELL-MSFA, com detecção espectrofotométrica. Assim sendo, o uso de instrumentos simples de medida, como registradores potenciométricos e régua é perfeitamente viável, não havendo necessidade de sistemas mais sofisticados e/ou programas gráficos para medidas de área. Esta última é especialmente útil quando as medidas estão relacionadas de alguma forma à eficiência de extração (recuperação de metal

na fase orgânica), enquanto que a altura faz referência sempre a um dado ponto, que reflete a distribuição do analito naquele local. De acordo com o exposto, em algumas circunstâncias, é até mais conveniente o uso da altura, por levar a uma maior sensibilidade, conforme apontado na Figura IV.21, ocasião em que foram comparados os sinais analíticos obtidos para o Cd(II) por ELL-MSFA aos resultantes do processo manual. Neste caso, devido ao acúmulo do metal no final do segmento de PAN/CHCl₃, as medidas de altura para o método em fluxo foram praticamente similares às obtidas pelo outro método, embora a fração de metal recuperada fosse inferior. Outra ocasião em que a altura pode levar a uma maior sensibilidade em relação à área foi demonstrada na seção anterior, para os sinais obtidos com clorofórmio purificado ou estabilizado com amileno, quando comparados às respectivas medidas na presença de etanol como preservativo. Também este parâmetro é preferível ao cálculo de área, quando a razão entre o volume da fase aquosa (amostra) e orgânica é maior que a unidade ($v_{aq}/v_{org} = 2,0$). Nestas circunstâncias, além de maior sensibilidade, tem-se ainda, como vantagem, o fato de se utilizar menor volume de solução extratora.

Capítulo V

V. EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO EM SISTEMAS DE FLUXO MONOSSEGMENTADO EMPREGANDO FASE ÚNICA

V.1. CONSIDERAÇÕES GERAIS E DEFINIÇÃO DOS TERMOS

A maioria dos processos de extração líquido-líquido descritos em literatura [97-98] envolvem a participação de um sistema heterogêneo, no qual a transferência do analito de uma das fases imiscíveis para a outra é feita através do íntimo contato entre elas. Em se tratando de extração manual, há necessidade de se efetuar a agitação de ambas num funil de separação, enquanto nos sistemas FIA, por exemplo, costuma-se dispor segmentos alternados das fases aquosa e orgânica, os quais são propelidos em direção a uma bobina de extração, conforme discutido na seção III.2.2.

Entretanto, existem alguns procedimentos cujas reações se dão num meio homogêneo (solventes miscíveis sob determinadas condições) e a extração propriamente dita tem lugar com a separação posterior das fases, feita através de operações adequadas³⁴. Neste grupo particular enquadram-se as *extrações por fase única ou extrações FU* (SPE, do inglês *single phase extraction*), nas quais a solução aquosa (contendo as espécies de interesse) e a solução extratora, originalmente imiscíveis (ou de baixa miscibilidade), são levadas a um estado de total miscibilidade, através da adição de uma quantidade adequada de um terceiro solvente, denominado *consoluto*, que é miscível em qualquer proporção com os outros dois. Esta solução homogênea obtida é conhecida por *solução em fase única ou solução FU* e constitui o meio no qual se processa a complexação das espécies de interesse. A esta etapa segue-se a adição de um volume pré-estabelecido de uma *solução de separação* (em geral água ou uma solução aquosa) para romper o equilíbrio das soluções FU, permitindo a separação das fases e a consequente extração. Nestas

³⁴ Como exemplo de extração por separação de fases, tem-se o trabalho de Murata e colaboradores [182], que efetuaram a extração de Fe(III) proveniente de solução aquosa, usando como solvente extrator carbonato de propileno. O sistema caracterizou-se pela transferência das espécies a 80°C (solventes miscíveis nesta temperatura) e a extração deu-se com a separação das fases após resfriamento.

resultante contém a quase totalidade do solvente extrator e dos analitos, enquanto a *fase aquosa* passa a ser constituída fundamentalmente de água (ou outros possíveis solutos presentes na solução de separação), uma fração considerável do consoluto e, possivelmente, uma diminuta porção do solvente extrator (Figura V.1).

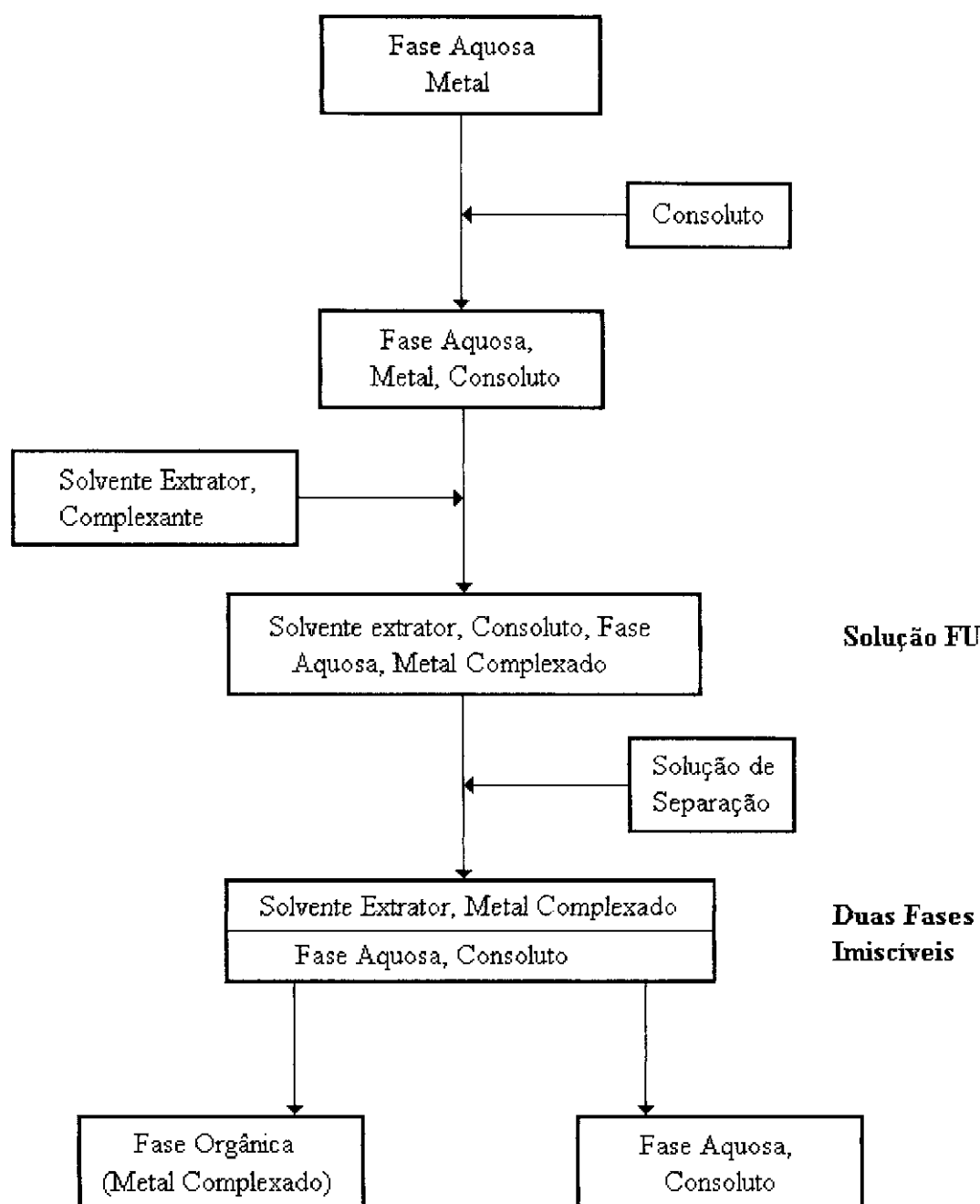


Figura V.1. Diagrama de blocos da extração FU [186]

Belcher *et al.* [183] usaram a técnica de extração FU para obter quelatos de íons metálicos com β -cetoaminas, usando o sistema ternário água-etanol-clorofórmio, para a posterior determinação destas espécies por cromatografia gasosa. Neste trabalho, o sistema FU foi utilizado tão somente com a finalidade de obter os quelatos em fase orgânica, isto é, com fins preparativos, sem qualquer interesse analítico.

Martins [184] foi, entretanto, quem deu início à utilização desta técnica como recurso para a separação de íons metálicos, num sistema formado por água-acetona-cicloexano (ou benzeno) na proporção de 10:100:25, medidas em volume para a solução FU, usando tenoiltrifluoroacetona (HTTA) como quelante. Este autor, estudando o comportamento de Fe(III), Co(II) e Cu(II) verificou, através de curvas de complexação, que a acidez da solução FU constitui um parâmetro fundamental no processo de complexação, podendo levar a uma inibição total das reações ou, ao contrário, permitir reações quantitativas. Neste caso, deve ser mencionado que as medidas de acidez utilizadas não se referem à escala hidrogeniônica normalmente encontrada para soluções aquosas, mas a medidas efetuadas diretamente na solução FU, usando eletrodo combinado de vidro e calomelano saturado, previamente calibrados com soluções-tampão usuais. Estas medidas arbitrárias propostas para quantificar a acidez em FU foram designadas por *pHFU*.

A partir deste trabalho pioneiro, outros foram desenvolvidos para avaliar as potencialidades desta técnica de separação [185-196], empregando diferentes sistemas ternários como água-acetona-benzeno ou água-etanol-clorofórmio para uma faixa mais extensa de analitos, conforme sumarizado na Tabela V.1. Entretanto, de todos os sistemas FU estudados, aquele composto por água-etanol-IBMK (metilisobutilcetona), empregando HTTA, foi o que recebeu maior destaque devido às características dos constituintes. Por exemplo, o solvente IBMK permite estabilidade de soluções de HTTA em meio alcalino, praticamente não apresenta problemas de emulsão e aumenta significativamente a sensibilidade das técnicas espectroscópicas em chama [194-195], além de favorecer a extração de complexos metálicos de coordenação insaturada, atuando como agente solvatador polar [197]. Etanol, empregado como consoluto, pode ser utilizado em quantidade reduzida para levar o par água-IBMK à miscibilidade total, sendo que, após o rompimento da solução FU, permite ainda a obtenção de um volume de IBMK similar ao volume inicial adicionado. Este último fato é particularmente relevante quando as extrações FU são efetuadas em meio ácido, pois nestas condições a solubilidade do IBMK em água

aumenta drasticamente [195-196]. HTTA (Figura V.2), por sua vez, é uma das β -dicetonas mais amplamente usadas como composto quelante, sendo solúvel em solventes orgânicos como benzeno, xileno, cicloexano e IBMK, dentre outros. Os quelatos metálicos resultantes (Figura V.3) são estáveis em meio ácido, não voláteis a temperatura ambiente, solúveis em vários solventes orgânicos e, em geral, intensamente coloridos, o que permite a determinação direta destas espécies no extrato orgânico através de espectrofotometria [197].

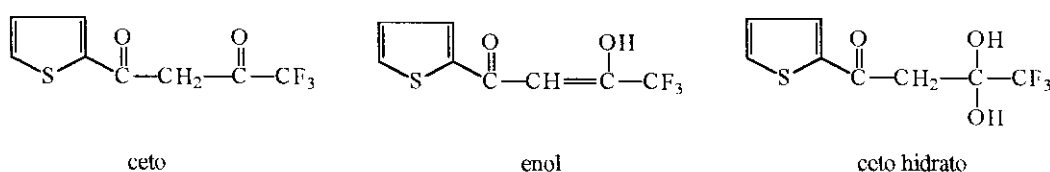


Figura V.2. Formas tautômeras do HTTA.

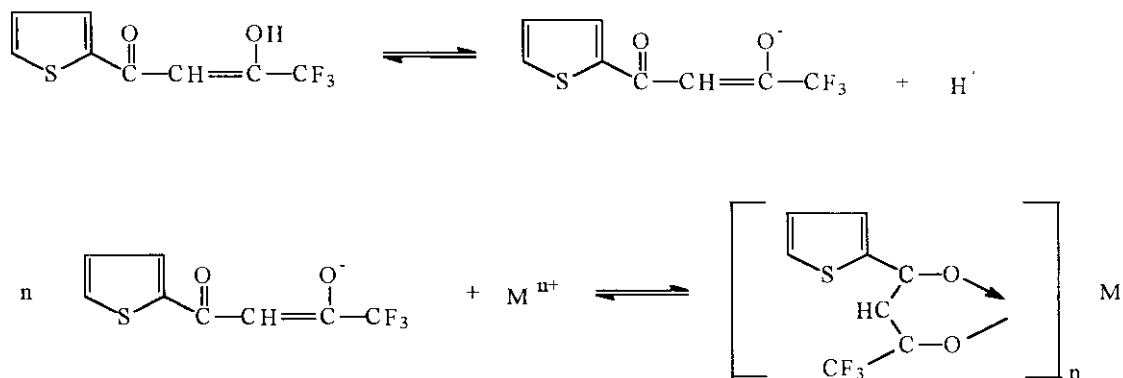


Figura V.3. Ionização do HTTA e quelação do íon metálico M^{n+} .

Finalmente, é interessante observar que a proporção mantida entre os três solventes, a fim de se obter a solução FU, bem como o volume de solução de separação adicionado nestes sistemas para a posterior separação das fases imiscíveis, em geral, é escolhida a partir da técnica de titulação de fases [198], que dá origem a diagramas (composição em massa) do tipo apresentado na Figura V.4 para o sistema composto por água-etanol-

IBMK. Conforme pode ser verificado, a região caracterizada como fase única encontra-se acima da linha limite (em cinza), enquanto que a parte inferior deste diagrama (amarela) deve-se à região bifásica. Nesta figura, encontra-se ainda representada a composição, usada por Silva [186], para formar a solução-FU (4 mL de solução aquosa, 15 mL de etanol e 5 mL de IBMK), bem como as situações observadas após adição de água para o rompimento da solução homogênea. Este autor constatou que a forma de adição da solução de separação influi na repetibilidade dos resultados. Assim sendo, ficou demonstrado que a adição de solução FU à água (ou outra solução aquosa) era preferível que o inverso, isto é, adição de solução de separação à solução FU. Outros fatores decisivos para obter elevada precisão também foram observados, como a altura e a vazão do funil de filtração, através do qual se efetuava o rompimento da solução FU, bem como a temperatura da solução de separação. O uso desta última à temperatura ambiente podia originar gotículas de fase orgânica na parede do funil de separação, razão pela qual, nos estudos que se seguiram, ela passou a ser mantida em torno de 40°C.

Cabe ainda reiterar que, neste trabalho, as investigações preliminares da possibilidade de se efetuar extração FU em sistemas de fluxo monossegmentado foi fundamentada no sistema água-etanol-IBMK, empregando amostra aquosa de Fe(III), visto que as características deste sistema químico já haviam sido devidamente determinadas por processo manual [46].

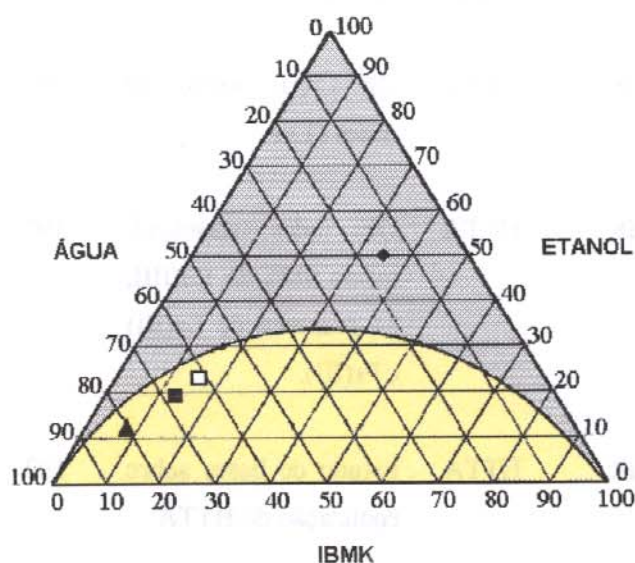


Figura V.4. Diagrama de fases para o sistema água-etanol-IBMK calculado em massa [186].

Composição da solução FU: ◆, 4, 15 e 10 mL, respectivamente, para água, etanol e IBMK).

Solução de separação (volume de água adicionado, mL): □, 30; ■, 40 e ▲, 80. Em cinza, FU e em amarelo, região bifásica.

Tabela V.1. Estudos relacionados à extração FU

Espécies Avaliadas	Solução FU*	Agente Extrator	Informações Adicionais**	Ref.
Co(II), Cu(II), Ni(II), Zn(II), Fe(III) e U(II)	água-acetona-benzeno (10 : 100 : 25)	HTTA; fosfato de tri-n-butilo	QE: Fe(III) e Cu(III)	185
Co(II), Cu(II), Ni(II), Fe(III) e Pb(II)	água-etanol-IBMK (2 : 7,5 : 5)	HTTA	QE: todas as espécies em pHFU >6; Fe(III) a partir de pHFU = 2.	186
Co(II), Cu(II), Ni(II), Fe(III) e Mn(II)	água-acetona-benzeno (10 : 100 : 25)	acetilacetona	Fe(III): 98% de extração; demais íons parcialmente extraídos	187
Mo(VI)	água-etanol-álcool amílico (4 : 8 : 10 e 6 : 8,5 : 10)	tiocianato	70-90% de extração	188
Al(III), Fe(III), Cu(II) e Zn(II)	água-etanol-CHCl ₃ (3 : 6 : 2)	8-hidroxi-quinolina	QE: todos, exceto Zn(II).	189
Cr(III) e Mn(II)	água-etanol-IBMK (4 : 15 : 10)	HTTA	QE: Cr(III); estudo de bases (TEA)	190
Y(III), La(III), Pr(III), Nd(III), Gd(III) e Eu(III)	água-etanol-IBMK (4 : 15 : 10)	HTTA	QE: todos; enriquecimento 98% do Eu(III), na presença de La(III) e Pr(III).	191
Ni(II)	água-etanol-IBMK (ou cicloexano) (2: 7,5 : 5)	HTTA	Estudo de bases sobre enolização do HTTA	192

Tabela V.1. Estudos relacionados à extração FU (continuação).

Espécies Avaliadas	Solução FU*	Agente Extrator	Informações Adicionais**	Ref.
Fe(III), Co(II), Cu(II) e Ni(II)	água-etanol-IBMK (ou ciclohexano)	HTTA	Estudo da composição de soluções de separação. Ânions presentes e pH influem na extração, exceto para Fe(III).	193
Fe(III), Co(II), Cu(II), Ni(II), Zn(II) e Pb(II)	água-etanol-IBMK (dentre outros)	HTTA	Estudos de precipitação/extração; efeito de solventes e bases.	194
Ce, Nd, Sm, Dy	água-etanol-IBMK (2 : 7,5 : 5)	HTTA	QE; todos, quando se usa $1,7 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ HTTA em FU	195
Co(II), Cu(II), Ni(II), Zn(II) e Pb(II)	água-etanol-IBMK (2 : 7,5 : 5)	HTTA	Reextração; QE; em HNO_3 - pH 0,5 todos, exceto Fe(III) (HNO_3 $3,0 \text{ mol L}^{-1}$)	196

* Entre parênteses razões de volume para os constituintes da solução FU; **QE, quantitativa; TEA, trietanolamina.

V.2. PARTE EXPERIMENTAL

V.2.1. Reagentes e Soluções

As soluções-padrão de Fe(III), na faixa de 1,0 a 30,0 mg L⁻¹ foram obtidas por diluição de uma solução estoque contendo 1000 mg L⁻¹ do metal em ácido nítrico, conforme descrito na seção IV.2.1.

A solução HTTA/IBMK foi preparada dissolvendo-se quantidade adequada de reagente HTTA (Aldrich), grau analítico, no solvente orgânico (Nuclear) para obter uma solução $5,0 \times 10^{-2}$ mol L⁻¹.

Soluções saturadas de NaNO₃ e outros sais de sódio, incluindo cloreto, acetato e citrato (Nuclear ou Merck), foram preparadas por agitação, durante uma hora, com um excesso de sal em água desionizada e filtração do sal insolúvel remanescente.

V.2.2. Diagrama de Fases

O diagrama de fases mostrado na Figura V.4 também foi utilizado neste trabalho como base para avaliar a composição (% massa) da mistura ternária, que daria origem ao sistema de fase única, bem como para determinar a quantidade de solução de separação, para romper a referida solução FU.

Os testes iniciais usando sistemas de fluxo foram feitos com diversas proporções de mistura em fase única, procurando sempre empregar razões entre amostra e solvente orgânico que evitassem diluição da amostra, isto é, com o volume de IBMK não sendo maior que o da amostra aquosa original, comumente observado nos estudos anteriores, efetuados por procedimento manual (Tabela V.1).

V.2.3. Sistemas de Fluxo / Processamento da Amostra

Em todas as configurações estudadas, uma bomba peristáltica Ismatec MP-13 R foi usada para a propulsão das soluções. O bombeamento das soluções aquosas foi feito por intermédio de tubos de Tygon e o da fase orgânica, por deslocamento com água. Etanol foi bombeado por tubos de Viton e a fase única por tubos de silicone. Tubos de polietileno de 0,8 mm de diâmetro interno foram usados para a alça de amostragem e linhas de transmissão, exceto quando indicado. Um injetor proporcional [51] permitiu a introdução da amostra na via transportadora. Uma câmara de vidro com volume interno de 270 μ L, com agitador magnético, também foi necessária para homogeneizar as soluções. O sistema de detecção foi o utilizado anteriormente para LLE-MSFA (LED/LDR). A aquisição dos sinais foi feita por meio de um registrador potenciométrico (Metrohm Labograph E 478 - fundo de escala igual a 100 mV) e, portanto, o parâmetro analítico empregado foi a altura dos sinais.

V.2.3.1. Testes Preliminares com Sistemas FIA

Alguns experimentos foram desenvolvidos, também com caráter exploratório, para se avaliar o uso de outro sistema de fluxo, além do monossegmentado, em extrações FU. Neste caso, foi escolhido o sistema FIA, devido a sua versatilidade. A Figura V.5 exemplifica as configurações usadas. Em (i) encontra-se a configuração mais simples possível (configuração *F*), na qual a amostra aquosa é introduzida num fluido transportador (a própria fase única), seguida pela confluência com uma linha de água, para que se dê a separação em duas fases. Ao atingir um separador de vidro em forma de *T* invertido, a fase orgânica é aspirada pela bomba peristáltica, em direção ao detector. Na Figura V.5 (ii), é mostrada a configuração *G*, na qual a fase única é formada em linha, por confluência de HTTA/IBMK, etanol e água, após a injeção da amostra aquosa nesta última via. Ao passar pela bobina de reação há, como no caso anterior, uma nova junção com uma linha de água para a separação de fases imiscíveis, seguida por um desborbulhador, pelo separador de

fases e pelo detector. O desborbulhador [199] foi necessário para eliminar as bolhas de ar formadas durante a mistura dos três solventes.

O volume de amostra injetado em qualquer um dos casos variou entre 100 e 200 μL e a vazão total, contendo as espécies de interesse, não excedeu 2,0 mL min^{-1} .

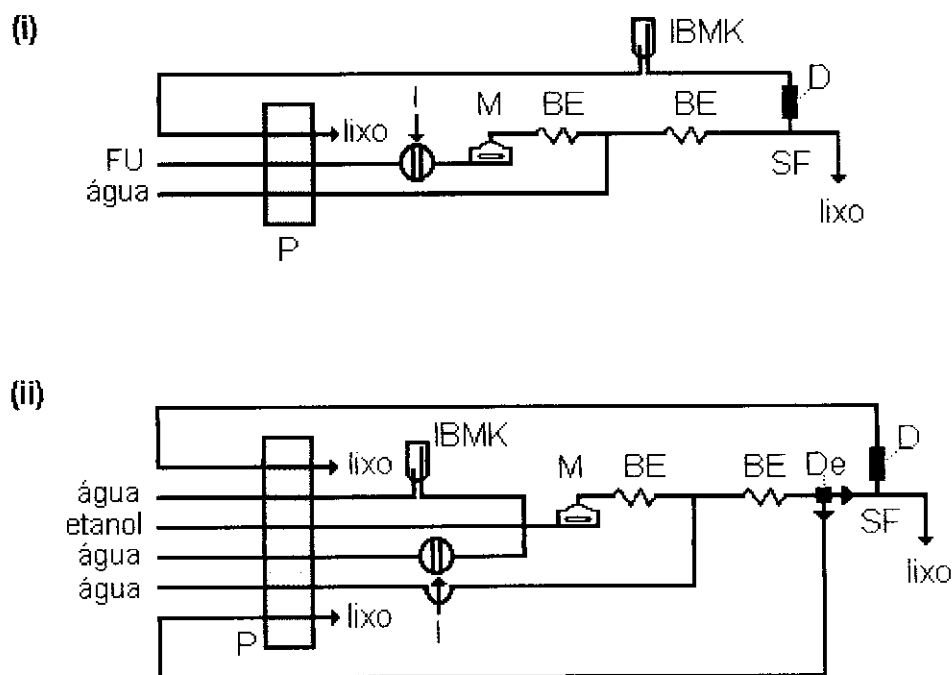


Figura V.5. Extrações FU empregando sistemas FIA.

Complexação do metal (i) em linha única (**configuração F**) ou (ii) em sistema por confluência (**configuração G**). BE, bobina de reação ou de extração; D, detector; De, desborbulhador; FU, solução FU; I, introdução da amostra; M, câmara de mistura; P, bomba peristáltica e SF, separador de fases.

V.2.3.2. Configuração Usada para MSFA

A Figura V.6. representa a configuração do sistema monossegmentado usada para investigar a possibilidade de se efetuar a extração-FU de Fe(III) (**configuração H**). A amostra, ao ser aspirada, é misturada com etanol e HTTA/IBMK numa câmara de mistura.

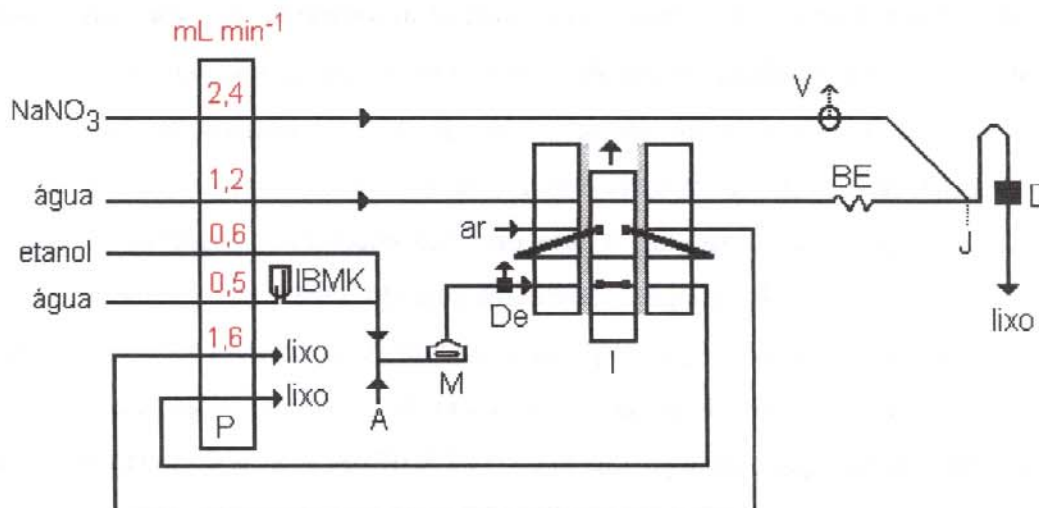


Figura V.6. Configuração avaliada para extração FU por sistema de fluxo monossegmentado.

A, amostra aquosa; D, detector; De, desburbulhador de vidro; M, câmara de mistura; BE, bobina de reação; J, conector de vidro; P, bomba peristáltica e V, microválvula solenóide de três vias.

Vazões (mL min⁻¹): indicadas na figura.

A partir daí, a solução formada passa através de um sistema de remoção de bolhas de ar, semelhante ao descrito anteriormente [199]. A solução homogênea de fase única é, então, bombeada através de uma alça de amostragem de 300 μ L e este volume é introduzido numa bobina de reação (tubo de polietileno de 20 cm $\times$ 2 mm de diâmetro interno), como um monossegmento, conforme indicado na Figura II.2. A partir daí, ele é conduzido a outro ponto de confluência por meio do fluido transportador, onde um volume apropriado de solução aquosa de NaNO₃ é adicionado, para a separação em duas fases imiscíveis. A adição desta última solução foi feita usando-se uma microválvula solenóide de três vias e o circuito/temporizador citados anteriormente. Quando a primeira bolha passa pelo ponto de confluência (J), a válvula é acionada e a solução saturada de NaNO₃ vai sendo adicionada ao monossegmento de fase única, até que a segunda bolha atinja aquele ponto. Neste instante, a válvula é desligada e a solução salina retorna ao frasco de origem. O intervalo de tempo em que a válvula permanece ligada pode ser ajustado previamente com o auxílio do temporizador. Após esta operação, o monossegmento passa através de um tubo em forma de U invertido (Figura V.7), que atua como separador de fases. O tubo de polietileno usado mediu 45 cm $\times$ 2 mm de diâmetro interno para a porção ascendente e

25 cm $\times$ 3 mm de diâmetro interno para a porção descendente. Em sua extremidade final, localizada a 23 cm de altura em relação ao ponto de adição de solução saturada de NaNO_3 , foi conectado um tubo de vidro (6 cm $\times$ 2 mm de diâmetro interno), que serviu como cela de detecção. Neste sistema é possível observar que, ao iniciar a separação em duas fases na porção ascendente do separador, a fase orgânica encontra-se dispersa na fase aquosa. Quando a segunda bolha atinge o ponto máximo do separador e começa a descer em direção ao detector, a fase orgânica passa a se acumular no final do monossegmento, junto à segunda bolha de ar, devido à sua menor densidade em relação à fase aquosa. Esta bolha forma uma barreira que evita a passagem de HTTA/IBMK através do fluido transportador.

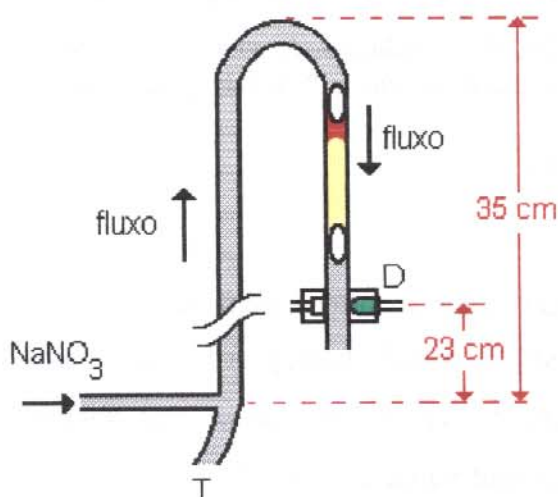


Figura V.7. Detalhe da região de confluência da solução de separação (NaNO_3) no sistema de fluxo monossegmentado.

Configuração H.

Símbolos: D, detector e T, fluido transportador. As fases imiscíveis obtidas após o rompimento do equilíbrio da solução FU (■, fase aquosa, contendo consoluta e ■, fase orgânica) encontram-se separadas do transportador por duas bolhas de ar.

V.3. Resultados e Discussão

V.3.1. Escolha da Composição da Solução FU

Antes dos estudos referentes às extrações FU em fluxo serem iniciados, foram realizados alguns experimentos para extração de Fe(III) pelo método manual, empregando composições diferentes de mistura dos três solventes, escolhidas a partir do diagrama

apresentado na Figura V.4. Estes ensaios foram feitos paralelamente ao de composição idêntica à proposta originalmente por Silva e Martins [46]. Em qualquer uma das situações foi utilizado 200 μ L da solução estoque de Fe(III), sendo que a sequência de adição dos reagentes e solventes seguiu o trabalho dos referidos autores, tomado como referência. Verificou-se que, nas soluções FU com razão volumétrica entre amostra aquosa e HTTA/IBMK equivalente a valores compreendidos na faixa de 1,0 a 3,0, o desenvolvimento da cor vermelha, típico para o complexo formado entre HTTA e Fe(III), era rápido e similar ao tempo encontrado para o ensaio de referência. Para razões iguais ou superiores a 4,0, os resultados não foram satisfatórios, visto que a formação da cor era lenta.

Desta forma, optou-se por investigar o comportamento em fluxo das extrações FU através de razões volumétricas próximas à unidade. Por exemplo, uma das composições avaliadas para os sistemas de fluxo, que levaram à formação adequada de solução FU, com facilidade de separação posterior de fases foi, em frações volumétricas, 0,6:0,5:0,5, para etanol, amostra aquosa e HTTA/IBMK, respectivamente³⁵. Com isto, deve ficar claro que a possibilidade de se variar esta razão de fases, gerando uma concentração de amostra é viável, embora não tenha sido avaliada neste trabalho.

V.3.2. Sinal Analítico

V.3.2.1. Avaliação do Uso do Fotômetro na Detecção do Complexo de Fe(III) com HTTA

Considerando o fato de se ter utilizado para a obtenção dos sinais analíticos um fotômetro a LED, com detector de LDR, cujo máximo de emissão situa-se em 568 nm, com largura de banda a meia-altura de 31 nm, conforme discutido na seção IV.3.1.1, foram obtidos espectros do complexo de Fe(III) em HTTA/IBMK, a fim de verificar se o comprimento de onda disponível para a detecção era adequado para o composto formado.

³⁵ Estes valores equivalem em massa a aproximadamente 35, 36, 29 %, na mesma ordem.

Para isto, foram feitas preparações manuais, utilizando a razão de volumes acima citada (0,6:0,5:0,5), correspondentes, respectivamente, ao etanol, amostra aquosa (e HTTA/IBMK) e aquela empregada por Silva [46, 186]. As soluções FU resultantes foram levadas a um espectrofotômetro (UV-VIS - DMS-100, INTRALAB; cela de detecção com caminho óptico de 10 mm) para obtenção de seus espectros, na região de 390 a 600 nm. Foram ainda obtidos os espectros do extrato orgânico contendo o analito complexado, após extração-FU e da prova em branco. Em ambos os casos, a linha de base foi estabelecida com água.

Conforme pode ser verificado na Figura V.8, os sinais são pouco intensos na região de máxima emissão para o LED verde. Em função disto, embora as medidas em fluxo possam ser realizadas com este detector, a sensibilidade do sinal analítico é bastante afetada, com redução da ordem de 50-60%, quando comparada a leituras em 490 nm.

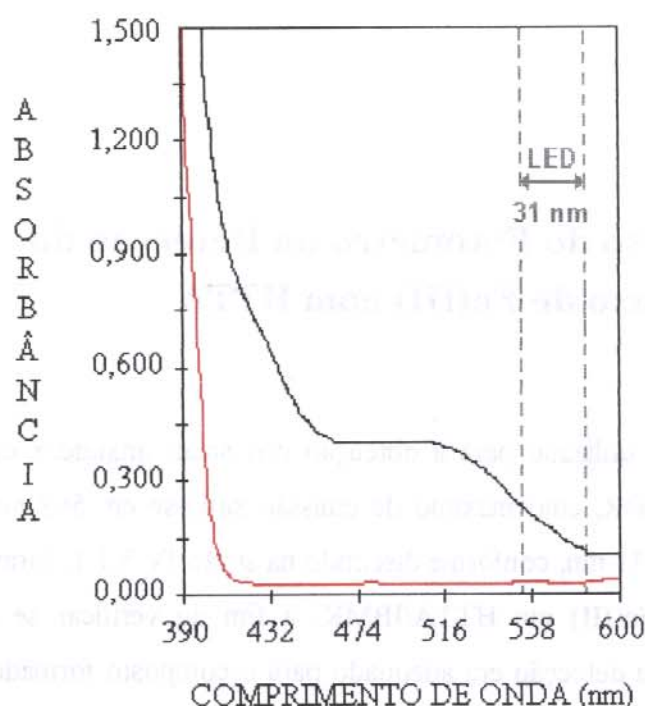


Figura V.8. Espectros de absorção obtidos a partir da solução extratora, após extração-FU e separação das fases. Em ■, complexo de $\text{Fe}(\text{TTA})_3$ e em ■, prova em branco.

V.3.2.2. Perfis dos Sinais Obtidos em Fluxo

Para as configurações *F* e *G*, que empregaram sistemas FIA, os perfis dos sinais obtidos com os testes preliminares foram típicos desta técnica (picos assimétricos), onde a linha de base é representada pelo IBMK/HTTA e o sinal, propriamente dito, é dado pela fase orgânica com o analito complexado. No caso do sistema de fluxo monossegmentado (configuração *H*), os sinais obtidos podem ser representados pela Figura V.9, onde a região (A) é constituída por uma mistura contendo a amostra aquosa original, grande parte do etanol. usado como consolut, e a solução saturada de NaNO_3 .

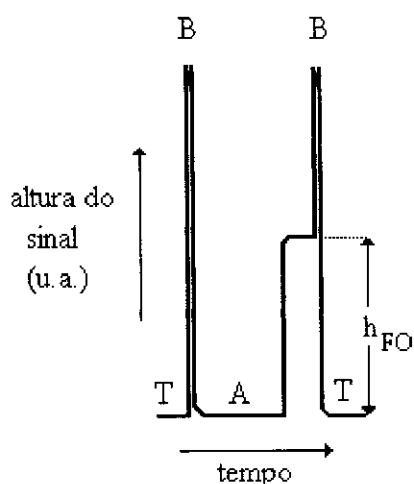


Figura V.9. Sinal típico encontrado em extrações-FU por sistema de fluxo monossegmentado, após separação das fases. A, mistura contendo amostra aquosa, consolut e solução de separação; B, bolhas de ar; T, fluido transportador e h_{FO} , altura do sinal analítico, referente à fase orgânica.

V.3.3. Escolha do Sistema de Fluxo

Os testes efetuados indicaram que a mecanização de extrações FU poderia ser feita através de FIA. Entretanto, algumas desvantagens foram observadas.

Na configuração em linha única [Figura V.5(i)], a quantidade de amostra a ser introduzida foi uma limitação importante, pois acima de um volume limite (determinado no diagrama de fases) poderia ocorrer rompimento do sistema homogêneo, antes mesmo de ocorrerem as reações desejadas. Já para o sistema em confluência [Figura V.5(ii)], nem

sempre a mistura dos três componentes foi adequada. A substituição da câmara de mistura por uma coluna de polietileno (3,0 cm de comprimento por 2 mm de diâmetro interno) empacotada com pérolas de vidro silanizado 60-80 *mesh* também não foi satisfatória para promover a homogeneização. Além disso, a mistura de etanol com a amostra aquosa levou à formação excessiva de bolhas de ar em linha. O uso de um desborbulhador [199] pode contornar parcialmente este problema. No entanto, não sendo a aspiração uniforme, porções distintas da zona de amostra poderiam ser removidas ao se efetuarem as extrações sucessivas, levando à irreprodutibilidade dos resultados.

Outra dificuldade encontrada foi a escolha de um dispositivo adequado para a separação das fases. Optou-se por separadores de vidro que operam por diferença de densidade, uma vez que apresentam maior durabilidade que as membranas. Para os diferentes modelos utilizados (contruídos no Laboratório de Pesquisa), verificou-se que uma fração variável de IBMK foi perdida juntamente com a fração hidro-alcoólica.

Também foi verificada a formação de emulsões, após a adição de água para a separação em duas fases. Investigou-se a possibilidade da adição de um sal de sódio para contornar esta dificuldade. Dentre os ânions avaliados, optou-se pelo uso de uma solução saturada de nitrato de sódio, ao invés de água, para o rompimento da fase única. Cloreto, embora originasse fases mais límpidas, não pôde ser usado, uma vez que compete na formação de complexo, interferindo nos sinais analíticos. Citrato e acetato não mostraram bons resultados.

Em geral, estes fatores contribuem para uma redução na sensibilidade e levam à irreprodutibilidade de sinais analíticos.

O uso da técnica de MSFA para se realizar a extração-FU permitiu superar grande parte dos inconvenientes descritos acima. A partir de uma configuração simples (Figura V.6), obteve-se bom desempenho em termos de frequência de amostragem e sensibilidade, dispensando o uso de segmentadores de fases, comuns em ELL-FIA. As bolhas de ar formadas na câmara de mistura foram removidas por lenta aspiração, usando o desborbulhador já mencionado [199]. Neste caso, a pequena fração de fase única removida não afeta a precisão. Outra vantagem observada foi a total recuperação de fase orgânica, sem a necessidade de isolá-la em linha de transmissão distinta. Este fato somente foi possível mediante a presença das bolhas de ar na linha transportadora. Além delas reduzirem drasticamente a dispersão da amostra ao longo do percurso analítico, elas

permitem a identificação da parte do fluxo que contém a amostra e, com isso, a adição de solução saturada de NaNO_3 , para o rompimento da fase única, que pode ser feita sem desperdício de reagente. A segunda bolha foi necessária para manter a fase orgânica acima da fase aquosa, de forma similar ao que ocorria no procedimento manual. Como a complexação de Fe(III) com HTTA ocorreu quase que instantaneamente em fase única, um tubo de extração de pequeno comprimento foi necessário para transportar as espécies de interesse até o ponto de adição de solução salina (20 cm). De acordo com o exposto acima, as extrações FU por MSFA poderiam ser úteis no sentido de favorecer reações de cinética lenta, já que o contato entre o analito e o reagente extrator cromogênico é intenso.

Embora neste trabalho inicial somente um tipo de solvente orgânico (IBMK), com densidade menor que a da água, tenha sido empregado, outros ensaios preliminares a partir de soluções FU contendo água-etanol-clorofórmio demonstraram que a separação de fases pode ser obtida, baseando-se no mesmo princípio de diferença de densidades entre as fases. Neste caso, a separação entre elas ocorre na porção ascendente do *U* invertido, já que o clorofórmio é o mais denso. Desta forma, um princípio geral pode ser estabelecido com relação ao processo de separação: ele pode ocorrer sempre que a direção do fluido transportador é oposta a tendência natural do solvente orgânico se mover para cima ou para baixo dentro do monossegmento, conforme pode ser previsto pela diferença de densidade entre o solvente e a fase aquosa. Por exemplo, se a densidade do solvente é maior que a da fase aquosa (como para o clorofórmio), após a separação de fases, ele tenderá a descer para a porção inferior do monossegmento. O fluxo deverá então carregar o segmento para cima. O detector deverá ser colocado na parte ascendente do *U* invertido ou na descendente de um *U* normal.

V.4. Curvas Analíticas/ Precisão do Método

As curvas analíticas para os complexos de Fe(TTA)_3 em FU e após a separação de fases foram obtidas para o sistema MSFA. As equações encontradas por regressão linear para o Fe(III) com concentrações na faixa de 0 - 30,0 mg L^{-1} foram $h_{\text{FU}} = (1,79 \pm 0,09) \times 10^{-1} C_{\text{Fe}} - (4,7 \pm 9,8) \times 10^{-1}$, com um coeficiente de correlação (*r*) de 0,997 e $h_{\text{IBMK}} = (5,97 \pm 0,02) \times 10^{-1} C_{\text{Fe}} - (0,3 \pm 5,8) \times 10^{-1}$, com *r* = 0,998, onde h_{FU} e h_{IBMK} correspondem,

respectivamente, às alturas dos sinais (em cm) obtidas a partir de leituras em solução FU e no solvente extrator IBMK, após a separação de fases. C_{Fe} representa a concentração de Fe(III) na amostra, expressa em $mg\ L^{-1}$.

A razão dos coeficientes angulares das curvas acima resultou num fator de 3,3, que é próximo ao valor esperado (igual a 3,2), baseando-se na diluição da amostra aquosa no monossegmento e na transferência total do complexo de ferro ao volume original de IBMK presente na fase única, após as duas fases terem se formado. Entretanto, foi verificado que o volume de IBMK recuperado após a separação das fases foi menor³⁶, o que levaria a uma razão de 4,5, ao invés do fator experimental obtido. Esta redução de volume observada poderia ser explicada com base na afinidade do solvente orgânico pelo material do tubo de reação/extração. Desta forma, é provável que durante o trajeto da solução de IBMK contendo o complexo de Fe(III) até o detector, uma fração considerável deste solvente tenha sido retida na parede do tubo de polietileno, na forma de um filme.

Outro aspecto interessante a ser investigado futuramente seria com relação à recuperação do metal, através de ensaios semelhantes aos descritos na seção IV.3.10.1. Neste trabalho, as avaliações ficaram restritas às comparações entre medidas espectrofotométricas para a composição atual e aquela proposta originalmente por Silva e Martins [46], usando soluções FU e IBMK após separação das fases, contendo em qualquer um dos casos, quantidade equivalente de metal. Também não foram avaliadas se as espécies formadas em solução FU apresentam composição idêntica àquelas extraídas no solvente orgânico, o que, caso contrário, poderia levar a coeficientes de absorptividade molar diferentes, invalidando a comparação feita acima, a partir dos coeficientes angulares das curvas analíticas.

A precisão do método foi avaliada para $10,0\ mg\ L^{-1}$ de Fe(III), tendo sido encontrado um desvio-padrão relativo de 1,5% para dez medidas efetuadas em HTTA/IBMK. Nestas condições, o limite de detecção encontrado foi equivalente a $0,2\ mg\ L^{-1}$ de metal. O monossegmento obtido após a separação das fases levou 45 s para chegar ao detector, permitindo, desta forma, que cerca de 80 amostras fossem processadas por hora.

³⁶ Nesta ocasião foram medidas, diretamente no tubo de polietileno em forma de *U* invertido, as alturas dos segmentos de FU e IBMK após rompimento da solução homogênea.

V.5. Conclusões

Estes estudos demonstraram que é possível o uso de Sistemas de Fluxo Monossegmentado para se efetuarem extrações líquido-líquido por fase única. No entanto, a falta de dados disponíveis em literatura sobre este método de separação poderá retardar o seu uso. Contudo, cabe reiterar que em ambos os casos, isto é, em extrações-FU e ELL por sistema de fluxo monossegmentado, deve ser dado ênfase à facilidade de construção dos analisadores, que oferecem bom desempenho em termos de frequência de amostragem e sensibilidade. Nestes sistemas é dispensável a presença de segmentadores e, com isto, não há a preocupação em se manter a uniformidade dos segmentos, comum a outros sistemas de fluxo. Além disto, as bolhas de ar, mais uma vez, desempenham um papel fundamental para a perfeita localização da amostra, possibilitando a adição de outros reagentes em posições perfeitamente definidas, bem como permitem uma reamostragem da fase orgânica, com os complexos de interesse, para detectores como FAAS. Por outro lado, como desvantagem do sistema em fase única, é apontada a utilização de válvulas amostradoras confeccionadas obrigatoriamente em PTFE, quando as extrações são realizadas por meio de MSFA.

No caso específico das condições experimentais utilizadas, pode-se dizer que os sinais analíticos obtidos e a consequente sensibilidade poderiam ser melhorados com o uso de um sistema de detecção mais adequado, visto que as medidas foram feitas em comprimento de onda desfavorável (cerca de 568 nm). Outro aspecto a ser abordado futuramente, com o mesmo propósito, seria a utilização de planejamentos para a otimização da composição de misturas, o que seria interessante no sentido de se obter a concentração de espécies presentes na amostra.

Capítulo VI

VI. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] M. VALCÁRCEL, Analytical chemistry - Today's definition and interpretation, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **343** (1992) 814-816.
- [2] L.A. BRUNNER, The laboratory of the 1990s - Planning for the total automation, *J. Autom. Chem.*, **14** (1992) 43-45.
- [3] J.D.H. COOPER; D.C. TURNELL; B. GREEN e F. VERILLON, Automated sequential trace enrichment of dialysates and robotics. A technique for the preparation of biological samples prior to high-performance liquid chromatography, *J. Chromatogr.*, **456** (1988) 53-69.
- [4] W.E. VAN DER LINDEN, Classification and definition of analytical methods based on flowing media, *Pure Appl. Chem.*, **66** (1994) 2493-2500.
- [5] H.M. KINGSTON e M.L. KINGSTON, Nomenclature in laboratory robotics and automation, *J. Autom. Chem.*, **16** (1994) 43-57.
- [6] G.G. GUILBAULT e M. HJELN, Nomenclature for automated and mechanized analysis, *Pure Appl. Chem.*, **61** (1989) 1657-1664.
- [7] M.D. LUQUE DE CASTRO e M.T. TENA, Hyphenated flow injection systems and high discrimination instruments, *Talanta*, **42** (1995) 151-169.
- [8] J. RUZICKA, Discovering flow injection: journey from sample to a live cell and from solution to suspension, *Analyst*, **119** (1994) 1925-1934.
- [9] Z. FANG, *Flow Injection Separation and Preconcentration*, 1^a ed., VCH, Weinheim, pp. 85-128, 1993.
- [10] V. KUBAN, Continuous precipitation techniques in flow-injection analysis. Review, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **346** (1993) 873-881.
- [11] V. CARBONELL; A. SALVADOR e M. DE LA GUARDIA, Literature survey of the on-line preconcentration in flow-injection analysis, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **342** (1992) 529-537.

- [12] M.D. LUQUE DE CASTRO e M. VALCÁRCEL, Coupling of continuous separation techniques with unsegmented flow systems, *Anal. Chim. Acta*, **261** (1992) 425-434.
- [13] B. WELZ, Flow-injection online sorbent extraction, pre-concentration and separation for flame and graphite-furnace atomic-absorption spectrometry, *Microchem. J.*, **45** (1992) 163-177.
- [14] M. D. LUQUE DE CASTRO e M. VALCÁRCEL, New approaches to coupling flow-injection analysis and high performance liquid chromatography, *J. Chromatogr.*, **600** (1992), 183-188.
- [15] V. KUBAN, Simultaneous determination of several components by flow injection analysis, *Crit. Rev. Anal. Chem.*, **23** (1992) 15-53.
- [16] G.D. CLARK; D.A. WHITMAN; G.D. CHRISTIAN e J. RUZICKA, Sample handling and pretreatment using flow injection analysis, *Crit. Rev. Anal. Chem.*, **21** (1990) 357-375.
- [17] B. KARLBERG E G.E. PACEY, *Flow-Injection Analysis. A Practical Guide. Techniques and Instrumentation in Analytical Chemistry*, vol. 10, Elsevier, Amsterdam, 1989.
- [18] J. RUZICKA e E.H. HANSEN, *Flow-Injection Analysis*, 2^a ed., John Wiley & Sons, New York, 1988.
- [19] M. VALCÁRCEL e M.D. LUQUE DE CASTRO, *Automatic Methods of Analysis. Techniques and Instrumentation in Analytical Chemistry*, vol. 9, Elsevier, Amsterdam, cap. 5, 1988.
- [20] H. BERGAMIN F^o; J.X. MADEIROS; B.F. REIS e E.A.G. ZAGATTO, Solvent extraction in continuous flow injection analysis. Determination of molybdenum in plant material. *Anal. Chim. Acta*, **101**(1978) 9 - 16.
- [21] B. KARLBERG e S. THELANDER, Extraction based on the flow injection principle. I. Description of the extraction system, *Anal. Chim. Acta*, **98** (1978) 1-7.
- [22] V. KUBAN, Liquid-liquid extraction flow-injection analysis, *Crit. Rev. Anal. Chem.*, **22** (1991) 477-577.

- [23] C. PASQUINI e W.A. OLIVEIRA, Monosegmented system for continuous flow analysis. Spectrophotometric determination of chromium (VI), ammonia, and phosphorus, *Anal. Chem.*, **57** (1985) 2575 - 2579.
- [24] H.G. LIU e P.K. DASGUPTA, Flow-injection extraction without phase separation based on dual-wavelength spectrophotometry, *Anal. Chim. Acta*, **288** (1994) 237-245.
- [25] C.A. LUCY e K.K.C. YEUNG, Solvent extraction-flow injection without phase separation through the use of the differential flow velocities within the segmented flow, *Anal. Chem.*, **66** (1994), 2220-2225.
- [26] F. HORTIZ-BOYER; J.A. GARCÍA-MESA e M.D. LUQUE DE CASTRO, Phase discrimination in continuous liquid-liquid extraction with diode array photometric detection, *Anal. Chem.*, **66** (1994) 2794-2798.
- [27] M. AGUDO; A. RÍOS e M. VALCÁRCEL, Continuous liquid-liquid extraction for pre-concentration with on-line monitoring, *Anal. Chem.*, **65** (1993) 2941-2943.
- [28] S. MOTOMIZU e M. KOBAYASHI, Flow-injection method for the determination of anionic surfactants after liquid-liquid extraction using on-tube visible absorption and fluorescence detection, *Anal. Chim. Acta*, **261** (1992) 471-475.
- [29] C.C. LINDGREN e P.K. DASGUPTA, Flow injection and solvent extraction with intelligent segment separation. Determination of quaternary ammonium ions by ion-pairing, *Talanta*, **39** (1992) 101-111.
- [30] V. KUBAN, Determination of octan-1-ol-water partition coefficients by flow injection extraction without phase separation, *Anal. Chim. Acta*, **248** (1991) 493-499.
- [31] C. THOMMEN; A. FROMAGEAT; P. OBERGFELL e H.M. WIDMER, Application of a capillary flow cell to sophisticated flow-injection systems, *Anal. Chim. Acta*, **234** (1990) 141- 151.
- [32] J.A. GARCIA-MESA; P. LINARES; M.D. LUQUE DE CASTRO e M. VALCÁRCEL, Direct automatic determination of polyphenols in olive oils in the aqueous phase of a flow-injection liquid-liquid extraction system without phase separation, *Anal. Chim. Acta*, **235** (1990) 441 - 444.

- [33] P.K. DASGUPTA e W. LEI, Solvent extraction in continuous flow systems with intelligent zone sampling, *Anal. Chim. Acta*, **226** (1989) 255 - 269.
- [34] F. CANETE; A. RIOS; M.D. LUQUE DE CASTRO e M. VALCÁRCEL, Kinetics of ion-pair extraction in continuous flow systems, *Anal. Chim. Acta*, **224** (1989) 169-184.
- [35] F. CANETE; A. RIOS; M.D. LUQUE DE CASTRO e M. VALCÁRCEL, Liquid-liquid extraction in continuous systems without phase separation, *Anal. Chem.*, **60** (1988) 2354-2357.
- [36] R. CARABIAS-MARTÍNEZ; E. RODRIGUEZ-GONZALO; E. HERNÁNDEZ-FERNÁNDEZ e J. HERNÁNDEZ-MÉNDEZ, Membrane extraction-preconcentration cell coupled on-line to flow-injection and liquid-chromatographic systems. Determination of triazines in oils, *Anal. Chim. Acta*, **304** (1995) 323-332.
- [37] L.N. MOSKVIN e J. SIMON, Flow injection analysis with chromatomembrane - a new device for gaseous/liquid and liquid/liquid extraction, *Talanta*, **41** (1994) 1765-1769.
- [38] L.N. MOSKVIN, Chromatomembrane methods for the continuous separation of substances, *J. Chromatogr.*, **669** (1994) 81-87.
- [39] D.E. BARNES e J.F. VAN STADEN, Flow injection analysis in the evaluation of supported liquid membranes, *Anal. Chim. Acta*, **261** (1992) 441-451.
- [40] E.R. GONZALO; J.L.P. PAVÓN; J. RUZICKA; G.D. CHRISTIAN e D.C. OLSON, Flow-injection analysis determination of phenols in kerosene and naphtha by membrane extraction-preconcentration, *Anal. Chim. Acta*, **259** (1992) 37-44.
- [41] R.G. MELCHER, Flow-injection determination of membrane-selected organic compounds, *Anal. Chim. Acta*, **214** (1988) 299-313.
- [42] G. ANDUNSSON, Aqueous/aqueous extraction by means of a liquid membrane for sample cleanup and preconcentration of amines in a flow system, *Anal. Chem.*, **58** (1986) 2714-2723.
- [43] Y. SAHLESTROM e B. KARLBERG, Unsegmented extraction system for flow-injection analysis, *Anal. Chim. Acta*, **179** (1986) 315-323.

- [44] S. SHIBATA, 2-Pyridylazo compounds in analytical chemistry, In: H.A. FLASCHKA e A.J. BARNARD Jr., eds., *Chelates in Analytical Chemistry*, vol. IV, Marcel Dekker, New York, pp. 1-107, 1972.
- [45] S. SHIBATA, Solvent extraction and spectrophotometric determination of metals with 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol, *Anal. Chim. Acta*, **25** (1961) 348 - 359.
- [46] J.F. SILVA e W. MARTINS, Extraction of Fe(III), Cu(II), Co(II), Ni(II) and Pb(II) with thenoiltrifluoroacetone using the ternary solvent system water/ethanol/methylisobutyl-ketone, *Talanta*, **39** (1992) 1307- 1312.
- [47] I.M. RAIMUNDO Jr., *Construção de um Espectrofotômetro Multicanal e de um Analisador de Fluxo Monossegmentado*, Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1995.
- [48] L.T. SKEGGS, An automatic method for colorimetric analysis, *Am. J. Clin. Pathol.*, **28** (1957) 311-322.
- [49] J.T. Van GEMERT, Automated wet chemical analysers and their applications, *Talanta*, **29** (1973) 1045-1075.
- [50] J. RUZICKA e E.H. HANSEN, Flow injection analysis. I. A new concept of fast continuous flow analysis, *Anal. Chim. Acta*, **78** (1975) 145-157.
- [51] M. TUBINO e F.G. BARROS, Uma válvula introdutora de amostra para análise por injeção em fluxo, *Quím. Nova*, **14** (1991) 49-51.
- [52] H. BERGAMIN F^a; B.F. REIS; A.O. JACINTHO e E.A.G. ZAGATTO, Ion exchange in flow injection analysis, *Anal. Chim. Acta*, **117** (1980) 81-89.
- [53] C. PASQUINI, Mechanical removal of the central sample zone to avoid air bubbles in monosegmented continuous flow analysis, *Anal. Chem.*, **58** (1986) 2346- 2348.
- [54] A.R.A. NOGUEIRA; S.B.M. BRIENZA; E.A.G. ZAGATTO; J.L.F. COSTA LIMA e A.N. ARAÚJO, Multi-site detection in flow analysis. II. Monosegmented systems with relocating detectors for the spectrophotometric determination of boron in plants, *Anal. Chim. Acta.*, **276** (1993) 121-125.
- [55] B.F. REIS; M.A.Z. ARRUDA; E.A.G. ZAGATTO e J.R. FERREIRA, An improved monosegmented continuous-flow system for sample introduction in flame atomic spectrometry, *Anal. Chim. Acta*, **206** (1988) 253-262.

- [56] J. C. ANDRADE; R.E. BRUNS e S.P. EIRAS, Catalytic determination of molybdenum (VI) in plants using monosegmented continuous-flow analysis and spectrophotometric detection, *Analyst*, **118** (1993) 213-217.
- [57] S.P. EIRAS; J.C. ANDRADE e R.E. BRUNS, Effects of reagent addition on the analytical response of the Mo(VI)- catalysed oxidation of iodide by hydrogen peroxide, *J. Braz. Chem. Soc.*, **4** (1993) 128-132.
- [58] S.M. WU e L.C. TIAN, Rapid determination of chemical oxygen demand in aqueous environmental samples by monosegmented continuous-flow analysis, *Fenxi-Shiyanshi*, **12** (1993) 78-80; *Anal. Abstr.*, **56** (1994) 3H150.
- [59] L.C. FARIA e C. PASQUINI, Spectrophotometric determination of creatinine by monosegmented continuous-flow analysis, *J. Autom. Chem.*, **14** (1992) 97-100.
- [60] L. C. TIAN e S.M. WU, Determination of chemical oxygen demand in aqueous environmental samples by segmented flow-injection analysis, *Anal. Chim. Acta*, **261** (1992) 301-305.
- [61] J.C. ANDRADE; S.P. EIRAS e R.E. BRUNS, Study of the Mo(VI) catalytic response in the oxidation of iodine by hydrogen peroxide using a monosegmented continuous-flow system, *Anal. Chim. Acta*, **255** (1991) 149-155.
- [62] L.C. TIAN; X.P. SUN; Y.Y. XU e Z.L. ZHI, Segmental flow-injection analysis: device and applications, *Anal. Chim. Acta*, **238** (1990) 183-190.
- [63] L.C. TIAN; Y.Y. XU, X.P. SUN e L. WANG, New flow-analysis system - the whole sample zone segmented by air for flow-injection analysis, *Fenxi Huaxue*, **17** (1989) 208-212; *Anal. Abstr.*, **51** (1989) 11J6.
- [64] J.C. ANDRADE e E.M. LOBOSCHI, Simple digital counter for use with monosegmented continuous flow analysis and related techniques, *Analyst*, **113** (1988) 295-296.
- [65] J.C. ANDRADE; M. FERREIRA; N. BACCAN e O.C. BATAGLIA, Spectrophotometric determination of boron in plants using monosegmented continuous flow analysis, *Analyst*, **113** (1988) 289-293.

- [66] J.A. BORZITSKY; A.V. DVININ; O.M. PETRUKIN e YU.I. URUSOV, Segmental flow injection with ion-selective electrodes for the determination of fluoride in water, *Anal. Chim. Acta*, **274** (1993) 125-128.
- [67] T. BUCH-RASMUSSEN, Determination of D-glucose in undiluted whole blood using chemically modified electrodes and segmented sample injection in a flow system. *Anal. Chim. Acta*, **237** (1990) 405-411.
- [68] T. BUCH-RASMUSSEN, Flow system for direct determination of enzyme substrate in undiluted whole blood, *Anal. Chem.*, **62** (1990) 932-936.
- [69] Z. X. ZHUANG; X. R. WANG; P. Y. YANG; C. L. YANG e B. L. HUANG, Flow-injection online Co-APDC coprecipitation, preconcentration and determination of lead and copper in sea water with graphite-furnace atomic-absorption spectrometry, *Can. J. Appl. Spectrosc.*, **39** (1994) 101-107.
- [70] S. PEI e Z.L. FANG, Flame atomic-absorption-spectrometric determination of silver in geological materials using a flow-injection system with online preconcentration by coprecipitation with diethyl dithiocarbamate, *Anal. Chim. Acta*, **294** (1994) 185-193.
- [71] B. WELZ e M. SPERLING, Flow injection: the ultimate approach to automation in analytical atomic spectroscopy, *Pure Appl. Chem.*, **65** (1993) 2465-2472.
- [72] S. BLAIN e P. TREGUER, Iron(II) and iron(III) determination in sea water at the nanomolar level with selective online preconcentration and spectrophotometric determination, *Anal. Chim. Acta*, **308** (1995) 425-432.
- [73] S.L. LIN; Q.X. ZHENG; H.J. ZHU e G.Z. YIN, Design of a manifold for online solid-phase extraction and investigation of its analytical performance, *Fenxi-Huaxue*, **23** (1995) 835-838; *Anal. Abstr.*, **57**(1995) 12D174.
- [74] O. ELSHOLZ e G. SCHULZE; Ion exchange micro-columns for on line preconcentration of heavy metals. II. On line break-through test for zinc, cadmium and lead, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **353** (1995) 119-122.
- [75] N.V. SEMENOVA; E.I. MOROSANOVA; I.V. PLETNEV; I.M. MAKSIMOVA e YU.A. ZOLOTOV, Mixed sorbents and their use in continuous-flow analysis, *Mikrochem. Acta*, **119** (1995) 81-93.

- [76] YU. A. ZOLOTOV; I.M. MAKSIMOVA; E.I. MOROSANOVA e A.A. VELIKORODNY, Online coated columns for the spectrophotometric determination of metals by continuous flow analysis, *Anal. Chim. Acta*, **308** (1995) 378-385.
- [77] J.L. BURGUERA; M. BURGUERA; P. CARRERO; J. MAREANO; C. RIVAS e M.R. BRUNETTO, A fully automated flow-injection atomic absorption system for the determination of copper traces in water with online preconcentration in an ion exchange column, *J. Autom. Chem.*, **17** (1995) 25-29.
- [78] Y. PETIT DE PENA; M. GALLEGO e M. VALCÁRCEL, Online sorbent extraction, preconcentration and determination of lead by atomic-absorption spectrometry, *Talanta*, **42** (1995), 211-218.
- [79] Z.L. FANG; S.K. XU; L.P. DONG e W.Q. LI, Determination of cadmium in biological materials by flame atomic-absorption spectrometry with flow-injection online sorption preconcentration, *Talanta*, **41** (1994) 2165-2172.
- [80] S. OLSEN; L. C. R. PESSEDA; J. RUZICKA e E. H. HANSEN, Combination of flow injection analysis with flame atomic-absorption spectrophotometry: determination of trace amounts of heavy metals in polluted seawater, *Analyst*, **108** (1983) 905- 917.
- [81] O. ABOLLINO; M. ACETO; G. SACCHERO; C. SARZANINI e E. MENTASTI, Determination of copper, cadmium, iron, manganese, nickel and zinc in Antarctic sea water. Comparison of electrochemical and spectroscopic procedures, *Anal. Chim. Acta*, **305** (1995) 200-206.
- [82] A. CERDA; M.T. OMS; R. FORTEZA e V. CERDA, Evaluation of flow-injection methods for ammonium determination in waste water samples, *Anal. Chim. Acta*, **311** (1995) 165-173.
- [83] J.F. VAN STADEN, Membrane separation in flow injection systems. I. Dialysis, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **352** (1995) 271-302.
- [84] I. PAPAEFSTATHIOU; M.T. TENA e M.D. LUQUE DE CASTRO, Online pervaporation separation process for the potentiometric determination of fluoride in "dirty" samples, *Anal. Chim. Acta*, **308** (1995) 246-252.

- [85] J. MOHNS e W. KUENNECKE, Flow analysis with membrane separation and time based sampling for ethanol determination in beer and wine, *Anal. Chim. Acta*, **305** (1995) 241-247.
- [86] B. KARLBERG, Flow injection extraction in theory and practice, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **329** (1988) 660-662.
- [87] T. M. ROSSI; D.C. SHELLI e I.M. WARNER, Optimization of a flow injection analysis system for multiple solvent extraction, *Anal. Chem.*, **54** (1982) 2056-2061.
- [88] J.J. HALVAX; G. WIESE; W.P. BENNEKOM e A. BULT, Selective and sensitive on-line flow extraction, preconcentration and normal phase liquid chromatography, *Anal. Chim. Acta*, **239** (1990) 171-179.
- [89] A. FARRAN; J.L. CORTINA; J. DE PABLO e D. BARCELÓ, On line continuous-flow extraction system in liquid chromatography with ultraviolet and mass spectrophotometric detection for the determination of selected organic pollutants, *Anal. Chim. Acta*, **234** (1990) 119-126.
- [90] M. VALCÁRCEL; E. BALLESTEROS e M. GALLEGO, Continuous liquid-liquid extraction and derivatization module coupled online with gas-chromatographic detection, *Trends. Anal. Chem.*, **13** (1994) 68-73.
- [91] P. CAÑADA-RUDNER; J.M. CANO-PAVÓN; A. GARCÍA-DE-TORRES e F. SÁNCHEZ-ROJAS, On-line preconcentration and determination of mercury in biological samples by flow injection vapour generation inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **352** (1995) 615-617.
- [92] G. ANDUNSSUM, Determination of low parts per billion levels of amines in urine by liquid membrane sample cleanup directly coupled to a gas-liquid chromatograph, *Anal. Chem.*, **60** (1988) 1340-1347.
- [93] J.F. VAN STADEN e C. J. HATTINGH, Preconcentration of an analyte dialysate in a flow-injection system, *Anal. Chim. Acta*, **308** (1995) 214-221.
- [94] E.A. NOVIKOV; L.K. SHPIGUN e YU. A. ZOLOTOV, Flow-injection extraction spectrophotometric method for the determination of lead and its combination with minicolumn preconcentration, *Anal. Chim. Acta*, **230** (1990) 157-162.

- [95] E. BALLESTEROS; M. GALLEGO e M. VALCÁRCEL, A gas-chromatographic flow method for preconcentration and determination of vitamins D₂ and D₃ in pharmaceutical preparations, *Chromatographia*, **40** (1995) 425-431.
- [96] C. PASQUINI e L.C. FARIA, Flow-injection determination of ammonia in Kjeldahl digests by gas diffusion and conductometry, *Anal. Chim. Acta*, **193** (1987) 19-27.
- [97] J. MINCZEWSKY; J. CHWASTOWSKO e R. DYBCZYWKI, *Separation and Preconcentration Methods in Inorganic Trace Analysis*, Wiley, New York, 1982.
- [98] YU.A. ZOLOTOV; N.M. KUZYMIN; O.M. PETRUKHIN e B.Y. SPIVAKOV, Liquid-liquid extraction inorganic analysis: current status and prospects, *Anal. Chim. Acta*, **180** (1986) 137-161.
- [99] A. MIYAZAKI; H. TAO; A. KIMURA e K. BANSHO, Automatic solvent extraction system for simultaneous multi-element determination of ppb-level metals in water by inductively coupled plasma emission spectrometry, *Anal. Sci.*, **3** (1987) 185-187.
- [100] S. VIJAYALAKSHMI; R.KRISHNA PRABHU; T.R. MAHALINGAM e C.K. MATHEWS, Determination of trace metals in uranium oxide by inductively coupled plasma mass spectrometry combined with on-line solvent extraction, *J. Anal. At. Spectrom.*, **7** (1992) 565-569.
- [101] M. BENGTSSON e G. JOHANSSON, Preconcentration and matrix isolation of heavy metals through a two-stage solvent extraction in a flow system, *Anal. Chim. Acta*, **158** (1984) 147-156.
- [102] M. EISMAN; M. GALLEGO e M. VALCÁRCEL, Automatic determination of amyllocaine and bromhexine by atomic-absorption spectrometry, *J. Pharm. Biomed. Anal.*, **11** (1993) 301-305.
- [103] O. JIMENEZ-DE-BLAS; J.L. PEREDA-DE-PAZ e J. HERNÁNDEZ-MÉNDEZ, Indirect determination of the pesticide dimethoxydithiophosphate in an FIA-AAS system with liquid-liquid back-extraction, *Talanta*, **38** (1991) 857-861.
- [104] R. MONTERO; M. GALLEGO e M. VALCÁRCEL, Determination of amphetamines by use of a liquid-liquid extraction coupled on-line to an atomic absorption spectrometer, *Anal. Chim. Acta*, **252** (1991) 83-88.

- [105] M. DEL VALLE; J. ALONSO; J. BARTOLI e L. MARTI, Spectrophotometric determination of low levels of anionic surfactants in water by solvent extraction in a flow injection system, *Analyst*, **113** (1988) 1677-1681.
- [106] M. KANESATO; K. NAKAMURA; O. NAKATA e Y. MORIKAWA, Analysis of ionogenic surfactants by HPLC with ion-pair extraction detection, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **64** (1987), 434-438.
- [107] J.W. DOLLAN; S.J. VAN DER WAL; S.J. BANNISTER e L.R. SNYDER, On-line liquid-chromatographic analysis for drugs in serum with the Technicon "Fast-LC" system: performance data for theophylline and for four commonly used anticonvulsant and their metabolites, *Clin. Chem.*, **26** (1980) 871-880.
- [108] J.M. CARTER e G. NICKLESS, A solvent-extraction technique with the Technicon AutoAnalyzer, *Analyst*, **95** (1970) 148-152.
- [109] W.S. SEBBORN, Determination of trace metal contaminants in a wide range of varied chemicals by means of the Technicon AutoAnalyzer, *Analyst*, **94** (1969) 324-329.
- [110] J. TOEI, Segmented flow injection-solvent extraction analysis, *Analyst*, **113** (1988) 1861-1863.
- [111] C.A. LUCY e F.F. CANTWELL, Mechanism of extraction and band broadening in solvent extraction-flow injection analysis, *Anal. Chem.*, **61** (1989) 107-114.
- [112] C.A. LUCY e F.F. CANTWELL, Kinetics of solvent extraction-flow injection analysis, *Anal. Chem.*, **61** (1989) 101-107.
- [113] L. NORD; K. BACKSTRÖM; L.G. DANIELSSON; F. INGMAN e B. KARLBERG, Extraction rate in liquid-liquid segmented flow injection analysis, *Anal. Chim. Acta*, **192** (1987) 221-223.
- [114] K. BACKSTRÖM; L.G. DANIELSSON e L. NORD, Dispersion in phase separators for flow injection extraction systems, *Anal. Chim. Acta*, **187** (1986) 255-269.
- [115] V. KUBAN e F. INGMAN, Phase segmentation in liquid-liquid extraction continuous flow analysis, *Crit. Rev. Anal. Chem.*, **22** (1991) 37-64.

- [116] V. KUBAN; L.G. DANIELSSON e F. INGMAN, Comparison of segmentors for liquid-liquid extraction flow- injection analysis, *Talanta*, **37** (1990) 1169-1173.
- [117] V. KUBAN; L.G. DANIELSSON e F. INGMAN, Application of a multichannel dropping dispenser in segmented continuous flow analysis, *Talanta*, **39** (1992) 95-99.
- [118] V. KUBAN e F. INGMAN, Design of a multi-channel dropping segmenter for liquid-liquid extraction continuous flow-injection analysis, *Anal. Chim. Acta.*, **245** (1991) 251-257.
- [119] V. KUBAN; L.G. DANIELSSON e F. INGMAN, Design of coaxial segmentors for liquid-liquid extraction/flow injection analysis, *Anal. Chem.*, **62** (1990) 2026-2032.
- [120] L. NORD e B. KARLBERG, Extraction based on the flow injection principle. VI. Film formation and dispersion in liquid-liquid segmented flow extraction systems, *Anal. Chim. Acta*, **164** (1984) 233-249.
- [121] P. LINARES; F. LAZARO; M.D, LUQUE DE CASTRO e M. VALCÁRCEL, Effects of ultrasonic irradiation in flow-injection systems, *Anal. Chim. Acta*, **200** (1987) 51-59.
- [122] S.L. LIN e H.P. HWANG, Design of an online flow injection system with a gravitational phase separator for flame atomic-absorption spectrometry and its analytical performance, *Talanta*, **40** (1993) 1077-1083.
- [123] T. SAKAI; N. OHNO; Y.S. CHUNG e H. NISHIKAWA, Spectrofluorimetric determination of berberine in oriental pharmaceutical preparation by flow-injection analysis coupled with liquid-liquid extraction, *Anal. Chim. Acta*, **308** (1995) 329-333.
- [124] T. SAKAI; Y.S. CHUNG ; N. OHNO e S. MOTOMIZU, Double membrane phase separator for liquid-liquid extraction in flow-injection analysis, *Anal. Chim. Acta*, **276** (1993) 127-131.
- [125] D.T. BURNS; S.A. BARAKAT; M.S. EL-SHAHAWI e M. HARRIOTT, Flow-injection extraction spectrophotometric determination of permanganate with the triphenylsulphonium cation, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **344** (1992) 131-132.

- [126] D.T. BURNS; D. CHIMPALEE e K. LEIWONGCHAROEN, Flow-injection extraction spectrophotometric determination of salbutamol by oxidative coupling with 4-amino-N,N-dimethylaniline, *Anal. Chim. Acta*, **260** (1992) 65-68.
- [127] T. SAKAI e N. OHNO, Novel flow injection analysis for selective spectrophotometric determination of cetylpyridinium chloride in pharmaceuticals utilizing thermochromism of ion associates, *Anal. Sci*, **7** (1991) 297-300.
- [128] T. SAKAI, Solvent extraction spectrophotometric determination of berberine and benzethonium in drugs with tetrabromophenolphthalein ethyl ester by batchwise and flow injection methods, *Analyst*, **116** (1991) 187-190.
- [129] T. SAKAI; Y.H. GAO; N. OHNO e N. URA, Batchwise and flow-injection methods for thermo-spectrophotometric determination of acetylcholine and choline with tetrabromophenolphthalein ethyl ester, *Anal. Chim. Acta*, **255** (1991) 135-141.
- [130] J. SZPUNAR-LOBINSKA, Extraction flow-injection spectrophotometric determination of bismuth with lead tetramethylenedithiocarbamate, *Anal. Chim. Acta*, **251** (1991) 275- 280.
- [131] D.J. CURRAN e S.K. MARDEN, Coaxial phase separator for on-line extraction in flow-injection systems, *Anal. Chim. Acta*, **247** (1991) 67-72.
- [132] J. L. MANZOORI e A. MIYAZAKI, Indirect inductively coupled plasma atomic emission determination of fluoride in water samples by flow injection solvent extraction, *Anal. Chem.*, **62**(1990) 2457-2460.
- [133] H. KOSHIMA e H. ONISHI, Separation of rhenium by extraction with crown ethers and flow injection extraction spectrophotometric determination with brilliant green, *Anal. Chim. Acta*, **232** (1990) 287-292.
- [134] D.T. BURNS; N. CHIMPALLE e M. HARRIOT, Flow injection spectrophotometric determination of cobalt by extraction as tetrathiocyanatocobaltate (II) with the ethylenebis(triphenylphosphonium)cation, *Anal. Chim. Acta*, **225** (1989) 123-128.
- [135] D.T. BURNS; N. CHIMPALLE e M. HARRIOT, Flow-injection extraction-spectrophotometric determination of perchlorate with brilliant green, *Anal. Chim. Acta*, **217** (1989) 177-181.

- [136] D.T. BURNS; S.A. BARAKAT; M.S. EL-SHAHAWI e M. HARRIOTT, Flow-injection extraction spectrophotometric determination of dichromate with the bis(triphenylsulphonium) cation, *Anal.Chim. Acta.*, **225** (1989) 241-246.
- [137] D.T. BURNS; N. CHIMPALLE e M. HARRIOT, Flow-injection extraction-spectrophotometric determination of permanganate with the ethylenebis (triphenylphosphonium)cation, *Anal. Chim.Acta.*, **217** (1989) 183-186.
- [138] R.H. ATTALLAH; G.D. CHRISTIAN e S.D. HARSTENSTEIN, Continuous flow solvent extraction system for the determination of trace amounts of uranium in nuclear waste reprocessing solutions, *Analyst*, **113** (1988) 463-469.
- [139] M. YAMAMOTO; Y. OBATA; Y. NITTA; F. NAKATA e T. KUMAMARU, Microporous polytetrafluoroethylene tube separator for the determination of beryllium by flow injection or suction-flow-solvent extraction followed by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.*, **3** (1988) 441- 445.
- [140] J. KAWASE; A. NAKAI e M. YAMANAKA, Determination of anionic surfactants by flow injection analysis based on ion-pair extraction, *Anal. Chem.*, **51** (1979) 1640-1643.
- [141] K. FUJIWARA; S. ITO; R. KOJYO; H. TSUBOTA e R.L. CARTER, Side-view of waveguide flow cells for fluorimetry as a detector for flow injection analyses of lead, *Appl. Spectrosc.*, **46** (1992) 1032-1039.
- [142] J.J. HOSTÝNEK; R.S. HINZ; C.R. LORENCE; M.PRICE e R.H. GUY, Metals and the skin, *Crit. Rev. Toxicol.*, **23** (1993) 171-235.
- [143] K. ROBARDS e P.J. WORSFOLD, Analytical approaches to the monitoring of toxicological levels of cadmium in environmental samples, *Trends Anal. Chem.*, **9** (1990) 228-231.
- [144] K. ROBARDS e P.J. WORSFOLD, Cadmium: toxicology and analysis, *Analyst*, **116** (1991) 549-568.
- [145] K. HEBRICH, ed., *Official Methods of Analysis*, Association of Official Analytical Chemists, 15^a ed., Arlington, 1990.

- [146] *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 18^a ed., American Public Health Association, Washington, 1995.
- [147] N.N. GREENWOOD e A. EARNSHAW, *Chemistry of the Elements*, Pergamon, Oxford, 1984.
- [148] R.A. MINEAR e L.H. KEITH, *Water Analysis. I. Inorganic Species*. Academic Press, Orlando, 1982.
- [149] BORCH-IOHNSSEN, Determination of iron status: brief review of physiological effects on iron measures, *Analyst*, **120** (1995) 891-893.
- [150] L.K. CHENG; K. UENO e T. IMAMURA, *Handbook of Organic Analytical Reagents*, CRC Press. Inc., Boca Raton, 1982.
- [151] M.N. CHEEMA; I.H. QURESHI; M. ASHRAF e I. HANIF, Extraction studies of the group VB-VIIB and VIII elements using 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol as chelating reagent, *J. Radioanal. Chem.*, **35** (1977) 311-319.
- [152] I.H. QURESHI e M.N. CHEEMA, Extraction studies of the group IB, IIB and IIIA-VA elements using 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol as chelating reagent, *J. Radioanal. Chem.*, **22** (1974) 75-82.
- [153] D. BETTERIDGE e D. JOHN, Pyridylazonaphthols (PANs) and pyridylazophenols (PAPs) as analytical reagents II. Spectrophotometric and solvent extraction studies of complex formation, *Analyst*, **98** (1973) 390 - 411.
- [154] D. BETTERIDGE; Q. FERNANDO e H. FREISER, Solvent extraction of certain transition metal ions with 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol, *Anal. Chem.*, **35** (1963) 294-298.
- [155] T.YASUI; A. YUCHI; H. YAMADA e H. WADA, Reversed-phase high performance liquid chromatographic behavior of some metal 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol chelates, *J. Chromatogr. A*, **659** (1994) 359-365.
- [156] R.G. ANDERSON e G. NICKLESS, Heterocyclic azo dyestuffs in analytical chemistry. A review, *Analyst*, **92** (1967) 207-217.
- [157] L. C. PONCE, *Determinação de Cádmio, Zinco e Cobalto em Amostras Ambientais por Espectrometria de Absorção Atômica com Chama, Após*

- Procedimento de Extração Líquido-Sólido Utilizando Naftaleno Modificado com PAN*, Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1995.
- [158] D.D. PERRIN e B. DEMPSEY, *Buffers and Metal Ion Control*, Chapman and Hall, London, 1983.
- [159] L. MEITES, *Handbook of Analytical Chemistry*, New York, Mc Graw-Hill, 1963.
- [160] C. PASQUINI e I.M. RAIMUNDO Jr., Um fotômetro simples para análise por injeção em fluxo, *Quím. Nova*, **7** (1984) 24 -28.
- [161] I. B. S. CUNHA e C. PASQUINI, Automatic gravimetric management of solutions. I. High performance microcomputer controled gravimetric microburette, *Analyst*, **117** (1992) 905-911.
- [162] E. BÁNYAI, *Acid-basic indicators*, In: E. BISHOP, ed. *Indicators*, Pergamon Press, Oxford, cap. 3, pp. 65-170, 1972.
- [163] P.W. SCHINDLER; B. FÜRST; R. DICK e P.U. WOLF, Ligand properties of surface silanol groups. 1. Surface complex formation with Fe^{3+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , and Pb^{2+} , *J. Colloid Interface Sci.*, **55** (1976) 469-475.
- [164] R.K. ILLER, *The Chemistry of Silica. Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties and Biochemistry*, cap. VI, Wiley, New York, 1979.
- [165] R.A. PACER, A container adsorption study of cadmium using ^{109}Cd spiking and liquid scintillation counting, *J. Radioanal. Nucl. Chem., Letters*, **186**(1994) 237-243.
- [166] R.A. PACER e T.J. WEBER, The role of ^{210}Pb in evaluating container adsorption of Pb(II) from dilute aqueous solutions, *J. Radioanal. Nucl. Chem., Articles*, **129** (1989) 181-190.
- [167] O.V. MAZURIN e E.A. PORAI-KOSHITS, ed. *Phase Separation in Glass*, North-Holland, Amsterdam, 1984.
- [168] R.H. DOREMUS, *Glass Science*, Wiley, New York, 1973.
- [169] F. KEPAK, Adsorption and colloidal properties of radioactive elements in trace concentrations, *Chem. Rev.*, **71** (1971) 357- 369.

- [170] L.J. STRICKER e E. MATIJEVIC, Adsorption of hydrolyzed hafnium ions on glass, In: R. F. GOULD, ed., *Adsorption from Aqueous Solution*, American Chemical Society, Washington, pp. 45-61, 1968.
- [171] M. ALTUG e M.L. HAIR, Cation exchange in porous glass, *J. Phys. Chem.*, **71** (1967) 4260 - 4263.
- [172] J.C. MILLER e J.N. MILLER, *Statistics for Analytical Chemistry*, 3ª ed., Wiley, New York, 1992.
- [173] SMITH -MARTELL, *Critical Stability Constants. Inorganic Complexes*, vol. 4, Plenum Press, New York, 1976.
- [174] K.B. YATSIMIRSKII e V.P. VASIL'EV, *Instability Constants of Complex Compounds*, Consultants Bureau, New York, 1960.
- [175] F. VYDRA e V. STARÁ, Sorption von metallkomplexen an silicagel IV. Sorption von amminkomplexen, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, **33** (1967) 3883-3888.
- [176] K.K. UNGER, *Porous Silica - its Properties and Use as Support in Column Liquid Chromatography*, Elsevier, Amsterdam, pp. 130-147, 1979.
- [177] L.H. ALLEN; E. MATIJEVIC e L. MEITES, Exchange of Na⁺ for the silanolic protons of silica, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **33** (1971) 1293-1299.
- [178] Nomenclature, symbols, units and their usage in spectrochemical analysis. II. Data interpretation, *Spectrochim. Acta*, **33B** (1978) 241-245.
- [179] T. GORSUCH, *The Destruction of Organic Matter*, Pergamon Press, Oxford, 1970.
- [180] N.M. FAYAD, Gas chromatography/mass spectroscopy identification of artifacts formed in methylene chloride extracts of saline water, *Environ. Sci. Technol.*, **22** (1988) 1347-1348.
- [181] A.I. VOGEL, *Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry*, 5ª ed., Longman, London, 1991.
- [182] K. MURATA; Y. YOKOYAMA e S. IKEDA, Homogeneous liquid-liquid extraction method. Extraction of iron(III)thenoyltrifluoroacetone by propylene carbonate, *Anal. Chem.*, **44** (1972) 805-810.

- [183] R. BELCHER; R.J. MARTIN; W.I. STEPHEN; D.E. HENDERSON; A. KAMALIZAD e P.C. UDEN, Gas chromatography of divalent transition metal chelates, *Anal. Chem.*, **45** (1973) 1197-1203.
- [184] J.W. MARTINS, *Extração Líquido-Líquido por Fase Única. Estudo da Separação no Sistema Fe-Cu-Co com Tenoiltrifluoroacetona e Água-Acetona-Cicloexano (ou Benzeno)*, Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1974.
- [185] J. SILVA, *Extração Líquido-Líquido por Fase Única de Fe, Cu e Estudo de Sinergismo para Co, Ni, Zn e U. Sistema Água-Acetona-Benzeno com Tenoiltrifluoroacetona e Fosfato de Tributíla*, Tese de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1978.
- [186] J.F. SILVA, *Extração Líquido-Líquido por Fase Única. Sistema Água:Etanol: Metilisobutilcetona no Estudo da Separação de Fe, Co, Ni, Cu e Pb com Tenoiltrifluoroacetona*, Tese de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1978.
- [187] M.F.F.L. MANZANO, *Extração Líquido-Líquido por Fase Única. Estudo do Comportamento de Cr, Mn, Fe, Co, Ni e Cu no Sistema Água-Acetona-Benzeno com Acetilacetona*, Tese de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1978.
- [188] N.M.R.L. ALBA, *Extração Líquido-Líquido por Fase Única. Estudo da Separação de Molibdênio com Tiocianato e Água-Etanol-Álcool Amílico*, Tese de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1980.
- [189] L.H. SERON, *Extração Líquido-Líquido por Fase Única. Estudo no Sistema Água-Etanol-Clorofórmio com 8-Hidroxiquinolina e Al, Fe, Cu e Zn*, Tese de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1981.
- [190] S.P. EIRAS, *Extração Líquido-Líquido por Fase Única de Cr(III) e Mn(II) e Influência de Trietanolamina na Extração. Sistema Água-Etanol-Metilisobutilcetona*, Tese de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1982.

- [191] E.L. REIS, *Extração Líquido-Líquido por Fase Única. Estudo do Comportamento de Y, La, Pr, Eu e Gd no Sistema Água-Etanol-Metilisobutilcetona*, Tese de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1983.
- [192] A. CAPRI NETO, *Extração por Fase Única. Ação de Diferentes Bases sobre a Enolização da Tenoiltrifluoroacetona (TTA) e a Consequente Variação na Extração de Níquel. Sistema: Água-Etanol-Metilisobutilcetona (ou Cicloexano)*, Tese de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1987.
- [193] M.M. SANTOS FILHA, *Extração Líquido-Líquido por Fase Única. Estudo do Comportamento de Fe, Co, Ni e Cu com Soluções de Separação de Diferentes Composições. Sistema: Água-Etanol-Metilisobutilcetona com Tenoiltrifluoroacetona*, Tese de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1987.
- [194] L.C. PONCE, *Extração Líquido-Líquido por Fase Única. Estudo do Efeito de Solventes com Bases Diversas na Extração de Fe - Cu - Co - Ni - Zn e Pb e Viabilidade de Precipitação/Extração em Fase Única*, Tese de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1990.
- [195] P. P. ZAMORA, *Extração Líquido-Líquido por Fase Única de Ce, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy e Y e Estudo de Separação de Terras Raras de Monazita Brasileira. Sistema Água-Etanol-MIC e HTTA*, Tese de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1990.
- [196] G.B. MILAGRES, *Reextração Líquido-Líquido Convencional de Fe, Co, Ni, Cu, Zn e Pb do Extrato Orgânico de uma Extração por Fase Única*, Tese de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1990.
- [197] I.P. ALIMARIN e YU. A. ZOLOTOV, The influence of the nature of the organic solvent on the extraction of chelate compounds, *Talanta*, 9 (1962) 891-899.
- [198] S. SIGGIA e J.G. HANNA, Analysis of three components systems containing two mutually immiscible components. *Anal. Chem.*, **21**(1949) 1086-1089.
- [199] I.L. MATTOS; E.A.G. ZAGATTO e A.O. JACINTO, Spectrophotometric flow-injection determination of sucrose and total reducing sugar in sugar-cane juice and molasses, *Anal. Chim. Acta*, **214**(1988) 247-257.