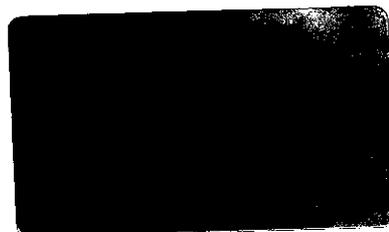




UNICAMP

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

Instituto de Química



**Extração Líquido-Líquido em Sistemas
de Análise em Fluxo Monossegmentado: Investigação Sobre
o Efeito da Composição da Fase Orgânica e do Ligante Extrator**

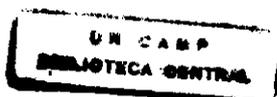
Dissertação de Mestrado

Aluno: Emerson Vidal de Aquino

Orientador: Prof. Dr. Celio Pasquini

05/2000

Campinas – SP



Dedicatória

Dedico esta dissertação:

*À minha esposa, Simone, pela paciência e apoio,
tão fundamentais.*

*Aos meus pais, Dona Rosa e Senhor Vidal, os
verdadeiros responsáveis por eu estar aqui.*

*E aos meus irmãos que, mesmo distantes, sempre
me deram forças para continuar.*

Agradecimentos

Agradeço:

À Deus, pois sem Ele nada se faz.

Agradecimentos

- Em especial ao Prof. Dr. Celio Pasquini, pela orientação segura, amizade, confiança e palavras de incentivo, que sempre me fizeram prosseguir.
- À Dra. Ileana pela ajuda durante este trabalho.
- Ao Prof. Jarbas, pela grande ajuda na confecção de programas e circuitos e ao Prof. Ivo, pelas dicas preciosas.
- Aos amigos do grupo de trabalho, Ismael, Alexandre, Fernando, Fernando Frederico, Pilar, Renato, Henrique, Soraia, Sérgio e aos amigos do LQA, Andréa, Carlos, Gislaine, Claudia, Pedro, Patrícia, Cristina, Edna, Fagoni, Gilberto e Gilmar, pela convivência agradável que torna o trabalho mais prazeroso.
- À todos os funcionários do instituto de Química, em especial ao Mário e Marcos da vidraria, pela construção de peças essenciais a este trabalho.
- A Profa. Solange Cadore pelas sugestões e empréstimo de reagentes.
- Ao pessoal da CPG, especialmente à Bel e André, pela competência em lidar com a parte burocrática.
- Ao Instituto de Química pelas facilidades de desenvolvimento deste trabalho.
- À FAPESP pelo apoio financeiro.
- Enfim, à todos aqueles que diretamente ou indiretamente contribuíram para este trabalho.

Resumo

Este trabalho teve como objetivo ampliar o conhecimento sobre o recém introduzido Sistema Monossegmentado de Extração Líquido-Líquido, possibilitando, assim, o aumento do seu potencial analítico. Neste tipo de sistema de mecanização analítica, a amostra aquosa é introduzida em um tubo de vidro que, a um dado pH (>8), retém os constituintes metálicos. Subseqüentemente, um segmento de fase orgânica, introduzido após o monossegmento da amostra, percorre o mesmo tubo retirando da superfície do vidro as espécies previamente adsorvidas.

Neste trabalho investigou-se o efeito da alteração da composição da fase orgânica extratora, na extração de Cu(II), Zn(II) e Cd(II), alterando sua polaridade através da adição de etanol em tetracloreto de carbono, clorofórmio e tolueno. Três ligantes com características diferentes foram estudados, ditizona, 1-(2-piridilazo)-2-naftol (PAN), e dietilditiocarbamato de sódio (NaDDTC). O pH da amostra e do carregador foram variados para se investigar o efeito deste parâmetro sobre o extração dos metais.

A presença de etanol na fase orgânica tem efeito bastante pronunciado na eficiência de extração, sendo que no caso da ditizona e do dietilditiocarbamato de sódio, sua presença é indispensável. Em relação ao pH, os estudos comprovaram que seu aumento acarreta um aumento na eficiência de extração, já que em pH mais alcalino, uma quantidade maior de sítios ficam ativos na superfície do vidro. A determinação do teor de Zn(II) em amostras de medicamento, demonstrou a potencialidade do sistema em análise de rotina, apresentando precisão de 2,1% e exatidão média de 4,4%.

Abstract

The main objective of this work was to enlarge the knowledge about the recently proposed Monosegmented Liquid-Liquid Extraction System, allowing its analytical improvement. In this kind of analytical mechanization, the aqueous sample is introduced in a glass tube which, at a given pH (>8), will retain the metallic ions. Subsequently, a segment of the organic phase follows the sample monosegmented, removing the species previously adsorbed on the glass surface.

The effect of the composition of the organic phase on the extraction of Cu(II), Zn(II) and Cd(II) was investigated. The composition was altered by adding different amounts of ethanol in toluene, chloroform and carbon tetrachloride. Three ligands (ditizone, 1-2-pyridilazo)-2 naphthol (PAN) and sodium diethyldithiocarbamate (Na-DDTC) were also investigated along with the effect of pH of the aqueous phase.

The presence of ethanol in the organic phase presents a remarkable effect on the extraction efficiency. Its presence is mandatory if ditizone and Na-DDTC are used as extracting agent. The extraction efficiency also increase with the increase of the pH of the aqueous phase as the active sites of the glass tube surface become available. The system has been applied for the determination of Zn(II) in medicine showing a mean precision of 2.1% and accuracy of 4.4%.

Currículo

Formação Superior

Bacharelado em Química – Universidade Estadual de Campinas – Unicamp. 1994-1997.

Participações em Congressos:

20ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas – MG, 24 a 27 de maio de 1997. Desenvolvimento de um Dispositivo Antecipador de Ponto Final em Titulometria.

22ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas – MG, 25 a 28 de maio de 1999. Extração Líquido-Líquido em Sistema de Análise em Fluxo Monossegmentado: Efeito da Adição de Etanol na Fase Orgânica.

10º Encontro Nacional de Química Analítica, Santa Maria – RS, 31/08 a 03/09 de 1999. Sistema Bissegmentado de Pré-Concentração em Fluxo.

Índice

1. Introdução	01
1.1. Extração Líquido-Líquido	01
1.2. Sistemas de extração em fluxo.....	03
1.3. Sistema de análise em fluxo monossegmentado (MSFA).....	08
1.4. Extração líquido – líquido em sistema de análise em fluxo monossegmentado.....	10
2. Parte Experimental.....	15
2.1. Reagentes e Soluções.....	15
2.2. Estudo de interferentes.....	16
2.3. Análise de amostras de medicamentos.....	17
2.4. Sistema de Fluxo.....	18
3. Resultados e Discussão.....	22
3.1. Desenvolvimento de um sistema de injeção de fase orgânica.....	22
3.2. Sistema de detecção.....	25
3.3. Ligantes cromogênicos estudados.....	26
3.3.1. Ditizona.....	26
3.3.2. 1-(2-piridilazo)-2-naftol (PAN).....	27
3.3.3. Dietilditiocarbamato de sódio (Na-DDTC).....	28

Índice

3.4.	Estudo do Efeito da Adição de Etanol na Fase Orgânica.....	29
3.4.1.	Efeito da adição de etanol nas extrações com Ditizona.....	30
3.4.2.	Efeito da adição de etanol nas extrações com PAN.....	34
3.4.3.	Efeito da adição de etanol nas extrações com Dietildi- tiocarbamato de sódio.....	39
3.5.	Estudo da influência do pH.....	45
3.5.1.	Influência do pH nas extrações com ditizona.....	45
3.5.2.	Influência do pH nas extrações com PAN.....	46
3.5.3.	Influência do pH nas extrações com Na-DDTC.....	47
3.6.	Otimização das condições de extração.....	49
3.6.1.	Ditizona.....	50
3.6.1.1.	Efeito da concentração de ditizona.....	50
3.6.1.2.	Estudo da melhor razão entre a amostra e a fase orgânica.....	52
3.6.1.3.	Estudo da melhor vazão.....	55
3.6.2.	PAN.....	56
3.6.2.1.	Estudo da melhor concentração de PAN.....	56
3.6.2.2.	Estudo da vazão.....	57

Índice

3.6.2.3. Estudo da razão entre volume da amostra e da fase extratora.....	58
3.6.3. Dietilditiocarbamato de sódio (Na-DDTC).....	60
3.6.3.1. Estudo da vazão.....	60
3.6.3.2. Estudo da razão entre volume da amostra e da fase extratora.....	61
3.7. Resultados obtidos nas condições otimizadas.....	64
3.7.1. Ditizona.....	64
3.7.2. PAN.....	67
3.7.3. Dietilditiocarbamato de sódio.....	70
3.8. Limite de detecção.....	72
3.9. Estudo de Interferentes.....	73
3.10. Análise de Zn(II) em amostras de medicamentos.....	75
4. Conclusões.....	77
5. Referências Bibliográficas.....	79

1. Introdução

1.1. Extração Líquido-Líquido

A extração líquido-líquido constitui um dos métodos analíticos mais importantes de separação e pré-concentração, utilizado, geralmente, quando métodos aplicados diretamente na amostra não são eficientes.

Utilizando-se da partição do analito entre a fase aquosa e uma fase orgânica, pode-se separá-lo de interferentes, aumentando assim, a seletividade e sensibilidade da detecção, além de podermos passá-lo para uma matriz mais apropriada para detecção. O analito pode ainda ser concentrado, utilizando-se uma razão alta entre a fase aquosa e a fase orgânica, permitindo a análise de amostras que se encontram abaixo do limite de detecção para uma dada técnica analítica [1].

Independente de serem efetuadas de forma manual, mecanizada ou automática, as extrações líquido-líquido são realizadas através de três operações fundamentais : 1) a fase aquosa e a fase orgânica, sendo imiscíveis, devem ser dispersas em volumes definidos, 2) as fases devem entrar em contato da forma mais eficiente possível, para que possa haver a extração de todo ou da maior parte do analito, 3) as fases devem ser fisicamente separadas, para detecção adequada do analito [1].

O analito pode ser extraído diretamente pela fase extratora ou deve ter suas características previamente alteradas, de acordo com a sua interação com esta fase. Quando se trata de íons livres, por exemplo, estes não podem ser extraídos diretamente pela fase orgânica, já que íons formam ligações íon dipolo com a água, impedindo sua passagem para a fase extratora. Toma-se necessário, portanto, a neutralização das cargas do analito mediante a formação de quelatos,

complexos de associação iônica ou micelas. Desta forma, um agente com carga é suficientemente eletrofilico para quebrar a ligação íon-dipolo e produzir um composto mais hidrófobo, favorecendo assim a extração [2].

Quando se trata de extrações manuais, geralmente nos deparamos com alguns inconvenientes, tais como, alto consumo de amostras, reagentes e soluções extratoras. Este último, é um problema em particular, já que as normas ambientais de controle de contaminantes estão cada vez mais rígidas em relação ao descarte de compostos orgânicos, devido ao perigo que estes produtos representam. O analista, também, fica exposto a uma alta quantidade de solventes orgânicos que, em geral, são tóxicos. Por fim, o manuseio de um número excessivo de amostras, leva ao cansaço e, conseqüentemente, aumenta a possibilidade de erros cometidos, e o tempo longo de análise leva a um baixo número de amostras analisadas.

Devido aos problemas associados ao trabalho manual, não só em extrações, surgiu a necessidade de analisadores mecanizados ou automatizados, que diminuam ou eliminam a interferência direta do analista nos processos de análise.

Os sistemas automatizados (do inglês "automated"), segundo definição da IUPAC, referem-se à combinação de dispositivos mecânicos e instrumentais utilizados para substituir, melhorar e ampliar o esforço humano. Neste sistema, pelo menos uma tarefa deve ser realizada sem a interferência humana e o computador deve ser capaz de *tomar decisões* através de um processo de realimentação ("feedback") com o sistema monitorado. Se uma amostra está muito concentrada e o sinal obtido fica fora do limite máximo de detecção, por exemplo, o computador deve ser capaz de tomar a decisão de diluir a amostra e realizar uma nova medida. Já os sistemas mecanizados (do inglês "mechanization"), não possuem a capacidade de realimentação.

1.2. Sistemas de extração em fluxo

Os sistemas de análise em fluxo, na sua maioria classificados como mecanizados pela IUPAC [3,4], têm sido bastante estudados por apresentarem vantagens parecidas às dos automatizados e com uma configuração, em geral, mais simples e de baixo custo.

As principais vantagens dos sistemas de análise em fluxo são: aumento de produtividade, redução de custos devido ao baixo consumo de reagentes e amostras, menor interferência e maior segurança do analista, menor contaminação da amostra pelo ambiente e, em geral, maior sensibilidade que os métodos manuais [5].

O primeiro sistema de análise em fluxo, que causou grande impacto, foi introduzido por Skegg's em 1957 e denominado "Análise em Fluxo Contínuo" (CFA) [6]. Neste sistema, a amostra era aspirada continuamente com segmentação por ar, permanecendo no sistema até que o equilíbrio fosse atingido, já que os conceitos da época assim preconizavam. Este sistema impede a dispersão da amostra e a intercontaminação é praticamente inexistente. A utilidade deste sistema foi comprovada com a sua utilização nos "Auto Analysers" da Technicon [7].

Apesar da sua importância, esse sistema apresentava problemas, tais como, alto consumo de reagentes e amostras e, em geral, baixa reprodutibilidade e alta complexidade de instrumentação, o que o tornava de alto custo.

Em 1975, Ruzicka e Hansen introduziram um novo conceito de análise em fluxo, denominado "Análise por Injeção em Fluxo" (FIA) [8]. A principal característica deste método é a injeção da amostra em um líquido carregador sem segmentação. Comprovou-se que as determinações poderiam ser realizadas fora do equilíbrio e que a segmentação não era fator necessário para impedir a intercontaminação das amostras.

Este sistema é, até o momento, o que causou maior impacto entre os sistemas em fluxo, apresentando um número de trabalhos publicados superior a 6 mil. Com as modificações adequadas, o sistema pode ser utilizado em diversas metodologias analíticas, incluindo o pré-tratamento de amostra, onde o analito pode sofrer algum processo necessário que antecede a sua detecção, como ser transferido de uma matriz mais complexa para uma outra mais adequada a sua detecção.

Poucos anos após a introdução do FIA, em 1978, Kalberg e colaboradores [9] e, independentemente, Bergamim e colaboradores [10], desenvolveram um novo sistema de Extração Líquido-Líquido de Análise em Fluxo (ELL-AF). Neste caso, a amostra é inserida em um líquido carregador juntamente com os reagentes necessários, em seguida, a amostra e a fase orgânica confluem de maneira a se obter segmentos alternados e a amostra segmentada passa por uma bobina de extração, onde o analito é extraído para a fase desejada. Antes do detector, ocorre a separação das fases, através de um sistema adequado a essa finalidade, como por exemplo, os que se utilizam da gravidade, aproveitando a diferença de densidade entre elas[10].

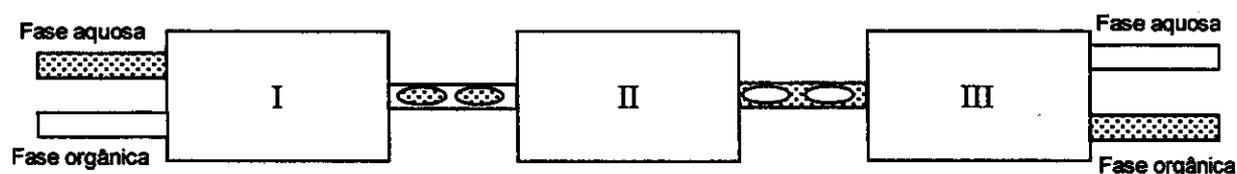


Figura 1. Diagrama esquemático de um sistema típico de FIA, utilizado em extração líquido-líquido. I segmentador de fases, II bobina de extração, III separador de fases, □ simboliza o analito [1].

Neste sistema a extração se processa pelo contato direto entre a amostra e a fase extratora. O mecanismo pelo qual esta transferência se processa é motivo de muito estudo [11-14]. Nord e Karlberg [11] demonstraram que, se utilizarmos um tubo de PTFE para as extrações, onde o analito encontra-se

originalmente em solução aquosa e deve ser extraído para a fase orgânica, haverá a formação de uma película de fase orgânica no interior do tubo, aumentando a área de contato entre a amostra e a fase orgânica. Caso a amostra se encontre originalmente na fase orgânica, o processo ocorre com a fase aquosa extratora, quando se utiliza tubos de vidro ou aço inoxidável. O mecanismo para a extração nestes casos é o da transferência axial e radial. A transferência axial ocorre entre os segmentos, enquanto que a transferência radial ocorre entre a amostra e a película de fase extratora, como ilustra a figura 2.

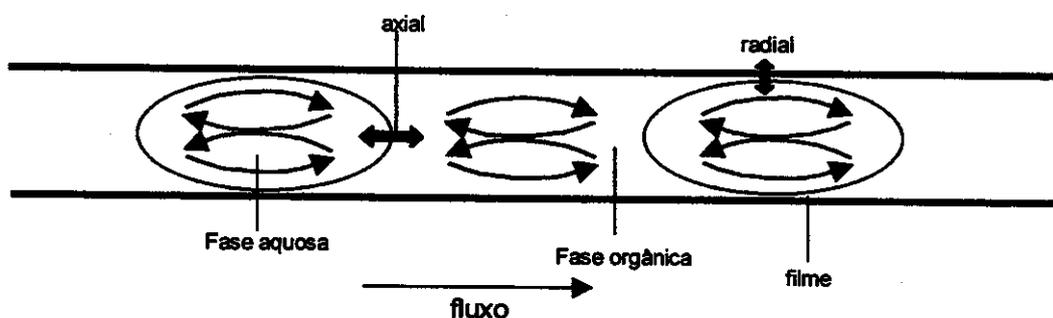


Figura 2. Diagrama esquemático do fenômeno de transporte do analito em sistema de fluxo ELL-FIA. [1]

Em sistemas FIA, a segmentação e a separação de fases constituem os passos críticos destes sistemas. A reprodutibilidade e sensibilidade das extrações dependem diretamente da qualidade com que estes dois passos são realizados.

Quando o padrão de segmentação é insatisfatório observa-se, em geral, maior dispersão da amostra, assim como diminuição da eficiência de extração e da separação, resultando em sinais difíceis de serem analisados e perda de precisão.

Diversos sistemas foram desenvolvidos visando maior precisão na segmentação. O primeiro, é o clássico segmentador em forma de T [9,10, 15,16], construído de maneira que a entrada da fase aquosa e a saída das fases

segmentadas se mantenham no sentido do fluxo, enquanto que a fase orgânica é introduzida perpendicularmente a este fluxo. Este tipo de segmentador é conhecido como não coaxial, ao qual se incorporam, também, os que possuem forma de Y [17] e W[18].

Outra classe de sistema de segmentação são os denominados segmentadores coaxiais [19,20]. Nesta classe existe a possibilidade de se variar o tamanho dos segmentos entre 2 e 50 mm e, no caso de se utilizar canal duplo, pode-se ainda realizar a confluência de reagentes e amostra pouco antes da segmentação, diminuindo-se a dispersão.

A separação das fases também tem sido motivo de muitos trabalhos, os quais procuram a maneira mais eficiente de realizá-la. Quando esta operação não é realizada de maneira adequada, pode ocorrer problemas na linha base do sinal monitorado devido à contaminação da cela de detecção com resíduos aquosos, ou vice versa, e pode haver ainda, problemas com diluição e contaminação da amostra [21].

Existem basicamente três tipos de separadores de fase, que são utilizados em FIA: i – os baseados na diferença de densidade entre as duas fases imiscíveis, conhecidos como separadores gravitacionais [10,22]; ii – os que possuem forma de T, e são constituídos de materiais hidrofóbico e hidrofílico, de maneira que a afinidade das fases por um ou por outro material auxilie na separação, conhecidos como separadores por gravidade/afinidade [9] e iii – os que possuem uma membrana permeável a uma das fases.[23-25]

Apesar do grande esforço em se construir segmentadores e separadores de fases eficientes, os trabalhos de extração em fluxo mais recentes mostram uma clara tendência em se eliminar esses dois passos, ou ao menos a separação das fases.

Lucy e Cantwell [12] propuseram um sistema, no qual a detecção é realizada no próprio tubo de extração ("on tube"), através de um arranjo com um diodo emissor de luz (LED) e um fotodetector posicionados de maneira adequada

no tubo. Este procedimento permite que se elimine o passo de separação de fases.

Muitos trabalhos foram realizados utilizando permeação através de membranas especiais [26-28]. Nestes trabalhos, em geral, a fase aquosa e a fase orgânica, normalmente extratora, percorrem caminhos distintos em contato com a membrana, e o analito permeia através da membrana. Por este sistema, pode se realizar a pré-concentração, mantendo-se a fase extratora estática ou com uma vazão muito inferior em relação a da fase que contém a amostra.

O artifício da "*zone sampling*" também já foi utilizado para contornar a segmentação e separação de fases [29-30]. Neste sistema, a fase extratora, após extrair o analito contido em uma fase, na qual é imiscível, é retirada do sistema através de uma alça e injetada em um líquido carregador, no qual é miscível, e pode ser detectada sem problemas.

Em trabalhos recentes, tem se explorado a capacidade de formação de um filme de fase orgânica sobre a parede de tubos de PTFE. O analito, contido em uma fase imiscível, passa pelo tubo, sobre o filme e pode ser extraído. Em seguida, o eluente, limitado por duas bolhas de ar, passa retirando o analito da fase extratora, o qual pode ser então detectado sem problemas de dispersão [31,32].

Por fim, Blanco e colaboradores desenvolveram um sistema onde o estágio de separação de fases foi eliminado utilizando uma câmara aberta para coletar a fase orgânica e, utilizando uma fase orgânica mais densa que a aquosa, puderam retirá-la pela parte inferior do frasco e conduzi-la até o detector, com o auxílio de válvulas solenóides de três vias [33].

1.3. Sistema de análise em fluxo monossegmentado (MSFA)

Inicialmente introduzido para determinação espectrofotométrica de fósforo, cromo e amônia, a MSFA tem como principal característica a introdução da amostra entre duas bolhas, formando um monossegmento [34]. Sua principal diferença, em relação ao sistema FIA, é a minimização da dispersão, o que permite trabalhar com longos tempos de residência. Isto é particularmente importante no caso de se trabalhar com reação de cinética lenta, que requer tempo maior para se completar, ou ainda para reações que necessitem ser aquecidas ou resfriadas, ou sofrer outro tratamento. Os longos tempos de residência não necessariamente significam, neste caso, baixa frequência de amostragem, já que as amostras podem ser introduzidas no sistema seqüencialmente, sem que a primeira amostra tenha sido detectada, e isto é possível devido à minimização da intercontaminação.

Como podemos observar pela figura 3, o sistema é bastante simples, o que o torna de baixo custo, e de fácil construção. A amostra é introduzida no sistema por um injetor proporcional de acrílico [35], I, através da comutação do injetor, o ar contido na alça L_1 é empurrado pelo líquido carregador, que por sua vez empurra a amostra contida na alça de amostragem L_s e, por fim, a amostra entra no fluxo entre as bolhas contidas nas alças L_1 e L_2 . O bombeamento de amostra, solução e do próprio ar utilizado no monossegmento, é feito por uma bomba peristáltica P. A reação ocorre na bobina de reação T_1 . As bolhas podem ser retidas em uma cela de permeação J, ou ainda podem ser mecanicamente removidas. A detecção é feita logo em seguida, por um espectrofotômetro D.

Para inserir uma nova amostra, basta comutar o injetor na posição de amostragem, onde a alça de amostragem será novamente carregada, e inserir a nova amostra em fluxo. A possibilidade de inserções consecutivas de amostra, faz com que a frequência de amostragem seja alta, atingindo até 120 amostras por hora [34].

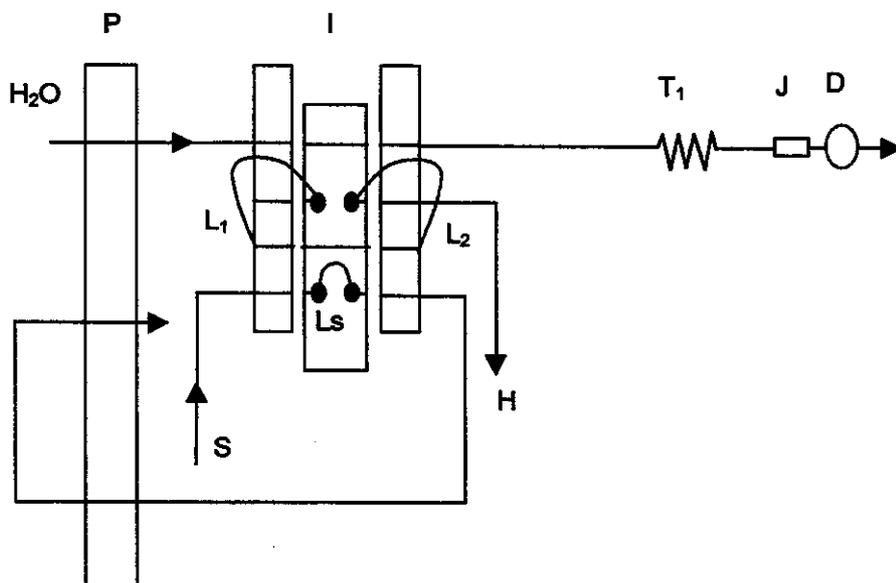


Figura 3. Diagrama esquemático do sistema de análise por injeção em fluxo monossegmentado. P, bomba peristáltica; I, injetor de acrílico; L₁ e L₂, alças contendo ar; L_s, alça de amostragem; S, amostra; T₁, bobina de reação; J, cela de permeação; D, detector; H, aspiração de ar.

Em sistemas automáticos há, ainda, a possibilidade de localização do monossegmento, durante a passagem do mesmo pelo sistema, que pode ser realizada através de chaves óticas, as quais são sensíveis à mudança do índice de refração do meio [36]. Isto permite ao programa decidir sobre os instantes de leitura da propriedade monitorada ou de adição de reagentes.

A análise em fluxo monossegmentado tem sido utilizada para as mais diversas metodologias analíticas. A possibilidade de longos tempos de residência tem sido explorada em reações catalíticas[37,38], enzimática lenta[39], ou em outras reações lentas[36,40,41].

O fato de a amostra ficar praticamente isolada entre as duas bolhas, permite a injeção simultânea de vários reagentes no monossegmento da amostra e a homogeneização é comprovadamente eficiente, já que a presença das bo-

lhas promove movimentos de convecção internos ao monossegmento [42]. Titulações potenciométricas podem ser realizadas considerando o monossegmento como sendo praticamente isolado, e permitindo a obtenção da estequiometria da reação de forma direta sem a necessidade de curvas de calibração [43-44].

Embora, nos primeiros trabalhos, fosse necessária a retirada das bolhas através de membranas ou mecanicamente, nos trabalhos mais recentes este passo foi eliminado. Reis e colaboradores demonstraram que o tamanho das bolhas são importantes na reprodutibilidade das medidas quando a detecção é realizada com espectrômetro de chama[45]. Bellato e Pasquini demonstraram ser possível a utilização de sistema monossegmentado para a introdução da amostra em arco de centelha sem a necessidade de retirada das bolhas [46]. No trabalho de Nogueira e colaboradores, o reposicionamento do detector foi utilizado como alternativa para que a bolhas de ar não passassem por ele [47]. Sotomayor e colaboradores utilizaram optodos no monitoramento de pH sem que as bolhas oferecessem problemas [48]. Em um trabalho interessante, da Silva e colaboradores, determinaram dióxido de carbono, através da medida de condutância do monossegmento de água que continha o gás parcialmente ionizado [49].

1.4. Extração líquido-líquido em sistema de análise em fluxo monossegmentado.

Em 1994, Facchin e colaboradores desenvolveram um sistema de extração em fase única, utilizando o sistema monossegmentado [50]. Neste sistema a fase orgânica (metil isobutil cetona, IBMK) com TTA como ligante extrator, álcool e a amostra são misturados de maneira a se obter uma fase única. A extração se processa durante a passagem pela bobina de extração, a seguir é feita a adição de uma solução aquosa saturada com NaNO_3 , que causa a formação de duas

fases sendo que o analito permanece na fase orgânica e é detectado em um espectrofotômetro (UV-VIS).

Também utilizando o sistema monossegmentado, Facchin e Pasquini desenvolveram, em 1995 um sistema de extração líquido-líquido com duas fases [51]. Neste sistema, a amostra é inserida entre duas bolhas de ar em um tubo de vidro, depois de confluir com um tampão que mantém a amostra com o mesmo pH da solução transportadora. Ao passar pelo tubo, parte dos íons metálicos são adsorvidos nos sítios ativos, na superfície do vidro, enquanto que outra parte fica na película de amostra formada sobre a parede do tubo. A fase extratora, no caso uma fase orgânica, imiscível em água, é introduzida logo após o monossegmento, através de uma válvula solenóide de três vias. A fase extratora contém PAN, um agente quelante colorimétrico, que durante a passagem, sai da fase orgânica forma o complexo com o metal e retorna para a fase orgânica, de acordo com o esquema mostrado na figura 5. A detecção espectrofotométrica é feita diretamente no tubo de vidro não sendo necessário a retirada das bolhas, as quais não causam nenhum problema no sinal.

Empregando uma interface comercial PCL 711-S (PC-Multilab), o sistema é interfaceado a um computador, o qual monitora as chaves ópticas (optos) utilizadas na localização dos segmentos, comanda as válvulas solenóides e realiza a aquisição de dados.

O momento exato de adição da fase orgânica é determinado através do monitoramento dos optos, que são sensíveis à mudança do índice de refração. Quando há uma transição de água para ar e vice-versa, ocorre também a mudança no nível lógico monitorado pelo computador, que, através de um programa, neste caso escrito em Visual Basic, aciona a válvula solenóide e adiciona a fase extratora. É também através do sinal gerado pelo opto que o computador inicia e interrompe a leitura espectrofotométrica, desta forma apenas quando a fase extratora se aproxima do detector é que se inicia a aquisição de dados, o que impede que uma quantidade muito grande de pontos, sem informação, sejam armazenados.

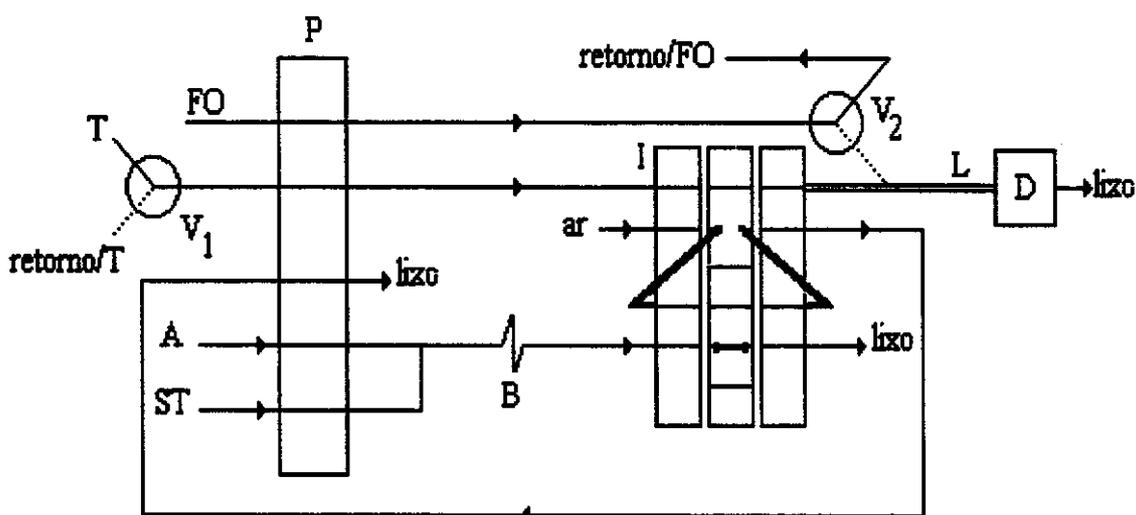


Figura 4. Diagrama esquemático do MSFA para extração líquido-líquido. A, amostra; ST, tampão; L, tubo de vidro; FO, fase orgânica; D, detector; P bomba peristáltica; I, injetor; v_1 e v_2 , válvulas solenóides de três vias [5].

Como pode ser observado pela figura 5, a extração se processa através do estabelecimento de equilíbrios químicos do ligante e do complexo entre a fase aquosa e orgânica. Inicialmente o ligante deve sair da fase extratora, formar um complexo neutro com o metal, o qual irá estabelecer um novo equilíbrio entre as duas fases. Desta forma, as características da fase orgânica e transportadora estão diretamente ligadas à eficiência da extração, assim como as características do ligante extrator. Idealmente a fase orgânica deve permitir a saída com facilidade do ligante, e depois da formação do complexo, o equilíbrio deve estar deslocado totalmente no sentido da presença do complexo na fase orgânica. O pH da amostra e fluido carregador também é ponto fundamental, já que a solução deve estar em meio básico para que se forme cargas negativas na superfície do vidro propiciando a ligação do metal nos sítios ativos formados.

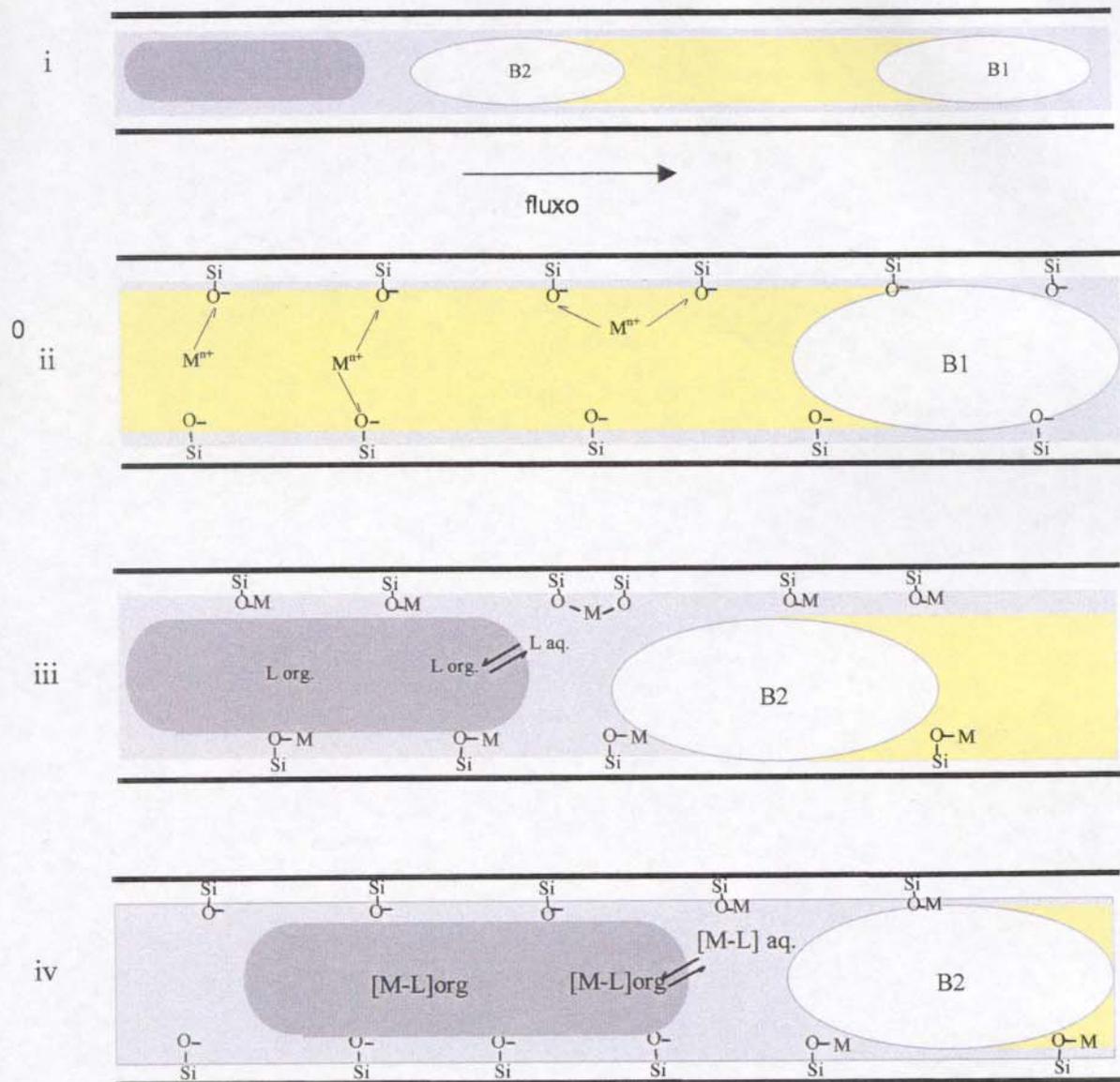


Figura 5. Mecanismo proposto para a extração líquido-líquido em MSFA. , amostra; , fase orgânica; , carregador; B1 e B2, bolhas formando o monossegmento. Em i temos a visão geral da amostra das bolhas e da fase orgânica; em ii, a adsorção do metal na superfície do vidro e formação do filme de amostra; iii, equilíbrio do ligante entre a fase orgânica e aquosa; iv, formação do complexo e o equilíbrio do mesmo entre a fase orgânica e aquosa [5].

A principal característica deste sistema de extração se fundamenta na capacidade que os metais têm de se ligar aos sítios ativos do vidro e, desta forma, a extração não fica limitada apenas à película que se forma na superfície do tubo.

Alguns trabalhos recentes de extração líquido-líquido, utilizam um sistema onde apenas a película orgânica formada na parede de tubo de teflon ou PTFE é responsável pela extração do analito, o qual é extraído novamente para um monossegmento de uma solução aquosa. Estes sistemas mostraram uma grande capacidade de concentração do analito (até 150 vezes)[31-32].

Da Silva e colaboradores demonstraram, em um trabalho bastante interessante, que é possível utilizar o sistema monossegmentado e a capacidade de soluções aquosas de formarem uma película sobre o vidro para realizar a absorção e determinação de gases [49,52]

A ligação do analito a sítios ativos do vidro pode ter algumas vantagens, como por exemplo, uma extração mais eficiente, diminuindo o comprimento da bobina de extração e aumentando a frequência de análise. Uma outra possibilidade para este sistema, é utilizar a capacidade de ligação dos metais na superfície do tubo para tornar a extração seletiva, utilizando-se uma superfície modificada adequadamente.

2. Parte experimental

2.1. Reagentes e Soluções

Todos os reagentes utilizados são de grau analítico (P.A.) e a água utilizada nas diluições foi previamente destilada e desionizada apresentando resistividade maior que $18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$ (sistema de desionização Milli-Q Plus Ultra Pure Water System – Millipore).

Foram utilizadas soluções-padrão estoque de 1000 mg L^{-1} de Zn(II), Cd(II) e Cu(II) (SIGMA), preparados a partir de seus respectivos metais. As soluções para análise foram obtidas por diluição da solução estoque, obtendo-se as concentrações 0,1; 0,25; 0,5; 1,0 e 2,0 mg L^{-1} em $\text{HNO}_3 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. Solução de mesma concentração de HNO_3 foi utilizada como branco. Para a limpeza do sistema utilizou-se solução de concentração igual a $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ deste ácido.

As soluções extratoras de ditizona foram obtidas a partir da dissolução de ditizona (Carlo Erba) em tetracloreto de carbono (ECIBRA) nas concentrações de 0,0005% a 0,01% m/v, em clorofórmio (NUCLEAR) e em tolueno (MERCK), somente na concentração de 0,005% m/v.

Para o estudo da composição da fase orgânica adicionou-se etanol anidro (CHEMCO) às soluções orgânicas nas proporções de 0,1 a 3% v/v. Antes de serem utilizadas as soluções eram desgaseificadas por cerca de cinco minutos (Ultra-som, Thornton T14-Art-Lab).

No caso do PAN, as soluções extratoras foram obtidas a partir da dissolução de PAN (NUCLEAR) nas concentrações 0,0025% a 0,01% m/v em tolueno, e somente na concentração de 0,1% m/v em tetracloreto de carbono e em clorofórmio.

Para o estudo da composição da fase orgânica foi adicionado etanol anidro (CHEMCO) às soluções orgânicas nas proporções de 0,1 a 3% v/v.

Em relação ao Na-DDTC, as soluções foram obtidas adicionando etanol na proporção de 1 a 4% v/v, nos solventes orgânicos estudados e saturando a solução com 0,04% m/v de Na-DDTC. A solução foi posteriormente filtrada em papel de filtro quantitativo. Este procedimento foi realizado para se obter a maior concentração possível do ligante visto que a sua solubilidade em solução orgânica é pequena.

A solução tampão, que constitui o fluido transportador, foi obtida a partir da dissolução de 1,0 grama de NH_4Cl e 6,0 mL de amônia 28-30% em água, completando-se o volume para 1000 mL. Desta forma, obteve-se solução com concentração aproximada de $8,8 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ de NH_3 e $1,9 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ de NH_4Cl . Para tamponar a solução com a amostra, que deve entrar no sistema com aproximadamente o mesmo pH que a solução transportadora, foi utilizada uma solução tampão com o dobro da concentração desta, já que o tamponamento é feito por confluência em linha na proporção entre as vazões igual a 1:1 (de vazão).

As soluções-tampão utilizadas no estudo do pH, foram obtidas dissolvendo-se 1 grama de NH_4Cl em 800 mL de água deionizada, acertando-se o valor do pH com NH_4OH concentrado, e completando-se volume para 1000 mL. Obteveram-se, desta maneira, soluções com pH na faixa de 8 a 10,6. As soluções-tampão utilizadas na confluência com a amostra, foram obtidas pelo mesmo procedimento utilizando-se o dobro da quantidade de reagentes.

Para a realização do estudo da melhor vazão a ser utilizada no sistema de fluxo, também se realizou extrações manuais para comparar com os resultados obtidos em fluxo, considerando estas como extrações em vazão zero. Estas extrações foram realizadas empregando-se as mesmas condições utilizadas em fluxo, mantendo-se a mesma proporção entre volume de amostra e de fase orgânica. A amostra e a fase orgânica foram adicionadas em um balão volumétrico de 10 mL e agitadas vigorosamente, a fase orgânica foi em seguida bombeada em direção ao detector, sendo que o segmento da mesma continha cerca de 4 mL.

2.1.2. Estudo de interferentes

O estudo de interferentes foi realizado para extrações de íons Zn(II) (1mg L^{-1}) com ditizona. Foram estudados os íons metálicos, Fe(III), Cu(II), Cd(II), Pb(II), Hg(II) e Ni(II), como interferentes. A concentração destes metais foram variadas entre $0,1$ a 10 mg L^{-1} na amostra de Zn(II) partindo-se de uma solução estoque de 1000 mg L^{-1} de cada metal, as quais foram obtidas pela dissolução dos seus respectivos sais, sendo $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, NiCl_2 e HgCl_2 .

2.1.3. Análise de amostras de medicamentos

A digestão dos comprimidos foi realizada triturando-se, em um almofariz com pistilo, três comprimidos de cada marca e pesando-se em uma balança analítica $0,0271\text{ g}$ de amostra relativa ao comprimido ZINCOPAN®, e $0,0148\text{ g}$ relativa ao comprimido ZINCO da FONTOVIT. As amostras foram digeridas em 10 mL de ácido sulfúrico concentrado, em refluxo em um erlenmeyer tampado com vidro de relógio, com a adição progressiva de ácido nítrico até o clareamento da solução. Em seguida o excesso de ácido foi evaporado por completo e o sólido foi dissolvido em 100 mL de ácido nítrico $10^{-3}\text{ mol L}^{-1}$. A partir desta solução tomou-se uma alíquota de 10 mL , a qual foi diluída para 100 mL com ácido nítrico $10^{-3}\text{ mol L}^{-1}$.

Para a digestão das amostras de colírio tomou-se uma alíquota de 10 mL de cada colírio, evaporou-se a água por completo, o sólido restante foi dissolvido em uma mistura de 5 mL de ácido clorídrico e 5 mL de ácido nítrico. A solução foi deixada em refluxo em um erlenmeyer tampado com um vidro de relógio, até que toda a solução evaporasse e adicionaram-se, a seguir, 10 mL de água deionizada. Após a evaporação completa desta, o sólido foi dissolvido em 100 mL de ácido nítrico $10^{-3}\text{ mol L}^{-1}$ em um balão volumétrico, tomou-se uma alíquota de 20 mL

relativa ao colírio LERIN[®] que foi diluída para 100 mL e uma alíquota de 10 mL relativa ao colírio BLUMEN que também foi diluída para 100 mL, ambos em ácido nítrico 10^{-3} mol L⁻¹.

Os valores de concentração das amostras obtidos com o sistema em estudo, foram comparados com os obtidos por um Espectrômetro de Absorção Atômica (Perkin Elmer) modelo 5100, equipado com lâmpada de zinco e lâmpada de deutério como corretor de fundo.

2.2. Sistema de Fluxo.

O sistema de fluxo foi construído de modo a possibilitar a realização de extrações simples, ou seja a amostra e extrator passando uma única vez pelo sistema, ou para pré-concentração onde é possível a injeção de mais de uma amostra aumentando assim a concentração do analito na fase orgânica. Com este sistema é possível ainda realizarmos a extração em vários ciclos, fazendo com que amostra e extrator passem várias vezes pelo tubo, em um movimento reverso.

Pela Figura 6 podemos observar o esquema do sistema construído. As microválvulas eletromecânicas de três vias (PTFE, 12V, 80mA, N Research) são responsáveis pelo desvio de fluxo para a adição de fase orgânica e, no caso de se trabalhar com a extração com mais de um ciclo, o acionamento de todas ao mesmo tempo permite que o fluxo seja invertido. O fluxo retorna ao sentido normal desligando-se todas as válvulas. As linhas pontilhadas indicam o caminho do fluxo quando as válvulas estão ligadas, as linhas cheias indicam o caminho quando estas estão desligadas. Essas válvulas estão interfaceadas ao microcomputador através de uma interface PCL-711S (PC-Multilab) que permite ao computador controlar o acionamento das mesmas.

Os sensores ópticos (PCST-2.003) são utilizados para a monitoração das bolhas de ar e fase orgânica. É por intermédio deles que o computador determina o momento de realizar determinada operação. Como os óptos são sensíveis a mudança de intensidade de radiação eletromagnética, estes podem monitorar a passagem de uma bolha e, através da interface, enviar um sinal ao computador que inicia o procedimento indicado pelo programa [53].

Uma bomba peristáltica multicanal (Ismatec MP-13R) foi utilizada para a propulsão das soluções. O bombeamento das soluções aquosas ácidas foi realizado por intermédio de tubos de Tygon[®](Norton Co.) e o das alcalinas, através de tubos de Viton[®](E. I. du Pont de Nemours & Co.). Tubos de teflon (0,8 mm de diâmetro interno) foram utilizados nas linhas de transmissão e nas alças de amostragem.

A injeção da amostra em forma de monossegmento, foi realizada através de um injetor proporcional. A extração dos metais é realizada em um tubo de vidro Pyrex[®] VBTR (borossilicato termo-resistente), de diâmetro interno aproximado de 3 mm e comprimento e 60 cm .

O sistema de detecção utilizado é composto de uma lâmpada halogênio/tungstênio. A luz é conduzida até o detector por um cabo de fibra ótica. Como detector foi utilizado um fotodiodo [54]. Detector e fonte de luz foram acoplados perpendicularmente ao tubo de vidro, em um suporte feito de teflon[®] grafitado. O caminho ótico da cela é determinado pelo diâmetro interno do tubo de vidro. Neste sistema a luz transmitida pela fibra ótica passa por um filtro de interferência (532 nm, Ealing), pelo tubo com a solução e atinge o fotodiodo que responde à intensidade da luz, isto é, quanto maior a intensidade da luz maior a corrente que passa pelo diodo.

A injeção da fase orgânica é realizada por um sistema constituído de um motor de passo acoplado a um posicionador linear (RS) e uma seringa analítica de vidro com embolo de teflon 10 mL (Hamilton). O motor é interfaceado ao microcomputador, permitindo o controle preciso do número de passos executados

por ele, possibilitando desta forma, a injeção de volumes exatos e da ordem de microlitros.

O programa utilizado para comandar o sistema via interface, foi escrito em Visual Basic versão 3.0 . O fluxograma do programa de controle e aquisição de dados é mostrado na Figura 7.

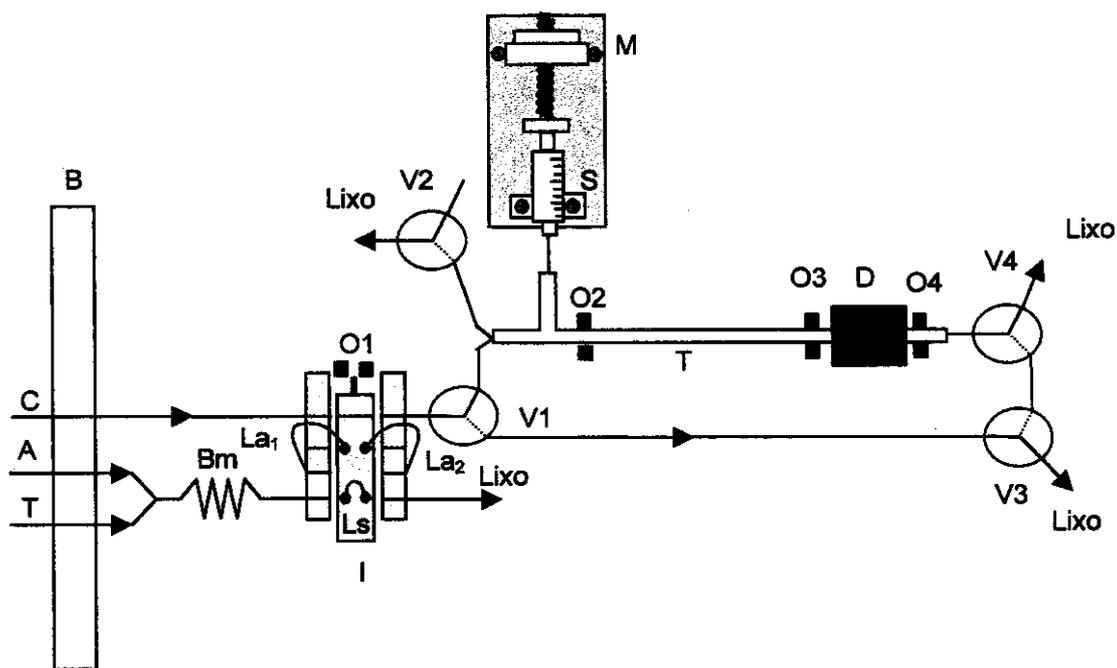


Figura 6. Diagrama esquemático do sistema de extração líquido-líquido com MSFA . A, amostra; B, bomba peristáltica; Bm, bobina de mistura; C, carregador; D, detector; I, injetor; La₁ e La₂, alças carregadas com ar; Ls, alça de amostragem; M, motor de passo; O1 a O4, chaves ópticas; S, seringa; T, tampão; V1 a V4, válvulas solenóides de três vias.

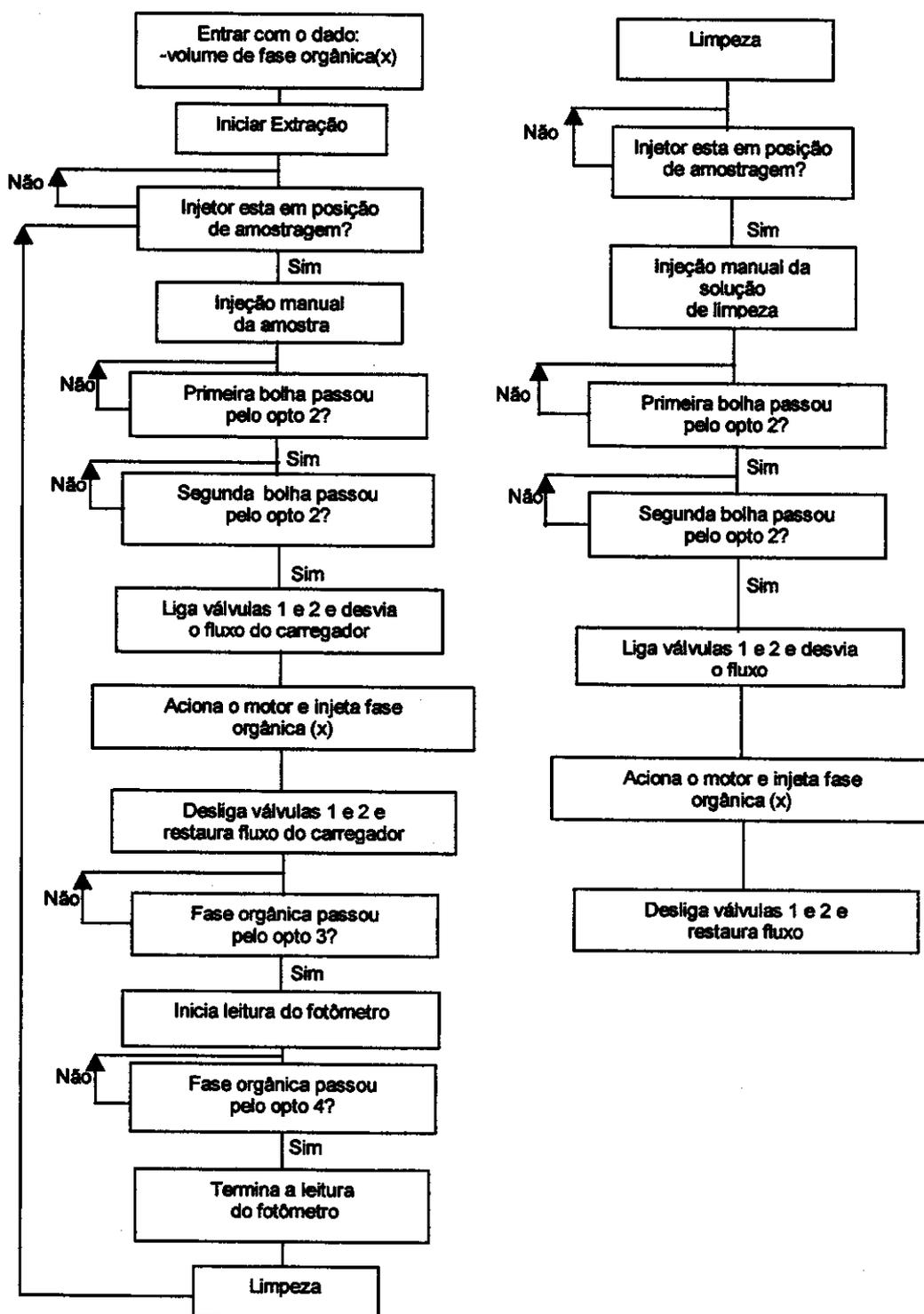


Figura 7. Fluxograma do programa de controle e aquisição de dados.

3. Resultados e Discussão

3.1. Desenvolvimento de um sistema de injeção de fase orgânica

O sistema de extração proposto no trabalho anterior [51], possuía um injetor de fase orgânica baseado em uma válvula eletromecânica de 3 vias. Uma bomba peristáltica era responsável pelo bombeamento da fase orgânica através da válvula, controlando o volume injetado através do tempo de abertura. Problemas relativos à contaminação, bolhas que se formavam no seu interior devido a circulação da solução orgânica e dificuldade de reprodução dos volumes injetados quando estes eram muito pequenos, são gerados quando este tipo de injetor é utilizado. Desta forma, optou-se, neste trabalho, por se desenvolver um novo sistema de injeção, que permitisse maior repetibilidade para pequenos volumes e eliminasse a formação de bolhas no interior da fase orgânica.

O sistema montado é constituído de uma seringa de qualidade de 10 mL (Hamilton 1010 TTL, com êmbolo de teflon), conectada a um motor de passo. Na saída da seringa existe uma válvula eletromecânica de três vias para controlar o carregamento da solução e a injeção das quantidades determinadas. Apesar de também se utilizar uma válvula, neste caso, a solução não precisa ser continuamente bombeada através dela, e as bolhas não se formam. A Figura 8 mostra a curva que relaciona o número de passos do motor ao volume de H₂O, transferido. Pode-se observar a boa linearidade do sistema. A sua precisão pode ser observada através dos dados da Tabela 1.

Através da interface é possível controlar o número de passos, a velocidade e o sentido do motor. O comando é realizado através do envio de uma seqüência de pulsos pelo computador, os pulsos passam por um circuito eletrônico de controle, construído para esse fim, e acionam as bobinas do motor, alternadamente.

O circuito (Figura 9) apresenta-se ligado ao bit 0 (pino 20), 1 (pino 21) e 2 (pino 22) do "latch" de saída digital da interface de controle. A sequência de pulsos é endereçada ao circuito integrado SAA 1027 (PHILLIPS), que gera em sua saída uma outra sequência de pulsos, necessária para acionar duas a duas, e alternadamente, as bobinas (B1, B2, B3, B4,) do motor de passos. Para isto é necessário que em suas entradas sejam apresentados valores maiores que 8,5 V, para nível lógico alto, e menor que 4,5V, para nível baixo. Os dois níveis são obtidos a partir de amplificadores operacionais (LM 348), que geram uma saída de +12V e -12V para os níveis lógicos alto e baixo, respectivamente. Como o circuito integrado não pode trabalhar em tensão negativa muito alta, foram utilizados diodos (1N4001) para limitá-la em aproximadamente - 0,7V, tomado-a apropriada.

Uma fonte simétrica de +12 V e -12 V foi construída para impedir que o motor sobrecarregasse a alimentação dos demais circuitos utilizados.

Tabela1. Relação entre o número de passos executados pelo motor e o volume de H₂O escoado pela seringa. O volume foi determinado através de cálculos a partir de 10 medidas da massa de água escoada à 28 °C

Número de passos	Volume de H ₂ O (μl)	Desvio padrão absoluto (μl)
10	38,0	1,0
25	114,0	0,7
50	215,0	1,1
100	449,0	0,6
200	890,0	0,7
300	1357,0	1,3

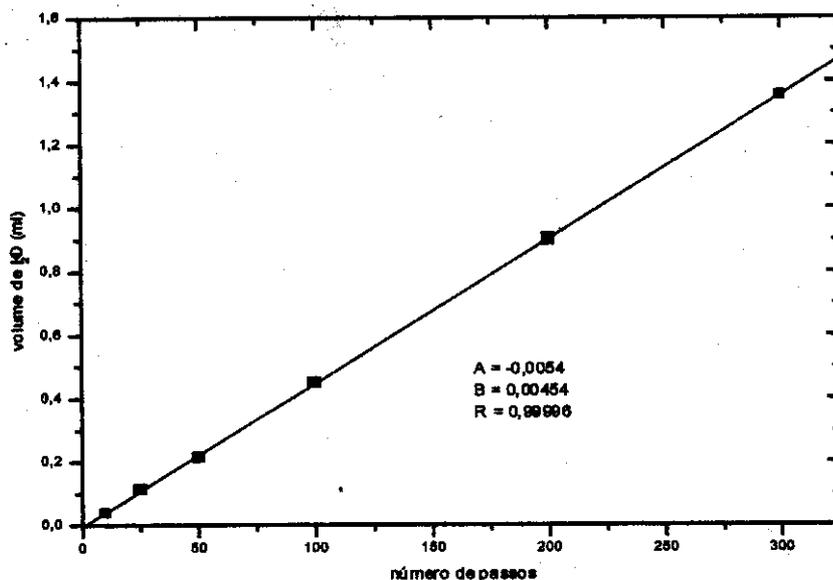


Figura 8. Curva relacionando número de passos do motor com o volume escoado pela seringa.

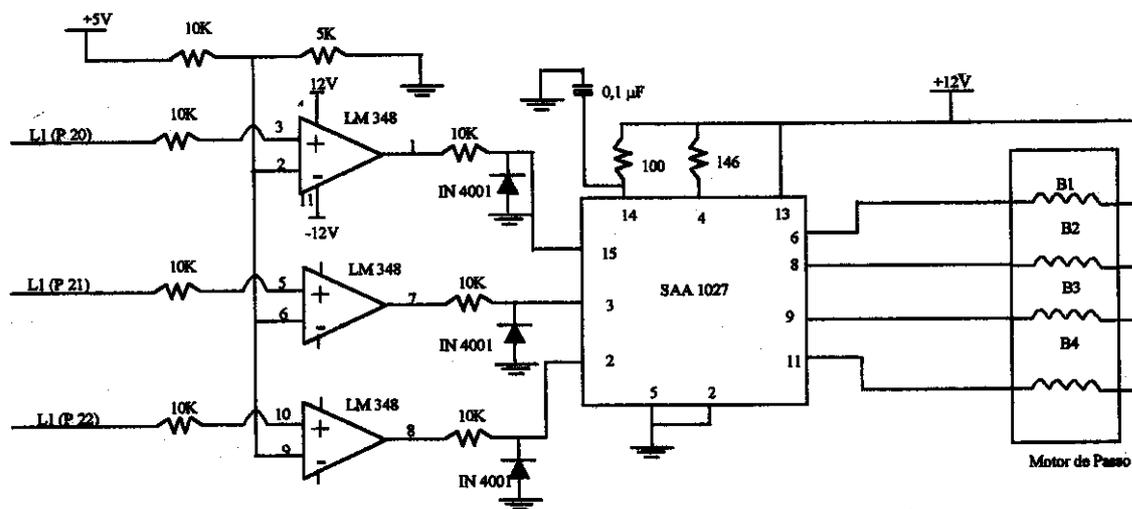


Figura 9. Diagrama esquemático de circuito de controle do motor de passos.

3.2. Sistema de detecção

Iniciou-se o trabalho com um sistema de detecção formado por um diodo emissor de luz (LED), como fonte de luz, e um fotodiodo como detector. Contudo, observamos que os complexos de ditizona, formados com os metais propostos, absorviam em uma região do espectro visível em torno de 520nm a 535nm. Como não há LEDs que emitem nesta região, a solução foi a substituição do LED por uma fonte de luz branca, e a utilização de filtros de interferência para selecionar o comprimento de onda desejado.

A fonte de luz é uma lâmpada de halogênio com filamento de tungstênio. A luz gerada passa pelo filtro de interferência, inserido na própria fonte, e é conduzida à cela de detecção por um cabo de fibra ótica. Um fotodiodo é utilizado como detector.

Como pode ser observado na Figura 10, o novo sistema de detecção é mais sensível e mantém a linearidade por uma faixa de concentração maior. O sistema tornou-se mais caro, devido à fonte de luz, mas ainda apresenta a vantagem de permitir a detecção em linha.

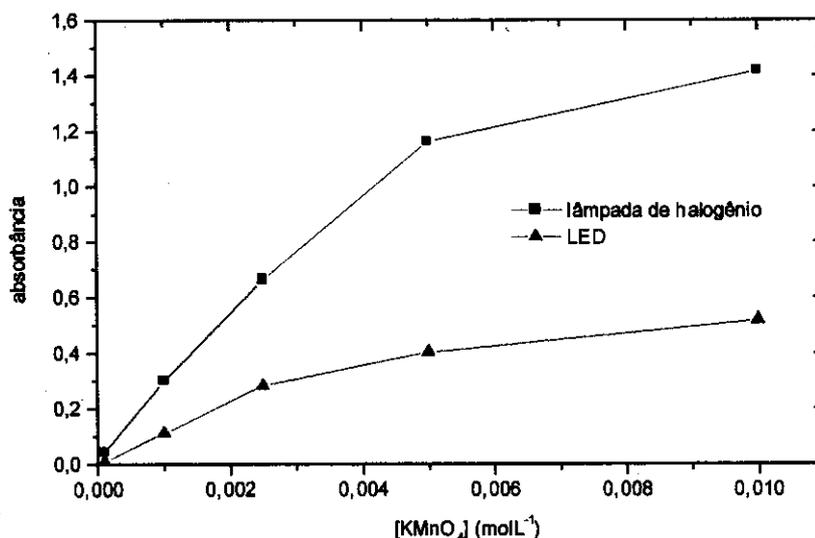


Figura 10. Comparação de linearidade e sensibilidade do sistema de detecção com LED verde ($\lambda_{\text{max}} = 568 \text{ nm}$) e com lâmpada de halogênio como fonte de luz, utilizando um filtro com λ_{max} em 530 nm. E empregando soluções de KMnO_4 .

O sistema de detecção, Figura 11, utiliza o próprio tubo como cela de detecção, o qual possui diâmetro interno de aproximadamente 0,3 cm. Para impedir que a luminosidade externa interferisse nas medidas, foi construído um suporte de teflon grafitado, pelo interior do qual passa o tubo de vidro, e onde os cabo de fibra ótica e fotodiodo são posicionados perpendicularmente ao tubo

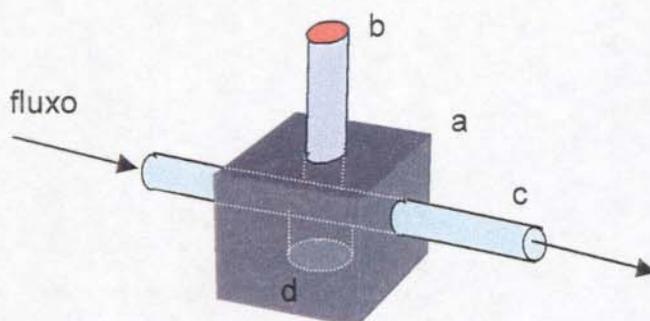


Figura 11. Diagrama esquemático da cela de detecção em linha; a, cela construída com teflon grafitado; b, cabo de fibra ótica; c, tubo de vidro (0,3 cm de diâmetro interno) por onde passa a amostra; d, fotodiodo.

3.3. Ligantes Cromogênicos Estudados

3.3.1. Ditizona

O primeiro agente extrator a ser testado foi a ditizona, um ligante pouco seletivo, bastante sensível e amplamente utilizado em extrações líquido-líquido [55,56]. Possui fórmula molecular ($\text{CH}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{S}$), é um sólido amorfo de cor azul escura. Através da Figura 12, podemos observar sua estrutura. Os complexos

formados com Zn(II), Cd(II) e Cu(II) possuem duas moléculas de ditizona ligadas ao metal. Em clorofórmio, a solução do ligante apresenta cor azul esverdeada enquanto que em tolueno e tetracloreto de carbono a solução é esverdeada; já a solução do complexo formado com Cu(II), Zn(II) e Cd(II) é avermelhada nos solventes estudados.

O pH ótimo para extração manual varia de acordo com o solvente utilizado, mas para a maioria, ele se encontra acima de 7 [55].

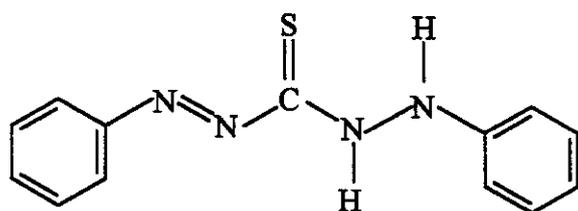


Figura 12. Estrutura proposta para a molécula de ditizona [55].

3.3.2. 1-(2-piridilazo)-2-naftol (PAN)

O ligante cromogênico 1-(2-piridilazo)-2-naftol (PAN) é, juntamente com a ditizona, um dos compostos mais utilizados em extrações líquido-líquido com posterior detecção espectrofotométrica. É um composto sólido amorfo, alaranjado, com massa molar de 249,28 g mol⁻¹ e ponto de fusão compreendido entre 141 e 142 °C. É bastante solúvel em solventes orgânicos ou em soluções aquosas bastante ácidas ou alcalinas (pH < 2,5 ou > 12), onde se encontra na forma protonada e aniônica, respectivamente. Em toda a faixa compreendida entre o pH 2,5 e 12 o composto se apresenta predominantemente na forma neutra e é capaz de reagir com íons metálicos, levando à formação de complexos coloridos, os quais, em sua grande maioria, apresentam coloração avermelhada, Figura 13 [57,58].

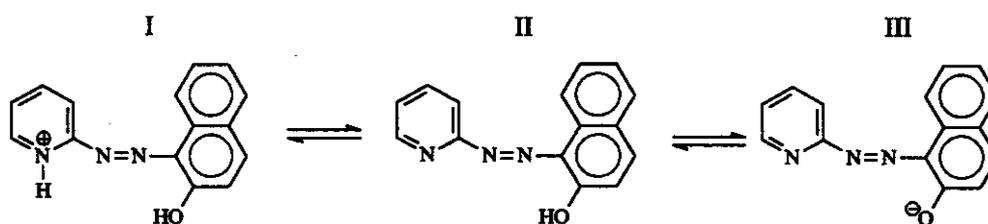


Figura 13. Equilíbrio ácido - base do ligante PAN; I, forma protonada em $\text{pH} < 2,5$; II forma neutra $12 < \text{pH} < 2,5$; III, forma aniônica $\text{pH} > 12$.

3.3.3. Dietilditiocarbamato de Sódio (Na-DDTC)

Dietilditiocarbamato de sódio é um composto sólido cristalino branco, com massa molar igual a $225,3 \text{ g mol}^{-1}$, e é muito solúvel em água (35 g em 100 mL), Figura 14. O sólido é estável, as soluções ácidas se decompõem rapidamente, enquanto as soluções alcalinas são razoavelmente estáveis. Na extração de cobre o ligante forma complexos na proporção 2:1 de cor amarela com absorção máxima em $\lambda = 436 \text{ nm}$, quando extraído em tetracloreto de carbono [58-59].

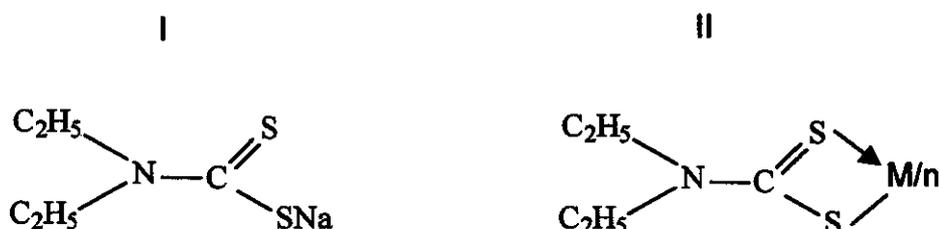


Figura 14. Estrutura proposta para dietilditiocarbamato de sódio, I; forma de ligação com o metal, II.

Nas extrações manuais o dietilditiocarbamato de sódio é utilizado na fase aquosa e apenas após a formação do complexo é extraído por uma fase orgânica. Este trabalho, porém, irá se utilizar do fato deste ligante ser solúvel em etanol,

para dissolvê-lo em solventes orgânicos com pequenas quantidades do álcool e estudar o seu comportamento.

Apesar da absorvidade molar do Cu-DDTC ser baixa ($1,4 \times 10^4 \text{ mol}^{-1}$, à 436 nm) este apresenta a grande vantagem de ser seletivo para íons cobre [57].

Em vista desta baixa absorvidade molar, quando comparado aos demais complexos estudados, foi necessário utilizar uma cela de medida em forma de U, para que se pudesse aumentar o caminho ótico e continuar efetuando a detecção em linha. A cela apresenta caminho ótico de 1,5 cm ou seja cerca de cinco vezes o caminho utilizado no estudo dos ligantes anteriores.

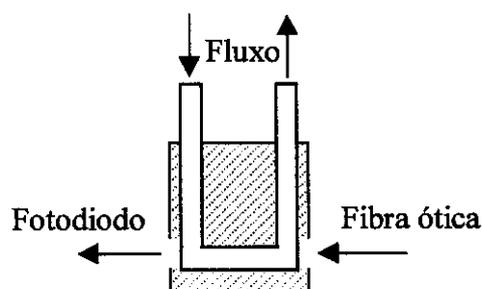


Figura 15. Vista lateral e em corte da cela de detecção, volume de 90 μL .

3.4. Estudo do Efeito da Adição de Etanol na Fase Orgânica

Em testes preliminares observou-se que a adição de etanol às soluções extratoras favorecia muito a extração, o que levou a um estudo mais detalhado do seu efeito.

3.4.1. Efeito da adição de etanol nas extrações com Ditizona

Para o estudo do efeito do etanol nas extrações realizadas com qualquer dos ligantes estudados, partiu-se das condições estabelecidas por Facchin em seu trabalho de doutorado, para as extrações com 1-2-(piridilazo)-2-naftol (PAN) [5]. Desta forma as condições de extração são: vazão de $1,5 \text{ mL min}^{-1}$, pH igual a 10 em tampão amônia, concentração de ditizona de 0,001%, $100 \mu\text{L}$ de fase orgânica e $200 \mu\text{L}$ de amostra aquosa, tubo de extração de 50 cm de comprimento e 0,3 cm de diâmetro interno.

Nas extrações com clorofórmio, observou-se que a adição de etanol promove um aumento gradativo na eficiência de extração e este aumento ocorre até a adição de 1% do álcool, a partir do qual ocorre a estabilização do efeito e a eficiência se mantém constante. Acima de 3% de etanol, o segmento de fase orgânica se torna muito irregular, devido à forte interação com a superfície do tubo, podendo ocorrer, inclusive o seu rompimento. Através das Figuras 16 e 17, podemos observar o comportamento da capacidade de extração da fase orgânica em relação à quantidade de álcool adicionado.

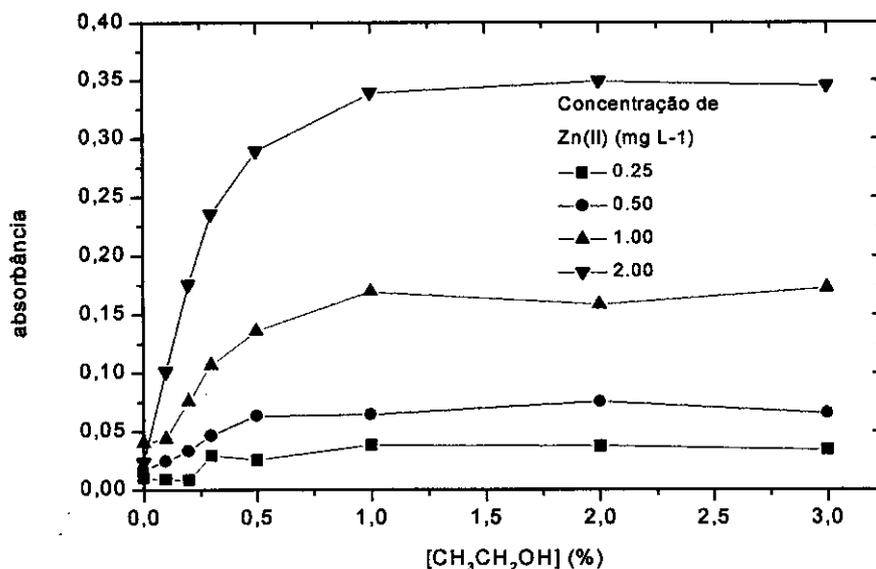


Figura 16. Efeito da adição de etanol para a extração de Zn(II) com ditizona em clorofórmio. Cada curva corresponde a uma concentração do metal.

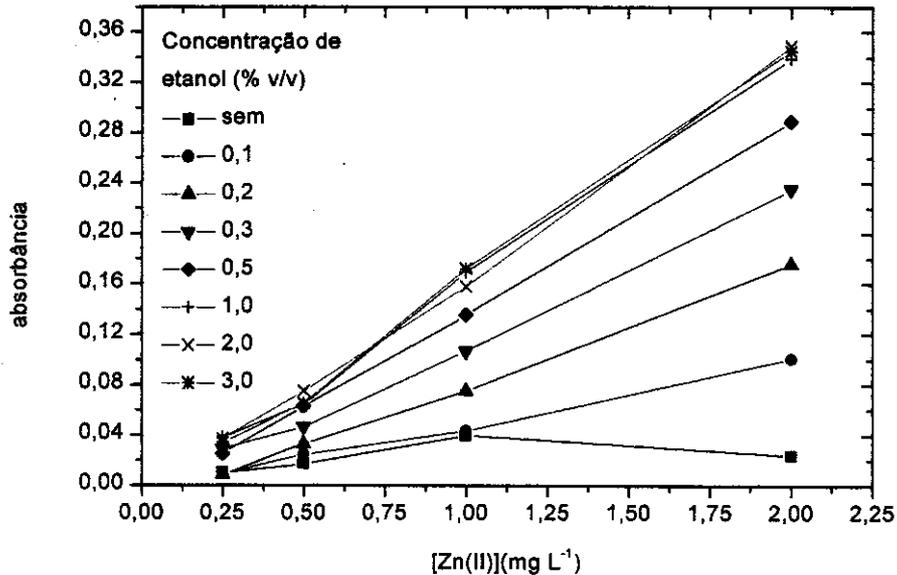


Figura 17. Efeito da adição de etanol para a extração de Zn(II) com ditizona em clorofórmio e álcool. Cada curva corresponde a uma concentração de etanol.

Após a observação do efeito do etanol na extração de zinco com ditizona em clorofórmio decidiu-se estudar o seu efeito em outros solventes. Procurou-se efetuar os estudos com solventes em que a ditizona apresentasse diferentes coeficientes de partição entre a fase aquosa e orgânica, por isso optou-se por tetracloreto de carbono e tolueno [55]. A escolha também levou em consideração a diferença de polaridade dos solventes, sendo o clorofórmio o mais polar dos três, o tolueno com uma polaridade intermediária, e o tetracloreto de carbono o menos polar.

O efeito do etanol na solução de ditizona em tetracloreto de carbono foi bastante acentuado. A extração não aumentou gradativamente como no caso anterior, mas sim de maneira abrupta (Figuras 18 e 19). Com apenas 0,1% de álcool já se obteve um grande aumento, em relação à extração sem álcool. Para as concentrações menores do metal, observa-se o patamar a partir de 0,3% de etanol, contudo, para as concentrações mais elevadas, observa-se que as concentrações de álcool acima de 1% são as que levam às melhores respostas, além de sinais mais bem definidos e de melhor repetibilidade.

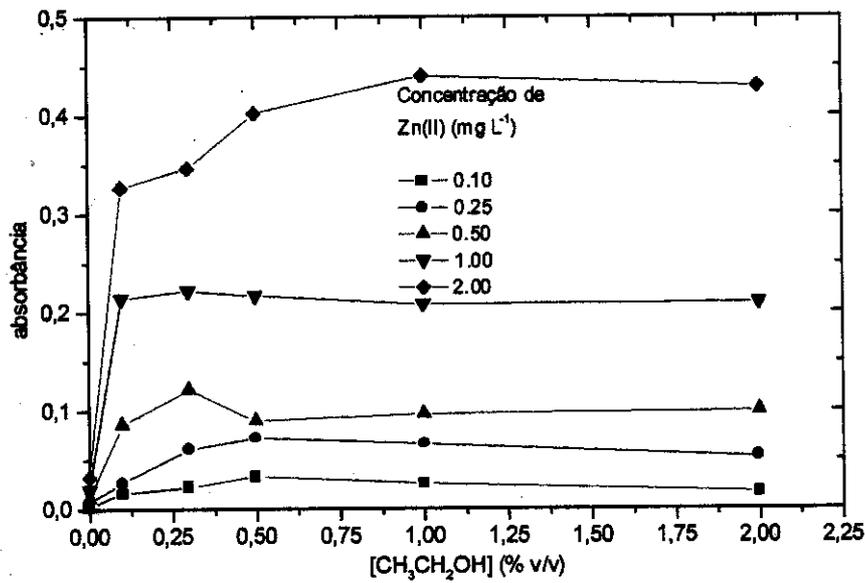


Figura 18. Efeito da adição de etanol para a extração de Zn(II) com ditizona em tetracloreto de carbono e etanol. Cada curva corresponde a uma concentração do metal.

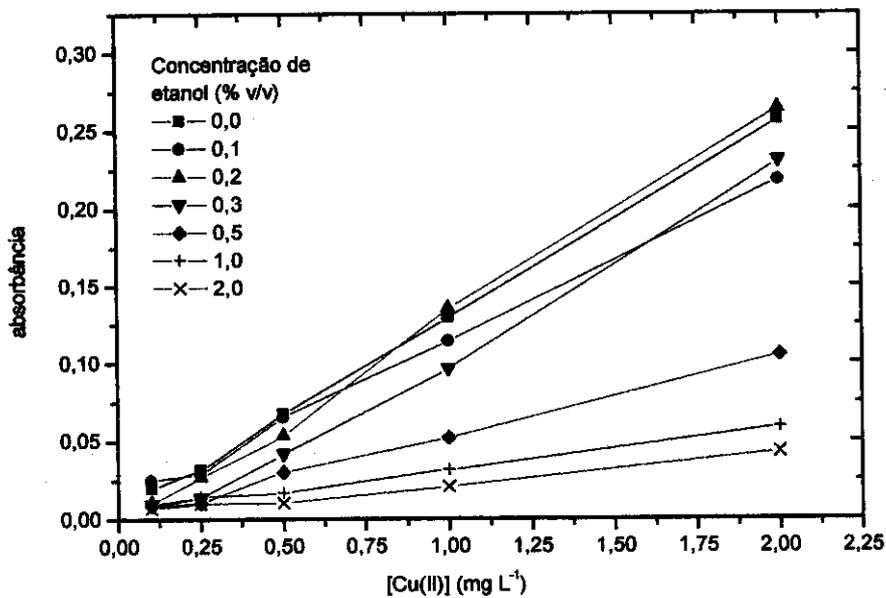


Figura 19. Efeito da adição de etanol para a extração de Zn(II) com ditizona em tetracloreto de carbono e etanol. Cada curva corresponde a uma concentração de etanol.

No caso da extração em tolueno, o álcool apresentou um efeito intermediário entre os dois casos anteriores. Obteve-se um pequeno aumento no sinal com a adição de 0,2% do álcool, contudo, com apenas 0,3% já se obteve o máximo de extração. Como mostram as Figuras 20 e 21.

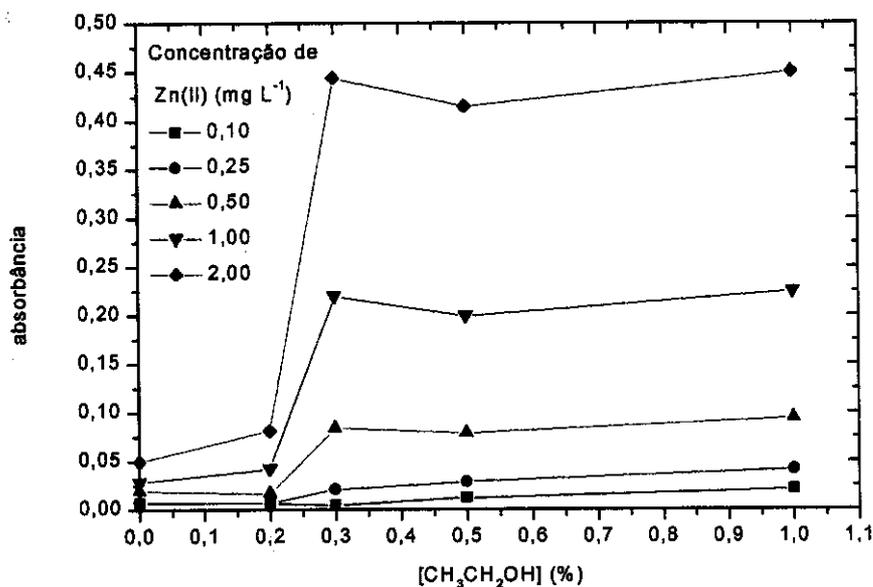


Figura 20. Efeito da concentração de etanol na extração Zn(II) com ditizona em tolueno e álcool. Cada curva corresponde a uma concentração do metal.

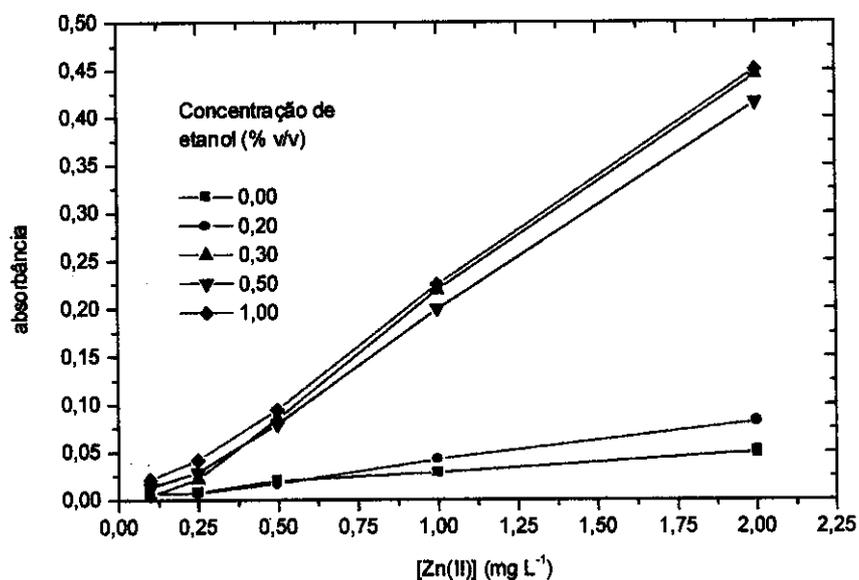


Figura 21. Efeito da concentração de etanol na extração Zn(II) com ditizona em tolueno e álcool. Cada curva corresponde a uma concentração do metal.

Para se escolher a melhor solução orgânica extratora, além da capacidade de extração, também foi levado em consideração as características do sinal obtido. O melhor sinal foi obtido com tetracloreto de carbono com 1% de etanol. Abaixo desta concentração a interação com a película é pequena e a extração se torna deficiente. Para o tolueno e clorofórmio, o máximo de extração ocorre com 2% de álcool, sendo que os sinais apresentam menor intensidade do que os obtidos com tetracloreto de carbono, nas condições de trabalho, para as extrações com íon Zn(II).

Sem a adição de etanol, os sinais aparecem em forma de picos, devido a concentração do metal na parte anterior do segmento orgânico.

3.4.2. Efeito da adição de etanol nas extrações com PAN

Os mesmos estudos efetuados para a ditizona foram realizados para o PAN, para encontrarmos a melhor concentração de etanol na fase orgânica. Mais uma vez ficou comprovado o efeito do etanol na eficiência de extração, contudo os resultados diferiram dos obtidos para a ditizona. As extrações foram realizadas com PAN (0,05% m/v), na vazão de $1,5 \text{ mL min}^{-1}$, pH igual a 10 em tampão amônia, para a extração de Cu(II), usando $200 \mu\text{L}$ de amostra e $100 \mu\text{L}$ de fase extratora.

Utilizando-se clorofórmio como solvente, podemos observar nas Figuras 22 e 23, que a adição de etanol resulta em uma perda de eficiência de extração para concentrações inferiores a 1% v/v. A partir do momento em que se atinge esta concentração, a eficiência aumenta e atinge um patamar, contudo este valor é inferior ao obtido com o solvente sem etanol.

Em relação a esta observação é importante ressaltar que, quando não se adiciona etanol à fase extratora, a homogeneização do segmento orgânico fica prejudicada, e ocorre uma concentração de complexo na parte anterior do segmento, assim como é observado com a ditizona. Neste caso, o sinal aparece em forma de pico, como se detalhará a seguir, ao passo que na presença de

etanol ocorre uma melhor homogeneização e o sinal se apresenta em forma de patamar. Podemos concluir que, se a altura do sinal obtido com etanol é próximo ou igual à obtida sem o álcool, houve uma extração mais eficiente no primeiro caso, visto que o ligante está igualmente distribuído por todo segmento. Este fato é comprovado pela contaminação dos “brancos” injetados após a extração. Quando o etanol está presente, basta um “branco” para se efetuar a limpeza, ao passo que sem o álcool, são necessários três “brancos”. Além destes aspectos, é possível observar através da Figura 23, que a utilização de etanol promove a obtenção de uma curva analítica com o coeficiente de correlação mais próximo de 1.

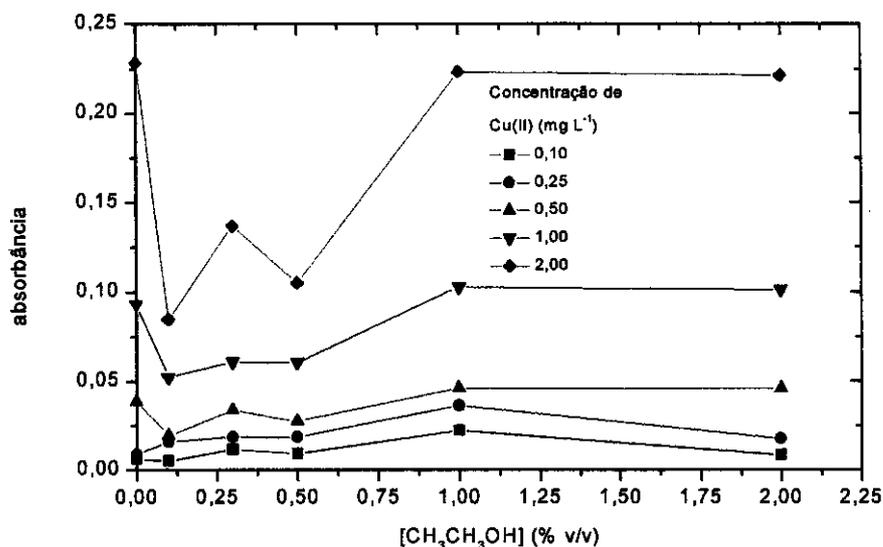


Figura 22. Efeito da concentração de etanol na extração de íons Cu(II) com PAN em clorofórmio. Cada curva corresponde a uma concentração de Cu(II).

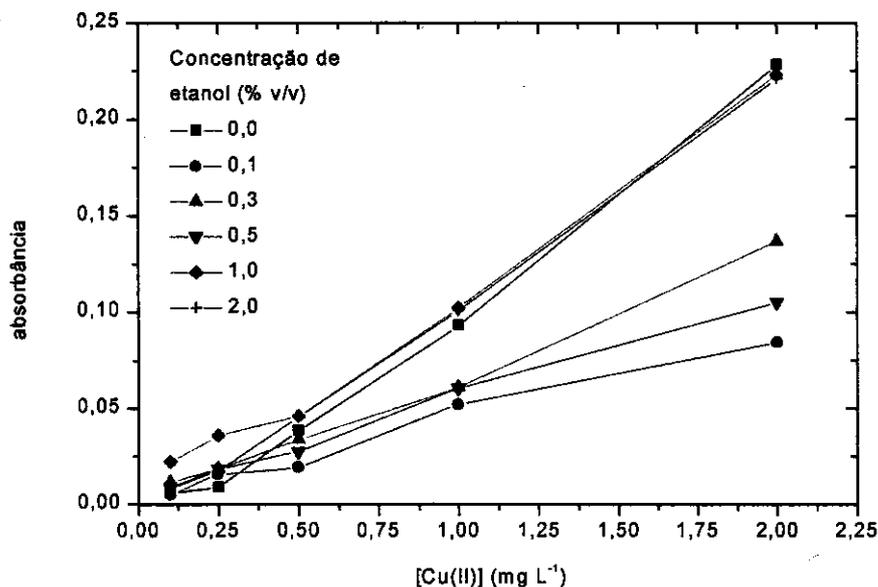


Figura 23. Efeito da concentração de etanol na extração de íons Cu(II) com PAN em clorofórmio. Cada curva corresponde a uma concentração de etanol.

No caso do tetracloreto de carbono, a eficiência de extração é máxima quando se utiliza 0,2% de etanol e vai decaindo progressivamente conforme sua porcentagem vai aumentando. Nas extrações sem álcool também há a concentração de complexo na parte anterior do segmento.

Pode-se observar pelas Figuras 24 e 25 que, acima de 0,5 % de etanol a extração praticamente não se processa. Apesar de as curvas serem aparentemente idênticas sem e com 0,2% de etanol, a sua utilização, neste caso, também promove a homogeneização do segmento e, conseqüentemente, uma extração mais eficiente e sinais com patamares bem definidos, o que facilita a análise dos resultados.

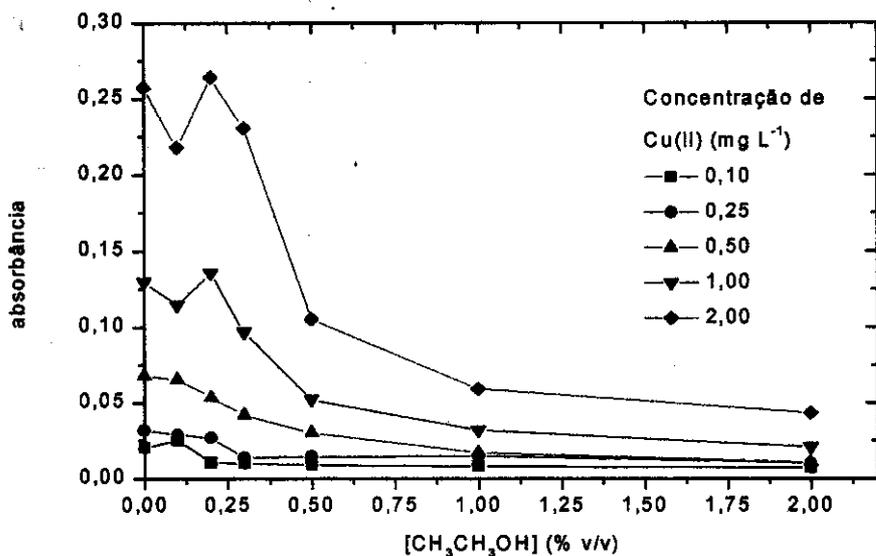


Figura 24. Efeito da concentração de etanol na extração de íons Cu (II) com PAN em tetracloreto de carbono. Cada curva corresponde a uma concentração de Cu(II).

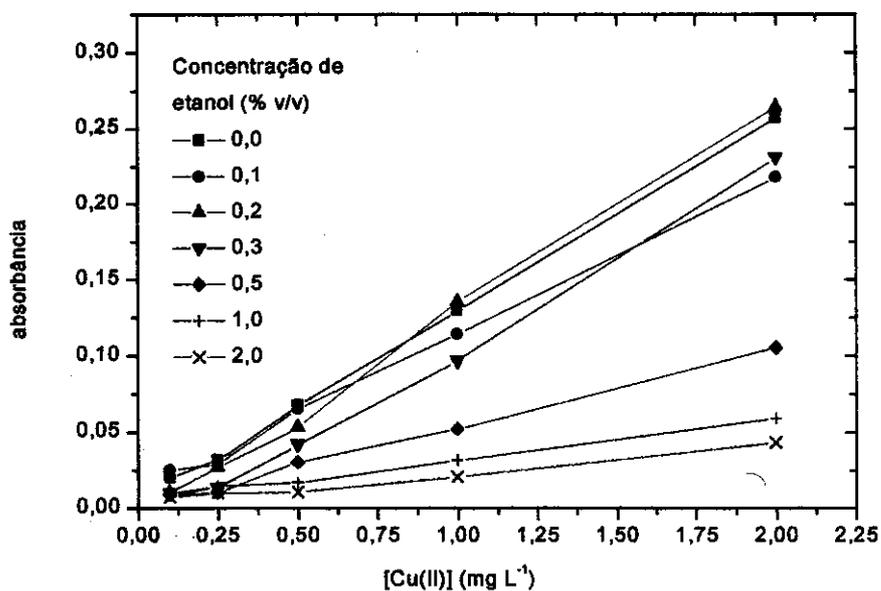


Figura 25. Efeito da concentração de etanol na extração de íons Cu (II) com PAN em tetracloreto de carbono. Cada curva corresponde a uma concentração de etanol.

Assim como no caso da ditizona, o PAN em tolueno apresentou comportamento semelhante àquele observado quando dissolvido em tetracloreto de carbono. Isto pode ser um indício de que este comportamento está relacionado com a polaridade da fase orgânica, já que tolueno e tetracloreto de carbono apresentam, entre si, polaridades próximas, as quais diferem do clorofórmio. A polaridade pode afetar diretamente a saída do ligante da fase orgânica e, conseqüentemente, a formação do complexo e a eficiência de extração.

Entre os três solventes investigados o tolueno foi o que apresentou os melhores resultados em termos de sensibilidade e repetibilidade dos sinais, quando se utiliza 0,2% de etanol. Em relação às extrações em tetracloreto de carbono, o máximo de eficiência é conseguida, também, com 0,2%, contudo os sinais obtidos apresentam-se bastantes irregulares, dificultando a sua análise. No caso do clorofórmio a máxima eficiência de extração ocorre com 1% de etanol, contudo os sinais são menos intensos em relação aos obtidos com tolueno, visando a extração de Cu(II).

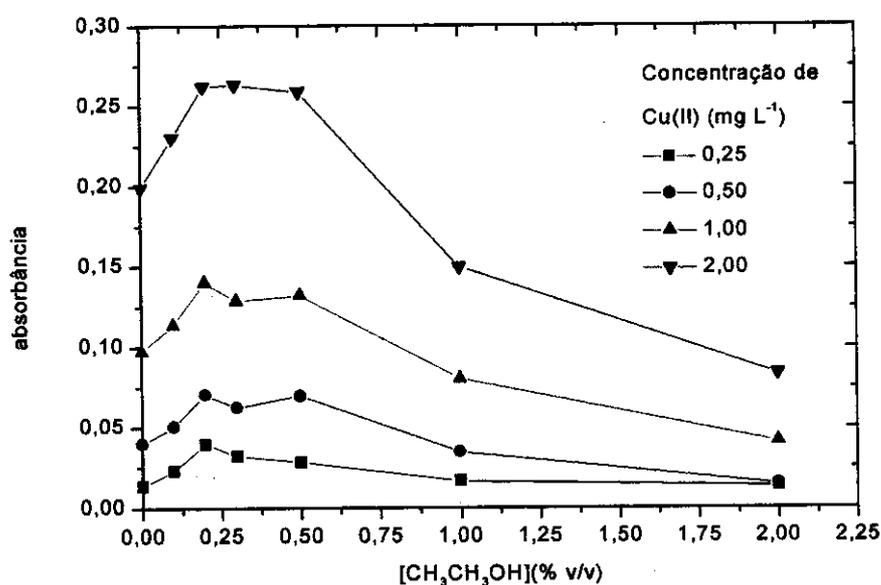


Figura 26. Efeito da concentração de etanol na extração de íons Cu (II) com PAN em tolueno. Cada curva corresponde a uma concentração de Cu(II).

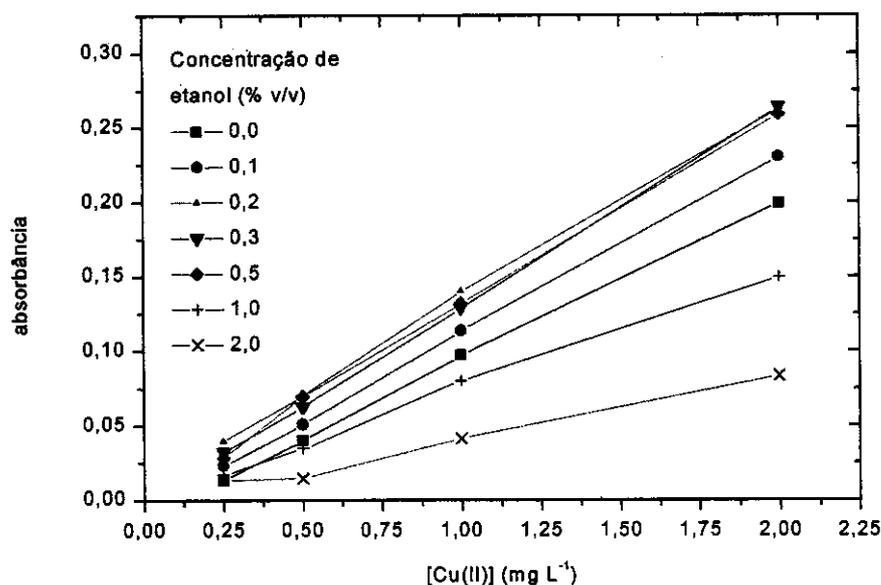


Figura 27. Efeito da concentração de etanol na extração de íons Cu (II) com PAN em tolueno. Cada curva corresponde a uma concentração de etanol.

3.4.3. Efeito da adição de etanol nas extrações com Dietilditiocarbamato de sódio

No caso do dietilditiocarbamato de sódio, os estudos de otimização da quantidade de etanol foram realizados de maneira distinta das anteriores. Sendo este ligante praticamente insolúvel nas fases orgânicas estudadas, o etanol desempenha papel fundamental na sua solubilização. Desta forma, o efeito da concentração de etanol também está relacionado com a concentração do ligante na fase orgânica.

As extrações foram realizadas em vazão de $1,0 \text{ mL min}^{-1}$, empregando-se $300 \mu\text{L}$ de amostra e $100 \mu\text{L}$ de fase extratora e a pH 10.

Os estudos foram iniciados com concentrações a partir de 1% de etanol v/v, onde a solubilidade do ligante começa a ser suficiente para se realizar as extrações; abaixo desta concentração de etanol a solubilidade do ligante é muito baixa, e praticamente não se obtém sinais. Nos três solventes investigados, com teores de etanol acima de 4% começa a ocorrer o turvamento da fase orgânica

devido a formação de emulsão e isto praticamente impossibilita a detecção espectrofotométrica direta, apesar da extração ainda se processar. Neste caso, há a passagem de pouca luz pelo segmento devido a turbidez do mesmo, causando um sinal de branco muito alto levando à saturação do sinal espectrofotométrico.

Em tetracloreto de carbono e em tolueno, a faixa em que a solução extratora se apresenta de forma límpida (ao atingir o detector) foi de 0 a 3 % v/v de etanol. Em clorofórmio podemos trabalhar com até 4% do álcool. Sem etanol praticamente não obtemos sinal, devido à pouca quantidade de DDTC dissolvido na fase orgânica.

Com 1% de etanol, em todos os solventes estudados, já foi possível obter um ganho muito grande na eficiência de extração. Acima deste valor a eficiência se mantém constante para clorofórmio e tetracloreto de carbono, e diminui no caso do tolueno.

Entre os solventes estudados o tetracloreto de carbono foi o que apresentou os melhores resultados, Utilizando 3% de etanol, sendo obtida maior sensibilidade além de boa repetibilidade e sinais bem definidos.

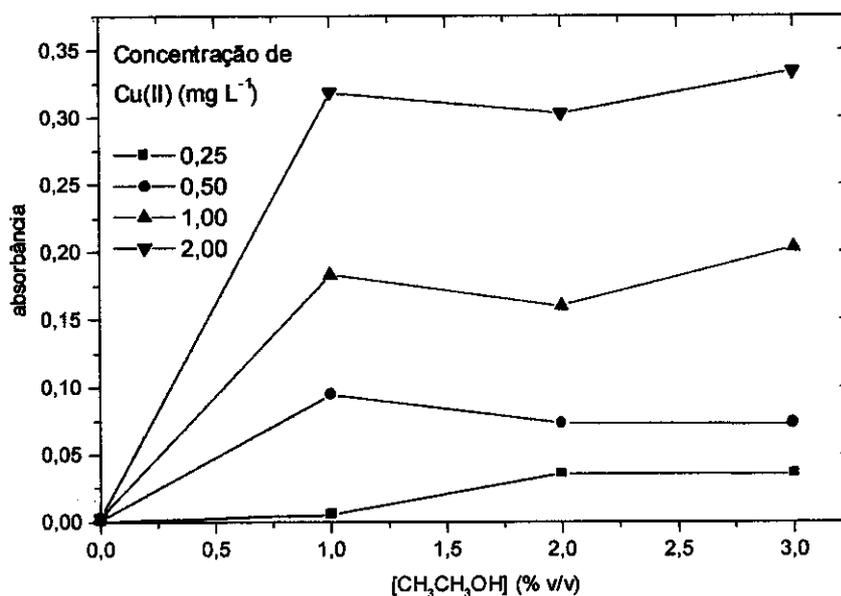


Figura 28. Efeito da concentração de etanol na extração de íons Cu(II) com Na-DDTC em tetracloreto de carbono. Cada curva corresponde a uma concentração de Cu(II).

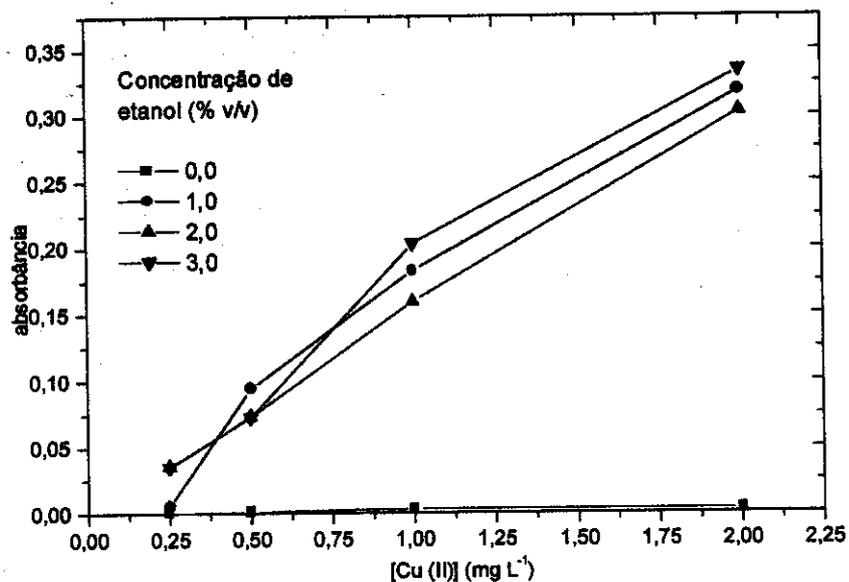


Figura 29. Efeito da concentração de etanol na extração de íons Cu(II) com Na-DDTC em tetracloreto de carbono. Cada curva corresponde a uma concentração de etanol.

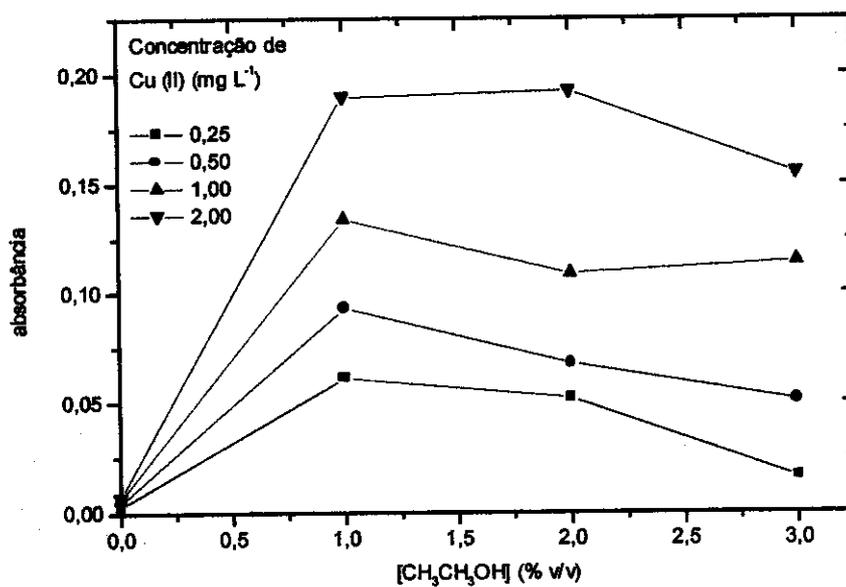


Figura 30. Efeito da concentração de etanol na extração de íons Cu(II) com Na-DDTC em tolueno. Cada curva corresponde a uma concentração de Cu(II) .

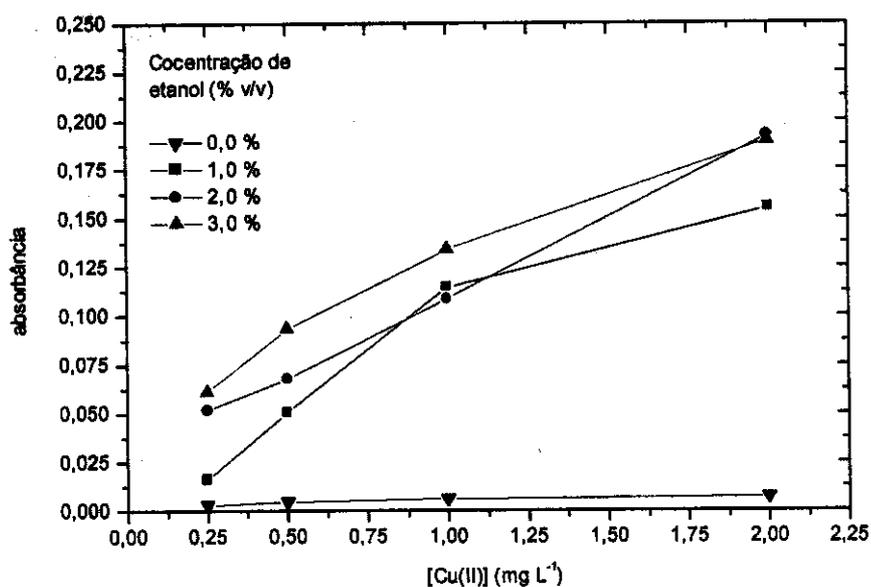


Figura 31. Efeito da concentração de etanol na extração de íons Cu(II) com Na-DDTC em tolueno. Cada curva corresponde a uma concentração de etanol.

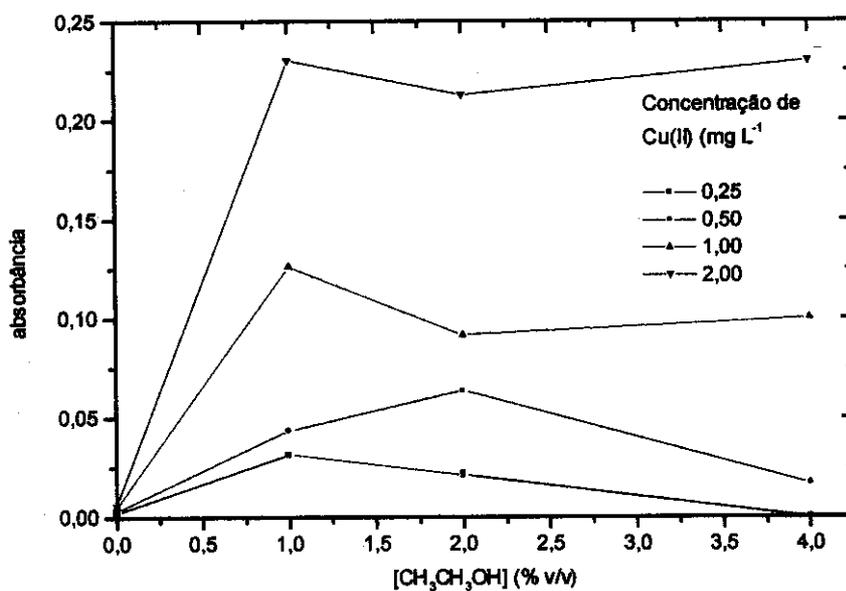


Figura 32. Efeito da concentração de etanol na extração de íons Cu(II) com Na-DDTC em clorofórmio. Cada curva corresponde a uma concentração de Cu(II) .

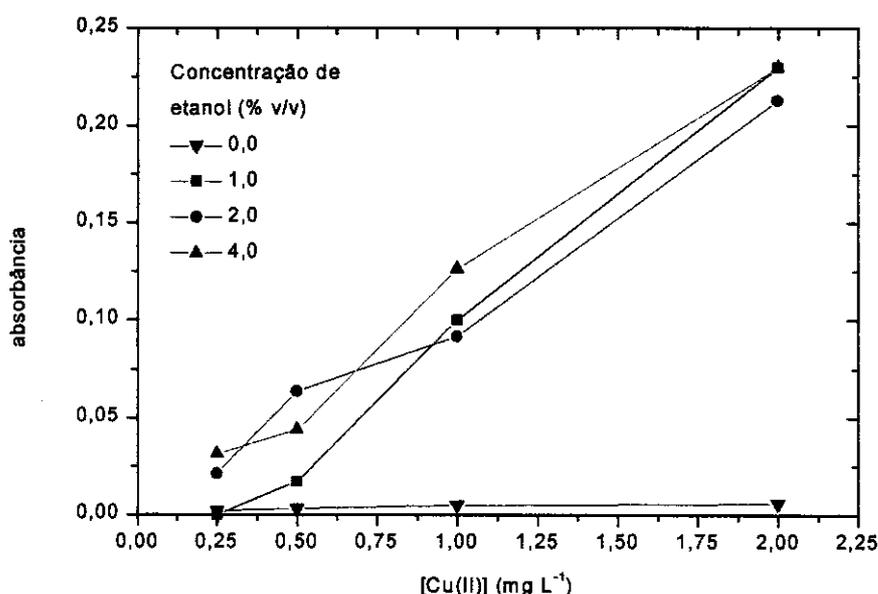


Figura 33. Efeito da concentração de etanol na extração de íons Cu(II) com Na-DDTC em clorofórmio. Cada curva corresponde a uma concentração de etanol.

Estes estudos demonstraram que o efeito do etanol na eficiência de extração é muito relevante para o sistema de fluxo e pode ser explicado pela formação de uma fase única entre o etanol, o solvente e a película aquosa que se forma sobre a parede do vidro.

Segundo o mecanismo proposto para as extrações líquido-líquido em sistema de análise em fluxo monossegmentado, o ligante deve sair da fase orgânica e, formar o complexo com o metal, previamente adsorvido na superfície do vidro, o qual deve retornar para a fase orgânica, estando envolvidos dois equilíbrios principais: entre o ligante na fase orgânica e o ligante na fase aquosa, e entre o complexo na fase aquosa e o complexo na fase orgânica.

A mudança de perfil da fase orgânica extratora é mostrada na Figura 34 e, através dela é possível observar que, quando não se adiciona álcool à fase orgânica, o segmento passa pelo tubo, sobre a película de fase aquosa, sem tocar suas paredes. Com a adição de uma quantidade suficiente de etanol, a fase orgânica passa pelo tubo tocando suas paredes e não se observa o filme de água entre os dois.

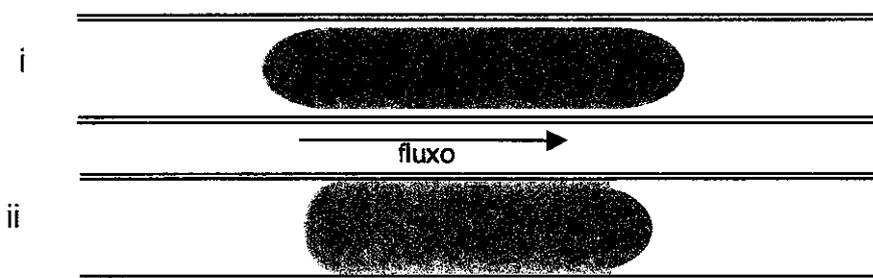


Figura 34. Formas dos perfis da fase orgânica sem (i) e com etanol (ii), observadas visualmente .

Provavelmente, na presença de etanol, a transição entre as fases orgânica e aquosa pode se dar de forma mais contínua com a hipótese de que a interface assuma uma composição de fase única envolvendo os três solventes.

Devido a maior interação da fase orgânica com a superfície do vidro, ocorre também maior homogeneização do segmento através de movimento de convecção, fato que pode ser comprovado através dos sinais obtidos com e sem etanol. Na presença de etanol o sinal se apresenta em forma de patamar, enquanto que na sua ausência o sinal se apresenta em forma de pico, como pode ser observado na Figura 35. Este efeito pode ser observado extrações com PAN e com Ditizona. Em relação ao DDTC, não se pode comparar os efeitos do etanol na homogeneização do segmento orgânico porque a extração não se processa sem a adição do álcool.

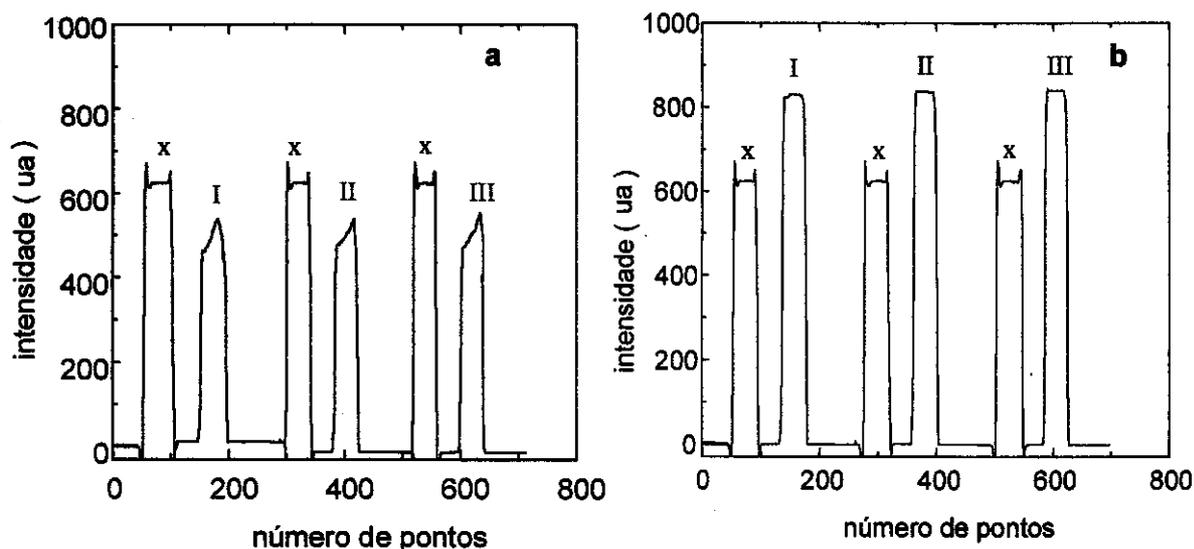


Figura 35. Perfil dos picos obtidos na extração de $Zn(II)$ 2 mg L^{-1} com ditizona; a, em tetracloreto de carbono com 1% de etanol; b, em tetracloreto de carbono sem etanol. I, II e III sinais referentes à fase orgânica contendo o complexo extraído; x, segunda bolha do monossegmento. ua = unidade arbitrária

3.5. Estudo da influência do pH

3.5.1. Influência do pH nas extrações com ditizona

Para analisar o efeito do pH, foi necessário manter constante a composição do carregador e da solução tampão e, desta forma, estas soluções (tampão amônia) foram obtidas a partir de cloreto de amônia e hidróxido de amônia, como descrito na parte experimental. As extrações foram realizadas com ditizona (0,005% m/v) em tetracloreto de carbono, na vazão de $1,5 \text{ mL min}^{-1}$ para a extração de $Zn(II)$ (1 mg L^{-1}), usando $200 \mu\text{L}$ de amostra e $100 \mu\text{L}$ de fase extratora. É importante salientar que testes com papel indicador eram realizados no final da extração, na saída do tubo, para verificar se o tampão estava sendo eficiente.

Como pode ser observado pela Figura 36, o aumento do pH proporciona um aumento na eficiência de extração e esta variação é mais pronunciada entre pH 8 e 9,2, tornando-se menos crítica a partir deste ponto.

Consideramos pH 10 o mais adequado para a extração com ditizona, já que o sinal obtido é satisfatório e a variação da intensidade de extração não é muito pronunciada a partir deste valor.

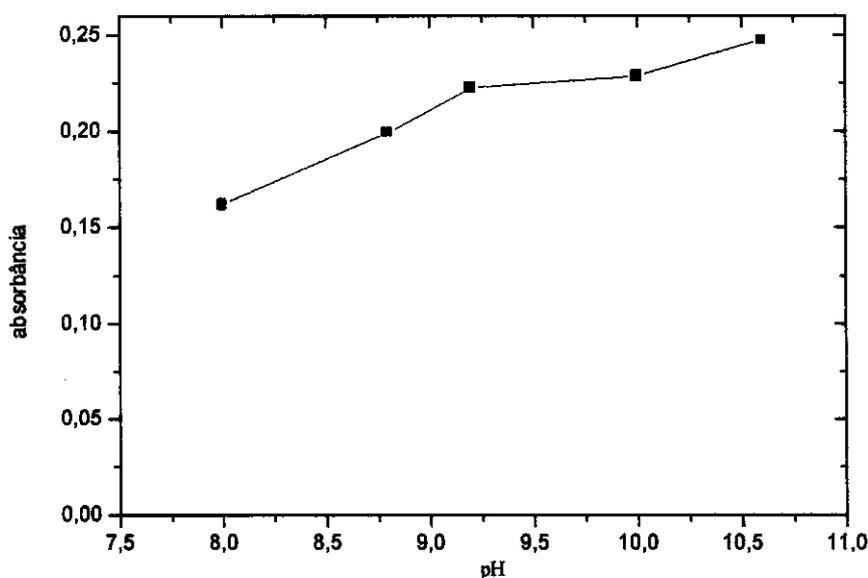


Figura 36. Efeito do pH na extração de Zn(II) com ditizona em tetracloreto de carbono.

3.5.2. Influência do pH nas extrações com PAN

Assim como nas extrações realizadas com ditizona, neste caso também podemos observar, através da Figura 37, que a eficiência de extração está diretamente relacionada com o pH, contudo o perfil da curva com PAN difere razoavelmente daquele obtido com ditizona. Podemos observar que em pH menor que 9 a extração é bastante prejudicada, e que a eficiência cresce rapidamente entre pH 9 e 10 e tende a se estabilizar acima deste último valor.

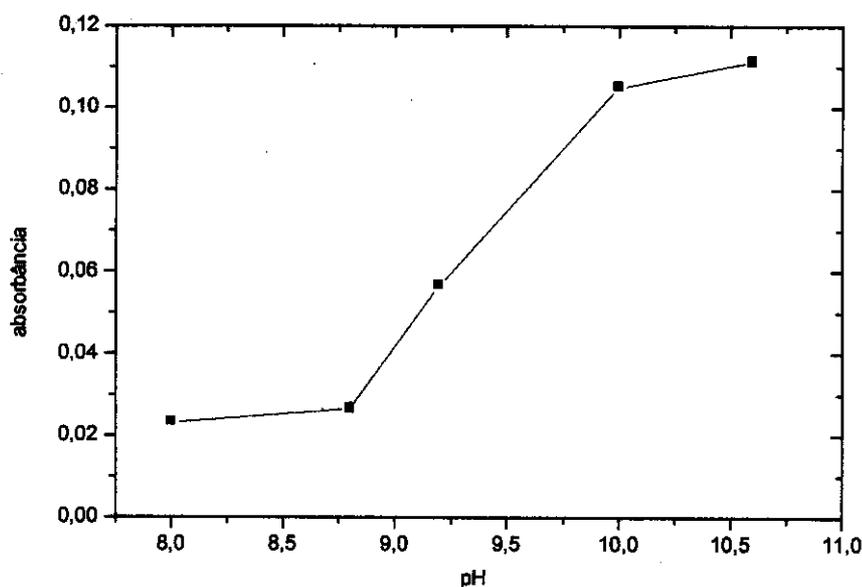


Figura 37. Efeito do pH na extração de Cu(II) com PAN em tolueno. Os resultados foram obtidas com vazão de $1,5 \text{ mL min}^{-1}$ para a extração de Cu(II) (1 mg L^{-1}), usando $200 \text{ }\mu\text{L}$ de amostra e $100 \text{ }\mu\text{L}$ de fase extratora, PAN $0,1\% \text{ m/v}$ em tolueno com etanol $0,2\%$.

3.5.3. Influência do pH nas extrações com Na-DDTC

A faixa de pH utilizada na extração de Cu(II) com Na-DDTC, segundo a literatura vai de 4 a 11, ressaltando que em pH abaixo de 7 a estabilidade do ligante é muito baixa[56].

No caso deste sistema, como pode ser observado na Figura 38, praticamente não obtemos sinal abaixo de pH 9, acima deste valor ocorre um aumento muito acentuado até pH 10 e, posteriormente, observa-se a tendência do sinal em se estabilizar.

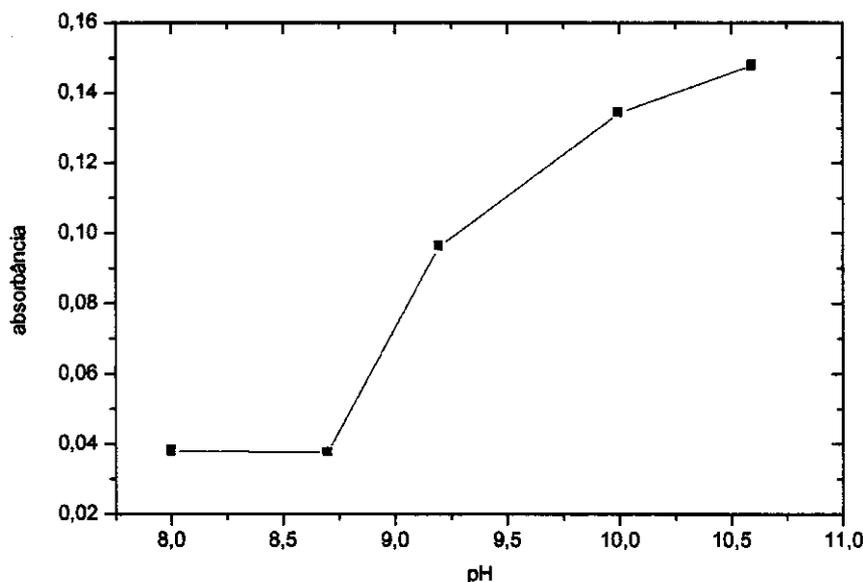


Figura 38. Efeito do pH na extração de Cu(II) com DDTC. As extrações foram realizadas com a vazão de $1,0 \text{ mL min}^{-1}$, $300 \mu\text{L}$ de amostra e $100 \mu\text{L}$ de fase extratora e solução saturada de Na-DDTC em tetracloreto de carbono com 3 % de etanol.

Os estudos da influência do pH demonstraram que independente dos ligantes e metais utilizados o perfil da curva de extração é o mesmo, evidenciando que a influência do pH está relacionada com outro fator comum nas extrações realizadas no sistema monossegmentado. A explicação para o efeito do pH, pode ser dada considerando a desprotonação dos sítios ativos do vidro, ou seja os sítios onde ocorre a adsorção dos íons metálicos. A literatura indica a existência de dois tipos de sítios ativos na superfície do vidro: os sítios fracos, os quais são desprotonados em pH menor que 8, e os sítios fortes, que são desprotonados apenas acima deste pH [60,61].

Os estudos estão de acordo com esta proposta, pois a extração se processa com eficiência em torno de 4 a 5 vezes maior acima de $\text{pH} = 8$, no caso do PAN e do Na-DDTC.

Nas extrações realizadas com ditizona, a influência do pH não é tão drástica quanto no caso das extrações com os outros dois ligantes, provavelmente

devido a grande solubilidade deste ligante em meio alcalino [55]. Esta grande solubilidade faz com que a ditizona possua maior capacidade de extração dos metais presentes na película de amostra que se forma sobre a parede do tubo, o que gera uma boa eficiência de extração mesmo em pH em torno de 8.

No caso do PAN, nas extrações manuais, não há uma variação tão pronunciada da eficiência da extração com a variação do pH [57], constituindo mais um indício de que o efeito, na extração em fluxo, está relacionado à desprotonação dos sítios ativos do vidro.

Para todos os ligantes estudados, conclui-se que o melhor pH para extração neste sistema, se situa em torno de 10. Abaixo deste valor a eficiência fica prejudicada e acima, pode ocorrer a hidrólise dos metais estudados, além do desgaste maior dos tubos utilizados, devido à elevada alcalinidade do meio.

3.6. Otimização das condições de extração

Após a verificação do efeito do etanol e do pH na eficiência de extração decidiu-se otimizar as condições de extração para viabilizar a determinação de amostras reais que contenham os íons estudados. Os estudos de otimização foram realizados com os solventes e metais que apresentaram maior sensibilidade em testes preliminares. Desta forma, os estudos com ditizona foram realizados em tetracloreto de carbono na extração de íons Zn(II), PAN foi utilizado na extração de íons Cu(II) em tolueno, e dietilditiocarbamato de sódio na extração de cobre em tetracloreto de carbono.

3.6.1. Ditizona

3.6.1. Efeito da concentração de ditizona

Após a determinação da melhor concentração de álcool e do melhor solvente, realizou-se um estudo para se determinar a melhor concentração de ditizona. Realizaram-se extrações de Zn(II) 0,10; 0,25; 0,50; 1,00 e 2,00 mg L⁻¹ em tetracloreto de carbono com 1% de álcool e concentrações de ditizona de 0,0005; 0,0025; 0,005 e 0,01% m/v, vazão de 1,5 mL min⁻¹, pH igual a 10 em tampão amônia, 200 µL de amostra e 100 µL de fase extratora .

As Figuras 39 e 40 permitem observar o comportamento das curvas de extração com a variação da concentração de ditizona. Dentre as concentrações analisadas, a que proporcionou o melhor resultado foi a de 0,005% m/v, acima da qual a absorvância começa a cair.

O fato dos valores de absorvância serem menores para concentrações mais elevadas de ditizona, pode ser explicado levando-se em conta a faixa de linearidade do detector, já que a ditizona absorve também na região utilizada para a leitura do seu complexo. Assim, quanto maior a concentração do ligante livre, maior será a absorvância do branco, que somada à absorção do complexo extraído, leva o sinal para fora da faixa de resposta linear do detector. Isto pode ser comprovado nas Figuras 39 e 40, observando-se que para baixas concentrações do metal, a absorvância, tanto para ditizona 0,005% quanto para 0,01%, são coincidentes. Já para concentrações mais elevadas do metal, temos uma melhor resposta quando utilizamos ditizona 0,005%, demonstrando a saturação do sinal.

Abaixo da concentração ótima de ditizona, não há uma quantidade mínima do complexante necessária para deixar a fase orgânica e complexar o metal adsorvido no tubo de vidro e no filme aquoso.

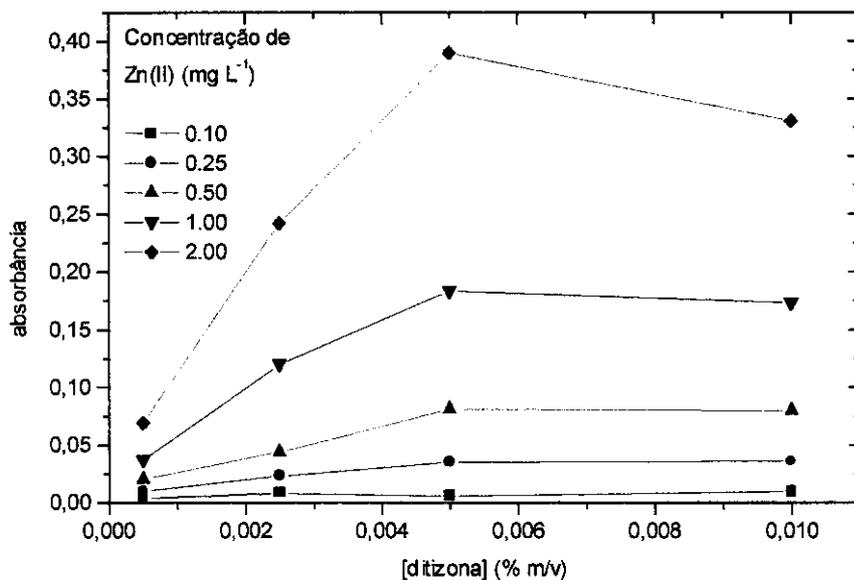


Figura 39. Efeito da concentração de ditizona na eficiência de extração de Zn (II). Cada curva representa uma concentração de Zn(II). Fase orgânica: tetracloreto de carbono/etanol 1%.

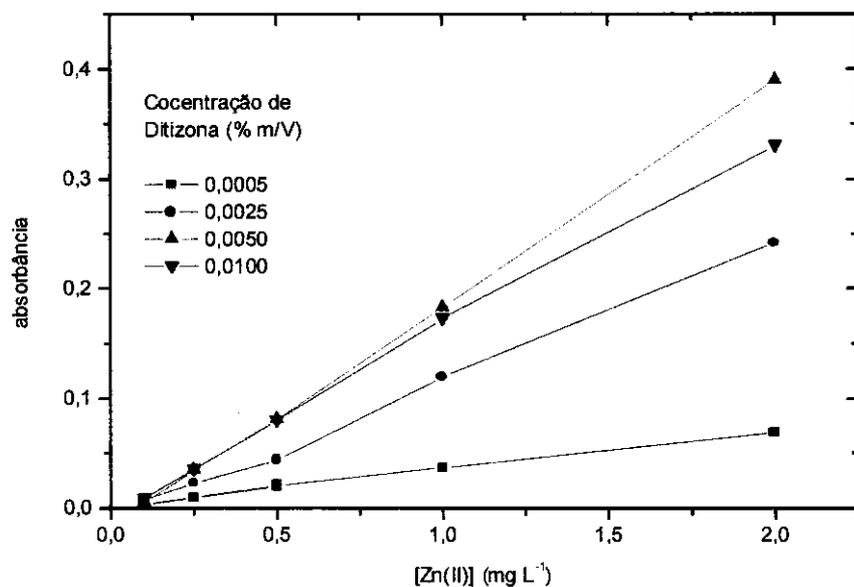


Figura 40. Efeito da concentração de ditizona na eficiência de extração de Zn (II). Cada curva representa uma concentração de ditizona. Fase orgânica: tetracloreto de carbono/etanol 1%.

3.6.1.2. Estudo da melhor razão entre amostra e a fase orgânica

Nesta etapa realizou-se o estudo da razão entre o volume de amostra e da solução extratora que proporcionasse o sinal mais intenso. As extrações foram realizadas com ditizona (0,005% m/v), na vazão de $1,5 \text{ mL min}^{-1}$ para a extração de Zn(II) (1 mg L^{-1}), usando $200 \mu\text{L}$ de amostra, $100 \mu\text{L}$ de fase extratora e pH igual a 10 em tampão amônia .

Quando se diminui o volume do segmento da fase extratora é de se esperar um aumento do sinal, já que estamos proporcionando a concentração do metal no segmento. Contudo, haverá um limite para o aumento deste sinal, que será provocado pela falta de ligante, ou pela diminuição da área de contato entre a fase extratora e a superfície do vidro. Em relação ao monossegmento da amostra, é de se esperar que o aumento do seu volume irá provocar um aumento no sinal e, neste caso, o limite é imposto pela saturação da superfície do vidro com o analito. Resta, portanto, saber qual é a melhor razão entre o volume da amostra e o volume da fase extratora.

Nas Figuras 41 e 42 podemos observar os dois casos a que nos referimos acima. Na Figura 41, utilizando-se $50 \mu\text{L}$ de fase orgânica extratora, podemos observar a ocorrência de falta de ligante para concentrações acima de $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ de metal , para qualquer volume de amostra, o que provoca a perda de linearidade da curva analítica.

Através da Figura 42 podemos observar que, dobrando o volume da fase orgânica, ocorre perda de linearidade apenas acima de $200 \mu\text{L}$ de amostra, o que deixa em dúvida se este desvio se deve à falta de ligante para realizar a complexação do metal, ou se a superfície do tubo extrator se tornou saturada de metal, para volumes de amostra acima de $200 \mu\text{L}$ e para concentrações de metal acima de $0,5 \text{ mg L}^{-1}$.

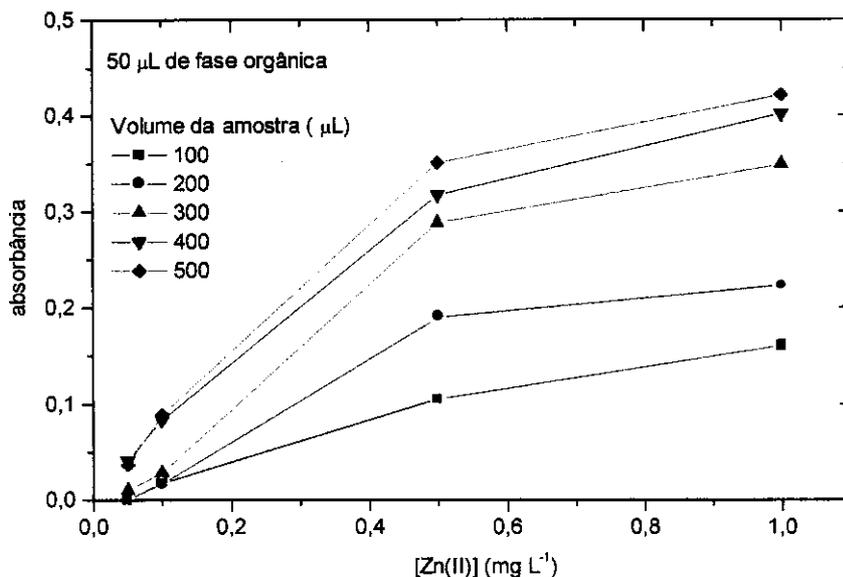


Figura 41. Variação da eficiência de extração com a variação da razão entre o volume da amostra e da fase extratora. Cada curva se refere a um volume de amostra, volume de fase orgânica fixo em 50 µL.

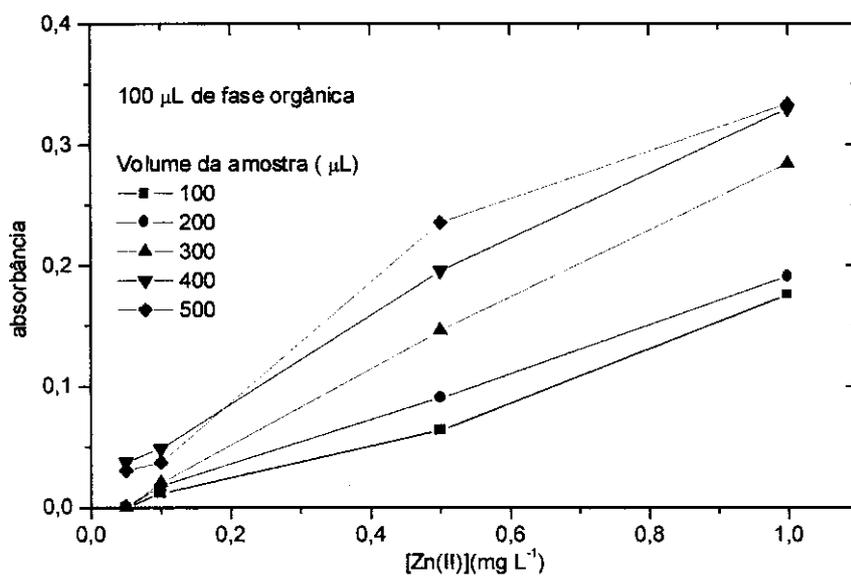


Figura 42. Variação da eficiência de extração com a variação da razão entre o volume da amostra e da fase extratora. Cada curva representa um volume de amostra, volume de fase orgânica fixo em 100 µL.

Esta questão foi resolvida no estudo seguinte. Na Figura 43 podemos observar que, quando trabalhamos com um volume de amostra de 300 μL , mesmo aumentando o volume de fase orgânica para 200 μL ocorre a perda de linearidade, mostrando que a superfície se tornou saturada, quando se trabalha com concentração de metal acima de 0,5 mg L^{-1} .

Estes resultados nos levam a concluir que se a faixa da amostra for restrita e ficar abaixo de 0,5 mg L^{-1} , podemos utilizar volumes de amostra de 300 μL e fase orgânica de 100 μL , pois isto levaria a uma maior sensibilidade. Contudo, se a faixa de trabalho for ampla é necessário utilizar uma razão que leva a uma menor sensibilidade, mas que estende a faixa linear da curva analítica.

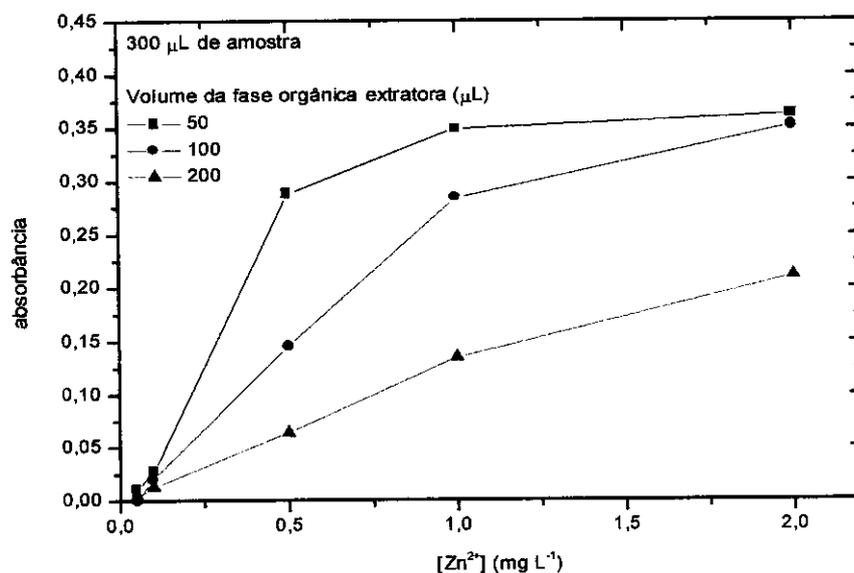


Figura 43. Variação da eficiência de extração com a variação da razão entre o volume da amostra e da fase extratora. Cada curva representa um volume de fase orgânica, volume da amostra fixo em 300 μL .

3.6.1.3. Estudo da melhor vazão

O efeito da vazão foi estudado nas seguintes condições otimizadas anteriormente, Zn(II) (1 mg L^{-1}), pH igual 10 em tampão amônia, volume da amostra de $200 \text{ }\mu\text{L}$ e fase orgânica extratora de $100 \text{ }\mu\text{L}$ e vazão de $1,5 \text{ mL min}^{-1}$.

Podemos observar que a eficiência de extração é inversamente proporcional à vazão. É possível observar também que, em vazões baixas, a variação da absorbância é muito mais sensível à variação da vazão, fato que influenciou bastante na escolha da vazão de trabalho, já que em vazões muito baixas, menores que 1 mL min^{-1} , pequenas flutuações da bomba ou do sistema em geral, poderiam acarretar um grande desvio nas medidas.

A vazão escolhida foi de $1,5 \text{ mL min}^{-1}$, a qual fornece uma boa frequência de amostragem, cerca de 30 amostras por hora, e um valor de absorbância razoável para a construção de uma curva analítica. Nesta vazão o sinal é aproximadamente 50% do sinal obtido com extração manual (vazão = 0), isto se deve ao fato da extração não ocorrer nas condições de equilíbrio, o que é comum em sistemas de análise em fluxo.

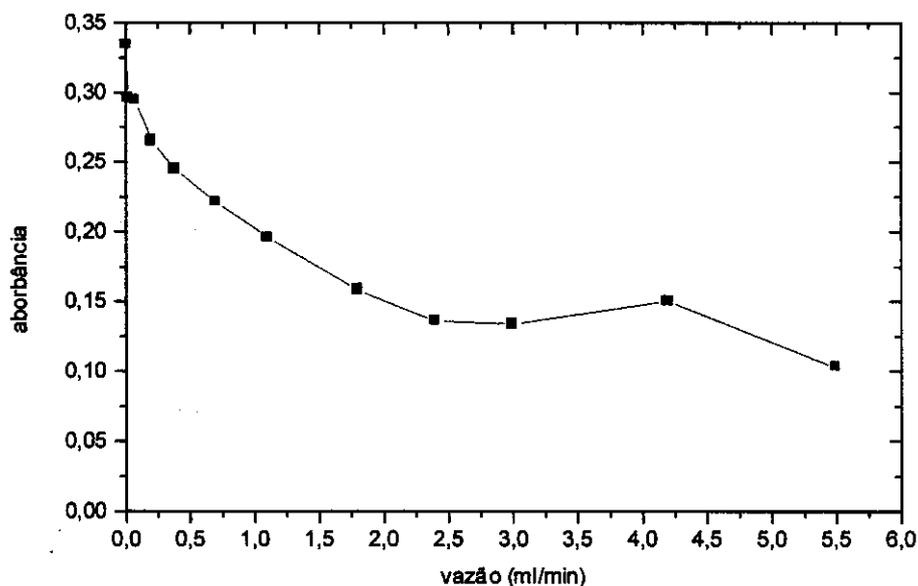


Figura 44. Curva mostrando a variação da absorbância em relação variação da vazão. Extração de Zn(II) (1 mg L^{-1}). A vazão = 0 mL min^{-1} se refere ao sinal da extração feita de forma convencional (manual).

3.6.2. PAN

3.6.2.1. Estudo da melhor concentração de PAN

A melhor concentração de PAN na fase orgânica é de 0,10% m/v ou $4,00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. As extrações foram realizadas com vazão de $1,5 \text{ mL min}^{-1}$ para a extração de Cu(II) (1 mg L^{-1}), usando $200 \mu\text{L}$ de amostra e $100 \mu\text{L}$ de fase extratora, tolueno com 0,3% de etanol como solvente, amostra e carregador em pH 10.

O menor sinal abaixo da concentração ótima provavelmente se deve à falta de ligante suficiente para realizar a complexação do metal. Acima da concentração ótima, a diminuição do sinal se deve, provavelmente, à saturação do detector, levando-o a uma região de não linearidade, como no caso das extrações com ditizona.

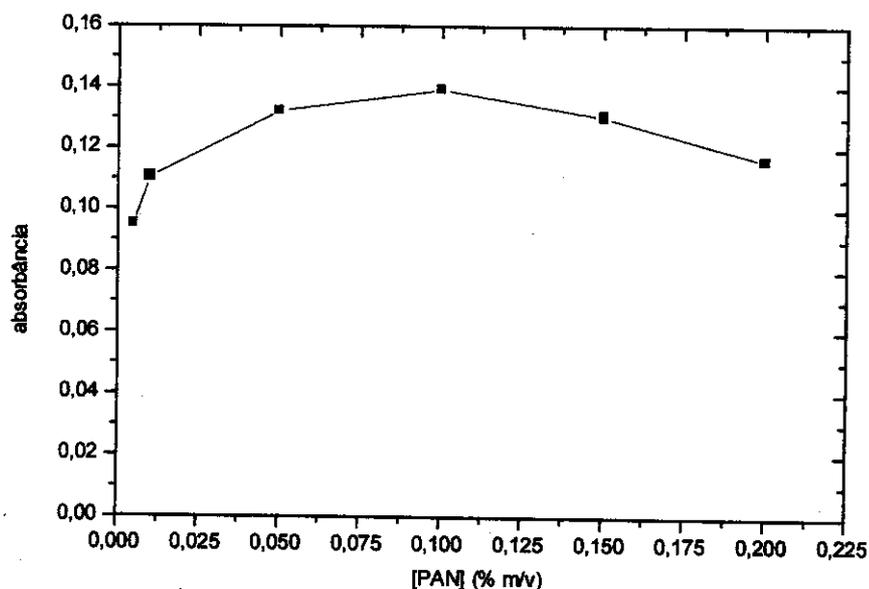


Figura 45. Efeito da concentração de PAN na eficiência de extração de Cu(II).

3.6.2.2. Estudo da vazão

No estudo da vazão, trabalhou-se com a amostra e o carregador em pH 10, 100 μ L de fase orgânica e 200 μ L de amostra, tolueno com 0,3% de etanol (v/v) como fase orgânica, e 0,1 % de PAN m/V na extração de íons Zn(II) (1mg L⁻¹).

Assim como no caso da ditizona, a extração utilizando PAN diminui com a vazão, Figura 46. A diminuição obedece o mesmo perfil, sendo acentuada no início e tendendo a se estabilizar em vazões mais elevadas; por este motivo, a vazão escolhida foi de 1,5 mL min⁻¹ onde a variação da vazão promove pouca variação na eficiência da extração. Vazões mais elevadas, onde a eficiência de extração é praticamente a mesma que em 1,5 mL min⁻¹, não foram utilizadas porque apresentam problemas com a detecção, já que a fase extratora se torna irregular causando sinais espúrios de difícil análise.

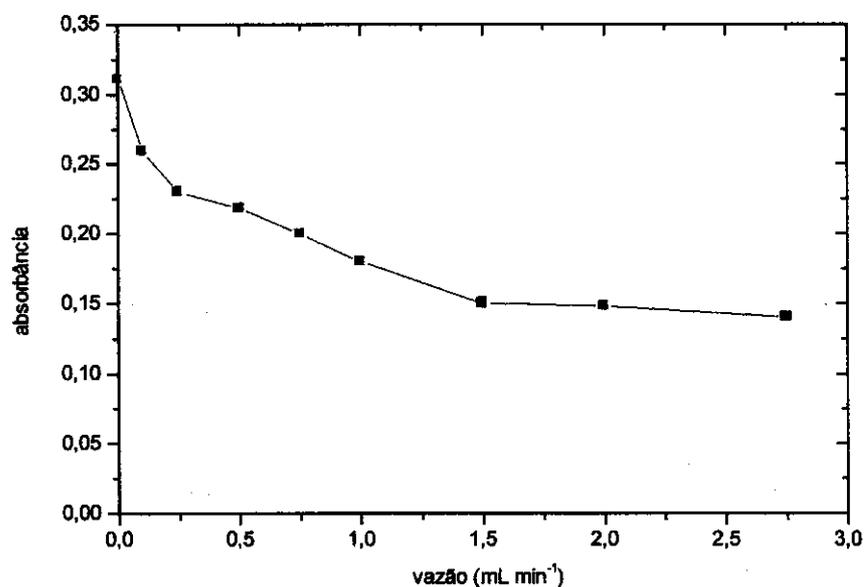


Figura 46. Efeito da vazão na extração de Cu(II) com PAN.

3.6.2.3. Estudo da razão entre volume da amostra e da fase extratora

Neste estudo procurou-se encontrar o melhor sinal, utilizando o menor volume possível de fase orgânica e de amostra. As extrações foram realizadas com vazão de $1,5 \text{ mL min}^{-1}$ para a extração de Cu(II) (1 mg L^{-1}), PAN (0,1% m/v) em tolueno com 0,3% v/v de etanol, carregador e amostra em pH 10.

Como podemos observar pela Figura 47, utilizando-se $100 \mu\text{L}$ de amostra e volume de fase extratora de 50, 70 e $100 \mu\text{L}$, não ocorre a saturação do sinal em nenhum dos casos, contudo os sinais apresentam baixa sensibilidade. É importante observar que com $50 \mu\text{L}$ de fase orgânica o sinal fica prejudicado e de difícil análise devido ao pequeno volume que dificulta a sua detecção.

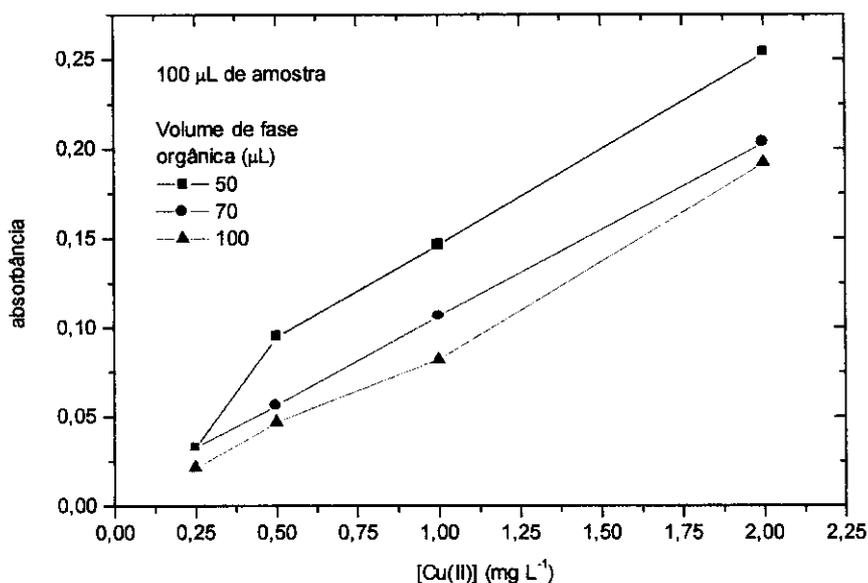


Figura 47. Variação da eficiência de extração com a variação da razão entre o volume da amostra e da fase extratora. Cada curva representa um volume de fase orgânica, volume de amostra fixo em $100 \mu\text{L}$.

No caso de utilizarmos $200 \mu\text{L}$ de amostra, Figura 48, os sinais observados são mais intensos e apresentam boa linearidade, particularmente com $70 \mu\text{L}$ de fase

orgânica. Esta última combinação mostrou ser a melhor razão volume de amostra e volume de fase orgânica, já que quando utilizamos 300 μL de amostra ocorre a perda de linearidade nos três volumes de solução de ligante extrator estudados, Figura 49. Quando utilizamos 300 μl de amostra e 200 μL de fase orgânica observamos a perda de linearidade acima da concentração de 1mg L^{-1} de Cu(II) e para as concentrações menores o sinal foi pouco intenso. Isto mostra que não é viável o aumento do volume da amostra acima de 200 μL .

Desta forma, concluímos que no caso da extração com PAN o melhor volume de fase orgânica é de 70 μL com um volume de amostra de 200 μL , o qual permite a obtenção de boa repetibilidade, boa definição dos sinais e intensidade satisfatória dos mesmos.

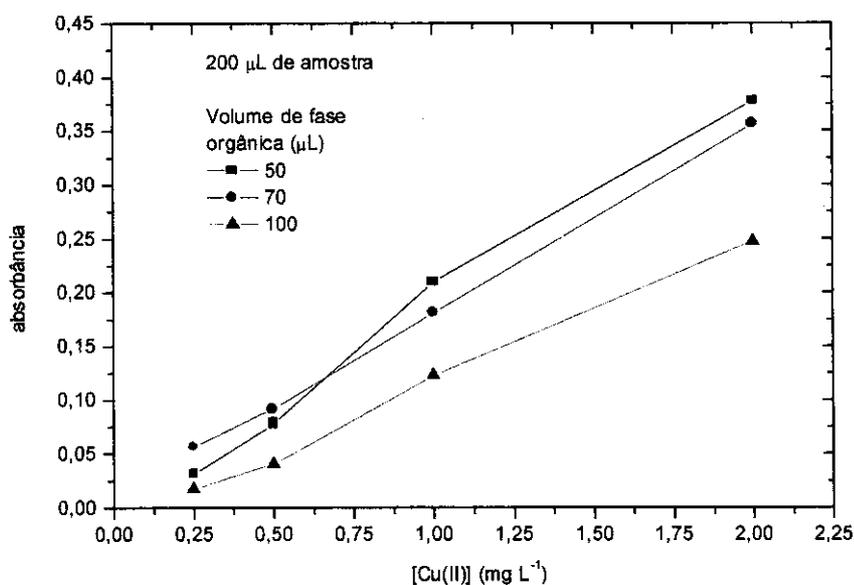


Figura 48. Variação da eficiência de extração com a variação da razão entre o volume da amostra e da fase extratora. Cada curva representa um volume de fase orgânica, volume de amostra fixo em 200 μL .

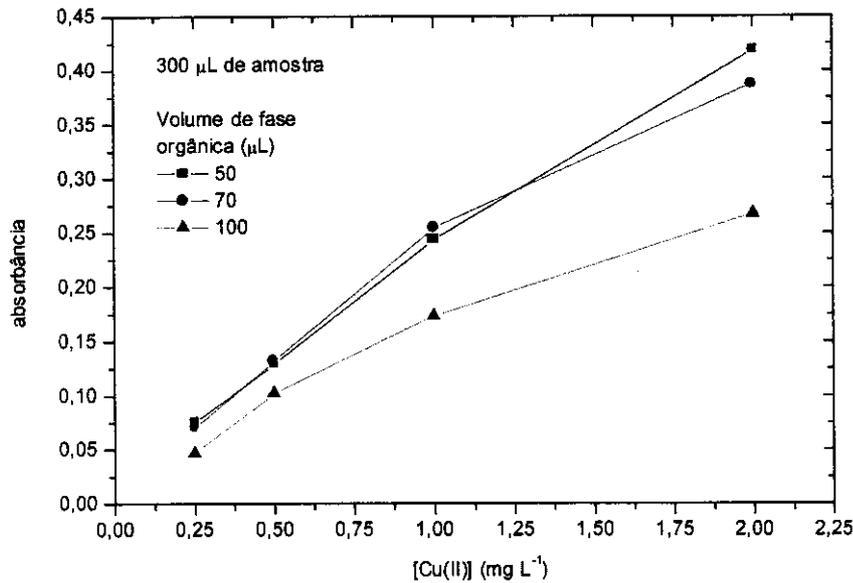


Figura 49. Variação da eficiência de extração com a variação da razão entre o volume da amostra e da fase extratora. Cada curva representa um volume de fase orgânica e volume de amostra fixo em 300 μL .

4.6.3. Dietilditiocarbamato de sódio (Na-DDTC)

4.6.3.1. Estudo da vazão

A vazão tem efeito significativo na extração de íons cobre por DDTC, como pode ser observado pela Figura 50. Na extração manual, vazão 0, temos um sinal 2,5 vezes maior que o sinal obtido na vazão de 1 mL min^{-1} . Isto pode ser um indício de que, apesar de termos conseguido dissolver uma certa quantidade de Na-DDTC em fase orgânica, esta quantidade pode ser ainda insuficiente para promover uma extração eficiente. No caso da ditizona, por exemplo, nesta mesma vazão se obtinha 60% de eficiência em relação à extração manual.

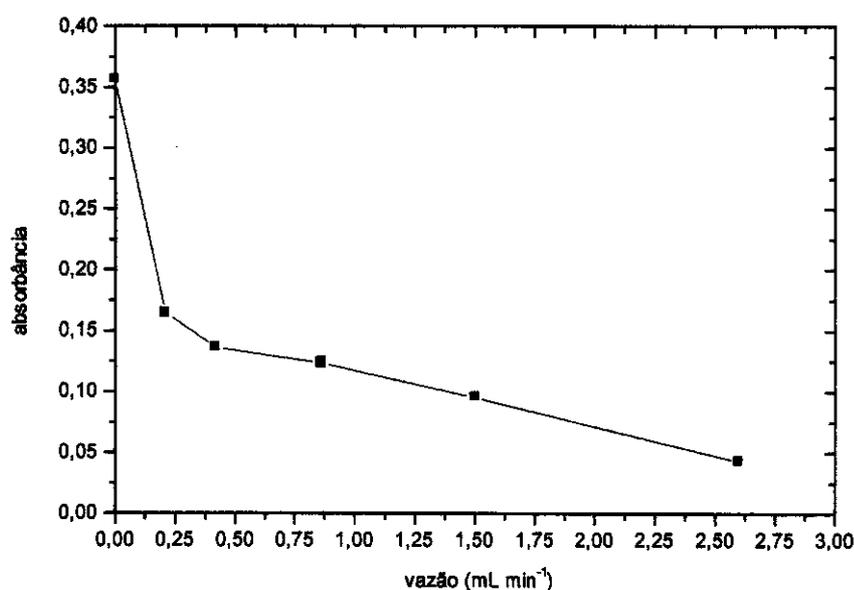


Figura 50. Variação da absorbância em relação a variação da vazão, para a extração de Cu(II) (1 mg L^{-1}) com DDTc. As extrações foram realizadas com $300 \mu\text{L}$ de amostra e $100 \mu\text{L}$ de fase extratora e pH 10 e 3% de etanol em tetracloreto de carbono. $V=0$ corresponde à extração manual

4.6.3.2. Estudo da razão entre volume da amostra e da fase extratora

Como a cela utilizada para a detecção passou a ter 1,5 cm de caminho ótico, o volume mínimo para o seu preenchimento passou a ser $100 \mu\text{L}$ e desta forma, os estudos foram realizados com 100, 150 e $200 \mu\text{L}$ de fase orgânica. Não se utilizou volumes maiores já que ficou evidente o decréscimo de sinal com o aumento de volume. As extrações foram realizadas em vazão de $1,0 \text{ mL min}^{-1}$, pH 10 e 3% de etanol em tetracloreto de carbono.

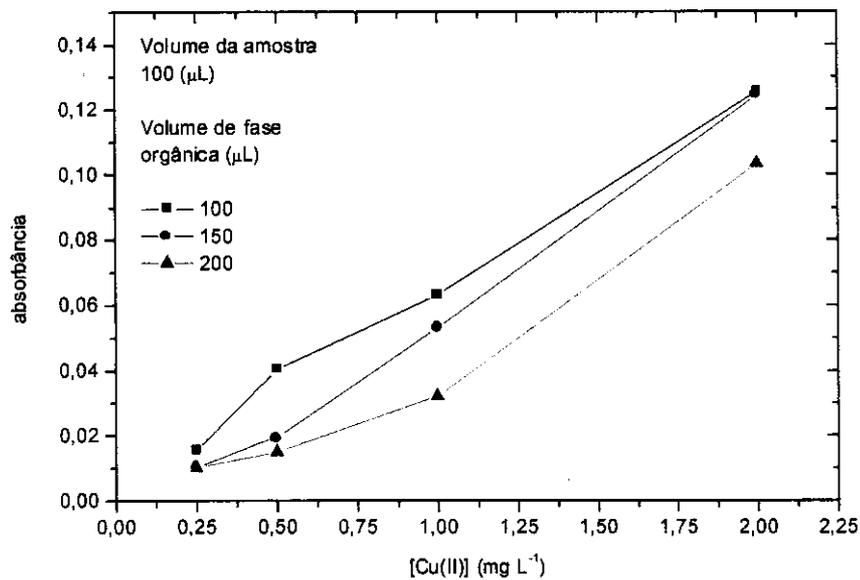


Figura 51. Variação da eficiência de extração com a variação da razão entre o volume da amostra e da fase extratora. Cada curva representa um volume de fase orgânica, volume de amostra fixo em 100 µL.

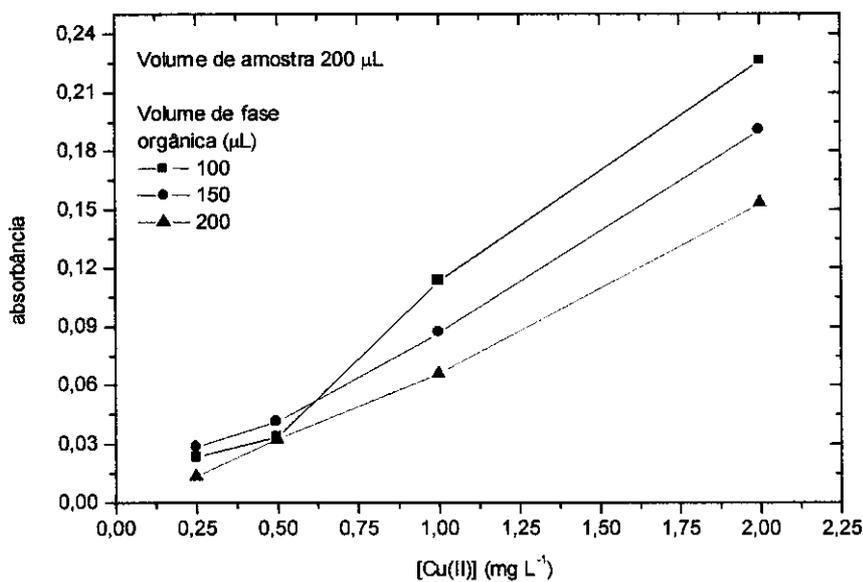


Figura 52. Variação da eficiência de extração com a variação da razão entre o volume da amostra e da fase extratora. Cada curva representa um volume de fase orgânica, volume de amostra fixo em 200 µL.

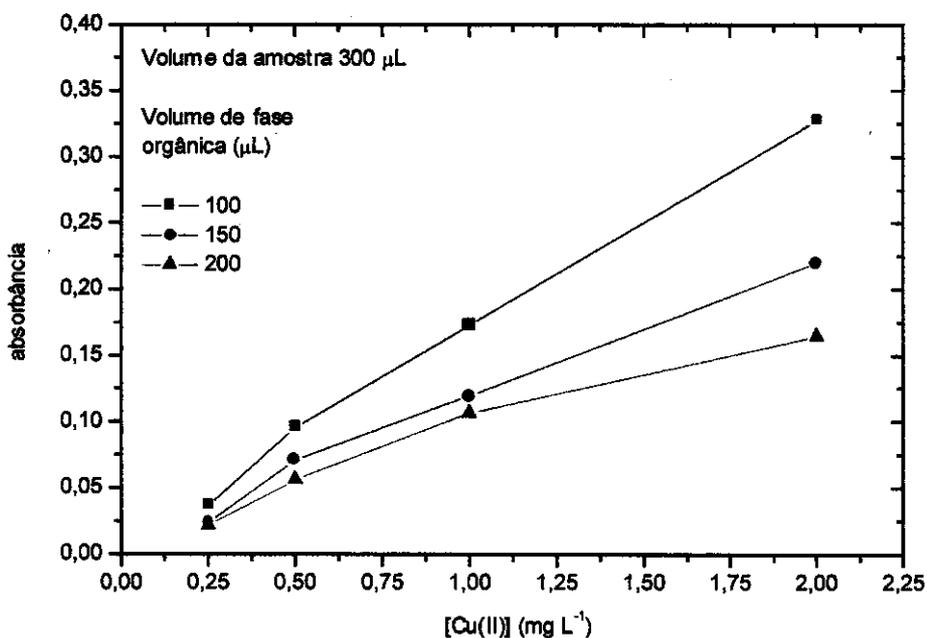


Figura 53. Variação da eficiência de extração com a variação da razão entre o volume da amostra e da fase extratora. Cada curva representa um volume de fase orgânica, volume de amostra fixo em $300 \mu\text{L}$.

Como podemos observar pelas Figuras 51, 52 e 53, não existe a tendência de perda de linearidade para nenhum dos volumes estudados; desta forma, decidiu-se utilizar o maior volume de amostra e o menor volume de fase extratora possível, ou seja, $300 \mu\text{L}$ de amostra e $100 \mu\text{L}$ de fase orgânica. Quando se utiliza $400 \mu\text{L}$ de amostra ocorre saturação dos sítios ativos do vidro e há perda de linearidade para concentrações de metal acima $0,5 \text{ mg L}^{-1}$.

3.7. Resultados obtidos nas condições otimizadas

Dentro das condições otimizadas, procurou-se estabelecer a precisão e a sensibilidade do método, assim como a frequência de amostragem para cada solvente utilizado e para cada íon metálico estudado..

3.7.1. Ditizona

As condições otimizadas para a ditizona foram:

- 0,005 % m/v de ditizona em tetracloreto de carbono com 1% de etanol.
- vazão de 1,5 mL min⁻¹.
- 200 µL de amostra e 100 µL de fase orgânica.
- pH = 10 em tampão amônia.

Através da Figura 54, é possível observar a que a curva analítica apresenta boa linearidade acima de 0,25 mg L⁻¹, independente do íon metálico. Abaixo desta concentração ocorre perda de linearidade e os valores obtidos não podem ser utilizados para a construção de uma curva analítica. Os parâmetros obtidos com a regressão linear das curvas analíticas são: para o Zn(II), a = 0,00739, b = 0,21966 e r = 0,9994; para Cd(II), a = -0,0017, b = 0,08927 e r = 0,9942; e no caso de Cu(II), a = -0,00499, b = 0,06908 e r = 0,99537.

A sensibilidade, nas condições em que a extração foi realizada, é maior para os íons Zn(II). Como os valores estão expressos em mg L⁻¹, é importante lembrar que o valor de massa atômica do Cd(II) é praticamente o dobro em relação aos outros metais, podendo-se concluir que a sensibilidade na extração deste íon com ditizona também é satisfatória. Em relação aos íons Cu(II) a sensibilidade é bem menor, portanto, extrações envolvendo este íon, neste

sistema, serão mais sensíveis utilizando-se PAN ou Na-DDTC, como será visto mais adiante.

Através das Tabelas 2,3 e 4, podemos verificar que a média da estimativa do desvio padrão relativo, em relação às medidas realizadas para os íons Zn(II) e Cd(II), se encontra em torno de 3,5%, enquanto que para o íon Cu(II) este valor é de 4,5%, desconsiderando os valores encontrados para a concentração de 0,1 mg L⁻¹. Estes valores se mostram adequados para extrações líquido-líquido em fluxo. Com vazão de 1,5 mL por minuto cada extração pode ser realizada em dois minutos e a limpeza em aproximadamente 1 minuto, o que leva a uma frequência de amostragem de 20 amostras por hora.

Tabela 2. Resultados obtidos para a extração de Zn(II) com ditizona nas condições otimizadas

[Zn(II)] (mg L⁻¹)	absorbância	Desvio padrão relativo (%)
0,10	0,0423 ± 0,0020	4,9
0,25	0,0530 ± 0,0020	3,8
0,50	0,0936 ± 0,0033	3,6
1,00	0,2149 ± 0,0082	3,8
1,50	0,3240 ± 0,0095	2,9
2,00	0,4307 ± 0,0086	2,0

Tabela 3. Resultados obtidos para a extração de Cd(II) com ditizona nas condições otimizadas

[Cd(II)] (mg L⁻¹)	absorbância	Desvio padrão relativo (%)
0,10	0,0166 ± 0,0015	9,2
0,25	0,0180 ± 0,0002	1,1
0,50	0,0426 ± 0,0024	5,8
1,00	0,0661 ± 0,0032	4,9
1,50	0,1118 ± 0,0027	2,5
2,00	0,1442 ± 0,0037	2,6

Tabela 4. Resultados obtidos para a extração de Cu(II) com ditizona nas condições otimizadas

[Cu(II)] (mg L⁻¹)	absorbância	Desvio padrão Relativo (%)
0,10	0,0161 ± 0,0004	2,2
0,25	0,0214 ± 0,0021	9,9
0,50	0,0321 ± 0,0022	6,9
1,00	0,0880 ± 0,0019	2,1
1,50	0,1268 ± 0,0028	2,3
2,00	0,1828 ± 0,0029	1,6

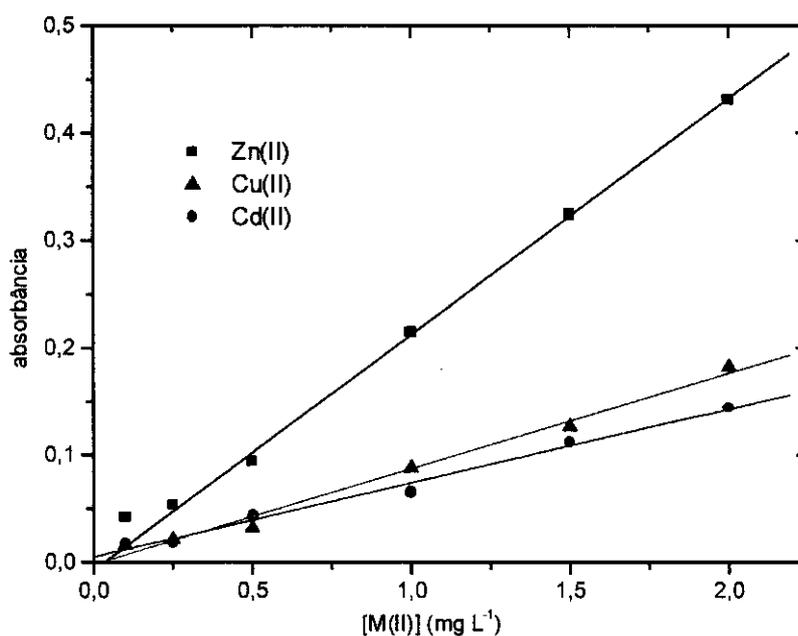


Figura 54. Curvas analíticas obtidas para os metais extraídos com ditizona, nas condições otimizadas

3.7.2. PAN

As condições que levam aos melhores resultados na extração com PAN são:

- 0,10 % m/v de PAN em tolueno com 0,3% de etanol.
- vazão de 1,5 mL min⁻¹
- 200 µL de amostra e 100 µL de fase orgânica.
- pH = 10, em tampão amônia.

Assim como no caso da ditizona, a curva analítica só pode ser considerada linear acima de 0,25 mg L⁻¹, para qualquer um dos metais estudados, como pode ser observado pela Figura 55. Os parâmetros obtidos com a regressão linear das curvas analíticas são: para o Zn(II), $a = 0,00523$, $b = 0,12978$ e $r = 0,099991$; para

Cu(II), $a = -0,00698$, $b = 0,10434$ e $r = 0,9989$; e no caso de Cd(II), $a = -0,00408$, $b = 0,0626$ e $r = 0,99599$.

Na extração com PAN, há maior sensibilidade para os íons Cd(II) e Cu(II). No caso de extração do íon Zn(II), é recomendável a utilização de ditizona, onde a sensibilidade se torna maior.

Através das Tabelas 5, 6 e 7, podemos observar que a média do desvio padrão relativo dos sinais para os íons Cd(II) e Cu(II) se situam em torno de 4%, enquanto que para o íon Zn (II) este valor sobe para 6%. Como a vazão utilizada neste caso é o mesmo das extrações realizadas com ditizona, a frequência de amostragem também é de 20 amostras por hora.

Tabela 5. Resultados obtidos para a extração de Cu(II) com PAN nas condições otimizadas

[Cu(II)] (mg L⁻¹)	Absorbância	Desvio padrão relativo (%)
0,10	0,0254 ± 0,0023	9,4
0,25	0,0362 ± 0,0028	7,8
0,50	0,0706 ± 0,0025	3,6
1,00	0,1367 ± 0,0030	2,2
2,00	0,2640 ± 0,0051	2,0

Tabela 6. Resultados obtidos para a extração de Cd(II) com PAN nas condições otimizadas

[Cd(II)] (mg L⁻¹)	absorbância	Desvio padrão Relativo (%)
0,10	0,0084 ± 0,0006	7,8
0,25	0,016 ± 0,0011	6,8
0,50	0,0450 ± 0,0025	5,6
1,00	0,0450 ± 0,0025	2,0
2,00	0,2038 ± 0,0030	1,5

Tabela 7. Resultados obtidos para a extração de Zn(II) com PAN nas condições otimizadas

[Zn(II)] (mg L⁻¹)	absorbância	Desvio padrão Relativo (%)
0,10	0,0077 ± 0,0003	3,2
0,25	0,0113 ± 0,0010	8,9
0,50	0,0113 ± 0,0010	9,2
1,00	0,0539 ± 0,0024	4,6
2,00	0,1241 ± 0,0037	3,0

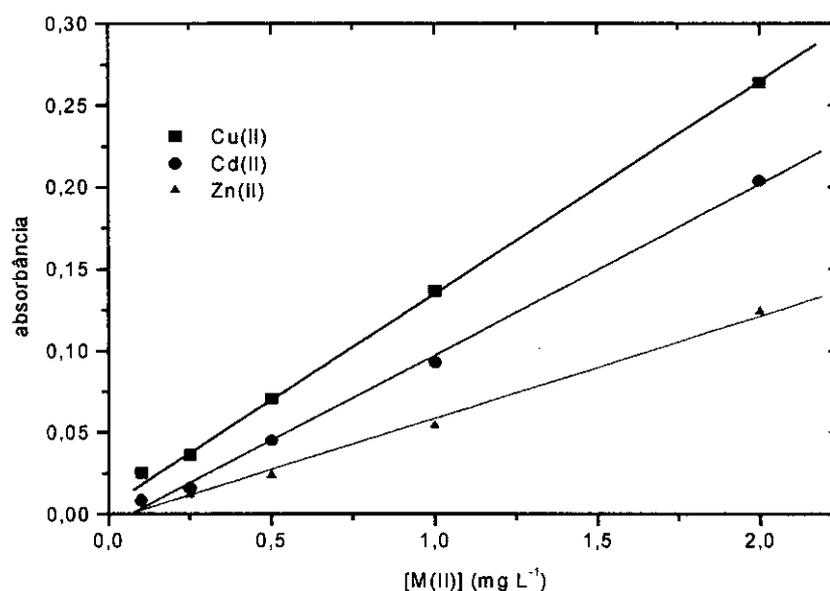


Figura 55. Curvas analíticas obtidas para os metais extraídos com PAN, nas condições otimizadas

Assim como no caso da ditizona, a curva analítica perde a linearidade abaixo de 0,25 mg L⁻¹, o que restringe o limite de detecção à este valor.

3.7.3. Dietilditiocarbamato de sódio

As condições otimizadas para as extrações com Na-DDTC são:

- solução saturada de Na-DDTC em tetracloreto de carbono com 3,0 % de etanol.
- vazão de 1,00 mL min⁻¹.
- 300 µL de amostra e 100 µL de fase orgânica.
- pH = 10 em tampão amônia.

Como podemos observar pela Figura 56, a curva analítica obtida com este ligante para a extração de íon Cu(II), possui boa linearidade, para concentrações do metal acima de 0,25 mg L⁻¹, abaixo desta concentração os sinais são muito baixos, o que praticamente impossibilita sua distinção do branco. A média do desvio padrão relativo foi de aproximadamente 3,0%, como pode ser observado através da Tabela 8. Os parâmetros obtidos para a curva analítica na extração de Cu(II) são: $a = 0,0033$, $b = 0,14958$ e $r = 0,9994$. Como as extrações são realizadas com vazão de 1 mL por minuto, são gastos 3 minutos para realizar uma extração e 1 minuto para que a limpeza seja completada, o que fornece uma frequência de amostragem de 15 amostras por hora.

O fato de o Na-DDTC apresentar seletividade para os íons Cu(II) demonstra sua grande potencialidade para a extração e determinação espectrofotométrica deste íon.

Tabela 8. Resultados obtidos para a extração de Cu(II) com Na-DDTC nas condições otimizadas

[Cu(II)] (mg L ⁻¹)	absorbância	Desvio padrão relativo (%)
0,25	0,0429 ± 0,0032	7,64
0,50	0,0730 ± 0,0025	3,46
1,00	0,1586 ± 0,0042	2,64
1,50	0,2235 ± 0,0031	1,37
2,00	0,3036 ± 0,0085	2,79

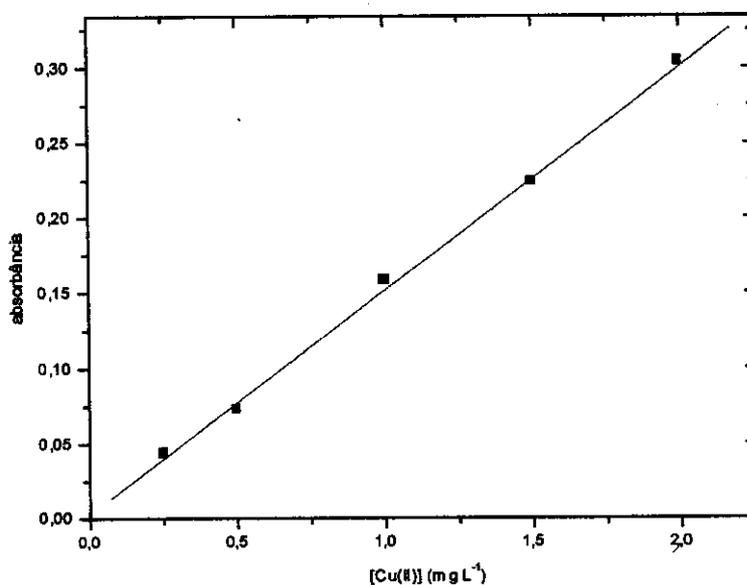


Figura 56. Curva analítica obtida da extração de Cu(II) com Na-DDTC nas condições otimizadas.

Como pode ser observado pela curva analítica, ocorre perda de linearidade, para todos os ligantes utilizados, abaixo de 0,25 mg L⁻¹ do metal estudado, evidenciando a ligação irreversível dos íons metálicos com a superfície do vidro.

3.8 Limite de detecção

Em vista de que a extração líquido-líquido realizada no sistema proposto envolve um fenômeno de adsorção intermediário, as curvas analíticas se apresentam com o perfil sigmoidal. Desta forma, o limite de detecção não pode ser calculado da maneira direta, utilizando-se o coeficiente angular do correspondente a faixa linear da curva analítica.

Abaixo de $0,25 \text{ mg L}^{-1}$, para todos os ligantes e metais estudados, ocorre um decréscimo da sensibilidade da curva analítica e se observa a formação de uma nova região linear. Desta forma, utilizou-se esta região para a estimativa do limite de detecção. Utilizando a estimativa do desvio padrão dos brancos e utilizando a região da curva analítica referente às baixas concentrações ($0,10 - 0,25 \text{ mg L}^{-1}$), obteveram-se os resultados mostrados na tabela 9.

Tabela 9. Limite de detecção para os respectivos íons metálicos e ligantes extratores empregados

	Zn(II) (mg L^{-1})	Cu(II) (mg L^{-1})	Cd(II) (mg L^{-1})
Ditizona	0,20	0,22	0,25
Na-DDTC	-	0,13	-
PAN	0,14	0,10	0,12

3.9. Estudo de Interferentes

Para termos uma idéia de como certos íons podem interferir em uma extração de zinco com ditizona, realizamos extrações de Zn(II) na concentração de 1 mg L^{-1} e adicionamos quantidades progressivas de alguns íons, variando suas concentrações entre 0,1 e 10 mg L^{-1} . Os resultados são expressos na razão do aumento ou diminuição do sinal em relação ao sinal obtido com Zn(II) sem interferente, o qual é dividido por ele mesmo e passa a valer 1, os sinais obtidos com interferentes são divididos pelo mesmo valor e podem assumir valores maiores ou menores, dependendo da interferência ser positiva ou negativa.

Pela Tabela 10, podemos observar que os íons Cd(II) e Cu(II) são os que mais interferem. Aqui dois fatos devem ser considerados. O primeiro é o comprimento de onda em que os complexos absorvem, o complexo de Cu(II) tem o máximo de absorbância em 545 nm e o de Cd(II) em 520 nm, valores próximos ao máximo de absorbância do complexo de zinco, 532 nm (55-56, 59). Como estamos utilizando um filtro de interferência com máximo de 530 nm (Figura 57), uma possibilidade seria, portanto, a interferência mais pronunciada destes dois metais devido à proximidade dos máximos de absorção dos complexos. Como podemos observar pela Figura 57, a banda que o filtro deixa passar não coincide com os máximos de absorção dos complexos, contudo a banda de absorção destes complexos é larga o suficiente para se sobrepor a região do espectro que passa pelo filtro. É importante lembrar que através dos estudos realizados anteriormente, Cd(II) e Cu(II) são facilmente extraídos e quantificados utilizando ditizona como ligante.

Os íons Fe(II) provocam uma interferência negativa já que o comprimento de onda do complexo de ditizona com este íon tem o máximo de absorção em 580 nm, uma região muito acima da utilizada na determinação de zinco. Além disto, a literatura mostra que complexos de ferro e ditizona são instáveis [55] e, por isto, usualmente não se utiliza este ligante em determinações quantitativas deste metal. Desta forma, a interferência do ferro se dá, principalmente, pela

competição dos sítios ativos na superfície do vidro (59,60) e também pela competição com o ligante, por isso a interferência negativa.

Os complexos de Ni(II) e Hg(II) têm seus máximos de absorção em 480 nm (1), e pelos valores expressos na Tabela 10, podemos observar que a interferência teve um comportamento semelhante para estes dois metais. A interferência se tornou mais significativa a partir da concentração de 2 mg L^{-1} do íon interferente e praticamente não variou a partir deste valor, provavelmente devido a saturação da superfície do vidro com estes íons metálicos.

Os íons Pb^{2+} praticamente não interferem em concentrações abaixo de 10 mg L^{-1} , apesar de seu complexo com ditizona ter o máximo de absorção em 520 nm.

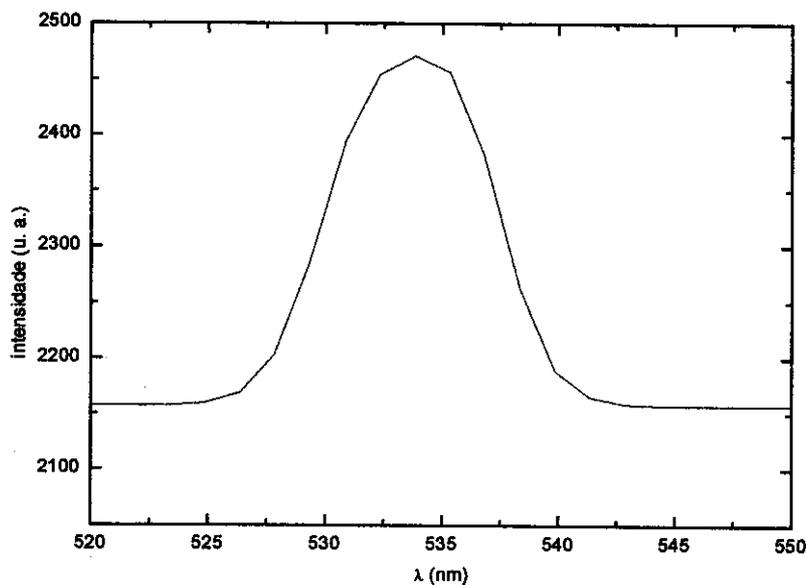


Figura 57. Espectro de transmitância relativo ao filtro de interferência utilizado na determinação de Zn(II) em medicamentos e no estudo de interferência.

Tabela 10. Estudo de interferentes para a determinação de íons Zn(II) (concentração de 1mg l^{-1}) com Ditizona.

Interferente	Concentração mg L^{-1}							
	0,0	0,1	0,2	0,4	1,0	2,0	6,0	10,0
Cu(II)	1,0	1,1	1,3	1,5	1,9	2,2	2,7	3,3
Cd(II)	1,0	1,0	1,1	1,2	1,4	1,7	2,5	3,2
Fe(II)	1,0	0,8	0,7	1,0	1,2	0,8	0,8	0,7
Ni(II)	1,0	0,8	0,8	0,9	1,0	1,8	1,7	1,7
Hg(II)	1,0	1,0	1,0	1,4	1,3	1,6	1,2	1,6
Pb(II)	1,0	0,9	0,9	0,8	0,8	0,8	1,1	1,6

3.10. Análise de Zn(II) em amostras de medicamentos.

Como avaliação final do sistema desenvolvido, realizou-se a determinação de íons Zn(II) em medicamentos. Para isto, optou-se por trabalhar com ditizona como ligante extrator, visto que este ligante apresentou o melhor desempenho na determinação deste metal.

As condições de determinação foram:

- Ditizona como ligante extrator (0,005% m/v)
- Fase orgânica: etanol em tetracloreto de carbono (1,00 % v/v)
- Vazão de $1,5\text{ mL min}^{-1}$
- pH = 10
- Tampão $\text{NH}_4/\text{NH}_4\text{Cl}$
- 200 μL de amostra
- 100 μL de fase orgânica
- $\lambda = 530\text{ nm}$

Observando-se a Tabela 11, podemos comparar os resultados obtidos pelo sistema desenvolvido com os valores obtidos com a técnica de espectrometria de absorção atômica.

Para as amostras de comprimidos à base de sulfato de zinco heptaidratado os valores obtidos com os dois métodos são bastante próximos, com erros relativos de no máximo 3,5 %, os quais se encontram dentro do desvio padrão das medidas do sistema desenvolvido.

As matrizes destes comprimidos são bastantes simples, o que facilitou a digestão das amostras. Cada comprimido de ambos os medicamentos possuem, segundo o fabricante, 220 mg de sulfato de zinco heptaidratado.

Para as amostras de colírio os erros são bem maiores, chegando a 7 %. O colírio LERIN[®] tem seu princípio ativo à base de fenolsulfonato de zinco e este composto pode dificultar a digestão da amostra, necessária para a liberação do metal na forma de íons Zn(II). Além disto, este medicamento possui uma matriz muito mais complexa, se comparada à dos comprimidos. O colírio BLUMEN, apesar de ser à base de sulfato de zinco, possui uma matriz bastante complexa também, contendo ácido bórico, borato de sódio, cloridrato de nafazolina e veículo isotônico.

Tabela 11. Comparação entre os métodos EAA e ELL-MSFA com determinação espectrofotométrica, na determinação de Zn(II) em amostras de medicamento.

Amostra	Concentração (mg L ⁻¹)		Erro Relativo (%)
	EAA	ELL - MSFA	
ZINCOPAN [®]	0,866	0,897 ± 0,021	3.5
ZINCO FONTOVIT	0,843	0,826 ± 0,009	-2.0
LERIN [®]	0,535	0,563 ± 0,010	5.0
BLUMEN [®]	0,530	0,570 ± 0,019	7.00

4. Conclusões

O sistema de extração líquido-líquido em fluxo monossegmentado construído e que utiliza uma seringa para introduzir a fase orgânica, permite uma maior reprodutibilidade e impõe maior robustez às determinações mecanizadas. O sistema permite trabalhar com volumes de fase orgânica da ordem de 50 – 100 μL e de amostra da ordem de 100 – 300 μL . Desta forma, gera pequenas quantidades de resíduos e reduz a insalubridade da operação de extração.

O sistema permite, em média, realizar 20 determinações por hora e a avaliação conjunta das medidas permite inferir um desvio padrão médio de 4,4%, para a faixa de concentração de 0,1 – 2,0 mg L^{-1} dos metais.

O efeito da adição de etanol é observado para todos os ligantes investigados. No caso da ditizona, a extração praticamente não ocorre sem a presença do álcool e a sua adição promove um aumento de até 13 vezes no sinal. Em relação ao PAN, a extração ocorre mesmo sem etanol, contudo, como a homogeneização do segmento não é eficiente, ocorre o acúmulo de complexo na sua parte anterior. Na presença de etanol ocorre uma homogeneização completa, e o sinal se apresenta como um patamar; como a altura nos dois casos é praticamente igual, conclui-se que a presença de etanol torna a extração mais efetiva. No caso do DDTC o efeito do álcool não é evidenciado já que ele é também responsável pela dissolução do ligante, sendo sua presença indispensável.

O pH influencia a eficiência de extração, sendo que esta influência está, principalmente, ligada à desprotonação dos sítios ativos na superfície do vidro. Já que para os três ligantes estudados o comportamento da extração em função do pH foi muito semelhante, fica claro que, independente do ligante, a elevação do pH favorece a extração.

A seletividade do presente sistema é prejudicada devido a impossibilidade da utilização de mascarantes, já que estes formariam, em pH elevados, complexos neutros ou de carga negativa com o analito, impossibilitando sua adsorção na

superfície do vidro. O ligante passa a ser, portanto, a única forma de se conseguir alguma seletividade. O dietilditiocarbamato de sódio mostrou seletividade para íons cobre, visto que este não forma complexos coloridos com Cd(II) e Zn(II).

O estudo de interferência mostrou que a maioria dos íons metálicos afeta, nas condições em que as extrações foram realizadas, o sinal analítico obtido para o íon Zn(II). Desta forma, torna-se necessário um estudo mais aprofundado deste tópico, para buscar alternativas que possam contornar a dificuldade de se utilizar mascarantes para minimizar interferências, como é de praxe nas extrações convencionais.

Através da análise de amostras de medicamentos contendo Zn(II) foi possível observar a possibilidade de se utilizar o sistema em determinações de rotina. Apesar das amostras possuírem uma matriz simples contendo apenas um íon metálico (Zn(II)), o que minimiza os problemas de interferência, foi possível observar a viabilidade de se utilizar este sistema em análises rotineiras, já que os resultados obtidos na análise de medicamentos foram satisfatórios em termos de exatidão e precisão.

O sistema de extração gera pequenas quantidades de resíduos e reduz a insalubridade da operação de extração. O consumo médio por determinação:

- 100 µL de fase orgânica
- 200 µL de amostra
- 20 µmol de Ditizona
- 30 µmol de PAN
- 10 µmol de Na-DDTC

5. Referências Bibliográficas

1. Vlastimil K.; Liquid-liquid extraction flow-injection analysis, *Crit. Rev. Anal. Chem.*, **22(6)** (1991) 477-577.
2. Irving H. M. N. H.; Recommended nomenclature for liquid-liquid distribution, *Pure and Appl. Chem.*, **21** (1970) 111.
3. Kingston H.M. e Kingston M.L.; Nomenclature in laboratory robotics and automation, *J. Autom. Chem.*, **16** (1994) 43-57.
4. Guibault G.G. e Hjelm M.; Nomenclature for automated and mechanized analysis, *Pure and Appl. Chem.*, **61** (1989) 1657-1664.
5. Facchin I., Extração líquido-líquido em sistema de fluxo monossegmentado, Tese de doutorado, Universidade Estadual de Campinas, Campinas 1996.
6. Skeggs Jr. L.T.; An automatic method for colorimetric analysis, *Am. J. Clin. Pathol.*, **28** (1957) 311-322.
7. Van Gamert.; Automated wet chemical analysers and their applications, *Talanta*, **29** (1973) 1045.
8. Ruzicka J. e Hansen E.H., Flow injection analysis. I. A new concept of fast continuous flow analysis, *Anal. Chim. Acta*, **78** (1975) 145-157.
9. Karlberg B. e Thelander S., Extraction based on the flow injection principle. I. Description of the extraction system, *Anal. Chim. Acta*, **98** (1978) 1-7.

10. Bergamin H. F^o, Medeiros J. X ., Reis B. F. and Zagato E. A., Solvent extraction in continuous flow injection analysis. Determination of molybdenum in plant material. *Anal. Chim. Acta*, **101** (1978) 9-16.
11. Nord L. and Karlberg B., Extraction based on the flow injection principle. IV. Film formation and dispersion in liquid-liquid segmented flow extraction systems, *Anal. Chim. Acta*, **164** (1984) 233-249.
12. Lucy C. A. e Cantwell F. F., Mechanism of extraction and band broadening in solvent extraction-flow injection analysis, *Anal. Chem.*, **61** (1989) 107-114.
13. Lucy C. A. e Cantwell F. F., Kinetics of solvent extraction-flow injection analysis, *Anal. Chem.*, **61** (1989) 101-107.
14. Nord L., Backstrom K., Danielsson L. G., Ingman F., Karlberg B., Extraction rate in liquid-liquid segmented low injection analysis, *Anal. Chim. Acta*, **192** (1987) 221-223.
15. Kuban V. e Ingman F., Phase segmentation in liquid-liquid extraction continuous flow analysis, *Crit. Ver. Anal. Chem.*, **22** (1991) 37-64.
16. Kuban V., Danielsson L. G. e Ingman F., Comparison of segmentors for liquid-liquid extraction flow-injection analysis, *Talanta*, **37** (1990) 1169-1173.
17. Ferran A., Cortina J. L., Pablo J., Barceló D, On line continuous-flow extraction system in liquid chromatography with ultra-violet and mass spectrometric detection for the determination of select organic pollutants, *Anal. Chim. Acta*, **243** (1990) 119-126.

18. Del Valle M., Alonso J., Bartoli J., Marti L., Spectrophotometric determination of low levels of anionic surfactants in water by solvent extraction in a flow injection system, *Analyst*, **113** (1988) 1677-1681.
19. Kuban V., Danielsson L. G. e Ingman F., Application of multichannel dropping dispenser in segmented continuous flow analysis, *Talanta*, **39** (1992) 95-99.
20. Kuban V. e Ingman F., Design of multi-channel dropping segmenter for liquid-liquid extraction continuous flow-analysis , *Anal. Chim. Acta*, **245** (1991) 251-257.
21. Facchin I., Pasquini C., Extração líquido-líquido em sistemas de fluxo, *Química Nova*, **21(1)** (1998) 60.
22. Lin S. L. e Hwang H. P., 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.
23. Kawase J., Nakai A. e Yamanaka M., Determination of anionic surfactants by flow injection analysis based on ion-pair extraction, *Anal. Chem.*, **51** (1979) 1640-1643.
24. Yamamoto M., Obata Y., Nitta Y., Nakata F. e Kumamaru T., Microporous polytetrafluorethylene tube separator for determination of beryllium by flow injection or suction-flow-solvente extraction followed by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.*, **3** (1988) 441-445.

25. Sakai T., Chung Y. S. e Ohno N., Double membrane phase separator for liquid-liquid extraction in flow-injection analysis, *Anal. Chim. Acta*, **276** (1993) 127-131.
26. 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.
27. Sahlestrom Y. e Karlberg B., Unsegmented extraction system for flow-injection analysis, *Anal. Chim. Acta*, **179** (1986) 315-323.
28. Moskvina L. N. e Simon J., Flow injection analysis with chromatomembrane-a new device for gaseous/ liquid and liquid/liquid extraction, *Talanta*, **41** (1994) 1765-1769.
29. Dasgupta P. K. e Lei W., Solvent extraction in continuous flow system with intelligent zone sampling, *Anal. Chim. Acta*, **226** (1989) 255-269.
30. Lindgren C. C. e Dasgupta P. K., Flow injection and solvent extraction with intelligent segment separation. Determination of quaternary ammonium ions by ion-pairing, *Talanta*, **39** (1992) 101-111.
31. Luo Y., Al-Othoman R., Ruzicka J. e Christian G. D., Solvent extraction-sequential injection without segmentation and phase separation based on the wetting film formed on a Teflon tube wall, *Analyst*, **121** (1996) 601-606.
32. Chen H., Liu J. e Mao X., Coupling of flow injection wetting-film extraction without segmentation and phase separation to flame atomic absorption

- spectrometry for the determination of trace in water samples, *Anal. Chem. Acta*, **370** (1998) 151-161.
33. Blanco T., Maniasso N., Giné M. F. e Jacintho A. O., Liquid-liquid extraction in flow injection analysis using an open-phase separator for the spectrophotometric determination of copper in plant digests. *Analyst*, **123** (1998) 191-193.
34. Pasquini C. and Oliveira W. A., Monosegmented system for continuous flow analysis. Spectrophotometric determination of chromium (IV), ammonia, and phosphorus *Anal. Chem.*, **57** (1985) 2575-2579.
35. Reis B. F., Zagatto E. A. G., Jacintho A. O., Krug F. J. e Bergamin F^o H., Merging Zones In Flow-Injection Analysis .4. Simultaneous Spectrophotometric Determination Of Total Nitrogen And Phosphorus In Plant-Material, *Anal. Chim. Acta*, **119** (1980) 305.
36. Raimundo I. M., Jr, e Pasquini C., Automated monosegmented flow analyzer. Determination of glucose, creatinine and urea. *Analyst*, **122** (1997) 1039-1044.
37. Andrade J. C., Eiras S. P. e Bruns R. E., Study of Mo(IV) catalytic response in the oxidation of iodide by hydrogen peroxide using a monosegmented continuous-flow system, *Anal. Chim Acta*, **255** (1991) 149-155.
38. Andrade J. C. e Bruns R. E., Catalytic determination of molybdenum (IV) in plants using mono-segmented Continuous-flow analysis and spectrophotometric detection

39. Araújo A. N., Catita J. A. M., Lima J. L. F. C. e Zagatto E. A. G., Monosegmented flow-analysis of slow enzymatic reactions: Determination of triglycerides in serum, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **360** (1998) 100-103.
40. Faria L. C. e Pasquini C., Spectrophotometric determination of creatinine by monosegmented continuous flow analysis, *J. Autom. Chem.*, **14** (1992) 97-100.
41. Andrade J. C., Ferreira M. e Baccan N., Spectrophotometric determination of boron in plants using monosegmented continuous flow analysis, *Analyst*, **113** (1998) 289-293.
42. Brito V. O. e Raimundo I. M., Jr., Simultaneous multiple injection in monosegmented flow analysis, *Anal. Chim. Acta*, **371** (1998) 317-324.
43. Ganzarolli E. M., Lehmkuhl A., Queiroz R. R. R. e Souza I. G., Titulador potenciométrico automatizado baseado em sistema de fluxo monossegmentado, *Química Nova*, **22(1)** (1999) 53-57.
44. Martelli P.B., Reis B. F., Korn M. e Lima J. L. F. C., Automatic potentiometric titration in monosegmented flow system exploiting binary search, *Anal. Chim. Acta*, **387** (1999) 165-173.
45. Reis B. F., Arruda M. A. Z., Zagatto E. A. G. e Ferreira J. R., An improved monosegmented continuous-flow system for sample introduction in flame atomic spectrometry, *Anal. Chim. Acta*, **206** (1988) 253-262.
46. Bellato C. R. e Pasquini C., Flow system for liquid sample introduction in arc/spark excitation sources, *Analyst*, **121** (1996) 1923-1927.

47. Nogueira A. R. A., Brienza S. M. B., Zagatto E.A. G., Lima J. L. F. C. e Araújo A. N., Multi-site detection in flow analysis. Part 2. Monosegmented system with relocation detectors for the spectrophotometric determination of boron in plants, *Anal. Chim. Acta*, **276** (1993) 121-125.
48. Sotomayor P. T., Raimundo I. M. Jr, Oliveira G. N. e Oliveira W. A., Evaluation of fibre optical chemical sensors for flow analysis system, *Sensors Actuat. B*, **51** (1998) 382-390.
49. Silva M. C. H., Rohweder J. J. R. e Pasquini C., Determination of CO₂ in gaseous samples using a monosegmented flow system and conductometric detection, *Anal. Chim. Acta*, **366** (1998) 223-229.
50. Facchin I., Martins J. W., Zamora P. G. P. and Pasquini C., Single-phase liquid-liquid extraction in monosegmented continuous-flow system, *Anal. Chim. Acta*, **285** (1994) 287-292.
51. Facchin I. and Pasquini C., Two-phase liquid-liquid extraction in monosegmented flow analysis. Determination of cadmium with 1-(2'-pyridylazo)naphthol, *Anal. Chem. Acta*, **308** (1995) 231-237.
52. Da Silva M. C. H. and Pasquini C., Determination of gaseous species by monosegmented flow systems. Volumetric determination of oxygen and carbon dioxide. *Anal. Chim. Acta*, **349** (1997) 377-384.
53. Raimundo I. M., Jr, e Pasquini C., Opto-Switches in analytical instrumentation *Lab. Microcomput.*, **13** (1994) 55.
54. Catálogo RS, *RS Components*, (1996) 640.

-
55. Irving H. M. N. H., The Analytical Applications of Dithizone, *CRC Crit. Rev. Anal. Chem.*, **8: (4)** (1980) 321-366.
56. Snell F. D., Photometric and Fluorometric Methods of Analysis Metals, Part 2. John Wiley & Sons, New York USA, 1976.
57. Shibata S., 2-Pyridylazo compounds in analytical chemistry, IN: Flaschka H. A. e Barnard A. J. Jr., eds., *Chelates in Analytical Chemistry*, volume IV, Marcel Dekker, New York, USA, 1972.
58. Sandell E. B. e Onishi H. R., *Photometric Determination of Traces of Metals. General Aspects*, John Wiley & Sons Inc., New York, USA, 1978.
59. Marczenko Z., *Spectrophotometric Determination of Elements*, ELLIS HORWOOD Ltda., Sussex, England, 1976.
60. Altug I. e Hair M. L., Cation Exchange in Porous Glass, *J. of Phys. Chem.*, **71(13)** (1967) 4260-4263.
61. Allen L. H., Matijec E. e Meites L., Exchange of Na⁺ for the Silanolic Protons of Silica, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **33** (1971) 1293.