

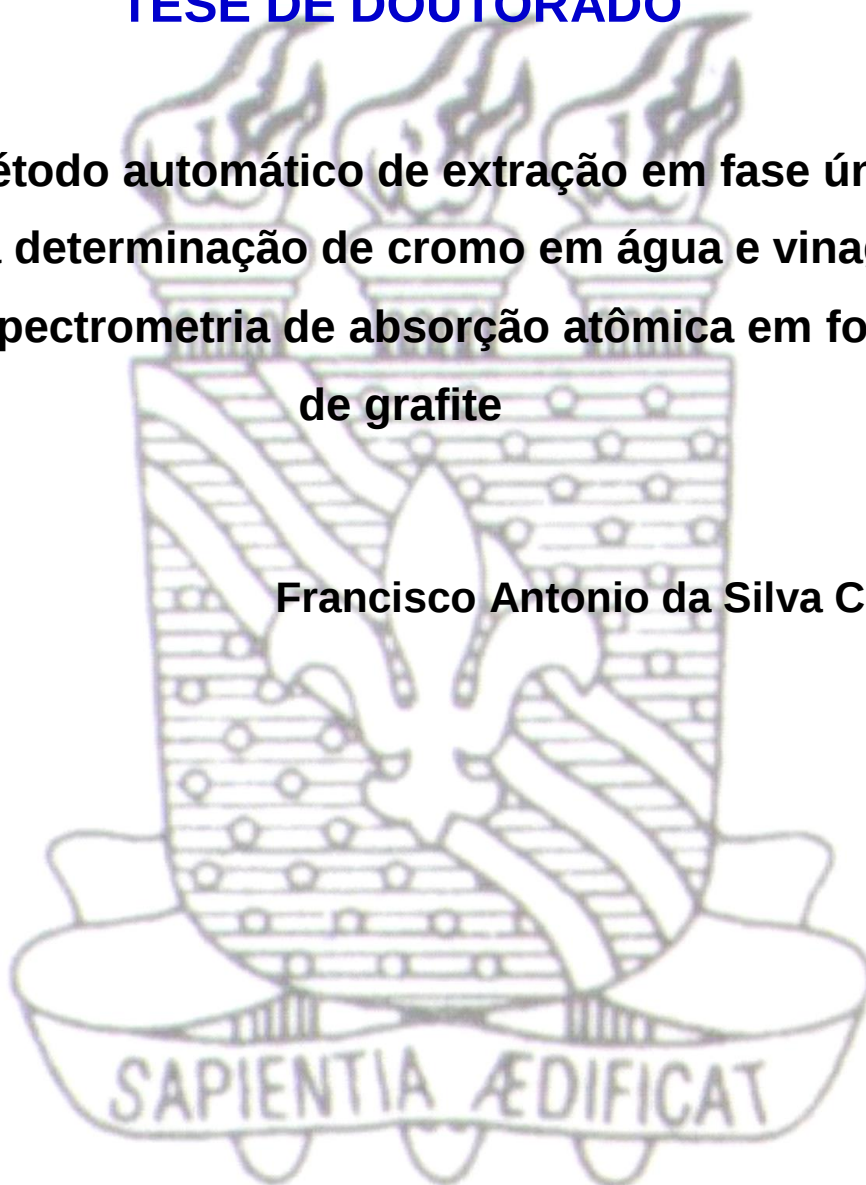


UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

TESE DE DOUTORADO

**Um método automático de extração em fase única
para a determinação de cromo em água e vinagre
por espectrometria de absorção atômica em forno
de grafite**

Francisco Antonio da Silva Cunha



João Pessoa – PB - Brasil
Fevereiro/2015



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

TESE DE DOUTORADO

**Um método automático de extração em fase única
para a determinação de cromo em água e vinagre
por espectrometria de absorção atômica em forno
de grafite**

Francisco Antonio da Silva Cunha*

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal da Paraíba como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Química, área de concentração Química Analítica.

Orientador: **Prof. Dr. Luciano Farias de Almeida**

2ª Orientador: **Prof. Dr. Mário César Ugulino de Araújo**

* Bolsista (Capes)

João Pessoa – PB - Brasil
Fevereiro/2015

C972u *Cunha, Francisco Antonio da Silva.*

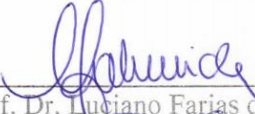
*Um método automático de extração em fase
única para a determinação de cromo em água e
vinagre por espectrometria de absorção atômica em
forno de grafite / Francisco Antonio da Silva Cunha. -
- João Pessoa, 2015.*

115f. : il.

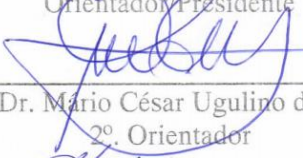
Orientadores: Luciano Farias de Almeida, Mário

**Um método automático de extração em fase única para
a determinação de cromo em água e vinagre por
espectrometria de absorção atômica em forno de grafite**

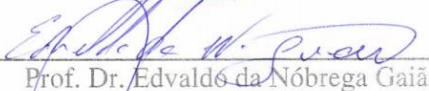
Tese de Doutorado do aluno Francisco Antonio da Silva Cunha aprovada
pela banca examinadora, em 27 de fevereiro de 2015.



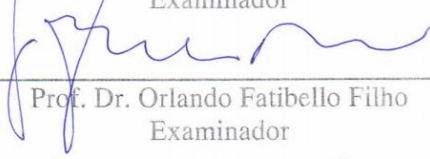
Prof. Dr. Luciano Farias de Almeida
Orientador/Presidente



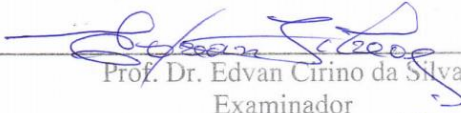
Prof. Dr. Mario César Ugulino de Araújo
2º. Orientador



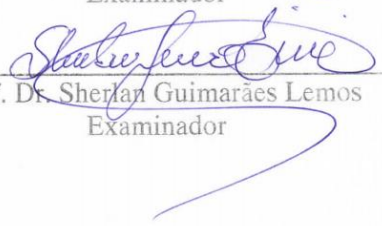
Prof. Dr. Edvaldo da Nóbrega Gaião
Examinador



Prof. Dr. Orlando Fatibello Filho
Examinador



Prof. Dr. Edvan Cirino da Silva
Examinador



Prof. Dr. Sherlan Guimarães Lemos
Examinador

**Um método automático de extração em fase única para
a determinação de cromo em água e vinagre por
espectrometria de absorção atômica em forno de grafite**

Tese de Doutorado do aluno Francisco Antonio da Silva Cunha aprovada
pela banca examinadora, em 27 de fevereiro de 2015.



Prof. Dr. Luciano Farias de Almeida
Orientador/Presidente



Prof. Dr. Mario César Ugulino de Araújo
2º. Orientador



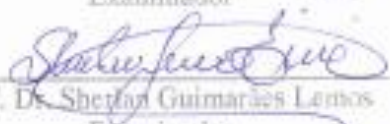
Prof. Dr. Edvaldo da Nóbrega Gaião
Examinador



Prof. Dr. Orlando Fatibello Filho
Examinador



Prof. Dr. Edvan Cirino da Silva
Examinador



Prof. Dr. Sberlan Guimarães Lemos
Examinador

Dedicatória

“Tenho em mim todos os sonhos do mundo.”

Fernando Pessoa

Dedico às pessoas que nos momentos difíceis sempre traziam novos ânimos para continuar este trabalho.

Dedico à minha Mãe, Flávia da Silva, por ter dedicado sua vida para criar eu e minhas irmãs sempre disposta a enfrentar sacrifícios e privações. Peço a Deus que me conceda metade da coragem que esta mulher possui para enfrentar a vida.

Aos meus avós Manuel Augusto e Ana Maria da Silva pela criação e carinho, em especial meu avô pelo ensinamento de minhas primeiras palavras durante suas leituras de jornais. Que Deus os abençoe.

Aos meus familiares que me apoiam e estimam meu trabalho.

Agradecimentos

- + Em primeiro lugar a Deus. Todos os passos que consegui na vida tenho certeza absoluta de sua presença e influência.
- + Aos amigos invisíveis que sempre estão ao meu lado e através de simples sinais no meu dia-a-dia me traziam novas energias para levantar e continuar.
- + Aos professores Luciano Farias de Almeida e Mário César Ugulino de Araújo pela orientação, confiança, oportunidade de trabalho e pelos ensinamentos que recebi.
- + Aos professores Ricardo Alexandre e Edvan Cirino pelo apoio e incentivo recebidos.
- + Aos amigos Anderson Pereira, Wellington Lyra, Amália Gama, Julys Pablo, Stefany Yuri, Renato Allan seja pelo apoio recebido, pelas discussões desenvolvidas neste trabalho e também por toda a “bronca” do dia-a-dia no laboratório.
- + Aos demais colegas do Laqa e dos laboratórios do DQ/UFPB.
- + A todos os professores do programa de pós graduação em química da Universidade Federal da Paraíba que colaboraram para a minha formação científica.
- + Ao Departamento de Química por toda a estrutura disponível para a realização deste trabalho.

✚ À CAPES pela bolsa concedida e financiamento deste projeto que possibilitou a realização desta tese.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	viii
LISTA DE TABELAS.....	xiii
LISTA DE ABREVIATURAS	xiv
RESUMO	xv
ABSTRACT	xvi
1.1 Introdução	2
1.2 Extração líquido-líquido	6
1.2.1 Teoria da extração líquido-líquido.....	6
1.2.2 Classificação dos sistemas de extração por solventes	9
1.2.3 Variáveis importantes nos sistemas quelantes	10
1.3 Técnicas de extração convencionais	13
1.3.1 Lavagem da Fase Orgânica.....	13
1.3.2 Re-extração	14
1.4 Extração Líquido-Líquido por Fase Única	14
1.4.1 Solubilidade de reagentes diversos em fase única.....	16
1.4.2 Escala de pHFU	18
1.4.3 Separação das fases	19
1.4.4 Temperatura da água de separação	19
1.4.5 Requisitos de um bom sistema extrator.....	20
1.4.6 Emulsões	21
1.4.7 Dietilditiocarbamato como agente complexante.....	22
1.4.8 Automação de métodos de extração líquido-líquido com detecção espectrométrica....	23
1.5 Análise em Fluxo Batelada	34
1.5.1 Componentes básicos do sistema.....	37
1.6 A importância ambiental do monitoramento de cromo	41
2.1 Objetivos.....	44
2.1.1 Objetivos Gerais.....	44
2.1.2 Objetivos Específicos	44
3.1 Metodologia	47
3.1.1 Soluções Padrão, reagentes e amostras	47
3.1.2 Preparação e Tratamento da Fase Única	48
3.1.2.2 Tratamento da Fase Única	48
3.1.3 Materiais e Equipamentos	49

3.1.3.1	Construção do Analisador	49
3.1.3.2	Câmara de Mistura.....	50
3.1.3.3	Válvulas solenoides.....	53
3.1.3.4	Acionador de válvulas	53
3.1.3.5	Microcomputador	54
3.1.3.6	Espectrômetro de absorção atômica em forno de grafite	55
3.2	Sistema fluxo-batelada para a extração por fase única.....	56
3.2.1	Funcionamento do analisador proposto	56
3.2.2	Programa de Gerenciamento do Analisador	58
4.1	Resultados e Discussão	61
4.2	Composição ótima do sistema fase única	61
4.3	Solubilidade do DDTC nos solvente orgânicos	61
4.4	Relação de volumes do sistema ternário	62
4.5	Composição escolhida para o sistema	68
4.6	Avaliação das condições de quebra das fases.....	71
4.7	Concentração do complexante	76
4.8	Estudo o pH	76
4.9	Curvas analíticas e precisão do método.....	77
4.10	Pré-concentração	80
5.1	Conclusões	84
6.1	Referências	87

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Diagrama simplificado do processo de extração líquido-líquido convencional.....	7
Figura 2: Diagrama simplificado do processo de extração líquido-líquido por fase única.....	15
Figura 3: Titulação em FU de solução 0.1M de HClO_4 com NaOH 0.1 molL ⁻¹	17
Figura 4: Titulação em FU de solução 0,1 M de HClO_4 com NH_4OH 0,1 molL ⁻¹	17
Figura 5: Fórmula estrutural do dietilditiocarbamato de sódio.....	23
Figura 6: Diagrama do sistema de análise de injeção em fluxo para extração líquido-líquido original. C: carregador; R: reagente; P: unidade de propulsão; S: amostra; IV: válvula de injeção; MC: bobina de mistura; DB: garrafa de deslocamento; ORG: solvente orgânico; SG: segmento; EC: bobina de extração; OS: separador de fases; D: detector; RC: bobina de restrição; W: descarte.....	24
Figura 7: O sistema representa um processo de extração de dois estágios (extrações múltiplas): C: carregador; P: unidade de propulsão; S: amostra; IV: válvula de injeção; DB: garrafa de deslocamento; ORG: solvente orgânico (com ou sem extrator); SG: segmentador; EC: bobina de extração; PS: separador de fases; D: detector; RC: bobina de restrição; W: descarte.....	25

Figura 8: Sistema de circuito fechado. P: unidade de propulsão; S: amostra; SV: válvula de troca; ORG: fase orgânica; SG: segmentador; EC: bobina de extração; PS: separador de fases; D: detector; W: descarte.....26

Figura 9: Sistema ilustrando um sistema em fluxo para re-extração. C: carregador; SR: reagente de captura; P: unidade de propulsão; S: amostra; IV: válvula de injeção; DB: garrafa de troca; ORG: solvente orgânico; SG: segmentador; EC: bobina de extração; OS: separador de fases; AAS: espectrômetro de absorção atômica; W: descarte.....27

Figura 10: Tipos de configurações de sistemas sem separação de fases. C: carregador; R:reagente; P: unidade de propulsão; S: amostra; IV: válvula de injeção; DB: garrafa de deslocamento; ORG: solvente orgânico (com ou sem extrator); SG: segmentador; EC: bobina de extração; D: detector; RC: bobina de restrição; W: descarte.....28

Figura 11: **A**: esquema hidráulico para a determinação de fenóis em FIA com extração/pré-concentração cromatográfica. **B**: esquema hidráulico para a determinação de fenóis com a introdução do extratante no fluxo da amostra. Em 6 (A) e em 5 (B) temos representado a cromato membrana.....30

Figura 12: configuração do sistema iterativo de reversão. P: unidade de propulsão; S: amostra; R: reagente; MC: bobina de mistura; DB: garrafa de troca; ORG: reagente orgânico; IV: válvula de injeção; D: detector; W: resíduo.....31

Figura 13: representação esquemática do analisador SIA desenvolvido: P1, P2-bombas peristálticas; V-válvula multiway; HC-bobina de reação; S1, S2-

válvulas solenoides tree way; Y-conector de teflon; A-frasco de vidro; D-fase orgânica; G- disco poroso de cerâmica; C: bobina; FAAS- espectrômetro de absorção atômica em chama.....32

Figura 14: Configuração do analisador em fluxo monosegmentado para a extração líquido-líquido em fase única. P- bomba peristáltica; S-entrada da amostra; M-câmara de mistura; D-dispositivo de remoção de bolhas; V=válvula da amostra; Ls=loop de 300 μ L; L₁ e L₂= loop de 30 μ L de ar; H= aspirador de água; R=bobina de reação; T=micro válvula solenoide tree way; C=detector/cela de fluxo; C=canal de descarte.....33

Figura 15: Classificação de métodos analíticos baseados em fluxo com a inserção dos analisadores em fluxo batelada.....37

Figura 16: Diagrama esquemático simplificado dos principais componentes de um analisador em fluxo batelada convencional: (a) bomba peristáltica; (b) atuador eletrônico; (c) computador; (d) válvula solenoide de três vias; (e) câmara de mistura; (f) agitador magnético; (g) detector.....39

Figura 17: Detalhes de uma câmara de mistura convencional Vistas: (a) sólida, (b) interna e (c) transversal. O canal localizado mais abaixo é sempre usado para a saída da mistura de dentro da câmara para o descarte ou detector.....39

Figura 18: Diagrama do analisador fluxo-batelada para a extração líquido-líquido por fase única. V = Válvulas solenoides; AV = acionador de válvulas; AM = agitador magnético; BP = bomba peristáltica; CM = câmara de mistura; PC = microcomputador; GF AAS = espectrômetro de absorção atômica em forno de grafite; AA = amostrador automático; A = amostra; E = etanol; AAM

= álcool amílico; AS = água para separação das fases; D= descarte; SA = saída para o auto-amostrador. Os trechos em vermelho e verde indicam as linhas de controle das válvulas. Os trechos em azul indicam os tubos de condução dos fluidos. Os trechos em magenta indicam as linhas de controle através do microcomputador.....	50
Figura 19: Desenho da câmara de mistura com duas saídas.....	51
Figura 20: Válvula solenoide three-way da Cole Parmer.....	53
Figura 21: Circuito eletrônico do acionador de válvulas.....	54
Figura 22. Diagrama esquemático das etapas operacionais do sistema desenvolvido. 1) Etapa inicial; 2) Enchimento da câmara; 3) Intervalo para reação; 4) Quebra de fases; 5) Separação das fases; 6) Descarte; 7) Coleta do extrato.....	56
Figura 23: Diagrama de controle do sistema fluxo-batelada.....	58
Figura 24: Diagrama de fases do sistema água-etanol-metilisobutilcetona.....	62
Figura 25: Diagrama de fases do sistema água-etanol-metilisobutilcetona. Titulação com a amostra.....	63
Figura 26: Sistema água-etanol-clorofórmio. Titulação com etanol.....	65
Figura 27: Sistema água-etanol-álcool amílico.....	66
Figura 28: Estudo sobre a composição das fases durante a extração.....	68
Figura 29: Estudo da composição das fases a partir de extrações em sistemas bifásicos.....	69
Figura 30: Estudo da quebra de fases utilizando soluções salinas. A-7ml de solução pH 2; B-8ml de solução pH 2; C-10ml solução pH 2; F-10ml solução	

tampão pH 2; E-solução $5\mu\text{gL}^{-1}$; G-solução $20\mu\text{gL}^{-1}$; H1- 10ml solução tampão pH 2; H2-H7- 6ml solução de CaCl_2	74
Figura 31: Curva de extração construída realizando o procedimento de extração.....	76
Figura 32: Ensaio de extrações sucessivas em fase única. Nesta imagem foram realizados até cinco ciclos de extração.....	80

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Programa de aquecimento para a determinação de cromo por GF AAS.....	55
Tabela 2: Titulação com etanol. Sistema água-etanol-metilisobutilcetona.....	62
Tabela 3: Titulação com amostra. Todas unidades de volumes estão em ml.....	63
Tabela 4: Titulação com metilisobutilcetona. Volume de etanol 10ml.....	64
Tabela 5: Titulação com etanol. Todas unidades de volumes estão em ml.....	65
Tabela 6: Titulação com etanol. Sistema água-etanol-álcool amílico.....	65
Tabela 7: Substituição do etanol por outros solventes para avaliar a formação da fase única.....	66
Tabela 8: Composição dos sistemas em fase única escolhidas. ▲- água-etanol-metilisobutilcetona; ■ - água-etanol-álcool amílico -; ● - água-etanol-clorofórmio.....	67
Tabela 9: Extrações em sistemas bifásicos. Os volumes estão em ml.....	69
Tabela 10: Utilização do efeito salt-in-out para a quebra das fases.....	71
Tabela 11: Resultado do estudo da separação das fases utilizando cloreto de cálcio, CaCl_2 . Os percentuais são em m/v.....	72
Tabela 12: Resultado do estudo da separação das fases utilizando nitrato de sódio, NaNO_3 . Os percentuais são em m/v.....	72
Tabela 13: Resultado do estudo da separação das fases utilizando nitrato de magnésio, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Os percentuais são em m/v.....	73
Tabela 14: Teste anova.....	77
Tabela 15: Resultados das análises nas amostras.....	78

LISTA DE ABREVIATURAS

Ag-DDTC – dietilditiocarbamato de prata

BFIA - Batch-flow injection analysis

CFA - Continuous flow analysis

CM – Câmara de mistura

EDTA - Ácido etilenodiamino tetraacético

ET AAS – Espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica

FBA – Fluxo-batelada Analyser

FIA – Flow injection analysis

FU – Fase única

ICP-MS – Espectrometria massa com plasma indutivamente acoplado

ICP-OES – Espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente

IUPAC – International union of pure and applied chemistry

LLE – Liquid-liquid extraction

MAP - Método de adição de padrão

MCFIA - Multicommutation in flow injection analysis

MIBK – Metilisobutilcetona

Na-DDTC – Sodium diethyldithiocarbamate

pHFU – pH de fase única

SFA - Stopped flow analysis

SIA - Sequential injection analysis

TEA – Trietanolamina

TTA – Tenoiltrifluoroacetona

UV-Vis – Ultra violeta visível

RESUMO

Título:

Um método automático de extração em fase única para a determinação de cromo em água e vinagre por espectrometria de absorção atômica em forno de grafite

Autor: Francisco Antônio da Silva Cunha

A extração em fase única baseia-se na formação de uma mistura homogênea entre duas fases idealmente imiscíveis (uma aquosa e uma orgânica) e um terceiro componente miscível em ambas as fases, que é adicionado até atingir a opalescência. Nesta mistura ocorrem as reações de complexação e, a subsequente extração é realizada pela quebra do equilíbrio de fases através da adição de excesso de um dos componentes da mistura. Entretanto, a automação deste método através da análise por injeção em fluxo exige um aparato com significativo grau de complexidade e de difícil controle dos parâmetros operacionais. Assim, o objetivo deste trabalho foi desenvolver uma metodologia automática de extração em fase única utilizando análise em fluxo-batelada aplicada à quantificação de cromo em águas e amostras comerciais de vinagre por espectrometria de absorção atômica em forno de grafite. Para isto, foram feitas modificações tanto na câmara de mistura (duas saídas) como na técnica de extração, na qual foram estudados sistemas químicos mais adequados a esta proposta. O desempenho do método foi atestado através de testes estatísticos, em termos de precisão ($RSD < 12\%$), exatidão (recuperação entre 82 e 108%), ($m_0 = 0,32 \text{ pg L}^{-1}$ e $LOQ = 0,86 \text{ } \mu\text{gL}^{-1}$), e frequência analítica (26 h^{-1}). Nesta nova estratégia, todo o processo de extração foi realizado na câmara de mistura de forma rápida, simples e com sensibilidade adequada para a técnica GF AAS. Além disso, foi possível analisar amostras de diferentes matrizes usando o mesmo método.

Palavras-chaves: Extração em fase única, fluxo-batelada, espectrometria de absorção em forno de grafite, cromo; vinagre, águas.

ABSTRACT

Title: An automatic method of single phase extraction for the determination of chromium in water and vinegar by graphite furnace atomic absorption spectrometry

Author: Francisco Antonio da Silva Cunha

The single-phase extraction is based on the formation of a homogeneous mixture formed ideally between two immiscible phases (aqueous and organic) and a third component in the two immiscible phases, is added to achieve opalescence. In this mixture the complexation reactions occur and the subsequent extraction is performed by breaking the phase equilibrium by addition of an excess of the components of the mixture. However, the automation of this method by analyzing flow injection requires a device with a significant degree of complexity and difficult to control operating parameters. The objective of this study was to develop an automatic method of extracting single phase using flow-batch in question applied to the quantification of chromium in water and in commercial samples of vinegar by atomic absorption spectrometry graphite furnace. To this end, modifications have been made both in the mixing chamber (two outputs) as the extraction method, in which more suited to this proposal chemical systems were studied. The performance of the method was attested by statistical tests, in terms of precision ($RSD < 12\%$), accuracy (recovery between 82 and 108%), ($m_0 = 0.32 \text{ pg L}^{-1}$ and $LOQ = 0.86 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$) and analytical frequency (26 h^{-1}). In this new strategy, the whole process of extraction was performed in mixing chamber quickly, simply and with adequate sensitivity to GF AAS technique. Moreover, it was possible to analyze samples of different matrices using the same method

Keywords: Single phase extraction, flow-batch, graphite furnace atomic absorption spectrometry, chrome; vinegar, water.

Capítulo 1: Introdução

1.1 Introdução

Atualmente, mesmo com todos os avanços nas técnicas analíticas em termos de seletividade e sensibilidade, ainda é necessária a realização de algumas operações preliminares à quantificação, como separação ou pré-concentração, constituindo como etapas limitantes nas determinações [1]. Estes processos auxiliares são empregados quando há problemas com interferências de outras espécies químicas presentes na matriz estudada, ou ainda, quando é necessário aumentar a sensibilidade nas medições, no caso da pré-concentração.

Especificamente, diversos fatores justificam a utilização de tratamento prévio em amostras [2], tais como a grande diversidade de amostras que não podem ser analisadas de forma multi-elementar, ou através de métodos instrumentais diretos devido a estes apresentarem sensibilidade insuficiente; a distribuição heterogênea dos componentes em uma amostra; e por último a etapa de calibração pode ser inviabilizada devido à inexistência de materiais de referência para certos analitos em determinados tipos de matrizes.

Entre as diversas técnicas utilizadas para o pré-tratamento das amostras merecem destaque os métodos de separação e pré-concentração, como a extração líquido-líquido (do inglês: *LLE – liquid-liquid extraction*) [3-5]. A LLE e suas variantes constituem métodos muito importantes para separação e/ou pré-concentração em análise química, devido principalmente, à grande simplicidade e eficiência destes.

Entre as décadas de 70 e 80 do século passado, foram publicados diversos artigos que reportam técnicas de extração líquido-líquido automatizadas através do uso de analisadores em fluxo. Observa-se um pronunciado crescimento no número de publicações inerentes a esta temática entre a metade dos anos 80 e o início do século 21 [6]. Isto representa um desafio a ser vencido no tocante à automação destas técnicas, através do desenvolvimento de novos

analísadores e/ou alterações das configurações físicas dos já existentes.

As pesquisas em automação de técnicas de pré-tratamento são justificadas devido a estas serem as etapas que consomem mais tempo nas análises e introduzem mais erros. A maioria dos procedimentos de pré-tratamento de amostras, incluindo-se as técnicas de LLE, ainda são executados de forma manual. Assim, a minimização da intervenção humana nestas etapas cruciais para o sucesso de uma análise é de grande interesse, particularmente, quando a concentração dos analitos está em níveis de traço ou abaixo. Este foi um fator motivador para o desenvolvimento de técnicas baseadas em fluxo tais como a análise por injeção em fluxo (do inglês: *FIA – flow injection analysis*), técnica já estabelecida, para diversas metodologias, incluindo o tratamento das amostras para a automação, simplificação e miniaturização da manipulação das soluções durante o pré-tratamento da amostra [7-20].

Os métodos de extração líquido-líquido automatizados através de analisadores FIA foram reportados em diversos trabalhos, sendo que as primeiras publicações datam de 1978 [21,22]. De forma geral, os analisadores FIA para extração líquido-líquido [5] descritos na literatura englobam etapas de: segmentação, extração e separação de fases imiscíveis para a posterior detecção dos analitos. Todas as configurações apresentam praticamente os mesmos dispositivos acoplados (segmentadores, separadores de fase, bobinas de extração, etc.) ao sistema em fluxo para a sua execução, havendo pequenas diferenças entre si e nos sistemas químicos envolvidos. Silvestre [5] cita em sua revisão sobre o tema, algumas alterações/adições realizadas nestes sistemas, com outros dispositivos além desses citados para a adaptação do método automatizado como a utilização de cromato membranas para a retenção da fase orgânica.

Uma limitação geral dos analisadores FIA é a sua baixa versatilidade em relação à adequação entre sua configuração física e as quantidades de amostra e níveis de concentração dos analitos.

Outro problema é a dispersão, a qual afeta significativamente os equilíbrios da reação efetuada, resultando em perda de sensibilidade.

Estas dificuldades apresentadas pelos sistemas FIA foram superadas pelos analisadores em fluxo-batelada (do inglês: *FBA - Flow-Batch Analysis*), propostos em 1999 por Honorato e colaboradores [23]. Uma grande vantagem desta nova modalidade de automação em análise química é a sua versatilidade. Uma vez definida sua configuração física, todas as etapas de uma metodologia automatizada e seus parâmetros operacionais são controlados através de um programa computacional, sem necessidade de modificações estruturais.

Tais sistemas incorporam as principais características dos analisadores em fluxo, porém o processamento da amostra é realizado em uma câmara antes de ser submetido à detecção, como nos analisadores em batelada. Essa combinação de características confere ao sistema: altas precisão e velocidade analítica, baixo custo por análise, baixo consumo, pouca ou nenhuma manipulação e contaminação das amostras e reagentes e baixa geração de resíduo para o meio ambiente. Dessa forma, esses sistemas garantem o controle dos equilíbrios químico e físico da reação com o mínimo de intervenção humana, mantendo uma boa frequência analítica.

Considerando as relevantes vantagens apresentadas pelos sistemas em fluxo-batelada, é proposto neste trabalho o desenvolvimento de um analisador para a extração líquido-líquido em fase única utilizando esta metodologia, uma alteração do processo de extração líquido-líquido convencional, sendo esta estratégia pouco explorada em automação analítica. O fato de todo o tratamento da amostra ser realizado dentro da câmara de mistura mostra-se favorável à implementação dos processos de extração tendo em mente a forma de como ele é realizado em bancada. Com uma alteração no projeto da câmara de mistura (que atualmente possui apenas um canal de saída) de forma a contemplar esta estratégia, podemos manter a

velocidade do processo elevada. Além disso, os processos em batelada apresentam melhores sensibilidades devido à inexistência do fenômeno da dispersão além de ter um melhor controle no fenômeno da separação das fases após a transferência de massa.

Esta nova estratégia terá seu desempenho avaliado na determinação de cromo por espectrometria de absorção atômica em forno de grafite em amostras de águas residuais e de vinagre. A determinação de espécies de forma direta por espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica tem sido fruto de muitos trabalhos na literatura, devido à natureza das amostras e sua composição, o que pode ter influência da quantificação das espécies [24].

De fato, na literatura há métodos onde a determinação do metal é realizada de forma direta após uma simples diluição da amostra [25-27]. Em muitos casos, entretanto, a amostra ainda passa por uma etapa de *clean-up* antes da análise instrumental. Este pré-tratamento é necessário porque partículas suspensas e compostos orgânicos poliméricos, em particular açúcares, podem interferir com as análises por GF AAS e ICP-OES. A matéria orgânica polimérica pode causar o entupimento do tubo injetor e cones da ICP, devido à pirólise incompleta dos açúcares no plasma e a formação de depósitos de carbono residuais [28]. Durante a análise em forno de grafite, uma pirólise incompleta da matéria orgânica produz resíduos carbonáceos nos tubos de grafite o que pode afetar negativamente as análises, devido à sua acumulação no tubo [26].

Desta forma, a LLE simplifica o pré-tratamento das amostras, separando o analito da matriz e evitando a etapa de digestão ácida muito comumente realizada antes das medidas. Todas as variáveis referentes à extração líquido-líquido por complexação, como o quelante utilizado, concentração do mesmo, o tipo de solvente orgânico utilizado, o pH, o tempo de reação, além da composição da

fase única, seu volume de quebra de fases para a sua separação serão estudados.

Nas próximas seções será apresentada uma fundamentação teórica do processo de extração líquido-líquido e da extração líquido-líquido em fase única; também será realizada uma breve revisão sobre os métodos espectrofotométricos de extração líquido-líquido já desenvolvidos juntamente com uma revisão sobre os analisadores em fluxo-batelada em seu atual estado da arte.

Em seguida será tratado no capítulo sobre o experimental deste trabalho todas as variáveis que afetam um processo de extração líquido-líquido além das variáveis de um sistema FBA. Por fim uma discussão sobre os resultados obtidos a fim de avaliar este novo método desenvolvido.

1.2 Extração líquido-líquido

1.2.1 Teoria da extração líquido-líquido

O processo de extração líquido-líquido é baseado na distribuição ou partição de uma ou mais espécies químicas entre dois solventes imiscíveis, onde o reagente quelante, após a reação com o analito apresenta mais afinidade pelo solvente extrator devido à sua solubilidade ser maior neste solvente. A principal vantagem desta técnica é a ampla disponibilidade de solventes puros, bem como a utilização de aparatos de baixo custo. Este processo é ilustrado na Figura 1.

Extração Líquido-líquido Convencional

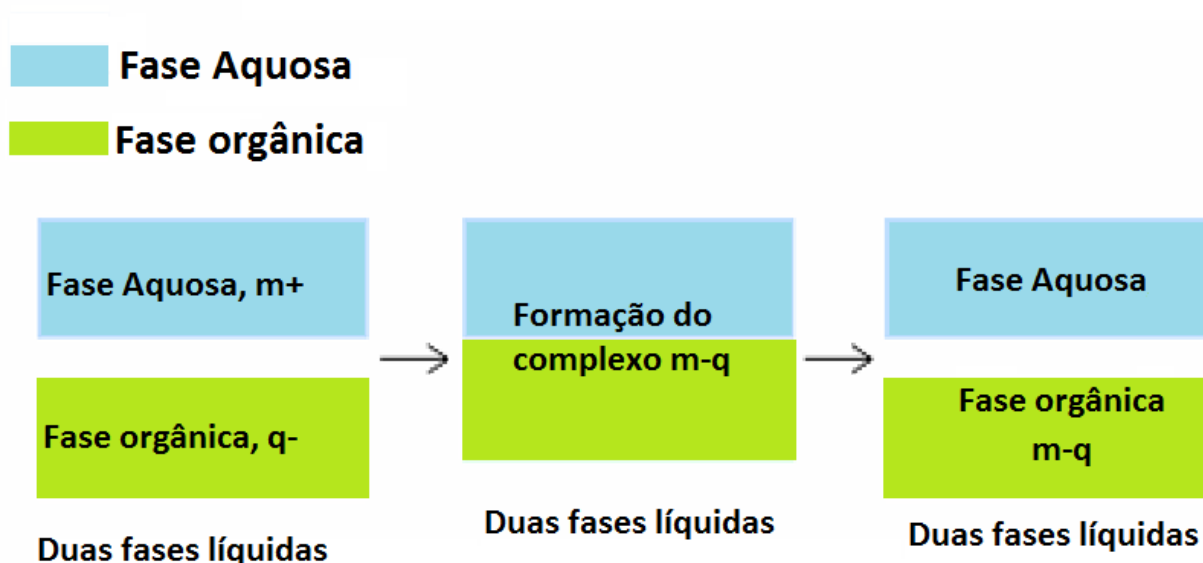


Figura 1: Diagrama simplificado do processo de extração líquido-líquido convencional exemplificando a transferência do analito entre as fases após a reação de complexação.

Dois termos são utilizados para descrever a distribuição de um analito entre dois solventes: o coeficiente de distribuição e a razão de distribuição.

O coeficiente de distribuição (ou constante de partição) é uma constante de equilíbrio que descreve a distribuição de um analito A entre dois solventes imiscíveis, ou seja, uma fase aquosa e uma fase orgânica. Por exemplo, um equilíbrio pode ser alcançado pela agitação de uma fase aquosa (aq) contendo um analito (A) com uma fase orgânica (org), como o hexano. Este equilíbrio é descrito através da seguinte equação química [29]:



A razão das atividades de (A) nos dois solventes é constante e pode ser representada pela Lei de Distribuição de Nernst:

$$K_d = \frac{a_{A(org)}}{a_{A(aq)}} \quad (2)$$

onde K_d é o coeficiente de distribuição. Enquanto o valor numérico de K_d fornece um valor de constante útil, em uma temperatura particular, os coeficientes de atividade são de difícil medição [30]. Uma expressão mais útil na prática é a fração do analito extraído (E), expressa em forma de percentagem (Eqs. 3 e 4) [31]:

$$E = \frac{C_o V_o}{(C_o V_o + C_{aq} V_{aq})} \quad (3)$$

ou

$$E = \frac{K_d V}{(1 + K_d V)} \times 100 \quad (4)$$

onde C_o e C_{aq} são as concentrações molares do analito nas fases orgânica e aquosa, respectivamente, V_o e V_{aq} são os volumes das fases orgânica e aquosa, respectivamente, e V é a razão de fases V_o/V_{aq} .

Para extrações líquido-líquido de uma única etapa, K_d deve ser grande, geralmente maior que 10 para obter uma recuperação quantitativa (>99%) do analito em uma das fases, ou seja, o solvente orgânico. O número extrações sucessivas depende da razão de fase V , a qual deve ser mantida dentro de uma faixa de valores práticos (tipicamente entre $0,1 < V < 10$).

Tipicamente, duas ou três extrações em sequência são necessárias com alíquotas do solvente orgânico para conseguir recuperações quantitativas. A equação 5 é usada para determinar a quantidade de analito extraído (E) após n extrações:

$$E = 1 - [1/(1 + K_d V)]^n \times 100 \quad (5)$$

onde n = número de extrações. Por exemplo, se as duas fases têm igual ($V = 1$) e ($K_d = 3$) para um dado analito, então quatro extrações ($n = 4$) seriam necessárias para alcançar ($> 99\%$) de recuperação.

A razão de distribuição é usado para indicar a relação entre a concentração total na fase orgânica e sua concentração total na fase aquosa. Por concentração total subtemde-se a concentração estequiométrica ou analítica, não importando a forma em que o metal esteja presente exemplificada na equação 6.

$$D = \frac{\text{concentração de A em todas as formas químicas na fase orgânica}}{\text{concentração de A em todas as formas químicas na fase aquosa}} \quad (6)$$

É importante observar que para sistemas simples, onde nenhuma dissociação ocorre, a razão de distribuição é idêntica à equação 1.

1.2.2 Classificação dos sistemas de extração por solventes

Embora não haja um consenso sobre os sistemas químicos de extração, é possível definir agrupamentos de sistemas, de acordo com as espécies extraídas. Morrison e Freiser [31] dividem os sistemas em dois grupos: os sistemas de associação iônica e sistemas quelantes. Markus [32] considera a existência de sete classes de sistemas de extração, apesar das poucas diferenças entre eles. Esta classificação é como veremos a seguir:

- 1 Extração de moléculas neutras. Ex.: I_2 no sistema água-clorofórmio;
- 2 Extração ácida de compostos halo-metálicos, onde o metal está sob forma de um complexo aniônico de um haleto. Ex.: $InBr_3$ no sistema água-éter;
- 3 Solventes que solvatam diretamente o íon metálico, como no caso de nitrato de uranila com fosfato de tri-n-butila;

- 4 Trocadores líquidos catiônicos. Ex.: ácidos organofosfóricos, como extração de UO_2^{++} com ácido di(etil-hexil) fosfórico dissolvido em diluentes;
- 5 Agentes quelantes que não requerem solvatação e onde o complexante satisfaz simultaneamente o número de carga e o número de coordenação do íon metálico;
- 6 Reagentes fortemente básicos que formam pares iônicos com complexos aniônicos metálicos. Ex.: extração de sulfato de uranila por triisocetilamina;
- 7 Pares iônicos formados por grandes cátions e ânions: não requerem subsequente solvatação e comportam-se em solventes inertes como se fossem moléculas covalentes. Ex.: extração de tetrafenil borato de cério.

1.2.3 Variáveis importantes nos sistemas quelantes

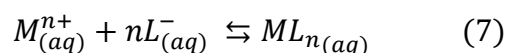
Quando o processo de extração envolve a formação de quelatos metálicos, a reação entre os íons metálicos da fase aquosa e o agente quelante dá origem a compostos de coordenação neutros. Estes compostos apresentam ligações metal-ligante de natureza covalente e são praticamente insolúveis em meio aquoso, mas facilmente solúveis nos solventes orgânicos o que favorece a sua transferência para a fase orgânica.

Os agentes quelantes são substâncias básicas (bases de lewis) que podem se coordenar com o cátion metálico em duas ou mais posições, de maneira simultânea, formando anéis de grande estabilidade. A distribuição do complexo entre as fases líquidas, em consequência disso, depende de fatores como o pH da solução aquosa e das propriedades químicas do complexante que vão afetar a formação do quelato metálico.

Apesar de sua aparente simplicidade operacional, a extração líquido-líquido envolve processos físico-químicos não tão simples.

Tratamentos teóricos dos equilíbrios envolvidos nos sistemas de distribuição têm sido propostos [32,33], levando em conta a possibilidade da existência de várias reações intermediárias como a formação de produtos de hidrólise e espécies poliméricas que afetam a formação de quelatos metálicos.

Quando se trabalha em condições onde as reações intermediárias são contornadas e se considera que apenas espécies monoméricas neutras do quelato metálico são formadas, o processo de extração vai depender fundamentalmente das propriedades do agente complexante e da natureza do quelato formado. A formação de um complexo metálico na fase aquosa com ligantes monodentados compreende o equilíbrio descrito a seguir:

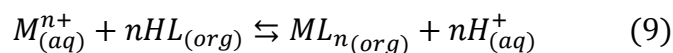


Cuja constante de complexação, K_f , é dada pela equação 8.

$$K_f = \frac{[ML_n]_{(aq)}}{[M^{n+}]_{(aq)} \cdot [L^-]_{(aq)}^n} \quad (8)$$

onde K_f é a constante de complexação na fase aquosa dada pela razão das concentrações das espécies na solução aquosa dada pela equação 8. Em termos práticos, é melhor trabalhar com a razão de distribuição, D (equação 6).

O processo global de formação do complexo metálico e, conseqüentemente, da sua extração na presença de excesso de agente quelante pode ser representado pelo seguinte equilíbrio:



$$K_{ex} = \frac{[ML_n]_{(org)} \cdot [H^+]_{(aq)}^n}{[M^{n+}]_{(aq)} \cdot [HL^n]_{(org)}} \quad (10)$$

onde K_{ex} é a constante de extração do quelato metálico e $[ML_n]_{(org)}$ e $[HL]_{(org)}$ são, respectivamente, as concentrações do complexo metálico e de complexante na fase orgânica e $[M^{n+}]_{(aq)}$ e $[H^+]_{(aq)}$, são as concentrações de metal não complexado e íons hidrogênio na fase aquosa.

A eficiência do processo de extração é, na prática, geralmente medida por meio de duas grandezas que são características da espécie extraída:

- O coeficiente de distribuição (equação 6), dado pela razão entre as concentrações totais de metal nas fases orgânica e aquosa;
- O percentual de extração, que é expresso pela razão entre a quantidade de metal extraído, usualmente na fase orgânica, $[M]_{(org)}$, e a quantidade de metal originalmente contida na solução aquosa antes da extração, $[M]_{(aq)}$, descrito em termos percentuais na equação 11.

$$\%E = \frac{[M]_{(org)}}{[M]_{(org)} + [M]_{(aq)}} \cdot 100 \quad (11)$$

Do ponto de vista prático, pode-se expressar o percentual de extração em termos do razão de distribuição da espécie extraída:

$$\%E = \frac{100 \cdot D}{D + (V_{(aq)}/V_{(org)})} \quad (12)$$

onde D é a razão de distribuição descrito pela eq. 6 e $V_{(aq)}$ e $V_{(org)}$ são os volumes da fase aquosa e da fase orgânica .

A constante de extração do quelato metálico, definida pela equação 10, da mesma forma, pode ser reescrita em termos do percentual da razão de distribuição:

$$K_{ex} = \frac{D \cdot [H^+]^n}{[[HL]_{(org)}]^n} \quad (13)$$

Assim, qualquer outra substância presente que reaja com o quelante ou com o íon metálico competirá, pela formação de outras espécies, nos equilíbrios formulados acima.

É o caso de reações de hidrólise ou da presença de outros agentes complexantes. Igualmente, a seleção do solvente, influenciando na partição seja do quelante, seja do quelato, altera a extração.

Assim, para controlar as condições das extrações com agentes quelantes, utiliza-se: modificação do pH [34], uso de outros agentes complexantes [32], variação do estado de oxidação do íon metálico [32], variação do solvente [35], concentração do quelante [36], uso de aditivos orgânicos à fase aquosa [36-38], agentes salinificadores [32], efeitos sinérgicos, ou adição de outros complexantes [39,40].

1.3 Técnicas de extração convencionais

1.3.1 Lavagem da Fase Orgânica

A lavagem de um extrato orgânico envolve a agitação do extrato com água pura ou com uma solução adequada para remover mecanicamente algum material estranho presente sem que haja remoção significativa da substância extraída.

Similarmente, uma fase aquosa separada pode ser lavada com o solvente orgânico puro. Esta operação é realizada com a intenção de

remover substâncias “estranhas” co-extraídas e o termo ***scrubbing*** é então usado.

1.3.2 Re-extração

A re-extração (do inglês: *back-extraction*) trata-se da transferência de uma espécie química, total ou parcialmente, de um extrato orgânico para uma fase aquosa pela agitação conjunta de ambos. A espécie química pode ser o próprio analito, ou pode ser uma substância estranha indesejável.

Quando a re-extração envolve o analito e a intenção é removê-lo inteiramente da fase orgânica, o procedimento é conhecido como ***stripping***.

1.4 Extração Líquido-Líquido por Fase Única

Com este nome são identificados os processos de extração nos quais a separação de fases é induzida por adição do sistema ternário homogêneo de solventes a um excesso de água ^[41].

Belcher ^[42], visando apenas a obtenção de quelato metálicos com betacetoaminas para posterior determinação via cromatografia gasosa, desenvolveu este sistema de extração, utilizando um sistema ternário de solventes constituindo por: solução aquosa do íon metálico, etanol e uma solução do ligante em clorofórmio. As proporções em que os componentes formam um sistema homogêneo foram determinadas qualitativamente. A separação das fases e a consequente extração dos complexos foi induzida por adição de um excesso de água.

Martins ^[43] deu início a um amplo campo de trabalho, propondo a utilização deste sistema de extração como recurso analítico de separação de íons metálicos. Sejam A e B dois líquidos idealmente imiscíveis entre si e seja X um terceiro líquido miscível em A e em B

em todas as proporções. A adição de excesso de X a uma mistura de A e B, composta de duas fases, a pressão e temperatura constantes, levará o sistema a um ponto de miscibilidade total, composto apenas por uma fase líquida.

Para que haja o retorno ao estado de duas fases líquidas, ainda nas mesmas condições de pressão e temperatura, pode-se aumentar a concentração de A ou de B até um determinado limite, rompendo dessa forma o equilíbrio e obtendo novamente um sistema com duas fases líquidas.

Admitamos que se tome a mistura de líquidos (A, B e X) em fase única como solvente, e que nesse solvente possamos ter reações seletivas de complexação com íons metálicos através do controle das variáveis do sistema. Se, ao separarmos as fases do sistema, os complexos metálicos formados forem solúveis apenas em um dos líquidos (A ou B), e forem extraídos total ou parcialmente, estaremos então frente a um processo de extração líquido-líquido.

Este trecho relata a ideia inicial de José Walter Martins para a utilização de um sistema homogêneo que pode ser convertido em um sistema heterogêneo composto de duas fases imiscíveis para a realização de extrações seletivas como método analítico. A Figura 2 ilustra este procedimento analítico.

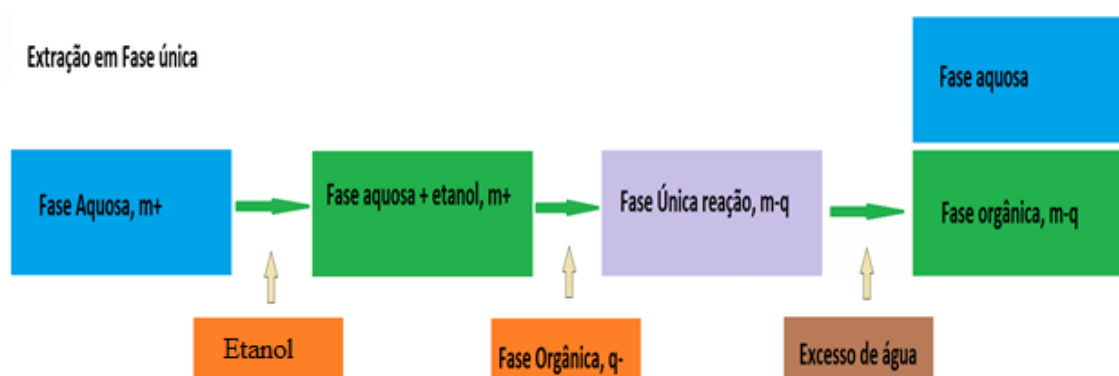


Figura 2: Diagrama simplificado do processo de extração líquido-líquido por fase única.

A distinção entre estas duas técnicas reside no fato de que, na extração convencional, utiliza-se, ao longo de todo o processo de transporte de massa, um sistema heterogêneo composto de duas fases líquidas idealmente imiscíveis entre si.

Na extração por fase única obtém-se, de início, um sistema homogêneo, de uma só fase líquida e, a seguir, o equilíbrio de fases é rompido, resultando em um sistema heterogêneo de duas fases líquidas, com a consequente separação do constituinte de interesse na fase rica (fase orgânica).

A diferença fundamental entre a extração por fase única e a extração convencional prende-se ao fato de existir, em fase única, um contato íntimo das espécies reagentes que participam das reações de complexação [44].

1.4.1 Solubilidade de reagentes diversos em fase única

No trabalho inicial sobre a extração em fase única [43] foi realizada uma investigação acerca da solubilidade de vários reagentes naquela mistura ternária, com o objetivo de verificar quais deles apresentavam solubilidade adequada para atingir as concentrações necessárias para as reações. Assim, investigou-se a solubilidade do tiosulfato de sódio, ácido fosfórico, tiocianato de amônio, cloreto de amônio e EDTA. A concentração máxima dos diversos reagentes nas FU's foi de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, com exceção feita ao EDTA, que foi igual a $0,2 \text{ mol L}^{-1}$.

A solubilidade destes reagentes foi verificada em relação à fase única pura, FU com Fe^{3+} (sem complexante), FU-TTA com Fe^{3+} e FU-TTA com ferro e EDTA. Os resultados mostraram que o ácido fosfórico apresenta pouca solubilidade em FU-TTA com ferro e EDTA (colocar a espécie do ferro). O tiocianato apresentou baixa solubilidade nas quatro soluções testes, enquanto os demais se mostraram perfeitamente solúveis independentemente da composição da solução. Estes ensaios serviram de base para o controle do pH nas misturas FU,

pois estas misturas poderiam apresentar comportamento anômalo em relação à variação de pH durante o processo de extração. De forma similar, Silva e colaboradores levantaram curvas de titulação em FU's considerando a variação dos valores de pH da FU (pHFU), medidos utilizando um pHmetro, em função da adição de titulante (NH_4OH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$), ilustradas nas Figuras 3 e 4. Observa-se que estas têm o aspecto de curvas de titulação em sistemas aquosos.

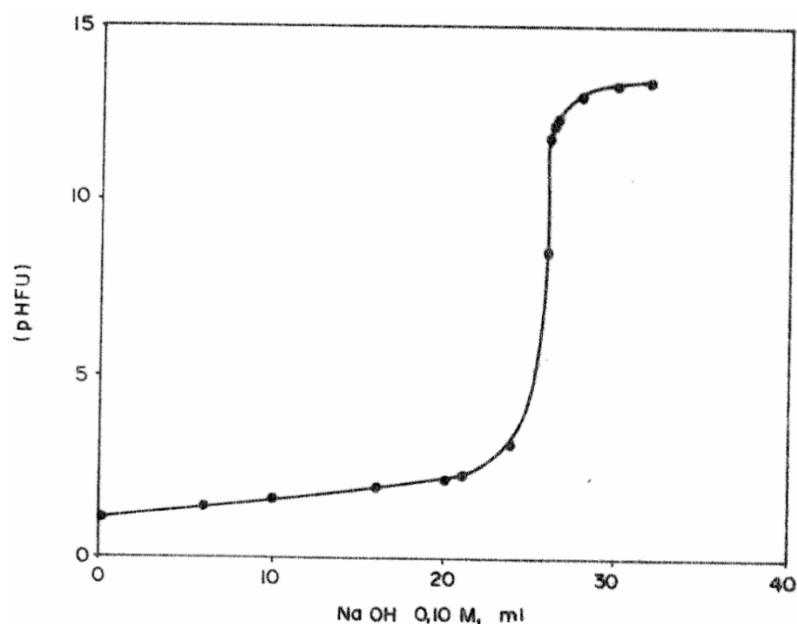


Figura 3: Titulação em solução fase única de solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de HClO_4 com NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ [44].

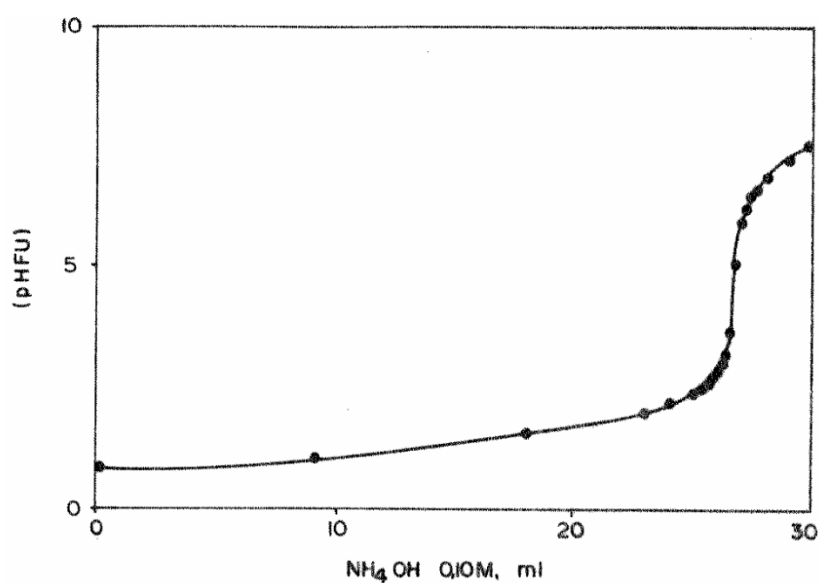


Figura 4: Titulação em solução fase única de solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de HClO_4 com NH_4OH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ [44].

Com esse levantamento das curvas de titulação ácido-base foi verificado também que o eletrodo de vidro responde bem à variação de atividade dos íons hidrogênio nas FU's sem a interferência de outros íons presentes.

1.4.2 Escala de pHFU

A medida da concentração hidrogeniônica na fase única, como já foi dito, apresentou-se como um problema, pois a fase única não se trata de um solvente aquoso, nem não aquoso, mas sim de uma mistura de solventes. Com isso, foi proposta uma escala arbitrária de pH que permite avaliar se uma FU apresenta maior ou menor concentração hidrogeniônica sem a necessidade de se conhecer seu valor real.

A escala arbitrária de pHFU emprega a notação usual na determinação de escalas operacionais, conquanto não seja definida como tal, sendo apenas uma escala relativa. De acordo com os dados apresentados nas curvas de titulação, a escala arbitrária comporta-se de maneira coerente e o eletrodo de vidro responde apenas à concentração hidrogeniônica. Portanto, para investigações de cunho analítico, onde é necessário o controle da concentração de íons hidrogênio em solução FU, esta escala é perfeitamente aplicável.

A partir deste estudo observa-se que, ao investigar sistemas FU com outros solventes, basta efetuar titulações nestes sistemas para verificar o comportamento da escala pHFU no meio investigado. Desta forma, Silva verificou a validade da escala arbitrária de pHFU, concluindo que, para os sistemas FU ela é perfeitamente aplicável, uma vez que é necessário apenas medir a variação de concentração de íons hidrogênio na FU.

1.4.3 Separação das fases

A mistura FU sendo um sistema líquido em equilíbrio, composto de três solventes, pode ter este equilíbrio rompido tanto pela adição excesso de um ou de outro solvente que, na ausência de um consolutos, são imiscíveis entre si [43].

Silva [44] testou as duas técnicas de separação propostas por Martins [43] que são: a adição de fase única na água, sendo sua notação $FU \rightarrow H_2O$ e a adição de água à fase única, com notação $H_2O \rightarrow FU$. Na primeira técnica ($FU \rightarrow H_2O$), a FU é adicionada à água através do funil de separação, deste modo, quando a FU entra em contato com a água, rompe-se o equilíbrio existente no sistema, provocando a separação das fases e a consequente extração do íon metálico para a fase orgânica. Esta técnica apresenta alta repetibilidade além de bons resultados.

Por outro lado, a técnica $H_2O \rightarrow FU$ pode ser aplicada por dois processos: verter a água diretamente de uma proveta à solução FU, contida no funil de separação, provocando a separação das fases e a extração do metal, não apresenta grande repetibilidade porém, apresentou bom rendimento. O outro processo é a adição de água à FU efetuada através do funil de haste longa imersa na solução FU. Esta última apresenta um problema com relação à água vertida do funil, pois, após adicionar um certo volume de água, as fases se separam e a haste imersa estará em contato com as duas fases. Isto torna a adição de água a FU através do funil de haste longa uma técnica pouco repetível, não apresenta bom rendimento devido às perdas de analito por aderência da fase orgânica na superfície da haste.

1.4.4 Temperatura da água de separação

Inicialmente Martins notou que, usando água à temperatura ambiente que era utilizada no processo de separação de fases,

gotículas da fase orgânica acabavam permanecendo aderidas às paredes do frasco de extração, o que implica em perda mecânica de analito. Seu reagrupamento é inviável, pois exigia que se aplicasse um movimento rotatório do frasco de extração, e este movimento pode levar ao processo de extração convencional.

Observou-se que ao elevar a temperatura da água de separação, a formação das gotículas foi evitada e a taxa de evaporação dos solventes não foi significativa. No sistema utilizado por Silva [44], foram conseguidos bons resultados com água de separação à temperatura ambiente. Porém com a oscilação da temperatura ambiente, a repetibilidade das separações foi comprometida e, dessa forma, a temperatura foi controlada.

1.4.5 Requisitos de um bom sistema extrator

Segundo Hermann e Denchlag [45], os seguintes requisitos são considerados importantes para a qualificação de um bom sistema extrator aplicado a qualquer técnica de extração líquido-líquido:

1. Alta capacidade de extração para as espécies desejadas;
2. Seletividade em relação às mesmas espécies;
3. Facilidade de recuperação (re-extração) das espécies extraídas pelo solvente;
4. Alta resistência contra radiação;
5. Alta resistência contra ácidos, trabalhando também em altas temperaturas;
6. Baixa solubilidade na fase aquosa;
7. Separação rápida das fases após a agitação;
8. Baixa volatilidade e baixa inflamabilidade do solvente extrator;
9. Disponibilidade a preços razoavelmente baixos nos casos de aplicações industriais.

Quando às técnicas de LLE são aplicadas em radioquímica, há interesse na pesquisa por processos de extração mais rápidos, levando em conta o conjunto de operações necessárias para o estudo de nuclídeos de meia vida bastante curta [45].

1.4.6 Emulsões

As emulsões são sistemas formados quando uma mistura heterogênea de dois líquidos é submetida à agitação [32] e seu estudo é fundamental em sistemas de extração que fazem uso de solventes imiscíveis entre si.

Como principais características das emulsões estão: o tamanho das partículas dispersas com diâmetro geralmente entre 0,1 e 10 μm , ou seja, são partículas maiores do que as partículas encontradas em sóis e também a alta tensão de interface, que é a força motriz de separação de suas fases. Esses sistemas podem ser classificados de acordo com a natureza da fase dispersa:

- a) Emulsões (O/A): a fase orgânica é dispersa na fase aquosa.
- b) Emulsão (A/O): a fase aquosa é dispersa na fase oleosa.

De acordo com Shaw [46] existem vários critérios que permitem identificar o tipo de emulsão:

1. Geralmente as emulsões (O/A) apresentam um aspecto cremoso e as emulsões (A/O) se apresentam com aspecto gorduroso.
2. A emulsão se mistura facilmente com um líquido miscível como meio disperso.
3. A emulsão pode ser rapidamente colorida por meio de corantes solúveis no meio de dispersão.

4. Emulsões (O/A) apresentam, geralmente, condutividade elétrica maior que as emulsões (A/O).

Do ponto de vista analítico, em sistemas de extração, a estabilidade ou o tempo de vida da dispersão é a propriedade mais importante da emulsão, isto porque, nestes sistemas, é necessária a separação de fases [47]. Na “quebra” da emulsão ocorre a sedimentação de uma fase e a coalescência das partículas dispersas e pode ocorrer por centrifugação, congelamento, destilação, filtração e aplicação de campos elétricos intensos. Quando um campo elétrico intenso é aplicado em uma emulsão ocorrem os fenômenos da eletroforese, no caso de emulsão (O/A), e da deformação das partículas no caso de emulsão (A/O) [48]. Para evitar a formação de emulsões recorre-se ao uso de mistura de solventes, adição de solventes diluentes e adição de sais neutros. Outro processo possível para evitar a emulsificação é permitir que uma pequena quantidade da fase aquosa entre em contato com uma quantidade relativamente grande de fase orgânica [32].

O metilisobutilcetona (MIBK) é um solvente extrator muito usado em extrações líquido-líquido. Silva [44] destaca a utilização deste solvente e chama atenção para a ausência de emulsificação no sistema de extração FU utilizando este solvente. Pode-se ainda citar sua baixa solubilidade em água (1,6-2,0g/100ml).

Classen e Basings [48] relatam que esse solvente pouco volátil (P. E. 116 °C) apresenta uma grande tendência em formar emulsões. Esta tendência pode ser diminuída usando-se uma mistura de MIBK e acetato de amila a 1:1 v/v, a qual permite extrair ferro tão bem quanto ao MIBK puro, sem formar emulsão.

1.4.7 Dietilditiocarbamato como agente complexante

O Dietilditiocarbamato de sódio (Na-DDTC – *Sodium diethyldithiocarbamate*), Figura 5, é comumente utilizado nas análises espectrofotométricas. Em extração líquido-líquido este reagente já é

estabelecido como o agente extrator, sendo sua utilização bem detalhada na literatura [49-51].

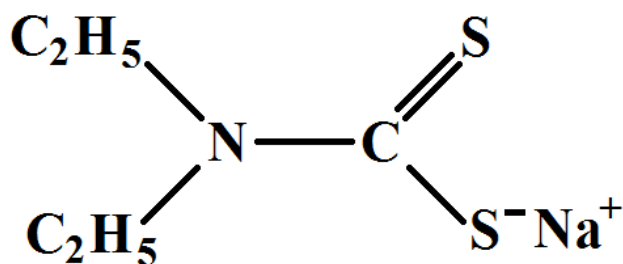
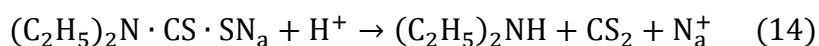


Figura 5: Fórmula estrutural do dietilditiocarbamato de sódio.

Os complexos metal-DDTC são pouco solúveis em água, mas dissolvem em solventes orgânicos como CHCl_3 , CCl_4 , acetona, dentre outros. O tetracloreto de carbono é uma excelente fase extratora para os complexos de bismuto, ferro, cobre, níquel, cobalto, chumbo; telúrio; arsênio, selênio e manganês sobre as faixas de pH de 4-11, 4-9, 4-6 e 6-9, respectivamente. Os dietilditiocarbamatos de N_b , R_u , R_h , O_s , I_r e P_t são de difícil extração [52-53].

Dietilditiocarbamato de sódio decompõe-se em soluções ácidas, formando dietilamina e dissulfeto de carbono:



Por isso, soluções de Na-DDTC são armazenadas em soluções alcalinas (pH $\sim$ 9).

1.4.8 Automação de métodos de extração líquido-líquido com detecção espectrométrica

Na literatura é reportada uma grande variedade de sistemas automáticos desenhados para a extração líquido-líquido, aplicados à determinação de espécies orgânicas e inorgânicas em diversas matrizes [6].

A configuração típica de um analisador em fluxo e de seu funcionamento, de acordo com as propostas originais de Karlberg *et al* [21] e Bergamin *et al* [22], é apresentado na Figura 6.

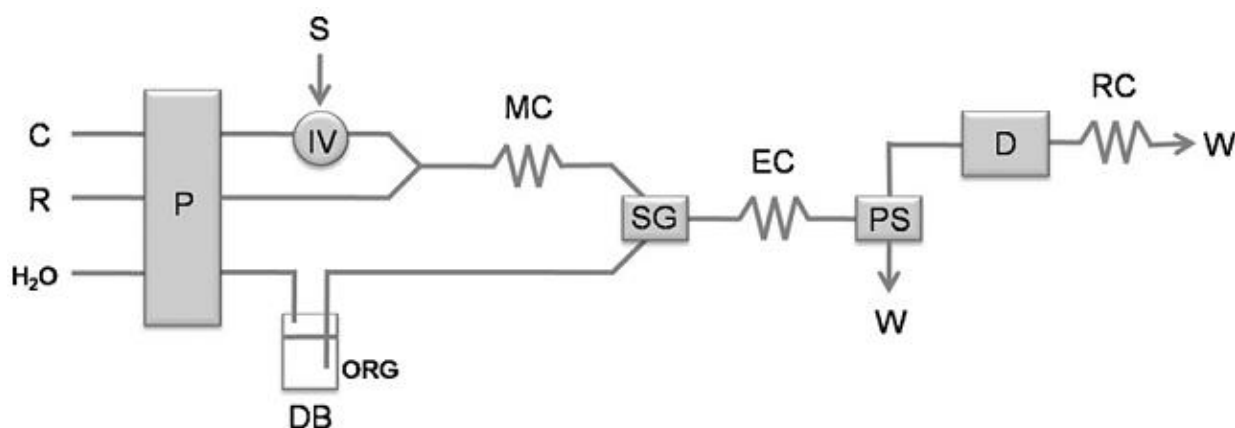


Figura 6: Digrama do sistema de análise de injeção em fluxo para extração líquido-líquido original. C: transportador; R: reagente; P: unidade de propulsão; S: amostra; IV: válvula de injeção; MC: bobina de mistura; DB: frasco de deslocamento; ORG: solvente orgânico; SG: segmentador; EC: bobina de extração; OS: separador de fases; D: detector; RC: bobina de restrição; W: descarte [6].

Kuban [54] fornece uma descrição detalhada dos vários componentes de um sistema de extração líquido-líquido em fluxo. Nesta seção, será dada ênfase às modificações realizadas em analisadores FIA para a técnica de extração líquido-líquido de forma automática que foi realizada através da adição de três unidades básicas para a realização da extração automática: um sistema baseado na técnica de deslocamento de fluidos, um sistema de segmentação de fases e um sistema de separação de fases.

Comitre e Reis [55] desenvolveram um procedimento automático em fluxo baseado na multicomutação para explorar a técnica de extração líquido-líquido para a determinação de chumbo em plantas exibido na Figura 7. O procedimento espectrométrico para a determinação de chumbo foi baseado na reação com ditizona seguido da extração com o solvente orgânico. Vale ressaltar que o uso de ar como fluxo carregador permitiu a diminuição da geração de resíduos.

A configuração deste analisador é similar à configuração utilizada no sistema de extração simples.

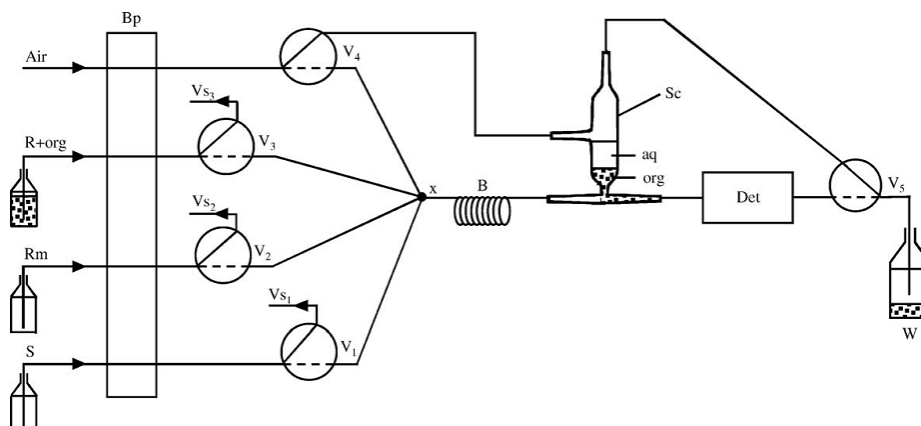


Figura 7: Analisador em multicomutação para a determinação de chumbo em plantas. V1-V5: válvulas solenoides treee-way; B: bobina reacional; SC: câmara de separação de vidro; Det: espectrômetro (520 nm); BP: unidade de propulsão; W: descarte.

Variando-se o volume de amostra e mantendo-se fixo o volume do extrator foi possível aumentar a sensibilidade das medidas realizando-se 25 ciclos de pré-concentração. Apesar dos bons resultados, a investigação sobre a razão de volumes entre as fases orgânica e aquosa não foi explorada e ainda um comprimento de 300 cm da bobina de reação contribuem para a elevação do tempo de análise e ainda contribui para a dispersão da amostra.

Atallah *et al* [56] desenvolveram um sistema em fluxo para extração contínua. Aqui, a amostra é continuamente bombeada e o analito extraído em um pequeno volume de fase orgânica preso em um loop fechado. A amostra é continuamente introduzida via uma válvula four-way para encontrar a fase orgânica no segmentador de fases que seguem para uma bobina de reação, seguido para o separador de fases. Enquanto a fase orgânica é bombeada de volta para o segmentador para uma nova extração, a amostra é direcionada para o descarte. Um diagrama esquemático deste analisador é exibido na Figura 8.

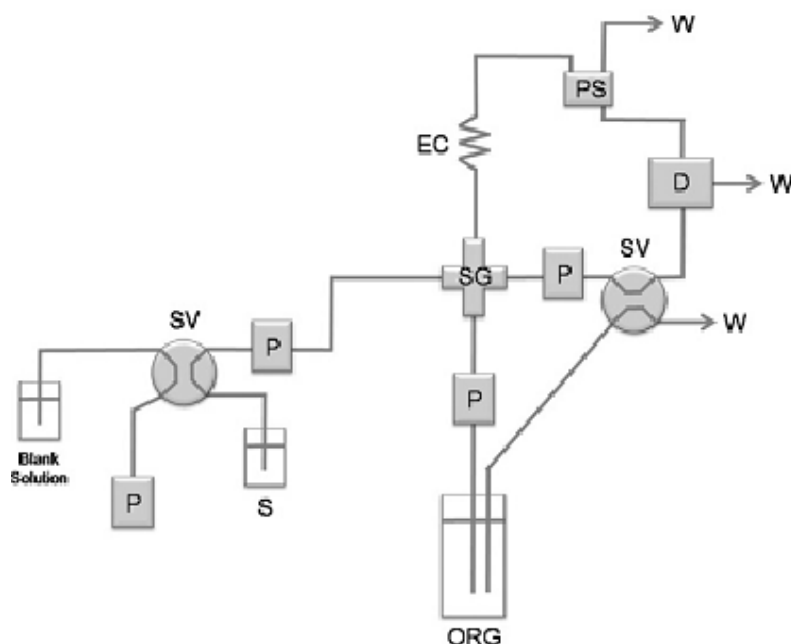


Figura 8: Sistema de circuito fechado. P: unidade de propulsão; S: amostra; SV: válvula de troca; ORG: fase orgânica; SG: segmentador; EC: bobina de extração; PS: separador de fases; D: detector; W: descarte [6].

Utilizando um loop de 200 cm para acomodar a fase orgânica, além de uma vazão de 5 ml/min para a amostra sua performance foi avaliada através da extração de cobre com dietilditiocarbamato de zinco em clorofórmio. Esta estratégia permite a pré-concentração automática e purificação do analito, com a amostra sendo continuamente bombeada, em um volume fixo de fase orgânica circulando em um circuito fechado, o que significa que o sistema é capaz de extrair o analito e/ou remover interferentes sem a necessidade de separadores de fases adicionais. Porém, o sistema apresenta uma desvantagem, pois apenas pode ser usado quando relativamente grandes volumes de amostras estão disponíveis.

Em outro trabalho, Atallah e colaboradores [56] desenvolveram um sistema de re-extração líquido-líquido para a determinação espectrofotométrica de urânio. Este trabalho é uma extração em várias etapas na qual o analito em uma amostra aquosa é inicialmente extraído em um meio orgânico e então re-extraído em outra fase

aquosa, a qual é submetida à medição. A Figura 9 exibe um diagrama esquemático deste sistema.

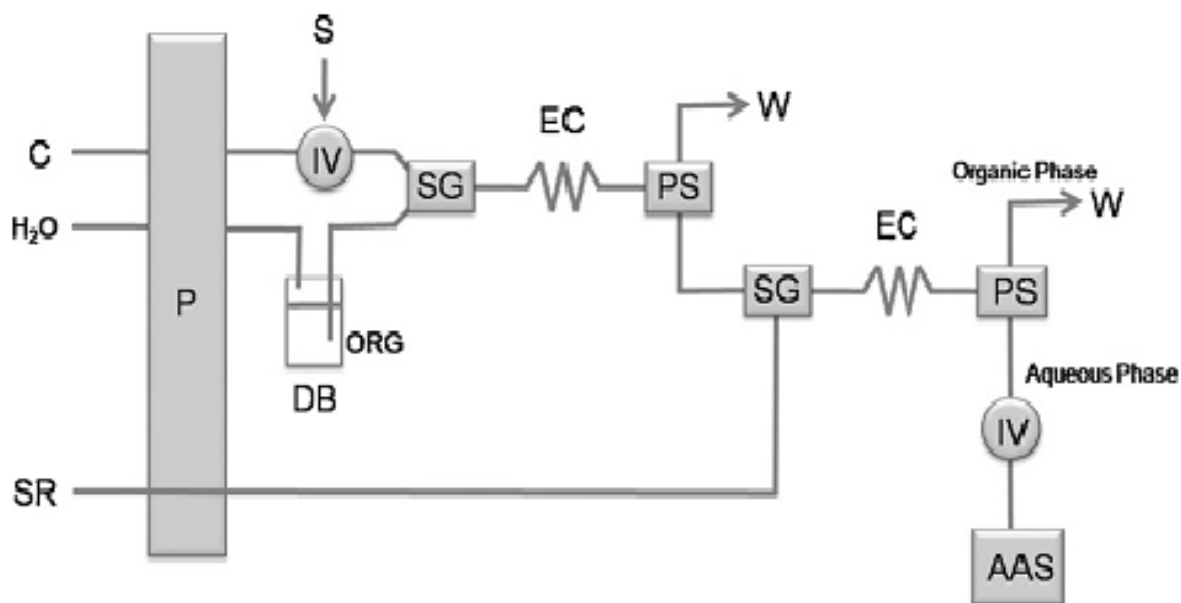


Figura 9: Sistema ilustrando um sistema em fluxo para re-extração. C: carregador; SR: reagente de captura; P: unidade de propulsão; S: amostra; IV: válvula de injeção; DB: garrafa de troca; ORG: solvente orgânico; SG: segmentador; EC: bobina de extração; PS: separador de fases; AAS: espectrômetro de absorção atômica; W: descarte [6].

Após a primeira separação de fases, a fase orgânica particionada contendo o quelato do metal é direcionada para um segundo segmentador onde ela é intercalada com uma fase aquosa contendo um reagente de captura. Este desloca o metal a partir do quelato formado na fase orgânica por promover a formação de um novo quelato com fortes interações. O processo de re-extração em uma fase aquosa leva, posteriormente, uma segunda bobina de extração e depois um segundo separador de fases para a fase orgânica ser descartada enquanto a fase aquosa é enviada para a realização da medida. Apesar de sua eficiência, a segunda etapa de extração não contribui significativamente para o enriquecimento da amostra, que já foi pré-concentrada na etapa anterior, aumentando, desta forma, a complexidade do sistema e diminuindo sua versatilidade.

Kina e colaboradores [58] desenvolveram um sistema de extração que dispensa o uso de separador de fases. A Figura 10 exibe

esta configuração para o sistema descrito. A amostra é tipicamente injetada em um fluxo orgânico contínuo (que usualmente contém um reagente quelante) e então segue para a bobina de extração, onde ocorre a formação de um complexo extraível entre o analito e o reagente dissolvido que é medido no detector (Figura 10A).

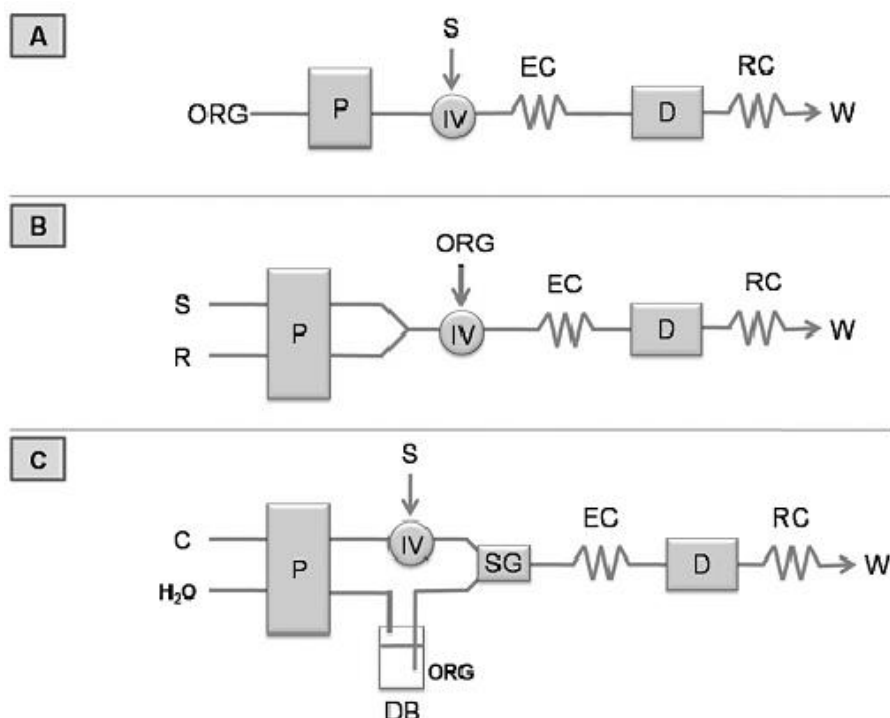


Figura 10: Tipos de configurações de sistemas sem separação de fases. C: carregador; R: reagente; P: unidade de propulsão; S: amostra; IV: válvula de injeção; DB: garrafa de troca; ORG: solvente orgânico (com ou sem extrator); SG: segmentador; EC: bobina de extração; D: detector; RC: bobina de restrição; W: descarte [6].

Alternativamente, Alonso e colaboradores [59] utilizaram um volume de fase orgânica definido para ser injetado em um fluxo de amostra contínuo (a alça da válvula de injeção pode ser usualmente preenchida por meio do sistema de deslocamento), o qual é então detectado, Figura 10B. Nestes dois exemplos, não apenas o separador de fases é desnecessário, mas eles também não requerem um segmentador (trocado por uma válvula de injeção). De outra forma, recorreram ao segmentador, Figura 10C. Quando um simples segmento de fase orgânica (fig. 10B) é injetado em um fluxo aquoso,

altos fatores de pré-concentração e frequência de amostragem são conseguidos, mas a faixa de aplicações é limitada e a precisão é inferior em relação à situação reversa (fig. 10A). A reduzida repetitividade parece ser causada pela retenção parcial da fase orgânica na cela de fluxo por adsorção nas paredes da câmara. Embora seja observado um grande consumo de amostra no modo B, devido a sua inserção contínua, uma drástica economia é atingida no solvente orgânico.

Motomizu [60] e colaboradores apresentaram uma alternativa interessante ao típico processo de LLE em fluxo através da aplicação das células de cromato membranas (CMC's). Estas consistem de um bloco retangular de PTFE contendo dois tipos de poros (micro poros e macro poros) como seus principais componentes. Líquidos polares preenchem os macroporos enquanto os microporos restantes estão disponíveis apenas para líquidos não-polares ou gases. Os macro poros são selecionados de tal forma a garantir que a pressão capilar seja desprezível e não dificulte o transporte da fase líquida polar. Em contraste, os microporos são tão estreitos que a pressão capilar impede de ser penetrado pela fase líquida polar. Ao mesmo tempo, os microporos devem assegurar a permeabilidade substancial do meio biporoso para os gases ou líquidos não polares. O abastecimento das duas fases dentro da CMC e sua separação final, através de membranas microporosas de troca feitas de PTFE que garante o fluxo de ambas as fases. Consequentemente, o fluxo de ambas as fases se movem independentemente devido à presença destes dois tipos de poros de tamanhos significativamente diferentes no PTFE [60,61]. A Figura 11 apresenta sua configuração.

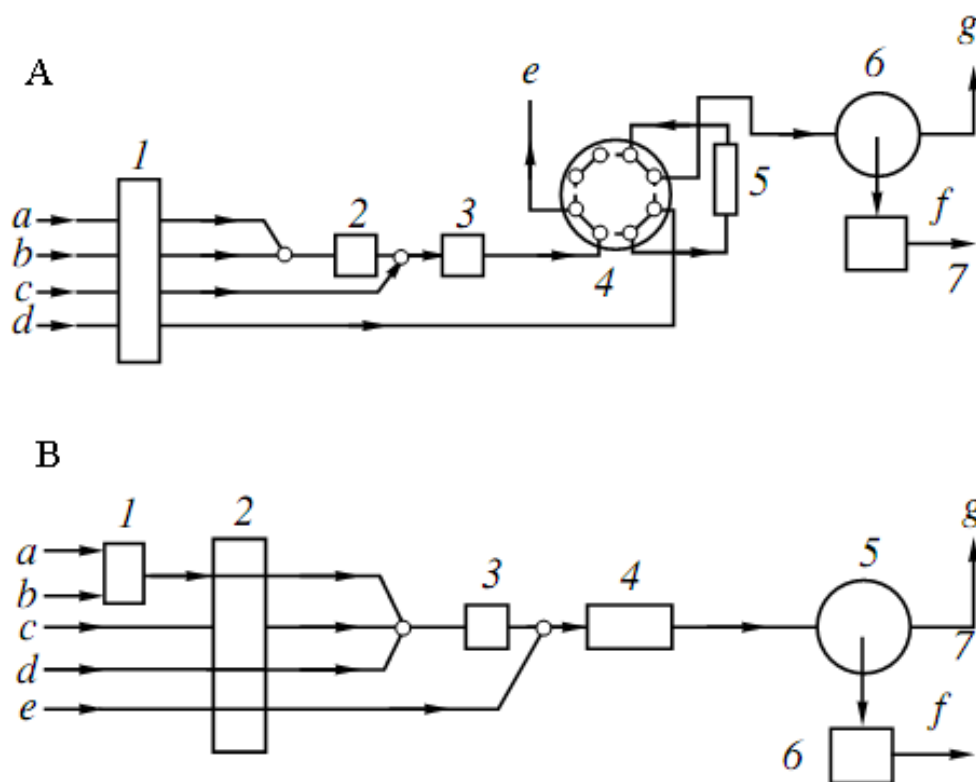


Figura 11: **A:** esquema hidráulico para a determinação de fenóis em FIA com extração/pré-concentração cromatográfica. **B:** esquema hidráulico para a determinação de fenóis com a introdução do extratante no fluxo da amostra. Em 6 (esquema A) e em 5 (esquema B) temos representado a cromato membrana [62].

O procedimento analítico que envolveu um sistema em fluxo que inclui uma CMC consiste basicamente no preenchimento dos microporos com a fase orgânica; na transmissão da fase aquosa contendo o analito para a CMC; a extração do analito na fase orgânica nos micro poros; eluição do analito extraído com uma fase orgânica e transporte para o detector para as medidas. A CMC é responsável tanto para a pré-concentração do analito quanto para a separação das fases. Deste modo, os sistemas em fluxo não necessitam de uma unidade de segmentação nem de uma unidade de separação. A principal desvantagem deste método é o entupimento dos bi poros da matriz hidrofóbica por partículas suspensas presentes na amostra. As quais podem exigir a troca frequente das células de cromato membranas.

Canete *et al* desenvolveu um modo operacional baseado em configurações simplificadas sem unidades de segmentação e separação. Porém, a metodologia é um pouco diferente pois ela depende da reversão da direção do fluxo do sistema por um número de ciclos pré-selecionado [63]. Sua característica única é o posicionamento do detector na alça da válvula de injeção, a qual é preenchida com a fase orgânica. Na Figura 12 esta configuração é exibida em maiores detalhes.

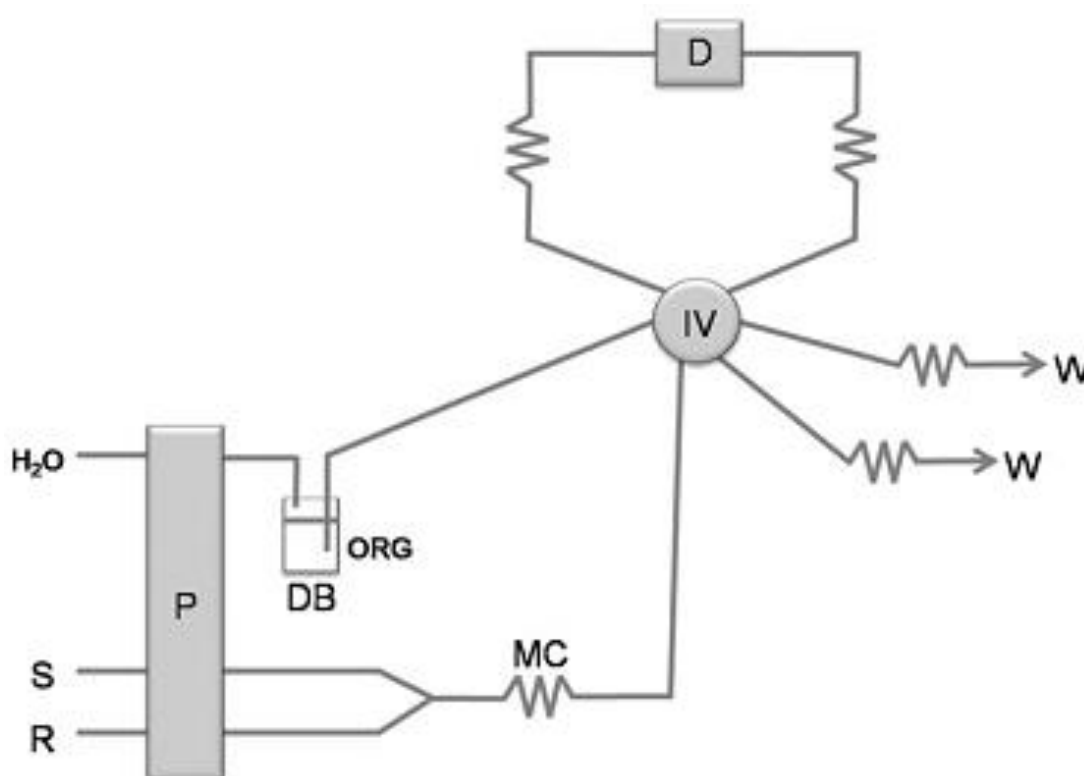


Figura 12: configuração do sistema iterativo de reversão. P: unidade de propulsão; S: amostra; R: reagente; MC: bobina de reação; DB: garrafa de troca; ORG: reagente orgânico; IV: válvula de injeção; D: detector; W: resíduo[61].

É possível continuamente estudar a transferência do analito entre ambas as fases bem como implementar medidas da taxa de uma reação convencional para propósitos teóricos e práticos. Este sistema é limitado à necessidade de um componente eletrônico para obtenção de ciclos programáveis e reproduzíveis e, além disso, dependendo da

amostra que seja submetida à extração, de acordo com suas características físicas, as paredes internas do sistema podem ser contaminadas ou então a limpeza do analisador pode não ser tão efetiva.

A determinação sequencial de Fe^{3+} e ferro total em vinhos foi realizada através de análise por injeção sequencial (do inglês: *SIA-sequential injection analysis*) com detecção por espectrometria de absorção atômica em chama (do inglês: *FAAS-Flame atomic absorption spectrometry*) com uma velocidade de 18 h^{-1} [64]. Na Figura 13 é apresentado um diagrama esquemático do analisador.

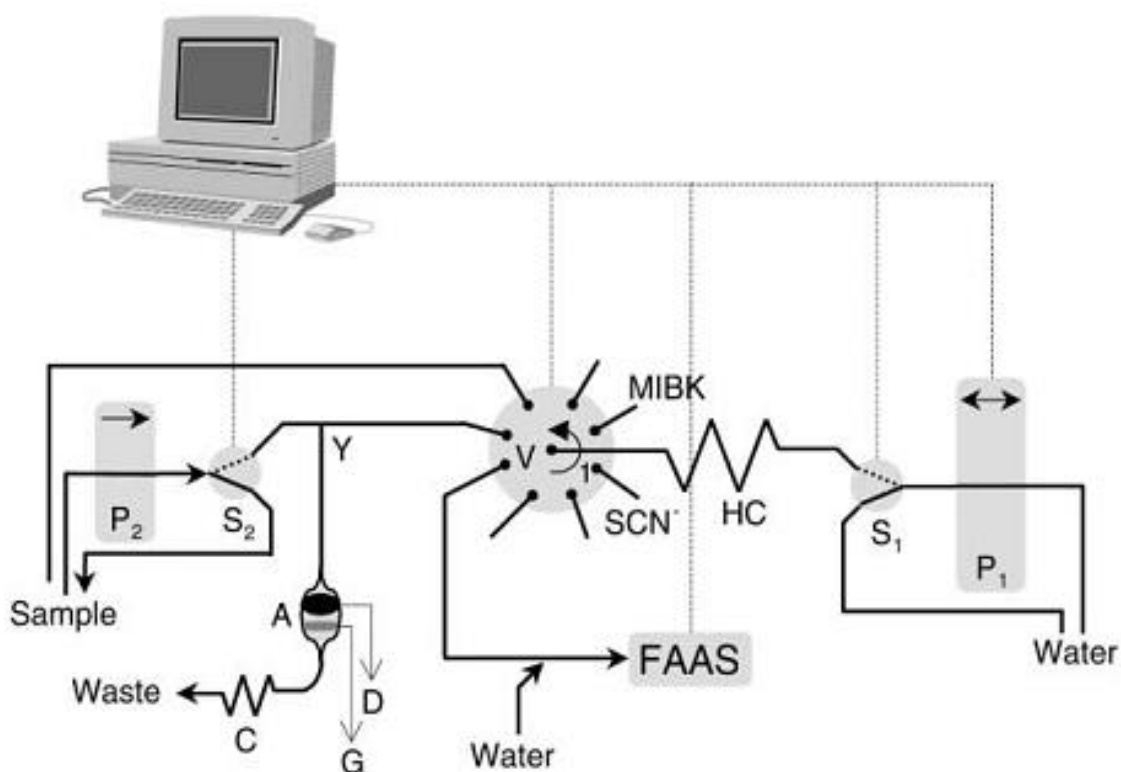


Figura 13: representação esquemática do analisador SIA desenvolvido: P1, P2-bombas peristálticas; V-válvula multiway; HC-bobina de reação; S1,S2-válvulas solenoides tree way; Y-conector de teflon; A-frasco de vidro; D-fase orgânica; G-disco poroso de cerâmica; C: bobina; FAAS- espectrômetro de absorção atômica em chama.

A determinação de ferro é baseada na extração do complexo formado entre Fe^{3+} e tiocianato com MIBK. Este analisador fez uso de um solvente orgânico menos denso que a água. Fazendo o uso de duas

bombas peristálticas sua configuração torna-se pouco atrativa, pois eleva o custo da análise e também perde em versatilidade. Além disso, sua bobina reacional possui 600 cm o que pode acarretar na perda de sensibilidade devido à dispersão no meio reacional.

Facchin e colaboradores [65] desenvolveram um sistema MSFA para o desenvolvimento do método de extração por fase única. A Figura 14 exibe a configuração deste sistema.

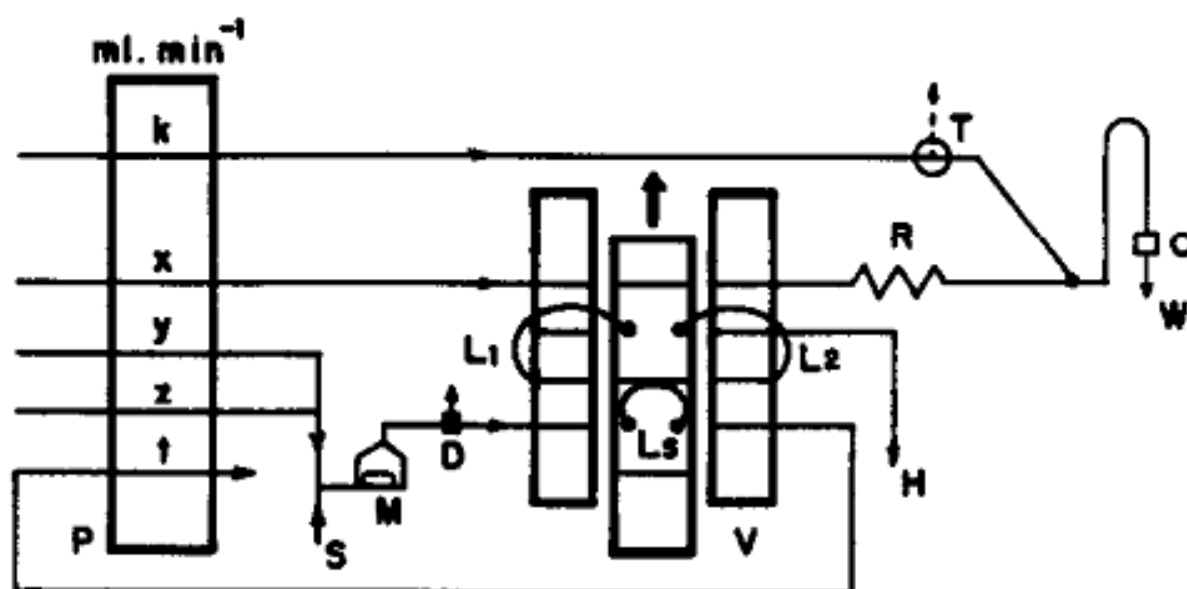


Figura 14: Configuração do analisador em fluxo monosegmentado para a extração líquido-líquido em fase única. P- bomba peristáltica; S-entrada da amostra; M- câmara de mistura; D-dispositivo de remoção de bolhas; V=válvula da amostra; Ls=loop de 300 μL ; L1 e L2= loop de 30 μL de ar; H= aspirador de água; R=bobina de reação; T=micro válvula solenoide tree way; C=detector/cela de fluxo/canal de descarte.

Neste processo, a solução aquosa (contendo espécies de interesse) e a solução extratora, originalmente imiscíveis (ou de baixa miscibilidade) são levadas a um estado de total miscibilidade, através da adição de uma pequena quantidade de um terceiro solvente, denominado consolut, que é miscível em qualquer proporção com os outros dois. Em seguida adiciona-se um volume pré-estabelecido de solução saturada de nitrato de sódio para que ocorra a separação das

fases. A eficiência desta extração foi realizada através da complexação de Fe (III) usando o complexante TTA dissolvido em MIBK sem a utilização de dispositivos de segmentação e separação. Este esquema dispensa a utilização de segmentadores de fases pois a fase única é inserida entre bolhas de ar e levado para o segmentador em forma de U.

Como aspectos comuns para a maioria dos analisadores descritos nesta seção, podem ser apontados: a utilização de ciclos de pré-concentração para aumentar a sensibilidade; as grandes quantidades de fase aquosa e da fase orgânica utilizadas nas análises e a baixa frequência analítica.

1.5 Análise em Fluxo Batelada

A análise em Fluxo-Batelada foi proposta em 1999 por Honorato *et al* [66] como uma nova estratégia para automação dos processos de análise química. Nesse analisador, amostra(s) e reagente(s) são bombeadas ou aspiradas para uma câmara de mistura onde se processa a reação química respeitando a velocidade da mesma e no final a mistura resultante é bombeada para o detector ou feita a detecção na própria câmara. Dessa forma, esses sistemas garantem o controle dos equilíbrios químico e físico da reação com o mínimo de intervenção humana, mantendo uma elevada frequência analítica.

Eles incorporam as principais características dos analisadores em fluxo, porém o processamento da amostra é realizado em uma câmara antes de ser submetido à detecção, como nos analisadores em batelada. Essa combinação das características, fluxo-batelada, fornece aos FBAs figuras de mérito como: altas precisão e velocidade analítica, baixo custo por análise, baixo consumo, manipulação e contaminação das amostras e reagentes e geração de pouco resíduo para o meio ambiente, sua alta flexibilidade e versatilidade permite que eles possam ser caracterizados como um analisador automático multitarefa,

pois, apenas com mudanças em seu software de controle, diferentes processos analíticos podem ser implementados sem a necessidade de mudanças físicas do FBA. A seguir serão apresentadas algumas características inerentes ao FBA.

1. *Usam válvulas solenoides de três vias para direcionar os fluidos e uma câmara para mistura e/ou reação, permitindo que possam ser implementados procedimentos como: preparação de soluções de calibração, adição de analito, exploração de gradientes de concentração, etc., tornando esses sistemas simples e com baixo custo de manutenção;*
2. *São controlados por microcomputador, via softwares e drivers de corrente elétrica, o que garante a precisão dos tempos de acionamento das válvulas solenoides e conseqüentemente dos volumes dos fluidos adicionados na câmara;*
3. *No interior da câmara aberta, os fluxos de amostras, reagentes, soluções de calibração, tampões, diluentes, indicadores, etc., podem ser adicionados de forma multicomutada simultânea e/ou sequencial de acordo com o procedimento analítico em estudo;*
4. *A amostra é processada em batelada, assim, as medidas podem ser realizadas com grande sensibilidade, pois os equilíbrios físicos e químicos inerentes ao processo analítico podem ser atingidos com ou sem a ocorrência de dispersão e/ou diluição da amostra;*
5. *A medida do sinal analítico pode ser feita em fluxo ou em fluxo interrompido (stopped flow), podendo também ser realizada diretamente na câmara aberta;*
6. *Apresenta grande facilidade para automatização de métodos clássicos bem estabelecidos quando comparado com outros analisadores em fluxo;*
7. *Oferecem muita flexibilidade à aplicação de várias metodologias, as quais podem ser modificadas de forma conveniente para um determinado tipo de amostra. Por exemplo, pode-se trabalhar em*

uma faixa muito ampla de concentração, mudando apenas os parâmetros operacionais em seus softwares de controle;

- 8. São analisadores muito versáteis (caráter multitarefa) porque, sem alterar as configurações físicas do sistema, permitem, modificando apenas o software de controle, a implementação de diferentes processos analíticos;*
- 9. Permitem a implementação de técnicas baseadas em exploração de gradientes de concentração linear ou não linear das amostras e/ou dos reagentes;*
- 10. Assim como nos analisadores monossegmentados, as amostras podem residir no analisador por longos períodos de tempo sem comprometimento significativo da velocidade analítica, tornando-os adequados para implementação de procedimentos analíticos envolvendo reações de cinética lenta;*
- 11. A associação das vantagens intrínsecas dos sistemas discretos ou em batelada ("batch") e os dos analisadores em fluxo conferem aos analisadores em fluxo-batelada um caráter de universalidade de aplicações, pois qualquer procedimento pode, em princípio, ser implementado.*

Trojanowicz et al [67] incluiu o analisador FB dentro da classificação das principais modalidades de análise em fluxo; são eles: *continuous flow analysis* (CFA), *flow injection analysis* (FIA), *sequential injection analysis* (SIA), *multicommutation in flow injection analysis* (MCFIA), *stopped flow* (SFA) e *batch-flow injection analysis* (BFIA). Nesta publicação, o BFIA é descrito sem perdas conceituais, embora nos sistemas FB os fluidos sejam inseridos de forma sequencial ou simultânea dentro da câmara, ao invés de injetados.

Em 1994, Van der Linden [7] propôs critérios para a classificação de métodos analíticos em fluxo. O principal deles é o tipo de amostragem envolvida, a qual é dividida em dois grupos:

(a) Análise com amostragem contínua;

(b) Análise com amostragem intermitente, onde porções da amostra são injetadas dentro do sistema a partir de um loop de amostragem.

Diferentes combinações de estratégias (por exemplo, tipo de confluência, esquemas de segmentação, propulsão, bombeamento ou aspiração de fluidos) definem as peculiaridades de cada método. Ampliando estas recomendações, em 2002, Zagatto *et al* [68] classificou os métodos e procedimentos de análise em fluxo como sintetizado na Figura 15. Nesta classificação, o analisador FB foi inserido adequadamente, de acordo com seus princípios conceituais.

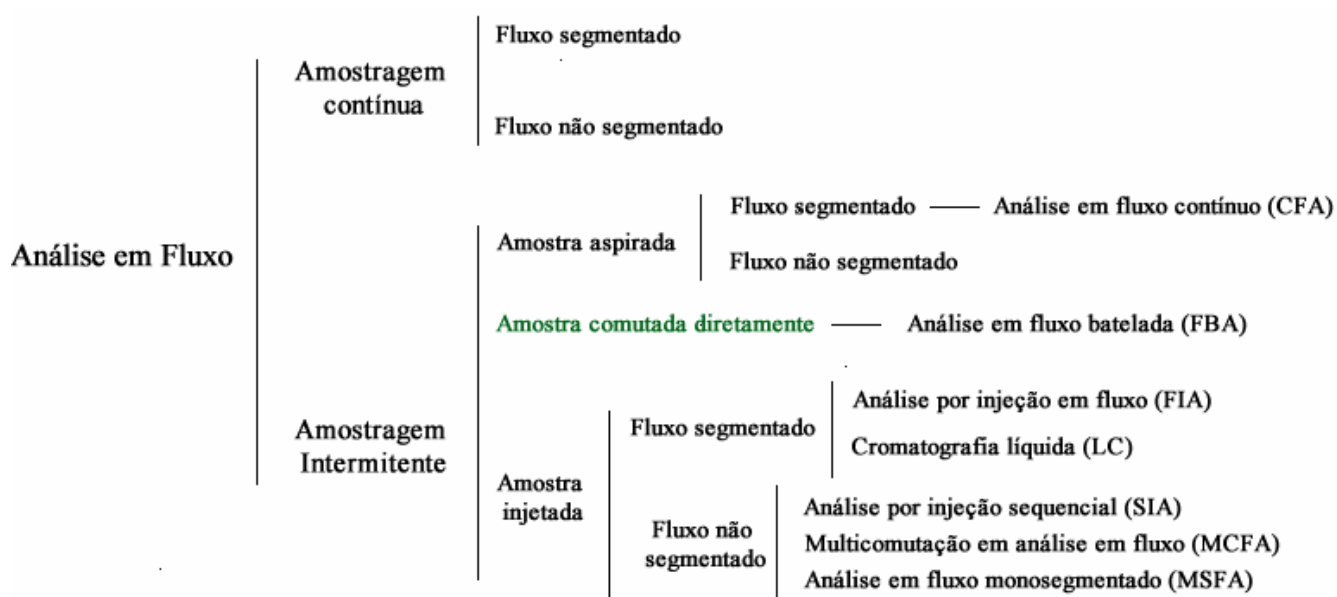


Figura 15: Classificação de métodos analíticos baseados em fluxo com a inserção dos analisadores em fluxo batelada. Adaptada da referência [69].

1.5.1 Componentes básicos do sistema

Um analisador em fluxo batelada básico geralmente é composto de cinco partes essenciais:

1. Um sistema de propulsão, que propole os fluidos durante a análise. A maioria dos sistemas FB descritos na

literatura empregam bomba peristáltica. Entretanto, analisadores FB empregando válvula SIA [70-74], um pistão [75], micro bombas [76,77] e bomba de aquário[78] também têm sido usadas para este propósito.

2. Um sistema de transporte de fluidos para todas as unidades que constituem o sistema FB; geralmente são empregados tubos de condução ou bombeamento com diâmetros entre 0,2 e 2,0 mm.
3. Um sistema de comutação de fluidos usando válvulas solenoides de três vias para direcionamento dos fluidos até a câmara de mistura, da câmara para a detecção ou para outros dispositivos acoplados ao analisador.
4. Uma câmara de mistura/reação, onde alíquotas de amostra, reagentes, soluções de calibração, tampão e indicadores, por exemplo, são adicionadas e subsequentemente processadas.
5. Um sistema de detecção que produz os sinais analíticos monitorando uma dada propriedade de uma amostra, seu produto ou a matriz analítica.

As soluções ou misturas preparadas na câmara são geralmente enviadas ao detector, mas muitas estratégias também foram desenvolvidas com o sistema de detecção acopladas internamente à câmara de mistura [70-72,74, 79-84].

A Figura 16 mostra os principais componentes de um sistema FB convencional. Um computador é usado para controlar a bomba peristáltica, o atuador de válvulas e o detector.

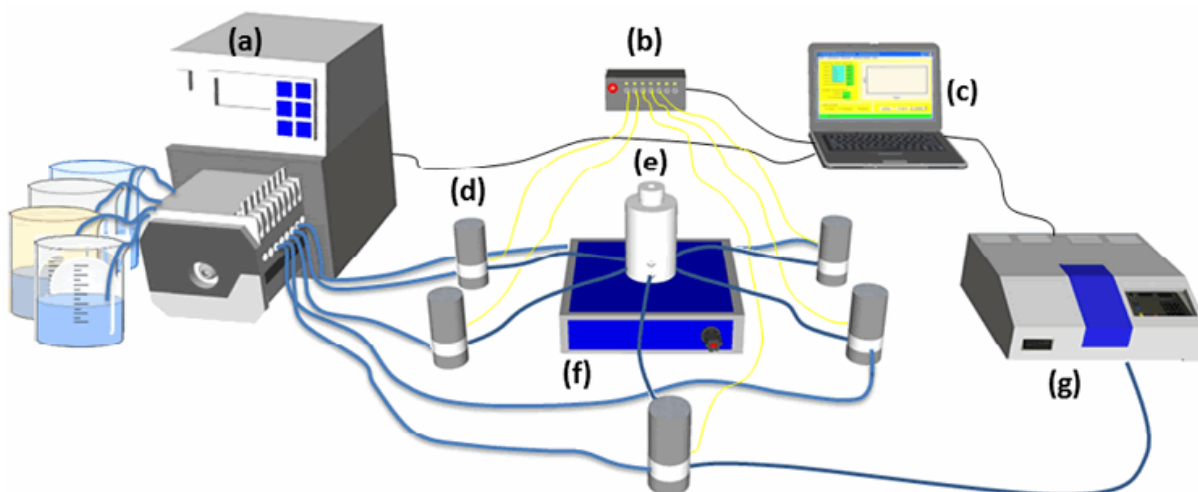


Figura 16: Diagrama esquemático simplificado dos principais componentes de um analisador em fluxo batelada convencional: (a) bomba peristáltica; (b) atuador eletrônico; (c) computador; (d) válvula solenoide de três vias; (e) câmara de mistura; (f) agitador magnético; (g) detector. Adaptada de [69].

Como mencionado anteriormente, a câmara de mistura é o principal componente do sistema FB e permite a realização de procedimentos automáticos tais como a preparação de soluções de calibração, condicionamento da amostra, adição de reagente/analito. A Figura 17 mostra os detalhes de uma câmara de mistura convencional.

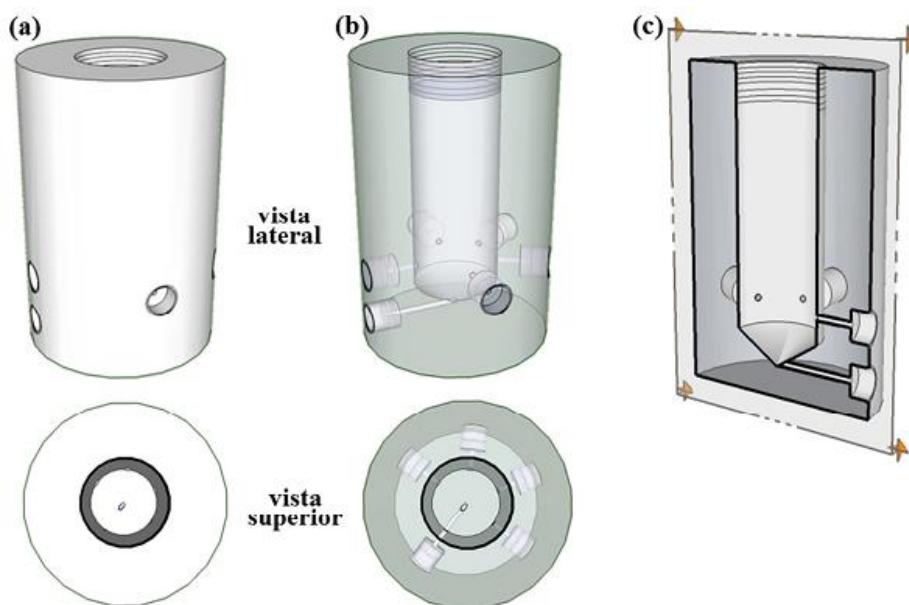


Figura 17: Detalhes de uma câmara de mistura convencional Vistas: (a) sólida, (b) interna e (c) transversal. O canal localizado mais abaixo é sempre usado para a saída da mistura de dentro da câmara para o descarte ou detector. Adaptada da referência [69].

As válvulas solenoides de três vias servem para comutar cada fluxo respectivo para a câmara de mistura. Elas apresentam contatos normalmente abertos (NA) e normalmente fechados (NF); uma vez ativada a válvula, o canal NA comuta sua posição e vice-versa para o canal NF. Uma válvula posicionada na saída da câmara também é uma característica dos FB's, sendo esta intercalada, normalmente, entre a câmara de mistura e o detector. Com o controle computadorizado dos tempos de ativação das válvulas solenoides é possível transportar quantidades precisas dos fluidos para dentro da câmara, de forma simultânea ou sequencial. Em seguida, a mistura/solução preparada é aspirada para o detector e depois levada ao descarte.

Em sistemas fluxo batelada os tubos flexíveis de politetrafluoretileno (PTFE) transportam os fluidos enquanto o processamento da amostra é realizado dentro da câmara de mistura antes da detecção, assim como na análise em batelada. A detecção pode ser realizada no interior da própria câmara ou externamente, que é o caso mais comum.

O tempo de ativação das válvulas é configurado e inserido no programa de gerenciamento do sistema (via microcomputador ou microcontrolador PIC dedicado) para liberar, mantendo uma vazão fixa, volumes precisos de fluidos à câmara, tornando possível a multicomutação simultânea ou sequencial dos fluidos. Uma revisão detalhada sobre o funcionamento do FB foi publicada em trabalho recente [69].

Os FBA's têm sido aplicados com sucesso em diversos procedimentos como titulações, pré-tratamento da amostra para ajustá-la ao pH ou à salinidade adequada ao meio de análise, adições de analito, preparação de soluções multicomponentes para calibração multivariada, análises *screening*, exploração de reações de cinética lenta, preparação de microemulsões, dentre outras metodologias analíticas [69].

1.6 A importância ambiental do monitoramento de cromo

A crescente preocupação com a poluição ambiental tem estimulado a pesquisa ativa no estudo da toxicologia de metais pesados. A remoção e a determinação de metais em amostras agrícolas, ambientais e metalúrgicas têm se tornado cada vez mais importante. Neste contexto houve avanços significativos na química analítica de vários metais entre eles o cromo. Este metal está presente no ambiente sob várias formas químicas, tais como quelatos orgânicos, sais inorgânicos, cromo nativo, etc., sendo que seus estados de oxidação mais comuns são o Cr(III) e o Cr(VI). O cromo (VI) encontra ampla utilização em galvanoplastia e o cromo (III) é aplicado principalmente no curtimento de couro. O cromo (III) também se apresenta como um nutriente essencial necessário para o metabolismo normal da glucose, ao passo que o cromo (VI) é altamente cancerígeno [85].

O cromo é liberado no meio ambiente como resultado das atividades industriais como metalúrgicas, indústrias de galvanoplastia, curtimento de couro, preservação e tingimento de madeira [86]. Ele pode facilmente penetrar a parede celular e exercer a sua influência nociva na célula, sendo assim um agente gerador de várias doenças [87,88]. Para a determinação seletiva de cromo (VI) uma variedade de procedimentos foi descrita. Sperling [89] apresenta uma revisão de métodos para a determinação de Cr (VI) e total por espectrometria de absorção atômica em forno de grafite a qual inclui diferentes métodos de pré-concentração utilizados para a separação do Cr (VI).

Vários métodos de separação, de pré-concentração incluindo a extração líquido-líquido (LLE) [90], co-precipitação [91], extração em fase sólida (SPE) [92] e extração em ponto de nuvem (CPE) [93, 94] foram propostas para a determinação de cromo. Embora estes métodos

tenham sido amplamente aplicados para a pré-concentração, há algumas limitações associadas e eles.

A extração líquido-líquido é bastante demorada e consome grandes quantidades de solventes tóxicos. A extração em ponto nuvem exibe várias limitações tais como a alta viscosidade da fase rica em surfactante, o que dificulta e muito sua injeção nos instrumentos de análise [95]

Fica claro que o processo de modernização da sociedade tem um grande impacto ambiental e este metal tem grande participação neste âmbito. Sendo assim, o monitoramento deste elemento e seu controle ambiental de fundamental importância na vida das pessoas e do meio ambiente. De acordo com a problemática que foi levantada neste capítulo é proposto neste trabalho o desenvolvimento de um analisador em fluxo-batelada com um novo desenho da câmara de mistura para automação da técnica de extração em fase única para a determinação de cromo por GF AAS. Também é proposto o estudo de um novo sistema químico em fase única adequado e otimizado para o processo de automação proposto.

Capítulo 2: Objetivos

2.1 Objetivos

2.1.1 Objetivos Gerais

É proposto neste trabalho o desenvolvimento de um analisador em fluxo-batelada para automação da técnica de extração por fase única para a determinação de cromo por GF AAS. Para tanto este objetivo será alcançado através de objetivos específicos onde diversos estudos serão levantados para o funcionamento adequado deste novo analisador.

2.1.2 Objetivos Específicos

Os objetivos específicos foram delineados de acordo com o seguinte cronograma:

- Estudar a composição ótima de um sistema de extração em fase única através do levantamento de diagramas de fase utilizando diferentes solventes.
- Estudar a solubilidade de agentes quelantes no solvente adotado para compor a mistura em fase única e avaliação da reação de complexação entre o quelante selecionado e o metal de interesse.
- Utilizar os componentes da fase única para a melhor relação entre fase aquosa/solvente extrator para evitar o uso de extrações sucessivas, obtendo assim extrações quantitativas com o mínimo de etapas possíveis.
- Estudar as condições ótimas para a quebra de fase e consequente extração do quelato levando em conta o volume de água adicionado e o tempo de separação.
- Projeto e montagem do analisador em fluxo-batelada visando uma configuração física que possibilite a automação dos procedimentos de extração em fase única de acordo com as propriedades do solvente extrator selecionado.

- Escrever o software de gerenciamento do sistema para a extração.
- Otimizar as variáveis para determinação de cromo por espectrometria de absorção atômica em forno de grafite, levando em conta as temperaturas de pirólise e atomização.
- Avaliar o método proposto com uso de soluções aquosas do metal para o levantamento da curva analítica através de extrações e posterior aplicação nas amostras reais de águas e vinagre.

Capítulo 3: Metodología

3.1 Metodologia

3.1.1 Soluções Padrão, reagentes e amostras

Soluções estoque de cromo (VI) preparadas a partir de ampola Titrisol da Merck contendo 1000 mg de dicromato diluídas a 1000 mL e acidificadas com HNO_3 bidestilado da Merck a 0,5 % (v/v). O ácido nítrico concentrado (Merck, Alemanha) foi destilado em um destilador de quartzo (Kürner Analysentechnik, Rosenheim, Alemanha). As soluções de calibração utilizadas nas análises foram todas preparadas a partir de adequadas e sucessivas diluições da respectiva solução estoque de 1000 mg L^{-1} .

As amostras de vinagre de diferentes fabricantes foram obtidas em supermercados da cidade de João Pessoa e acondicionadas em seus próprios recipientes. As amostras de águas residuárias analisadas foram obtidas no rio Mumbaba na cidade de João Pessoa e acondicionadas em recipientes de polietileno e acidificadas 1%v/v com ácido nítrico. Dietilditiocarbamato foi preparado nas composições percentuais de 0,01% m/v, 0,1% m/v e 0,05% m/v sendo diluídas em etanol ou no solvente orgânico. No estudo do melhor consolutos foram usados os álcoois etanol, T-butanol e propanol, todos da Merck. Como solventes foram investigados o clorofórmio, metilisobutilcetona e o álcool amílico, todos da Merck. Para o tamponamento da fase única foi utilizado o tampão Britton-Robinson pH 2 e ainda solução 4% v/v de ácido nítrico para ajustes. Para o estudo de quebra das fases foram utilizados os sais cloreto de sódio, nitrato de sódio, cloreto de cálcio e nitrato de magnésio, todos da Merck. Todas as soluções para quebra da fase única foram tamponadas no pH ótimo de extração. Todas as soluções citadas foram preparadas diariamente antes dos ensaios/análises.

A descontaminação da vidraria, recipientes e da câmara de mistura foi realizada através de imersão em um banho de HNO_3

($\sim 3 \text{ mol L}^{-1}$) por pelo menos 24 h. Após isto, todo o material descontaminado foi lavado no mínimo três vezes, com água deionizada. As soluções de calibração preparadas foram usadas em ambas as amostras reais. Água sempre recém-destilada e deionizada por um sistema de purificação MilliQ-Plus, com resistividade específica de $18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$ a 25°C (Millipore, Bedford, MA) foi usada nas preparações de todas as soluções.

3.1.2 Preparação e Tratamento da Fase Única

3.1.2.1 Preparação da Fase Única

Na preparação da solução fase única a porção aquosa foi composta por soluções padrão do metal (para a construção da curva analítica) ou das amostras (para as determinações); a solução do complexante foi preparada por dissolução em etanol (consoluto) e o solvente (álcool amílico) sendo utilizado para a extração do metal. A proporção entre os componentes da solução FU utilizada neste trabalho será investigada com base na construção de diagramas de fases com base nos três componentes.

O ajuste de pH da solução FU foi feito através da adição de HNO_3 4% v/v, com monitoramento por pHmetro (Metrohm, modelo 713) e transferiu-se a solução para um funil de separação onde a quebra das fases é promovida pela adição de água por meio de um funil de haste longa imerso no interior da fase única. Após a separação das fases, o tratamento quantitativo foi realizado para a fase orgânica para a determinação de cromo.

3.1.2.2 Tratamento da Fase Única

Em trabalhos anteriores citados na revisão bibliográfica sobre a extração de metais por meio do sistema em fase única [40,41,43,44] foram relatados métodos para o tratamento dos extratos orgânicos e

aquosos após a separação das fases a fim de estudarem o percentual de extração.

Como este trabalho está focado em determinações em nível de traços, além de todas as desvantagens referentes a estes modos de tratamento das fases, optou-se por utilizar apenas a determinação direta do metal na fase orgânica avaliando o percentual de extração %E (equação 11). Desta forma, para estes testes foram utilizadas soluções de cromo de 5 a 20 $\mu\text{g L}^{-1}$ onde foram realizadas medidas no forno de grafite e, a partir do sinal de absorbância obtido iniciavam-se os ensaios de extração até que fossem alcançados 100% de recuperação.

3.1.3 Material e Equipamentos

3.1.3.1 Construção do Analisador

Um diagrama esquemático do analisador proposto é mostrado na Figura 18. Neste diagrama esquemático podem ser visualizados todos os componentes deste sistema, bem como as linhas de condução de fluidos e de controle de dispositivos.

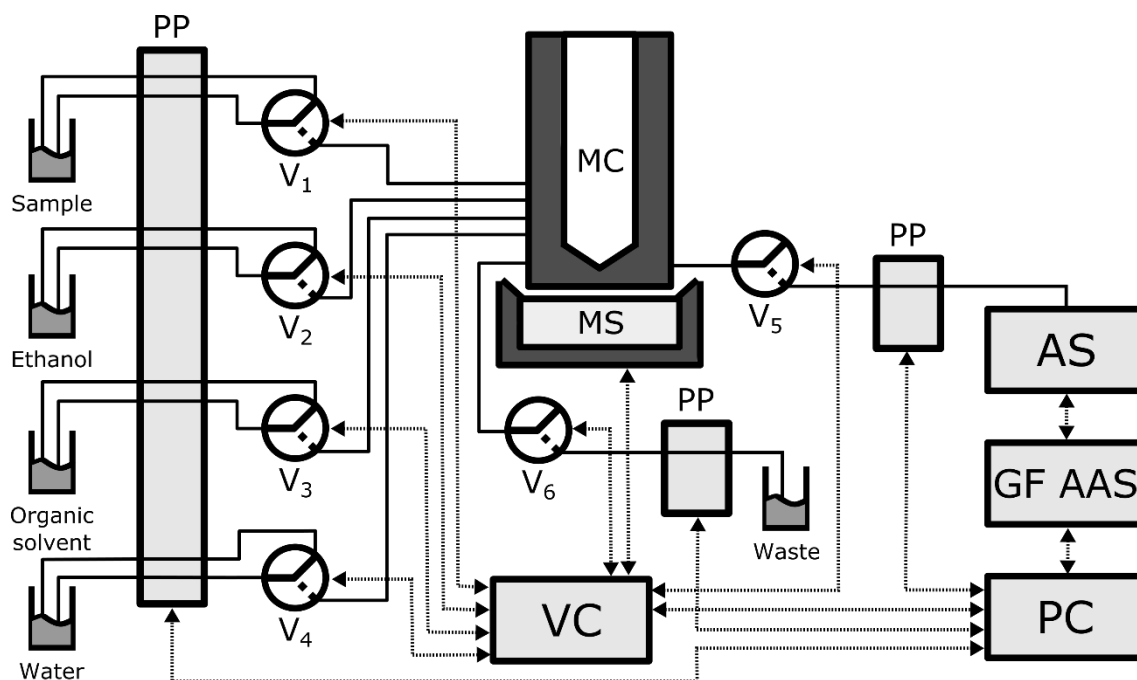


Figura 18: Diagrama do analisador fluxo-batelada para a extração líquido-líquido por fase única. V₁₋₆ = Válvulas solenóides ; VC = acionador de válvulas; MS = agitador magnético; PP = bomba peristáltica; MC = câmara de mistura; PC = microcomputador; GF AAS = espectrômetro de absorção atômica em forno de grafite; AA = amostrador automático.

O sistema proposto compreende a câmara de mistura, seis válvulas solenóides de três vias, um atuador eletrônico feito em laboratório e um microcomputador. A detecção dos sinais analíticos é realizada por um espectrômetro de absorção atômica com forno de grafite.

Um microcomputador é utilizado para controlar a bomba peristáltica (Ismatec, modelo IPC), o atuador (acionador) de válvulas, além do seu software de controle e o espectrômetro de absorção atômica em forno de grafite.

3.1.3.2 Câmara de Mistura

O principal componente do fluxo-batelada é a câmara de mistura. É justamente nela que toda reação se processa e é justamente este componente que deve ser bem trabalhado de modo a reproduzir,

o mais próximo possível, um funil de separação, o dispositivo que é utilizado em batelada para a realização da técnica de extração líquido-líquido. A Figura 19 exhibe o desenho da câmara.

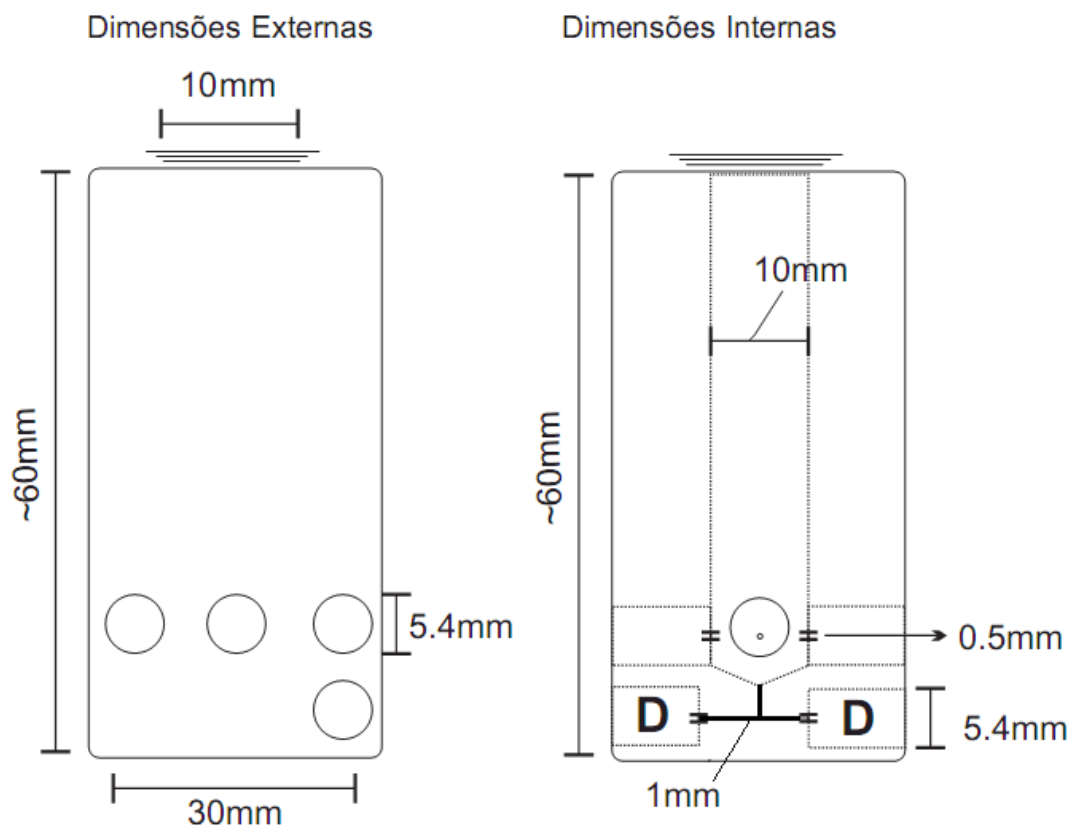


Figura 19: Desenho da câmara de mistura com duas saídas.

No sistema original, e na maioria dos métodos propostos utilizando o sistema em fluxo batelada, pode-se supor que a câmara de mistura simulava um béquer automático. Todo procedimento realizado em batelada, operado dentro de um béquer de vidro, poderia ser reproduzido, com certas adaptações, em um sistema fluxo-batelada, através da comutação das válvulas para a inserção de amostras e reagentes para dentro da câmara.

Em se tratando de extração líquido-líquido, entretanto, onde muitas operações de bancada eram realizadas em um funil de separação é preciso, neste caso, que a câmara de mistura do analisador simule de forma similar a operação de separação de fases, a qual ocorre em um funil de separação onde, através da abertura de

seu registro de saída, ocorre a separação dos líquidos até que a fase desejada seja coletada e separada daquela que será descartada.

Por comparação, em sistemas FIA, essa simples operação realizada em um funil de separação foi simulada através do dispositivo de separação de fases, situado logo após o sistema de segmentação, antes da reação de extração ocorrer. E justamente estes dispositivos que contribuíam para a complexidade dos sistemas FI para extração líquido-líquido visto que muitas alterações realizadas nestes dispositivos foram resultadas de vários trabalhos na literatura, visando dinamizar, simplificar e melhorar os resultados das análises.

Pela utilização de uma câmara de mistura convencional, que possui apenas um canal de saída, nota-se que a etapa de separação das fases não seria uma etapa simples e provavelmente seria necessário recorrer à utilização de um dispositivo de separação de fases ou então de válvulas solenoides adicionais que seriam interligadas em paralelo para realizar tal processo. Era preciso que todo o processo de extração por fase única, ou seja, a formação da fase única, a reação de complexação, a etapa de quebra de fases e a separação das fases fosse realizado no interior da câmara pois isso simplificaria o processo. Todo o processo de extração sendo realizado no interior da câmara de mistura foi possível com a adição de um canal de saída adicional.

Uma saída adicional foi o ponto-chave necessário para descartar todo e qualquer dispositivo exterior que auxiliasse o processo de extração, com a vantagem da utilização de poucas válvulas. Desta forma o analisador estaria simulando a operação de um funil de separação, onde a operação de abertura do registro do funil seria realizada comutando duas válvulas solenoides conectadas em cada um dos dois canais de saída. Em outras palavras, a câmara de mistura realiza a operação de um béquer para o processamento da amostra/reação de complexação, realiza a operação de um dispositivo de separação das fases além de servir como um funil de separação.

Desta forma, a versatilidade desta nova câmara de mistura pode representar um avanço em termos de flexibilidade dentro do conceito de análise em fluxo batelada, pois a operação de lavagem/descarte poderia ser efetuada em paralelo ao um processo de medida ou outra preparação de amostra, etc.

3.1.3.3 Válvulas solenoides

Neste analisador foram utilizadas seis válvulas solenoides de três vias da Cole Parmer®, Figura 20, sendo três delas com a finalidade de realizar a formação da fase única onde ocorrerá a reação de complexação para a formação do quelato metálico, uma será responsável para a introdução do excesso de solução para a quebra das fases e as outras duas serão utilizadas para a separação das fases, sendo que cada uma delas estará conectada a cada um dos canais de saída.

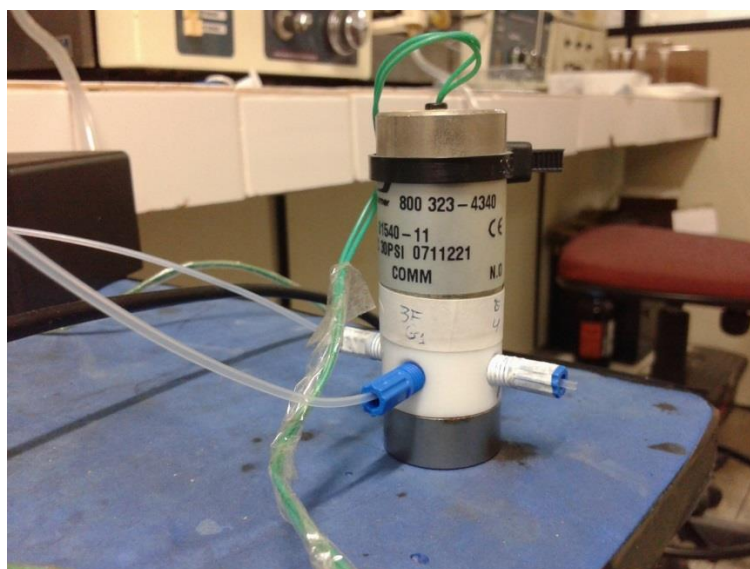


Figura 20: Válvula solenoide three-way da Cole Parmer.

3.1.3.4 Acionador de válvulas

Um acionador de válvulas, cujo circuito eletrônico é mostrado na Figura 21, foi desenvolvido para controlar a abertura das válvulas solenoides.

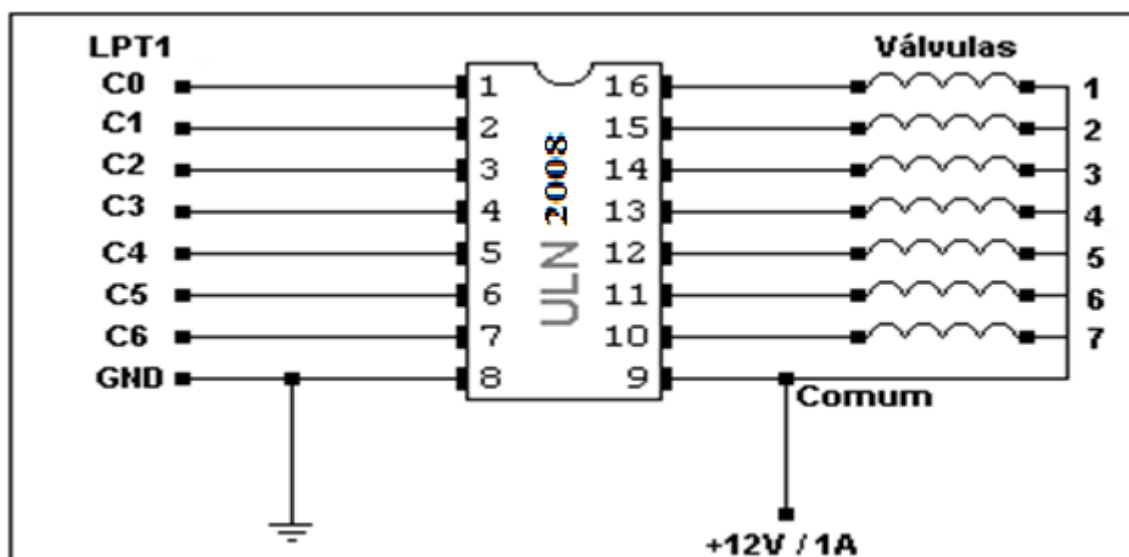


Figura 21: Circuito eletrônico do acionador de válvulas.

Este dispositivo é bastante simples e é baseado em um circuito integrado ULN2008, que é um arranjo de transistores do tipo Darlington capaz de controlar até oito canais simultaneamente, com capacidade total de corrente de 500 mA. Neste trabalho, será realizado o acionamento simultâneo. Isto é possível pois este acionador foi construído com dois circuitos integrados de modo a dobrar a corrente total, evitando a queda de tensão do circuito. Cada válvula é acionada de modo independente, ao se enviar um nível lógico 1 por um dos bits das linhas de comunicação proveniente da interface I/O Labview®, modelo USB 2009. Os circuitos de acionamento das válvulas são programados para, quando receberem uma tensão maior que 3,8 V (nível lógico 1) em suas entradas, permitir que uma corrente elétrica circule pelas bobinas de cada uma das válvulas solenoides.

3.1.3.5 Microcomputador

Os dispositivos que constituem o sistema proposto foram acoplados a um microcomputador Intel Core I5 através da porta paralela, usando um software escrito em linguagem gráfica de programação visual *LabVIEW*®, versão 2013. Exceto o espectrômetro

de absorção atômica em forno de grafite, que é conectado ao microcomputador através da porta serial COM1.

3.1.3.6 Espectrômetro de absorção atômica em forno de grafite

Foi utilizado como sistema de detecção na análise das amostras, um espectrofotômetro de absorção atômica em forno de grafite Shimadzu, mod. AA6800, equipado com um auto-amostrador ASC-6100 e uma unidade de atomização em forno de grafite GFA-EX7 com aquecimento longitudinal, sistema de correção de fundo com lâmpada de deutério e argônio como gás de arraste. Para a medida de cromo foi utilizada lâmpada de catodo oco com abertura de fenda de 0,7 nm e seu comprimento de onda foi ajustado em 357,9 nm. Argônio (99,999%) foi empregado como gás inerte. Todos os sinais analíticos foram obtidos e registrados em unidades de absorbância integradas. O programa de aquecimento do forno de grafite é exibido na tabela 1.

Tabela 1: Programa de aquecimento para a determinação de cromo por GF AAS.

Temperatura(°C)	Tempo(s)	Modo de aquecimento
150	20	Rampa
250	10	Rampa
900	10	Rampa
950	10	Step
950	3	Step
2300	2	Step (Leitura)
2500	2	Step

Os dados de temperatura desta tabela são oriundos do levantamento das curvas de pirólise e atomização para o cromo. O volume de 20 µL foi utilizado para a introdução das soluções (amostras e soluções padrão) no forno de grafite.

3.2 Sistema fluxo-batelada para a extração por fase única

3.2.1 Funcionamento do analisador proposto

O funcionamento deste sistema compreende a comutação das válvulas para a formação da fase única seguido da etapa de quebra das fases. Finalmente, após a quebra das fases ocorre o processo de separação das mesmas, sendo a alíquota aquosa destinada ao descarte enquanto a fase orgânica contendo o quelato segue para o GF AAS. A Figura 22 abaixo exemplifica este procedimento.

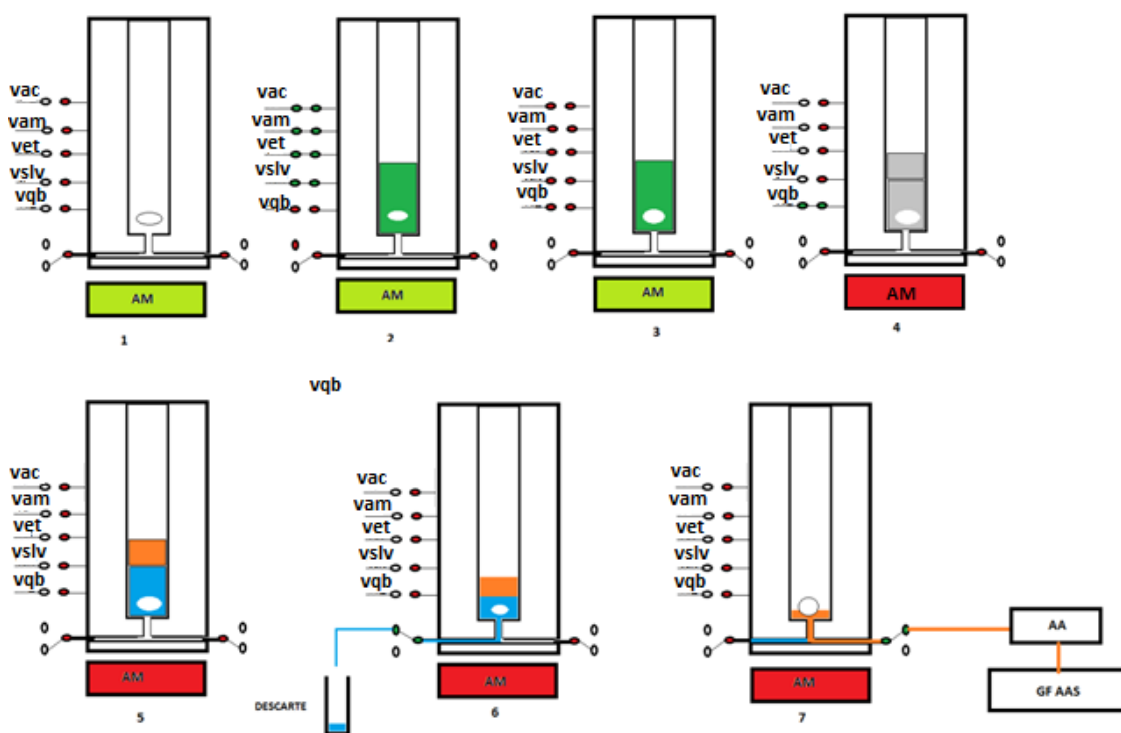


Figura 22. Diagrama esquemático das etapas operacionais do sistema desenvolvido. 1) Etapa inicial; 2) Enchimento da câmara; 3) Intervalo para reação; 4) Quebra de fases; 5) Separação das fases; 6) Descarte; 7) Coleta do extrato.

- *Configuração inicial:* O diagrama esquemático mostra a configuração inicial do funcionamento do fluxo-batelada, no qual os reagentes e amostras são propelidos por uma bomba peristáltica e sempre retornam aos seus respectivos recipientes

(com as válvulas desativadas- off) (**Figura 22.1**). Em seguida dá-se a etapa de enchimento dos canais. As válvulas são acionadas para preencher os canais entre as válvulas e a câmara de mistura. Após esta etapa, a câmara é esvaziada e uma etapa de limpeza é realizada através do acionamento da válvula do consoluto para limpeza inicial. Por fim a câmara é esvaziada.

- *Dá-se início à ativação (comando – on) das válvulas da amostra, do etanol e do solvente orgânico para a formação da fase única. Estas são acionadas de forma simultânea (**Figura 22.2**);*
- *As válvulas novamente entram em estado off. Durante um tempo de 3s para que a reação de complexação ocorra. Neste momento todas as válvulas estão desativadas, juntamente com o funcionamento da bomba peristáltica. (**Figura 22.3**);*
- *Na **Figura 22.4** a rotação da bomba é alterada para 100 rpm (originalmente está funcionando a 60 rpm para a formação da fase única) para que um excesso de água seja inserido dentro da câmara de mistura e promova a quebra das fases. A alteração da rotação da bomba peristáltica aumenta a pressão no canal da água, o que favorece o choque da água com a solução em fase única. Neste momento, a agitação do sistema é interrompida (o agitador magnético está marcado em vermelho), pois este aumento na velocidade de entrada dos fluidos juntamente com a agitação prejudica a separação das fases.*

- Na **Figura 22.5** é mantido um intervalo de tempo, com todas as válvulas desativadas, para que ocorra a separação das fases. Esta etapa é de grande importância para o sucesso da extração.
- Na **Figura 22.6**, ainda com a agitação do sistema interrompida, a válvula de descarte é acionada e a fase aquosa é descartada antes que a fase orgânica siga para o sistema de detecção. Em seguida, na **Figura 22.7**, a outra saída da câmara é acionada para que a fase orgânica seja levada para o espectrômetro com forno de grafite. No caso das extrações sucessivas, esta válvula apenas é acionada ao fim do processo pois a fase orgânica permanece dentro da câmara para as seguintes formações da fase única.

3.2.2 Programa de Gerenciamento do Analisador

Todas estas etapas são controladas pelo software de gerenciamento do analisador, escrito em linguagem LabView®. Através deste software os tempos de acionamento das válvulas podem ser implementados para que seja assim simulado o método de extração por fase única desenvolvido e otimizado em bancada. A interface do programa é exibida na Figura 23.

Iniciar	Comando	Porta Serial	Velocidade de Rotação	Port
	1H	COM1	0060	Dev1/port0

EXTRAÇÃO	REPETIÇÕES	NÚMERO DE CICLOS
OK	1	0

FASE ÚNICA			
AMOSTRA	ETANOL	SOLVENTE	ÁCIDO
1500	3000	5800	700
AGITAÇÃO			
8000	25000	30000	
0	0	0	
DESCARTE		COLETA	
39500	0	25000	0

PRÉ CONCENTRAÇÃO		
CICLOS		
0		
AMOSTRA	ETANOL	SEPARAÇÃO
0	0	0
CORREÇÃO	ÁCIDO	DESCARTE
200	0	0
QUEBRA	AGITAÇÃO	
0	0	

Figura 23: Diagrama de controle do sistema fluxo-batelada.

Capítulo 4: Resultados e Discussão

4.1 Resultados e Discussão

4.2 Composição ótima do sistema fase única

Antes do início dos trabalhos foram realizados testes preliminares mostrando que a água-etanol-solvente orgânico (clorofórmio, metilisobutilcetona ou álcool amílico) facilmente formaram uma solução de uma só fase líquida. Neste ensaio, realizado de forma similar a uma titulação de fases [96], onde o par fase aquosa/fase orgânica foi titulado com o consoluta até a opalescência do meio. O volume de etanol utilizado para promover a miscibilidade total entre as fases aquosa e orgânica variou pouco entre os três solventes utilizados mesmo sendo um volume pequeno em relação ao volume total da FU. Ficou evidente neste ensaio inicial que em sistemas em que a fase orgânica possui um volume pequeno foi vantajoso para a nossa extração. Verificou-se ainda que a adição de excesso de água quebra facilmente a fase única formada, separando o sistema em duas fases líquidas. Desta forma, realizou-se um estudo do sistema ternário para a fixação de sua composição para este trabalho.

4.3 Solubilidade do DDTC nos solvente orgânicos

A solubilidade do dietilditiocarbamato foi avaliada para os três solventes selecionados neste trabalho. Para todos os solventes este reagente dissolve-se facilmente não encontrando nenhuma dificuldade para o preparo de soluções como também o complexo formou-se facilmente.

Para a utilização no analisador fluxo batelada para a formação da fase única o álcool isoamílico mostrou-se vantajoso por possuir densidade menor que a da fase aquosa e essa sua característica simplificou ainda mais a operação automatizada de preparo de amostras. O MIBK apesar de também possuir menor densidade não foi aproveitado pois, além de ser mais tóxico que o álcool amílico, atacou

os tubos do analisador. Mesmo os tubos confeccionados em Viton® foram atacados.

4.4 Relação de volumes do sistema ternário

Nesta etapa, foi decidido diversificar as titulações para observar o comportamento de sistema a fim de obter uma melhor compreensão do seu comportamento em relação à formação da fase única. Foram escolhidos o metilisobutilcetona, o clorofórmio e o álcool amílico como solventes orgânicos para o trabalho, pois assim, seria melhor avaliada sua utilização considerando a posterior utilização no sistema fluxo-batelada. Isso facilitaria a sua escolha, pois serão avaliados tanto os resultados obtidos durante a otimização do procedimento de extração por fase única quanto pela avaliação das variáveis que precisavam ser estudadas no sistema automático. Isto foi vantajoso pois, a partir desta etapa, a configuração do sistema proposto pôde ser simplificada.

Começando nossos ensaios com o metilisobutilcetona, foram realizados ensaios variando misturas de água e solvente orgânico dentro de uma faixa fixa e titulamos com o etanol até a miscibilidade total do sistema. A tabela 2 a seguir ilustra este procedimento e a Figura 24 exibe o resultado obtido.

Tabela 2: Titulação com etanol. Sistema água-etanol-metilisobutilcetona.

Amostra/água (ml)	Solvente (ml)	Etanol (ml)
1	9	2.2
2	8	3.2
3	7	3.7
4	6	4.0
5	5	4.7
6	4	4.2
7	3	4.3
8	2	4.1
9	1	4.5

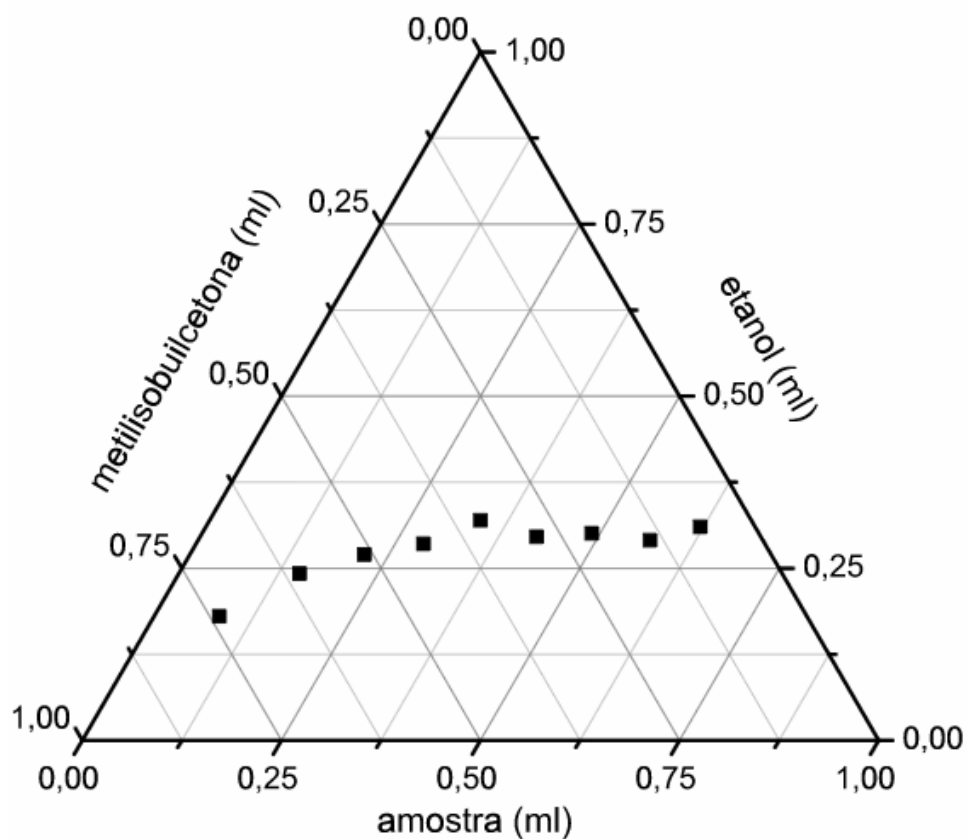


Figura 24: Diagrama de fases do sistema água-etanol-metilisobutilcetona.

Na tabela 3 e na Figura 25 são exibidas os ensaios envolvendo o mesmo sistema ternário e titulando a mistura etanol-metilisobutilcetona com a solução aquosa.

Tabela 3: Titulação com amostra.

Amostra/água (ml)	Solvente (ml)	Etanol (ml)
1,3	1	9
2,4	2	8
2,1	3	7
2,8	4	6
1,4	5	5
1,5	6	4
-	7	3
-	8	2
-	9	1

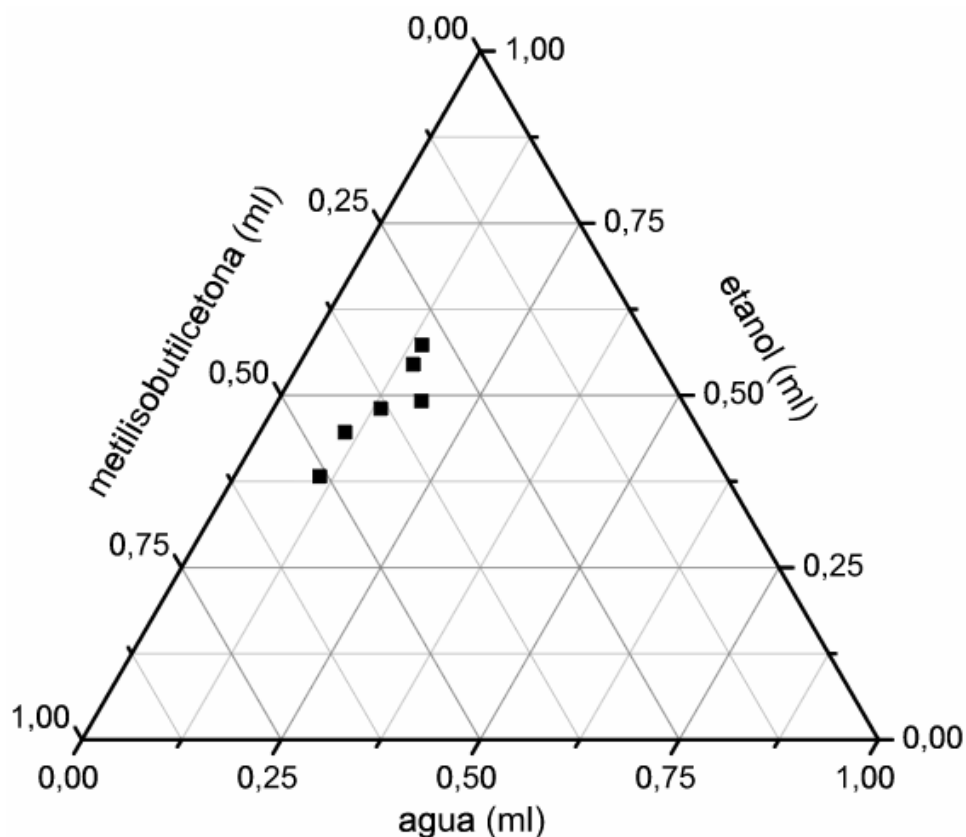


Figura 25: Diagrama de fases do sistema água-etanol-metilisobutilcetona. Titulação com a amostra.

Abaixo de 3 ml de etanol não foi possível a formação da fase única, pois mesmo com mais de 10ml de solução aquosa o sistema permanecia turvo. Isto é uma desvantagem devida a diluição da amostra ser elevada. Este sistema foi descartado. Na tabela 4 foi mantido o volume de etanol fixado em 10 ml e titulamos com metilisobutilcetona variando o volume de amostra.

Tabela 4: Titulação com metilisobutilcetona. Volume de etanol 10ml.

Amostra/água (ml)	Etanol (ml)
2.2	10
5.0	10
7.5	10
10	10
12.5	10
15	10
17.5	10

Em todas as titulações, mesmo em um volume de mais de 30 ml de solvente adicionado à solução em fase única não foi formada. Este ensaio também foi descartado, pois está sendo investigada a formação de uma solução em fase única com o menor volume possível para que seja possível a realização de extrações quantitativas.

Desta forma, para os outros solventes seguimos a titulação com etanol, variando os volumes das fases aquosas e orgânicas. Na tabela 5 é mostrado o ensaio exibido na Figura 26 para o sistema água-etanol-clorofórmio, realizando a titulação com o etanol.

Tabela 5: Titulação com etanol. Todas unidades de volumes estão em ml.

Amostra/água (ml)	Solvente (ml)	Etanol (ml)
1	9	5.5
2	8	6.5
3	7	7.0
4	6	7.2
5	5	7.0
6	4	7.0
7	3	6.6
8	2	6.1
9	1	4.6

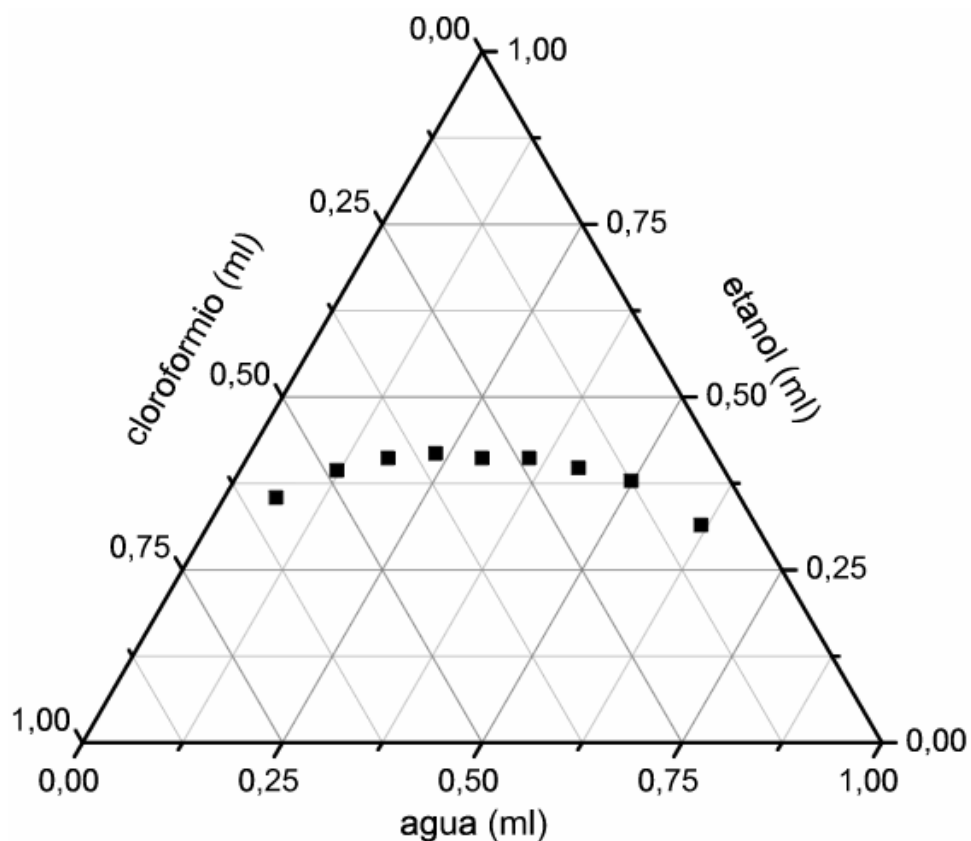


Figura 26: Sistema água-etanol-clorofórmio. Titulação com etanol.

A tabela 6 contém os dados da titulação envolvendo o par água /álcool amílico com etanol. O resultado é exibido na Figura 27.

Tabela 6: Titulação com etanol. Sistema água-etanol-álcool amílico

Amostra/água (ml)	Solvente (ml)	Etanol (ml)
1	9	2.2
2	8	3.7
3	7	4.0
4	6	4.0
5	5	4.3
6	4	4.3
7	3	4.0
8	2	4.1
9	1	5.4

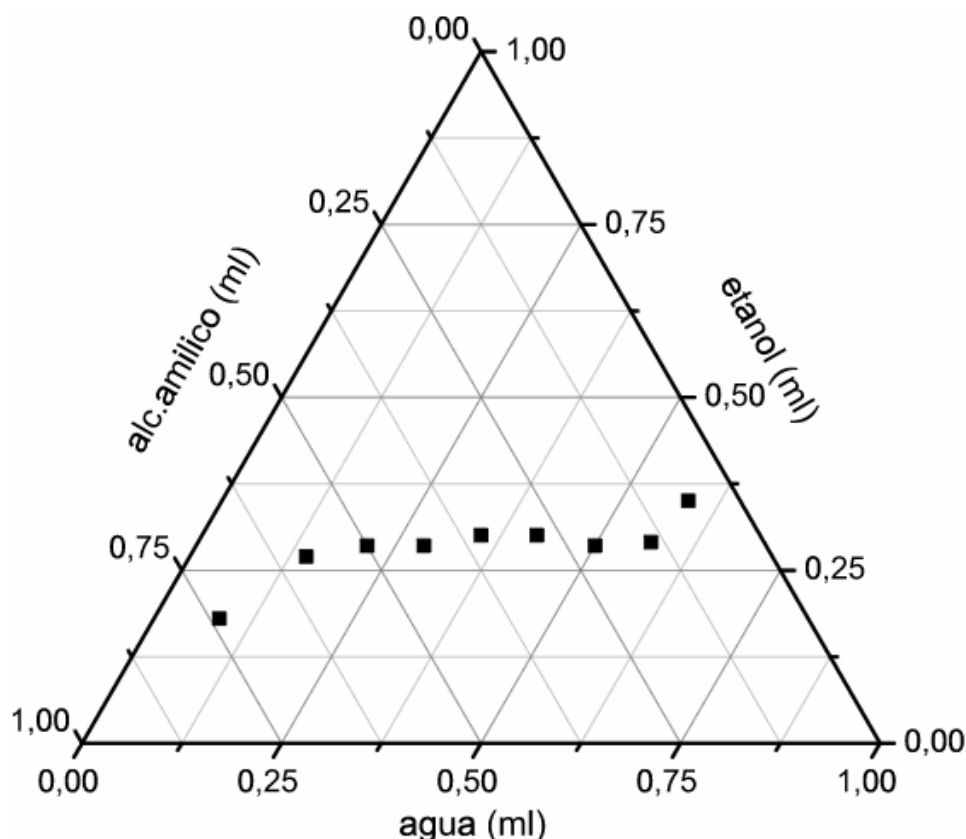


Figura 27: Sistema água-etanol-álcool amílico.

Foi realizado ainda um ensaio envolvendo outros consolutos no lugar do etanol para verificar se a sua quantidade seria diminuída. Este resultado encontra-se na tabela 7.

Tabela 7: Substituição do etanol por outros solventes para avaliar a formação da fase única.

Álcool (ml)	Volume (ml)
Propanol	12.1
T-butanol	12.8

Em relação ao par água/clorofórmio os resultados indicam que um volume maior de álcool é necessário para a formação da fase única. Isso não é vantajoso, pois a amostra, neste caso, sofreria uma grande diluição e possivelmente a extração seria afetada de alguma forma. Desta forma, decidiu-se manter o etanol como o consoluto utilizado.

Da posse destes dados e dos diagramas de fases obtidos, vistos nas figuras anteriores, foi possível observar que as regiões de

uma só fase líquida e de duas fases líquidas são aproximadamente iguais, desta forma, podemos manter o sistema facilmente em um ou em outro estado de equilíbrio. Não seria vantajoso que fossem utilizados este como um sistema que apresente umas dessas regiões muito restritas, pois o equilíbrio poderia ser rompido facilmente por um pequeno excesso de algum dos constituintes.

A partir deste ponto, realizou-se o estudo a relação de volumes de trabalho, no sistema água-etanol-metilisobutilcetona.

A tabela 8 exhibe as composições utilizadas para o ensaio com os três solventes escolhidos.

Tabela 8: Composição dos sistemas em fase única escolhidas. ▲ - água-etanol-metilisobutilcetona; ■ - água-etanol-álcool amílico -; ● - água-etanol-clorofórmio.

Composição	Amostra/água (ml)	Etanol (ml)	Solvente (ml)
Sistema			
▲	3,80	4,30	1,90
●	4,95	7,80	1,25
■	5,67	3,20	1,40

4.5 Composição escolhida para o sistema

Para a escolha da composição ideal para trabalho, deu-se a escolha de alguns pontos do diagrama de fases utilizando o clorofórmio como solvente extrator. Foi decidido descartar o solvente metilisobutilcetona que, apesar de seus bons resultados, durante ensaios no analisador devido ao ataque que estava ocorrendo aos tubos e conectores do sistema fluxo-batelada. A composição 1:1.5:1 (ponto A do diagrama de fases do clorofórmio), 1:1:0.5 (ponto B) e o ponto 3:6:2 do sistema proposto por outros autores [43,44] foram escolhidas. Este último ponto foi útil para determinações em nível de mg L^{-1} e então ele foi utilizado para o ensaio de obtenção de extrações

quantitativas. Para os pontos A e B utilizamos como referência uma solução de $5 \mu\text{gL}^{-1}$ de Cr (VI) (ponto Q na Figura 30) enquanto para o ponto 3:6:2 (chamado de P na Figura) utilizamos uma solução $20 \mu\text{gL}^{-1}$ de Cr (VI) (ponto X). O resultado está exibido na Figura 28.

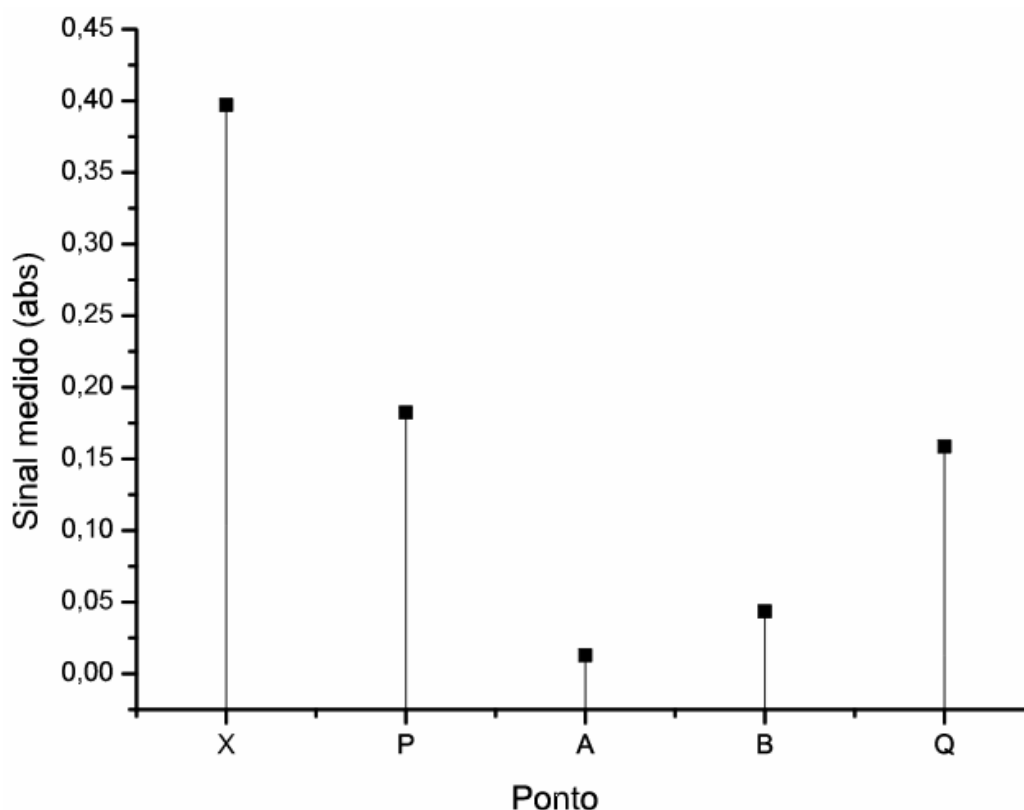


Figura 28: Estudo sobre a composição das fases durante a extração.

Ficou evidente que estes pontos não foram adequados para o trabalho pois não foi possível uma extração considerada quantitativa ($E > 99\%$), apesar de poderem ser úteis para extrações sucessivas. É desejável então descobrir uma composição ideal e fixa para as extrações que apresentassem uma extração quantitativa em uma etapa. Foi realizado um estudo com um sistema bifásico composto de água e clorofórmio e assim avaliamos a extração nestas condições variando a razão entre as fases. Além disso, o Na-DDTC foi preparado em água e seu volume adicionado em quantidades variadas nos experimentos. Este planejamento inicial está detalhado na tabela 9.

Tabela 9: Extrações em sistemas bifásicos. Os volumes estão em ml.

Experimento	1	2	3	4	5	6
Volumes (ml)						
Água	2	2	2	2	2	2
Na-DDTC	2	1	0.5	2	1	0.5
clorofórmio	1	1	1	0.5	0.5	0.5
pH	2.176	2.171	2.144	2.194	2.154	
Volume (ac)	7	7	7	7	7	7

Todos os ensaios foram realizados em duplicata com uma solução de $20 \mu\text{g L}^{-1}$ de Cr (VI) (ponto P). O resultado destes experimentos está na Figura 29 abaixo.

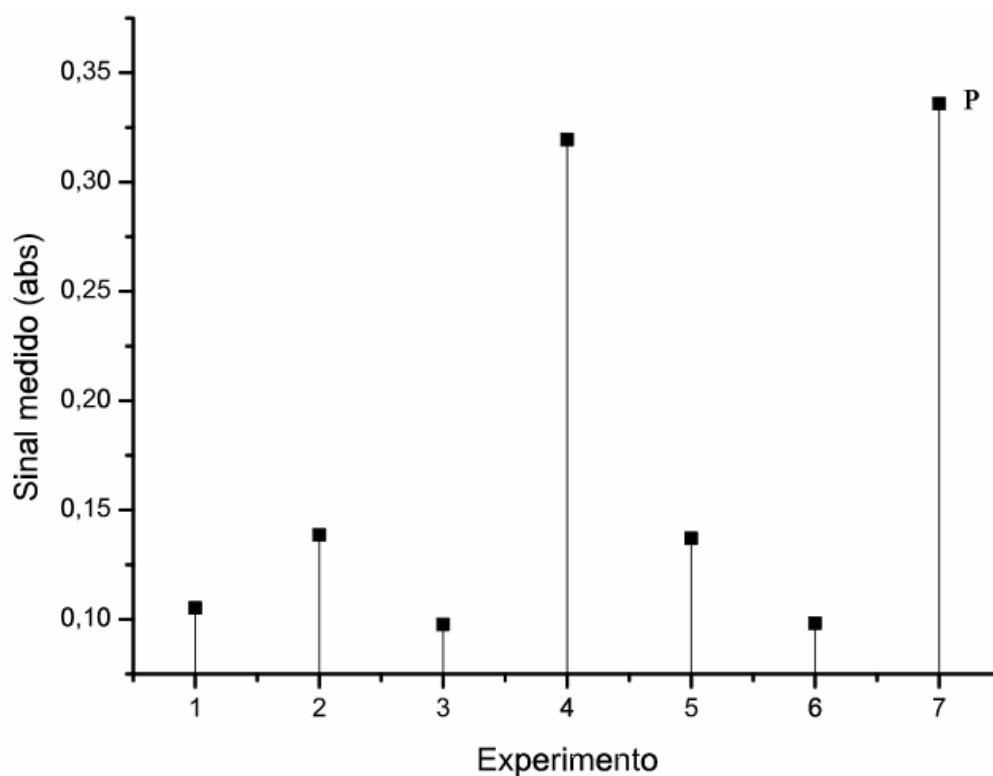


Figura 29: Estudo da composição das fases a partir de extrações em sistemas bifásicos.

A composição 1:1:0.25 (exp 4) mostrou melhores resultados. Com estas informações em mão foram reavaliados os pontos no diagrama de fases para procurar algum ponto que se assemelhasse a este experimento. Foi encontrado então o ponto 0.5:0.38:0.12 ml para

o sistema água-etanol-clorofórmio. Similar ponto foi encontrado no sistema água-etanol-álcool amílico.

4.6 Avaliação das condições de quebra das fases

Para o estudo da quebra de fases do sistema, decidiu-se de início que o ensaio deveria tentar ao máximo simular o interior da câmara de mistura tendo em vista seu pequeno volume. Para isso, a separação deveria ser de tal forma que os volumes das fases fossem facilmente separados após a quebra do sistema, similarmente ao uso de um funil de separação. Em outras palavras, seria preciso ter um volume que fosse possível separar respeitando as pequenas dimensões do sistema fluxo-batelada.

Dessa forma foi fixado o volume total da fase única para o menor volume possível de modo a trabalhar em bancada sem que isso atrapalhe o restante dos ensaios, com referência à reação de complexação.

Fixou-se então o volume total da fase única em 10 ml para ensaios em bancada. Para os três sistemas investigados foram utilizados os volumes de 7, 10 e 15 e 25 ml de água à temperatura de 25°C para o estudo da quebra de fases. Além disso, foi decidido também introduzir neste ponto a utilização de soluções de sais para a utilização do efeito salting-out para a separação das fases. Este efeito funciona da seguinte maneira: ao adicionar a solução salina, esta abaixa a constante dielétrica da solução aquosa favorecendo a formação do quelato e a sua extração para a fase orgânica. Para tanto utilizou-se NaCl, CaCl₂, NaNO₃ e Mg(NO₃)₂·6H₂O.

Para o sistema água-etanol-metilisobutilcetona, a tabela 9 exhibe os resultados da separação das fases para o NaCl. Foram utilizados a solução do sal em 5, 10, 20 e 30% (m/v) e para a separação das fases utilizamos a adição de 1, 2, 3, 4 e 5 ml. Todas estas adições foram feitas em soluções separadas e o resultado da separação foi observado em relação à velocidade da separação. Para

este sistema apenas a separação das fases de forma eficiente, ou seja, duas fases limpas bem definidas foram observadas, deixando em segundo plano a velocidade da separação. Isto permitiu que apenas fosse dada atenção à aparência do sistema em relação à quantidade de sal adicionada visto que possivelmente poderia ocorrer a sua emulsificação. Todos os experimentos com solução salina foram realizados com a agitação constante, sendo cessada logo após a adição do volume. Na tabela 10 os resultados são exibidos.

Tabela 10: Utilização do efeito salting-out para a quebra das fases.

Vol. NaCl	10% <i>m/v</i>	20% <i>m/v</i>	30% <i>m/v</i>
1	Emulsão	Emulsão	emulsão
2	Emulsão	30s	emulsão
3	20s	30s	instantânea
4	25s	30	instantânea
5	25	Emulsão	instantânea

Como pode ser observado os melhores resultados foram obtidos para os volumes adicionados de 3 e 4 ml enquanto que para a solução em 30% a separação foi instantânea, assim que cessada a agitação do meio. Observa-se ainda que a emulsificação neste sistema pode facilmente ser observada, o que pode ser indesejado visto que pretendemos também obter uma rápida separação das fases.

Passando agora para o sistema água-etanol-clorofórmio utilizando o NaCl. Em todas as adições de volumes houve a formação de emulsão no sistema levando entre 40-60min para a separação das fases, o que é inadequado para fins de automação. Devido a este comportamento, para os sais CaCl_2 , NaNO_3 e $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ apenas estudamos o comportamento do sistema água-etanol-clorofórmio, enquanto para o sistema água-etanol-álcool amílico apenas foi investigado o uso de NaNO_3 . Para o cloreto de cálcio, na tabela 11 são exibidos os resultados dos ensaios.

Tabela 11: Resultado do estudo da separação das fases utilizando cloreto de cálcio, CaCl_2 . Os percentuais são em m/v.

Volume (ml)	5%	10%	20%	30%
1	Emulsão	48s	50s	+1min
2	23s	31s	35s	+1min
3	25s	23s	26s	+1min
4	15s	+1min	28s	Emulsão
5	9s	+1min	Emulsão	Emulsão

Observando a tabela, CaCl_2 5% (m/v) mostrou-se adequado para a utilização durante a quebra de fases, apesar das outras soluções também terem resultados satisfatórios. Na tabela 12 é exibido o resultado da avaliação da diluição de volumes de NaNO_3 . Neste caso, mostramos apenas os percentuais de 5 e 10% (m/v) pois para percentuais maiores em solução apenas observou-se a formação de emulsões.

Tabela 12: Resultado do estudo da separação das fases utilizando nitrato de sódio, NaNO_3 . Os percentuais são em m/v.

Volume (ml)	5%	10%
1	25s	10s
2	18s	5s
3	18s	20s
4	9s	15s
5	7s	10s

Neste caso, os resultados para as duas soluções foram satisfatórios, porém a solução de NaNO_3 5% (m/v) mostrou-se adequada para fins de automação devido ao seu menor tempo para a separação das fases, reduzindo o tempo de extração. Apenas um problema surgiu de inesperado neste sistema investigado. Em todos os casos, após a separação das fases, o sistema apresentava três fases distintas, sendo uma fase aquosa na parte superior, uma fase emulsionada, na região central do sistema e outra fase na região inferior, provavelmente o clorofórmio. Partindo para o nitrato de magnésio, vemos os resultados na tabela 13.

Tabela 13: Resultado do estudo da separação das fases utilizando nitrato de magnésio, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Os percentuais são em m/v.

Volume (ml)	5%	10%
1	25s	25s
2	15s	10s
3	10s	8s
4	10s	6s
5	10s	6s

Neste ensaio, após a separação das fases o sistema apresentou apenas duas fases separadas. Não ocorreu o fenômeno de emulsificação. O tempo de separação para as duas soluções mostrou-se melhor que para as soluções anteriormente estudadas. Isto se deve ao fato da força iônica deste sal ser mais alta que a do NaCl. Tanto o nitrato de sódio quanto o nitrato de magnésio exibiram resultados melhores se comparados com os cloretos de sódio e de cálcio.

Para o sistema água-etanol-álcool amílico, iniciou-se o ensaio utilizando o nitrato de sódio e todos os ensaios resultaram na formação de emulsão. Com estes resultados em mãos, passou-se então para o estudo da adição de água para a quebra das fases.

Para o sistema água-etanol-metilisobutilcetona os volumes de 7 e 10 ml produziram a emulsificação do sistema, dificultando a sua separação, porém com 15 ml ou mais as fases estavam perfeitamente limpas e bem separadas. Para o sistema água-etanol-clorofórmio um volume de 7 ml foi suficiente para uma boa separação de fases, enquanto que no sistema água-etanol-álcool amílico um volume de 25 ml foi escolhido, visto que volumes menores causavam a emulsificação do sistema.

A quebra de fases trouxe informações interessantes sobre o comportamento do extrato orgânico (contendo o analito) no forno de grafite. A Figura 30 exhibe os resultados do estudo.

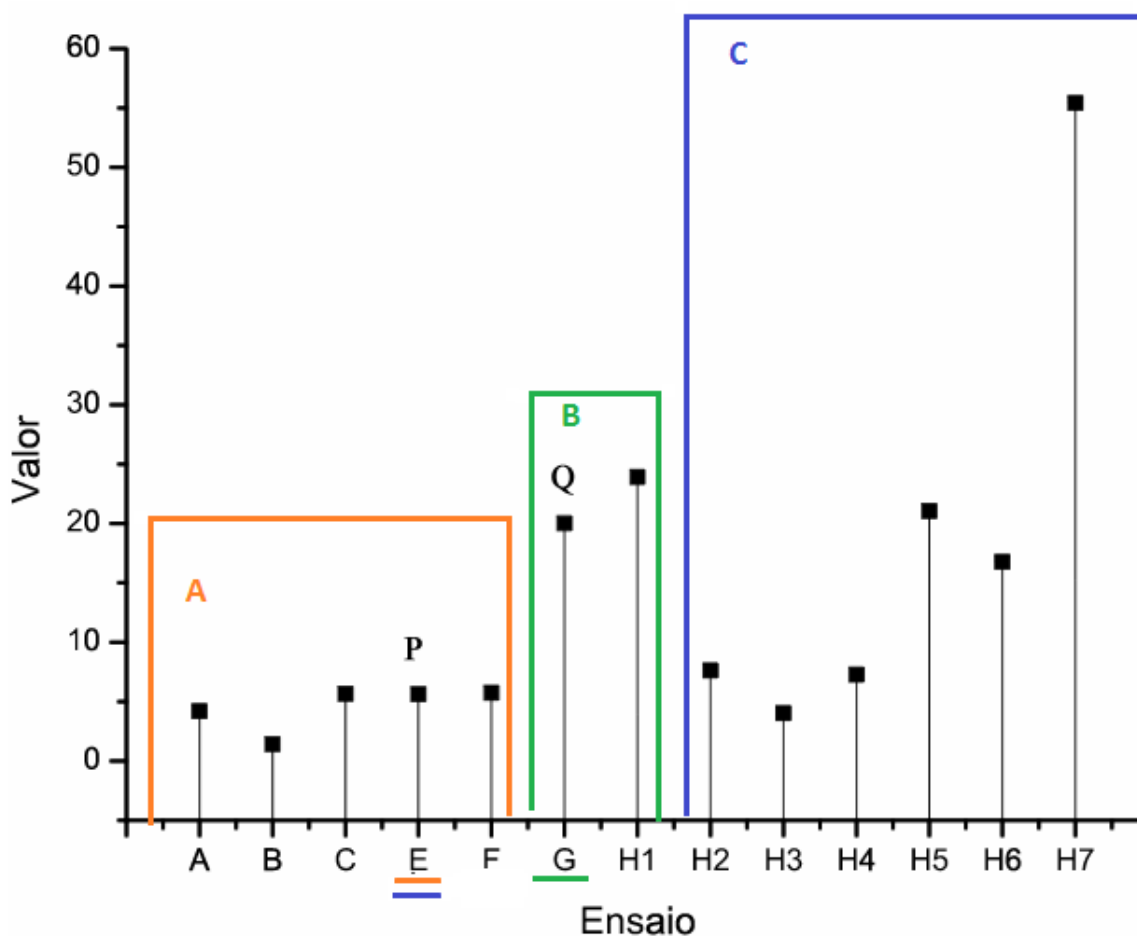


Figura 30: Estudo da quebra de fases utilizando soluções salinas. A-7ml de solução pH 2; B-8ml de solução pH 2; C-10ml solução pH 2; F-10ml solução tampão pH 2; E- solução $5\mu\text{gL}^{-1}$; G-solução $20\mu\text{gL}^{-1}$; H1- 10ml solução tampão pH 2; H2-H7- 6ml solução dos sais estudados. **Legendas auto explicativas.**

Para o ensaio A (marcado em laranja na Figura 30) foram adicionados diferentes volumes de água acidificada com ácido nítrico em pH 2 (pontos A, B e C), foram então medidos e seu sinal de absorção comparado com uma absorção de um padrão de $5\mu\text{gL}^{-1}$ (ponto P). Já o ponto F foi um volume de solução tampão Briton Robinson pH 2 e comparado com o mesmo ponto P.

No ensaio B (marcado de verde na figura 30) um volume de solução tampão Britton Robinson (ponto H1) em pH 2 foi adicionado para a quebra das fases e a medida realizada foi comparada com um padrão de $20\mu\text{gL}^{-1}$ de Cr (VI) (ponto Q na Figura). Os resultados dos ensaios A e B mostram que não é necessário um controle rígido do pH do meio para uma extração quantitativa. Sendo assim, a adição de

água acidificada foi utilizada para a quebra de fases do sistema em fase única.

Para avaliar a adição de solução de sal para a quebra de fases o ensaio C (marcado em azul na figura 30) foi realizado. Os pontos H 2-7 foram os volumes adicionados e medidos em relação ao ponto P na figura. Em todos os casos não foi possível obter uma medida reprodutível possivelmente devido ao comportamento do sal dentro do forno de grafite ou talvez devido a algum tipo de interação com o solvente orgânico que pode ter afetado a partição do complexo entre as fases. Neste caso, foi descartada a utilização de soluções de sais para a quebra do sistema sendo escolhido o volume de 25ml de água acidificada.

4.7 Concentração do complexante

Neste trabalho foi decidido estudar a concentração do Na-DDTC em três valores diferentes: 0,1%, 0,05% e 0,01%, todos em percentuais (m/v). Dos três ensaios, optamos por 0.05% m/v que resultou nos melhores percentuais de extração. Outro fator importante foi estudarmos em qual dos componentes da fase única (etanol ou solvente orgânico) que seriam utilizados para preparar a solução do complexante. Os resultados revelaram que a preparação do reagente em etanol mostrou-se melhor, pois os valores de recuperação obtidos praticamente foram o dobro em relação à utilização do solvente orgânico para a preparação da solução.

4.8 Estudo o pH

Nos ensaios foi descoberto que manter a acidez do meio em $\text{pH } 2 \pm 1$ foi ideal para realizar as extrações seria ideal. Apesar da instabilidade do reagente em meio muito ácido, o pequeno intervalo de tempo de contato do reagente com a solução ácida não resultou em alguma interferência. Isto é ideal, pois em um sistema em fluxo esta

variável talvez não interfira nas análises visto que a operação de preparo de amostra é precisa e a velocidade de análise contribui ainda mais para diminuir o contato do reagente com o meio ácido.

4.9 Curvas analíticas e precisão do método

A curva analítica foi construída utilizando soluções sintéticas de cromo nas concentrações 1,0, 3,0, 5,0, 7,0 e 9,0 $\mu\text{g/L}^{-1}$ realizando o processo de extração através do analisador automático com triplicatas autênticas. O resultado da curva é exibido na Figura 31.

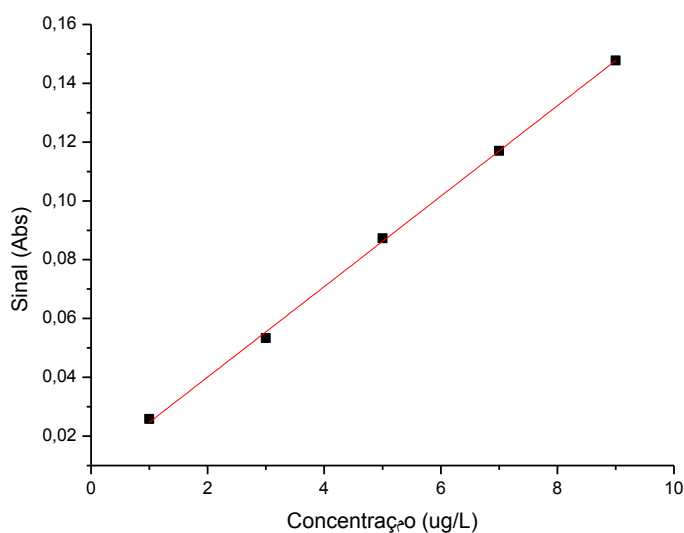


Figura 31: Curva de extração construída realizando o procedimento de extração.

Esta curva apresentou o coeficiente angular de 0,01538, um coeficiente linear de 0,00934 e um R^2 de 0,9992. A análise da variância foi realizada e seus resultados estão organizados na tabela 14.

Tabela 14: Teste anova. Todos os valores em $\times 10^{-5}$

FONTE	SOMA QUADRÁTICA	GL	MÉDIA QUADRÁTICA
Regressão	2845,9	1	1422,9
Residual	222,8	13	18,6
Falta de ajuste	2,15	3	1,07
Erro puro	220,6	10	22,1
TOTAL	3063		

O teste da falta de ajuste, o resultado da razão entre a média quadrática da falta de ajuste pela média quadrática do erro puro foi de 0,0325, um valor abaixo do valor tabelado de 3,71 para o cromo, com 95% de confiança indicando que nosso modelo se encontra bem ajustado. No teste de significância da regressão, a razão entre a média quadrática da regressão e a média quadrática residual, foi de 166,08, valor acima de 4,67 com 5% de incerteza para o cromo sendo possível concluir que a regressão é altamente significativa. A variação percentual explicada pelo nosso modelo foi de 99,92%.

O limite de detecção, definido como três vezes o desvio-padrão das medidas dividido pelo coeficiente angular da curva ($3s/b$), foi de $0,26 \mu\text{g L}^{-1}$ enquanto que o limite de quantificação, que é definido como dez vezes o desvio-padrão das medidas dividido pela inclinação da curva analítica ($10s/b$), foi de $0,86 \mu\text{g L}^{-1}$, ambos para 15 medidas do branco, o qual foi utilizado o álcool amílico para as medidas após uma extração sem o metal. A massa característica, ou seja, a massa que produz uma absorbância de 0,0044, foi de 0,32 pg. Para as medidas do branco foram realizadas extrações autênticas com água deionizada no lugar dos padrões de cromo.

Para a avaliação do desempenho analítico da metodologia automatizada proposta foram utilizadas amostras de águas residuárias e amostras comerciais de vinagre. O resultado da análise inicial utilizando o sistema automático e sua comparação com o método manual está na tabela 15. Os valores são apresentados como a média

das concentrações realizadas em triplicatas, em termos de μgL^{-1} de metal.

Tabela 15: Resultados das análises nas amostras.

Matriz	Rio Mumbaba	Vinagre
Amostra		
1 manual	$2,7 \pm 0,4$	$0,9 \pm 0,3$
1 FBA	$3,0 \pm 0,1$	$1,2 \pm 0,1$
2 manual	$2,0 \pm 0,0$	$2,7 \pm 0,3$
2 FBA	$1,9 \pm 0,0$	$2,7 \pm 0,1$
3 manual		$2,8 \pm 0,2$
3 FBA		$2,9 \pm 0,1$

Os resultados mostram que o sistema reproduz valores concordantes com o método manual, sendo assim adequado para análises de rotina. A frequência analítica ficou em 26 determinações/h, um bom valor considerando a natureza do processo de extração, além de todas as variáveis que precisaram ser controladas para a otimização deste método. Estes resultados estão de acordo com os resultados obtidos por Cocchi ^[98] que realizou a determinação de metais em vinagre, entre eles o cromo, e seus resultados para este metal estão entre 30-125 ngL^{-1} .

Para avaliar a exatidão do método foram realizados testes de recuperação utilizando as amostras comerciais. Neste ensaio três fortificações foram realizadas nas amostras e os resultados destas fortificações ficaram entre 89 e 108%, com um desvio padrão de 9%.

Em relação às interferências nas medidas de extração, realizaram-se ensaios com Cobre, Níquel, Cobalto, Ferro, chumbo, Manganês, Zinco, Arsênio, íons sulfato, íons fosfato e íons nitrato com concentrações até 500 $\mu\text{g/L}$ e o desvio das medidas com uma amostra de vinagre ficou em torno de 6%, sendo que para concentrações mais elevadas as extrações deixaram de ser quantitativas.

4.10 Pré-concentração

Para a realização de pré-concentração, após a etapa 24.6 o sistema retorna para a etapa 24.2 sendo que apenas as válvulas de água e etanol são acionadas para que uma nova fase única seja formada (ver Figura 24). Em seguida todas as etapas posteriores até o descarte da fase aquosa são repetidas. A fase orgânica retorna para a formação de uma nova fase única e este ciclo é repetido de acordo com o número especificado no programa de gerenciamento possibilitando assim extrações sucessivas com apenas uma alíquota de fase orgânica que é injetada dentro da câmara durante a primeira etapa de extração.

De início o comportamento do extrato orgânico foi avaliado através do estudo da quebra da fase única seguido de sua reconstrução dentro da câmara de mistura. Como a densidade do álcool amílico é menor que a densidade da água o que facilitou a automação deste procedimento pois a utilização de um solvente mais denso acarretaria em válvulas solenoides adicionais além da adição de possíveis dispositivos para a captura do extrato orgânico pois este seria a primeira fase que deixaria a câmara após a separação das fases. Sendo assim, por ser menos denso, o álcool amílico permaneceria dentro do analisador e submetido a uma nova etapa de extração. A Figura 32 exibe o resultado do extrato orgânico após uma série de ciclos de extração.

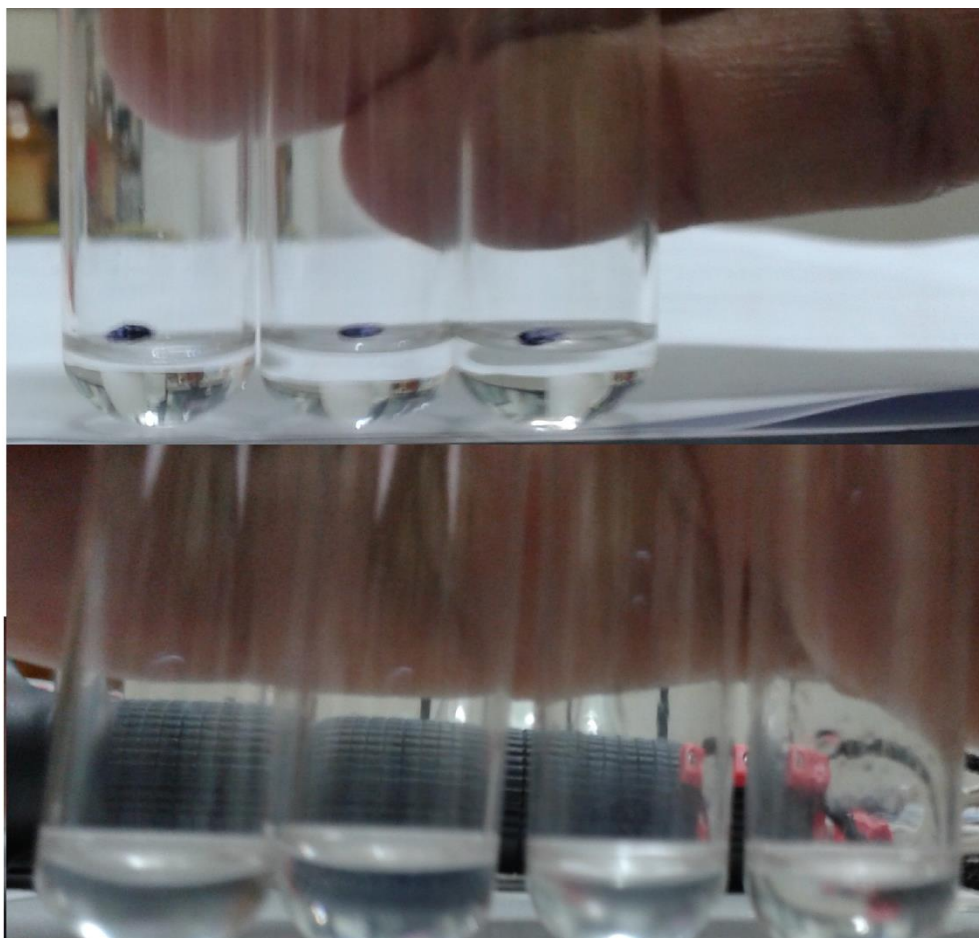


Figura 32: Ensaio de extrações sucessivas em fase única. Nesta imagem foram realizados 3 e 4 ciclos de extrações. Para tanto após a primeira quebra de fase única, a fase orgânica permanecia dentro da câmara e nova fase única era então formada e assim seguia-se com a pré-concentração.

Pode-se observar que o volume do extrato orgânico permaneceu constante durante este estudo. Esta observação é interessante pois qualquer variação no volume do extrato acarretaria fator de pré-concentração que poderia levar a resultados errôneos. Outro fator importante com respeito a fase única é a variação da temperatura durante este experimento. Este parâmetro pode influenciar na variação da solubilidade do solvente no meio aquoso o que levaria a uma separação de fases irregular causando assim problemas de amostragem e até mesmo a não formação de fases únicas consecutivas prejudicando a reação de complexação.

Para avaliar a eficácia desta rotina foi utilizada uma solução de $1 \mu\text{g L}^{-1}$ de cromo e etapas de pré-concentração foram realizadas. Apenas foi alcançado um fator de pré-concentração igual a 2. Este fato é explicado pela baixa estabilidade do DDTC em baixos valores de pH o que impossibilitou, pelo menos em nestes ensaios, um valor maior. Este resultado está de acordo com relatos encontrados na literatura. Welz [14] relata em seu trabalho que seu complexo de Cr-DDTC permanece cerca de 0.5s em contato com o meio ácido sem sofrer decomposição, enquanto que Bode [97] relata em seus estudos que a meia vida do DDTC em pH 2 é de 0.3s, o que ilustra a extrema instabilidade deste composto em baixos valores de pH. Mesmo assim, este complexo em fase única permaneceu estável por alguns minutos.

Este resultado, apesar de não ter alcançado seu objetivo que era a concentração do metal devido a problemas de instabilidade do complexo orgânico pode sim ser utilizado através da extração de complexos mais estáveis e também pode ser avaliado o tamponamento da FU em outros pHFU.

Esta etapa ainda mostra-se vantajosa frente aos analisadores FIA para pré-concentração que praticamente fazem uso de extratores sólidos para a retenção dos complexos formados e ao fim do processo um eluente é colocado em contato com este suporte sólido para a retirada do complexo e direcioná-lo para o sistema de detecção. O analisador fluxo batelada desenvolvido dispensa qualquer dispositivo auxiliar adicional para a retenção do complexo formado pois alia a menor densidade do álcool amílico à versatilidade da câmara de mistura pois, após a quebra de fases e o descarte da fase aquosa ele permanece no interior da mesma sendo reutilizado para a formação de uma nova fase única onde novamente o complexo será formado e assim obtém-se a pré concentração desejada.

Capítulo 5: Conclusões

5.1 Conclusões

O método de extração utilizando um sistema em fase única apresentou-se adequado para a determinação de cromo por atomização eletrotérmica. O analisador fluxo-batelada para extração líquido-líquido por fase única mostrou-se versátil em lidar com a composição do sistema de extração o qual foi baseado em diagramas de fases, permitindo extrações quantitativas em baixos volumes de fase orgânica com uma boa velocidade e os resultados estão aceitáveis e em concordância com os resultados de bancada.

Com o método desenvolvido foi possível a extração de cromo em micro quantidades. Todas as variáveis referentes a um processo de extração foram exploradas para estarem de acordo com o que há na literatura. A pré-concentração apresentou algumas dificuldades devido à solubilidade do solvente em água que, apesar de ser baixa, dificultou a separação das fases para as sucessivas extrações além da baixa estabilidade do complexo Cr-DDTC em meio ácido.

O analisador em fluxo-batelada mostrou-se vantajoso frente aos sistemas automáticos baseados em FI devido às suas características mais simples, pois todo ele está concentrado no design da câmara de mistura onde além do processamento da reação também serve como unidade de separação de fases e dispensa o uso de dispositivos de segmentação e de separação de fases.

Vale ressaltar ainda a sua versatilidade devido ao canal de saída adicional que permite que outros tratamentos possam ser implementados sem grandes dificuldades, além disso, toda versatilidade de um procedimento de extração líquido-líquido pode ser implementado sem maiores dificuldades neste sistema pois todo o seu gerenciamento é realizado através do software de controle.

A utilização de solução salina para a quebra de fases é vantajosa, pois permite que um volume menor seja introduzido para a quebra da solução em duas fases. Em alguns casos como foi verificado

a separação foi rápida e as fases foram separadas de maneira adequada, pois não houve formação de emulsão. Esta quebra e separação de fases de maneira rápida é vantajosa para os analisadores automáticos devido à agilidade conferida a estas metodologias somadas a um decréscimo do volume de soluções utilizadas para o trabalho. Com a utilização de outras técnicas analíticas como a espectrometria UV-Vis a utilização de solução de sal para a quebra do sistema possa ser explorada com melhores resultados.

Outro fator motivador foi a sua rotina de pré-concentração em fase única em que o extrato orgânico mesmo após sucessivos ciclos de quebra e reconstrução da fase única permaneceu constante. Isso é vantajoso pois economiza-se solvente orgânico pois com apenas uma alíquota de solvente é possível realizar extrações sucessivas sem correção pois praticamente não há perda de solvente. Devido à baixa estabilidade do complexo em baixos valores de pH não conseguimos melhores fatores de concentração porém em valores de pH onde este complexante se apresente mais estável é possível que outros metais possam ser estudados e com resultados melhores.

Capítulo 6: Referências Bibliográficas

6.1 Referências

1. FACCHIN, I; PASQUINI, C. "Extração líquido-líquido em sistemas em fluxo" *Química Nova*, 21 (1) 60-68, 1998.
2. ZOLOTOV, YU A.; KUZ'MIN, N. M.; PETRUKHIN, O. M.; SPIVAKOV, B. YA.; VERNADSKY, V. I. Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry, U.S.S R. Academy of Sciences, Moscow 117975 GSP-1 (U.S.S.R.) (Received 27th June 1985);
3. DE, A. K.; KHOPKAR, S. M.; CHALMERS, R. A. "Solvent Extraction of Metals". London, Van Nostrand Reinhold Company, 1970.
4. STARU, J. "The Solvent Extraction of metal Chelates". London, Pergamon Press Ltd., 1964.
5. ZOLOTOV, YU A. "Extraction of Chelate Compounds". London, Ann Arbor H.S. publ., 1970.
6. SILVESTRE, C. I. C.; SANTOS, J. L. M.; ZAGATO, E. A. G. "Liquid-liquid extraction in flow analysis: A critical review". *Analytica Chimica Acta*, 652, 54-65, 2009.
7. VAN DER LINDEN, W. E. "Classification and definition of analytical methods based on flowing media". *Pure Appl. Chem.*, 66, 2493-2500, 1994.
8. LUQUE DE CASTRO, M. D.; TENA, M. T. "Hyphenated flow injection systems and high discrimination instruments". *Talanta*, 42, 151-169, 1995.
9. KUBAN V. "Continuous precipitation techniques in flow injection analysis. Review". *Fresenius J. Anal. Chem.*, 346, 873-881, 1993.
10. FANG, Z. "Flow Injection Separation and preconcentration". 1^oed., VHC, Weinheim, 85-128, 1993.
11. RUZICKA, J. "Discovering flow injection: journey from sample to a live cell and from solution to suspension". *Analyst*, 119, 1925-1934, 1994.

12. CARBONELL, V.; SALVADOR, A.; DE LA GUARDIA, M. "Literature survey of the on-line preconcentration in flow injection analysis". *Fresenius j. Anal. Chem.* 342, 529-537, 1992.
13. LUQUE DE CASTRO, M. D.; VALCÁRCEL, M. "Coupling of continuous separation techniques with unsegmented flow systems". *Anal. Chim. Acta*, 261, 425-434, 1992.
14. WELZ, B. "Flow injection online sorbent extraction, preconcentration and separation for flame and graphite-furnace atomic-absorption spectrometry". *Microchemical J.* 45, 163-177, 1992.
15. LUQUE DE CASTRO, M. D.; VALCÁRCEL, M. "New approaches to coupling flow-injection analysis and high performance liquid chromatography". *J. Chromatogr.* 600, 183-188, 1992.
16. KUBAN, V. "Simultaneous determination of several components by flow injection analysis". *Crit. Rev. Anal. Chem.*, 23, 15-53, 1992.
17. CLARCK, G. D.; WHITMAN, D. A.; CHRISTIAN, G. D.; Ruzicka, J. "Sample handling and pretreatment using injection analysis". *Crit. Rev. Anal. Chem.*, 21, 357-375, 1990.
18. KARLBERG, B.; PACEY, G. E. "Flow-Injection Analysis. A Practical Guide techniques and Instrumentation in Analytical Chemistry." Vol. 10, Elsevier, Amsterdam, 1989.
19. RUZICKA, J.; HANSEN, E. H. "Flow-Injection Analysis". 2^o ed, John Wiley & Sons, New York, 1988.
20. VALCÁRCEL, M.; LUQUE DE CASTRO, M. D. "Automatic Methods of Analysis. Techniques and Instrumentation in Analytical Chemistry". Vol. 9, Elsevier, Amsterdam, cap.5, 1988.
21. KARLBERG, B. O.; THELANDER, S. "Extraction based on the Flow-Injection Principle part I: Description of the Extraction System". *Analytica Chimica Acta*, 98, 1-7, 1978.

22. BERGAMIN, H. F.; MEDEIROS, J. X.; REIS, B. F., ZAGATO, E. A. "Solvent Extraction in Continuous Flow Injection Analysis". *Analytica Chimica Acta*, 101, 9-16, 1978.
23. HONORATO, R. S.; ARAÚJO, M. C. U.; LIMA, R. A. C.; ZAGATTO, E. A. G.; LAPA, R. A. S.; LIMA, J. L. F. C. "A fluxo-batelada tritator exploiting a one-dimensional optimisation algorithm for end point search". *Anal. Chim. Acta* 396, (1999) 91.
24. DEAN, J. R. "Extraction Methods for Environmental Analysis". John Wiley & Sons, Chichester, England, 1998.
25. Z.J. Suturovic, N.J. Marjanovic, N.M. Dostanic, *Nahrung* 41, (1997) 111.
26. G.P.G. Freschi, C.S. Dakuzaku, M. de Moraes, J.A. Nobrega, J.A.G. Neto, *Spectrochim. Acta B* 56, (2001) 1987.
27. A.M.T. Gonzalez, M.G. Chozas, *Nahrung* 32 (1988) 743.
28. C.M.R. Almeida, M. Vasconcelos, *J. Anal. Atom. Spectrom.* 14 (1999) 1815.
29. CRESSER, M. S. "Solvent Extraction in Flame Spectroscopic Analysis". Butterworths, London, 1978.
30. MAJORS, R. E. *LC-GC International.*, 10, (2) 94, 1997.
31. MORRISON, G. H., Freiser, H. "Solvent Extractions in Analytical Chemistry". John Wiley & Sons Inc., New York, 1957.
32. MARKUS, Y. "Solvent Extraction of inorganic Species". *Chem. Rev.* 63, 139-170, 1963.
33. BRONAUGH, H. J., SUITLE, J. F. "Chelation of the rare Earth Elements as a Function of pH using Thenoyltrifluoroacetone". Report LA-1561, 1953.
34. GOLDSTEIN, G., MENIS, O., MANNING, D. L. "Extraction of thorium of Fe(III)-TTA". *J. Inorg. Nucl. Chem.* 32, 400-404, 1969.

35. BOLOMEY, R., WISH, L.. "Thenoyltrifluoroacetone as a Complexing Agent for the isolation and Purification of Carrier-free radioberyllium". *J. Am. Chem. Soc.* 72, 4483-4486, 1955.
36. ANIL, K. DE; MAJUMDAR, S. K. "Extraction and Spectrophotometric determination of Cobalt (II) with 2-thenoyltrifluoroacetone". *Anal. Chim. Acta* 27, 153-157, 1962.
37. ANIL, K. DE; RAHAMAN, S. "Rapid extraction of Manganese (II) with 2-thenoyltrifluoroacetone". *Anal. Chem.* 35, 159-161, 1963.
38. JURRIAANSE, A.; BRYAN, W.P. "The use of thenoyltrifluoroacetone in Ion Exchange Separations". *J. Am. Chem. Soc.* 76, 1982-1984, 1954.
39. TAKETATSU, T., Banks, C. V. "Spectrophotometric Investigation and Analytical Application of the Synergic solvent extraction of rare Earths with mixtures of 2-thenoyltrifluoroacetone and Trion-octyl Phosphine Oxide". *Anal. Chem.* 38, 1524-1528, 1966.
40. SERON, L. H. "Estudo no sistema água-etanol-clorofórmio com 8-hidroxiquinolina e Al, Fe, Cu e Zn". Dissertação de Mestrado, Unicamp, Campinas, 1981.
41. ZAMORA, P. P. "ESTUDO DA SEPARAÇÃO DE ZIRCÔNIO E HÁFNIO ATRAVÉS DE EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO POR FASE ÚNICA. SISTEMA ÁGUA - ETANOL - METILISOBUTILCETONA E TENOILTRIFLUOROACETONA". Tese de Doutorado, Unicamp, Campinas-SP, 1995.
42. BELCHER, R.; MARTIN, R. J.; STEPHEN, I.; HENDERSON, D. E.; KAMALIZAD, A.; UDEN, P. C. "Gas chromatography of divalent transition metal chelates". *Anal. Chem.* 45, 1197-1203, 1973.
43. MARTINS, J. W. "Extração Líquido-líquido por fase única. Estudo de separação no sistema Fe - Cu - Co com tenoiltrifluoroacetona e água-acetona-ciclohexano (ou benzeno)".

- Campinas 1974 (tese de Doutorado – Instituto de Químics, UNICAMP).
44. SILVA, J. F. 'Extração líquido-líquido por fase única. Sistema água-etanol-metilisobutilcetona no estudo de separações de Fe, Co, Ni, Cu e Pb com tenoiltrifluoroacetona". Campinas, 1978, Tese de Mestrado – Instituto de Química, UNICAMP.
 45. HERRMANN, G.; DENCHLAG, H. O.. "Rapid Chemical Separations". *Ann. Rev. Nucl. Sci.* 19, 1-32, 1969.
 46. SHAW, J.D. "Introdução à química dos colóides e de superfícies". São Paulo, Edgard Blucher, Ed. Da Universidade de São Paulo, 1975.
 47. ABRÃO, A. "Estudo do comportamento de extração de vários elementos por amins de cadeias longas na presença de touréia como agente complexante". São paulo, 1971 (Tese, Instituto de Química, USP, monografia)
 48. CLAASSEN, A.; BASTINGS, L. "The extraction of ferric chloride with methyl isobutylketone and ayl acetate". *Z. Anal. Chem.* 160, 403-409, 1958.
 49. HULANICKI, A. "Complexation reactions of dithiocarbamates". *Talanta*, 14, 1371-1392, 1967.
 50. HALLS, D. J. "The properties of dithiocarbamates a review". *Mikrochim. Acta*, 57, 1 62-77, 1969.
 51. BAJO, S. "Calculation of the optimal experimental conditions for liquid-liquid extractions with diethyldithiocarbamic acid". *Anal. Chim. Acta*, 105, 281-287, 1979.
 52. BABKO A.K. et al., *Zh. Anal. Khim.*, 22, 670 (1967).
 53. USATENKO Yu.I., BARKALOV V.S., TULYUPA F.M., *Zh. Anal. Khim.*, 25, 1458 (1970).
 54. KUBAN, V.; INGMAN, F. "Phase segmentation in liquid-liquid extraction continous flow analysis". *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 22, 491-518, 1991.

55. COMITRE, A. L. D.; REIS, B. F. "Automatic flow procedure based on multicommutation exploiting liquid-liquid extraction for spectrophotometric lead determination in plant material". *Talanta*, 65, 846-852, 2005.
56. ATALLAH, R. H.; RUZICKA, J.; CHRISTIAN, G. D. "Continuous solvent extraction in a closed-loop system". *Anal. Chem.* 59, 2909-2914, 1987.
57. ATALLAH, R. H.; CHRISTIAN, G. D.; HARTENSTEIN, S. D. "Continuous flow solvent extraction system for the determination of trace amounts of uranium in nuclear waste reprocessing solutions". *Analyst* 113, 463-469, 1988.
58. KINA, K.; SHIRAISHI, K.; ISHIBASHI, N. "Ultramicro solvent extraction and fluorimetry based on the flow-injection method". *Talanta* 25, 295-297, 1978.
59. ALONSO, A.; ALMENDRAL, M. J.; PORRAS, M. J.; CURTO, Y. J. "Flow-injection solvent extraction without phase separation: fluorimetric determination of thiamine by the thiochrome method". *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 42, 171-177, 2006.
60. MOTOMIZU, S.; SAKAI, T. "On-line sample pretreatment: extraction and pre-concentration, in: S.D. Kolev, I.D. McKelvie (Eds.), *Advances in Flow Injection Analysis and Related Techniques*, Elsevier, The Netherlands, 2008, pp. 159-202
61. SUPRIYANTO, G.; SIMON, J.. *Talanta* 68, (2005) 318
62. MOSKVIN, A.L.; MOZZHUKHIN, A.V.; MUKHINA, E.A.; MOSKVIN, L.N..J. *Anal. Chem.* 60, (2005) 70.
63. CANETE, F.; RIOS, A.; de CASTRO, M.D.L.; VALCARCEL, M.. *Anal. Chem.* 60, (1988) 2354.
64. COSTA, R. C. C.; ARAÚJO, A.N.. "Determination of Fe (III) and total Fe in wines by sequential injection analysis and flame atomic absorption spectrometry". *Analytica chimica Acta* 438, 227-233, 2001.

65. FACCHIN, I.; MARTINS, J. W.; ZAMORA, P. G. P.; PASQUINI, C. "Single-phase liquid-liquid extraction in monosegmented continous-flow system". *Anal. Chim. Acta*, 1994, 285, 287-293.
66. HONORATO, R. S.; ARAÚJO, M. C. U.; LIMA, R. A. C.; ZAGATTO, E. A. G.; LAPA, R. A. S.; LIMA, J. L. F. C. "A fluxo-batelada tritator exploiting a one-dimensional optimisation algorithm for end point serach". *Anal. Chim. Acta* 396, (1999) 91.
67. TROJANOWICZ, M.; IÑÓN, F. A.; TUBINO, in M. B. "Advances in Flow Analysis". Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2008, p. 6.
68. ZAGATTO, E. A. G.; VAN STADEN, J. F.; MANIASSO, N; STEFAN, R. I.; MARSHALL, G. D. *Pure Appl. Chem.* 74, (2002) 585.
69. DINIZ, P. H. G. D.; ALMEIDA, L. F.; HARDING, D. P.; ARAUJO, M. C. U. "Fluxo-batelada analysis". *Trends in Analytical Chemistry*, 35, 39-49, 2012.
70. CARNEIRO, J. M. T.; HONORATO, R. S.; ZAGATTO, E. A. G. "Individual sample conditioning in flow analysis. Determination of N-total in plant materials". *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 368, 496-500, 2000.
71. CARNEIRO, J. M. T.; DIAS, A. C. B.; ZAGATTO, E. A. G.; HONORATO, R. S. "Spectrophotometric catalytic determination of Fe(III) in estuarine waters using a fluxo-batelada system". *Analytica Chimica Acta*, 455, 327-333, 2002.
72. HONORATO, R. S.; CARNEIRO, J. M. T.; ZAGATTO, E. A. G. "Spectrophotometric fluxo-batelada determination of aluminum in plant tissues exploiting a feedback mechanism". *Analytica Chimica Acta*, 441, 2, 309-315, 2001.
73. SILVA, J. E.; SILVA, F. A.; PIMENTEL, M. F.; HONORATO R. S.; SILVA, V. L.; MONTENEGRO, M. C. B. S. M. "A fluxo-batelada

- internal standard procedure for iron determination in hydrated ethanol fuel by flame atomic absorption spectrometry". *Talanta*, 70, 522–526, 2006.
74. SILVA, M. J.; ANJOS, E. V.; HONORATO, R. S.; PIMENTEL, M. F.; PAIN, A. P. S. "Spectrophotometric cocaine determination in a biphasic medium employing fluxo-batelada sequential injection analysis". *Analytica Chimica Acta* 629, 98–103, 2008.
75. ALMEIDA, L. F.; VALE, M. G. R.; DESSUY, M. B.; SILVA, M. M.; LIMA, R. S.; SANTOS, V. B.; DINIZ, P. H. G. D.; ARAUJO, M. C. U. "A fluxo-batelada analyzer with piston propulsion applied to automatic preparation of calibration solutions for Mn determination in mineral waters by ET AAS". *Talanta*, 73, 906–912, 2007.
76. LIMA, M. B.; BARRETO, I. S.; ANDRADE, S. I. E.; ALMEIDA, L. F.; ARAUJO, M. C. U. "A micro-fluxo-batelada analyzer with solenoid micro-pumps for the photometric determination of iodate in table salt". *Talanta*, 100, 308–312, 2012.
77. LIMA, M. B.; BARRETO, I. S.; ANDRADE, S. I. E.; NETA, M. S. S.; ALMEIDA, L. F.; ARAUJO, M. C. U. "Photometric determination of phosphorus in mineralized biodiesel using a micro-fluxo-batelada analyzer with solenoid micro-pumps". *Talanta*, 98, 118–122, 2012.
78. FREITAS, S. K. B.; NASCIMENTO, E. C. L.; DIONÍZIO, A. G. G.; GOMES, A. A.; ARAUJO, M. C. U.; GALVÃO, R. K. H. "A fluxo-batelada analyzer using a low cost aquarium pump for classification of citrus juice with respect to brand". *Talanta* 107, 45–48, 2013.
79. ZAGATTO, E. A. G.; CARNEIRO, J. M. T.; VICENTE, S.; FORTES, P. R.; SANTOS, J. L. M.; LIMA, J. L. F. C. "Mixing chambers in flow analysis: a review". *Journal of Analytical Chemistry*, 64, 5, 524–532, 2009.

80. FREITAS, S. K. B.; SILVA, V. L.; ARAUJO, A. N.; MONTENEGRO, M. C. B. S. M.; REIS, B. F.; PAIN, A. P. S. "A multicommutated flow analysis method for the photometric determination of amoxicillin in pharmaceutical formulations using a diazo coupling reaction". *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 22, 2, 279–285, 2011.
81. GRÜNHUT, M.; MAETINS, V. L. CENTURIÓN, M. E.; ARAUJO, M. C. U.; BAND, B. S. F. "Flow-batch analyser for the chemiluminescence determination of catecholamines in pharmaceutical preparations". *Analytical Letters*, 44, 67–81, 2011.
82. MONTE-FILHO, S. S.; LIMA, M. B.; ANDRADE, S. I. E.; HARDING, D. P.; SANTOS, S. R.B.; LEMOS, S. G.; ARAUJO, M. C. U. "Flow-batch miniaturization". *Talanta*, 86, 208–213, 2011.
83. PASQUINI, C.; AQUINO, E. V.; REBOUCAS, M. V.; GONZAGA, F. B. "Robust fluxo-batelada coulometric/biamperometric titration system: determination of bromine index and bromine number of petrochemicals". *Analytica Chimica Acta*, 600, 84–89, 2007.
84. SILVA, M. B.; CRISPINO, C. C.; REIS, B. F. "Automatic photometric titration procedure based on multicommutation and fluxo-batelada approaches employing a photometer based on twin LEDs". *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 21, 1854–1860, 2010.
85. MARQUES, M. J.; SALVADOR, A.; MORALES RUBIO, A.; DE LA GUARDIA, M. "Chromium speciation in liquid matrices: a survey of the literature" *Fresenius J. Anal. Chem.* 367, 601–613, 2000.
86. MATOS, G. D.; REIS, E. B.; COSTA, A. C. S.; FERREIRA, S. L. C. "Speciation of chromium in river water samples contaminated with leather effluents by flame atomic absorption

- spectrometry after separation/preconcentration by cloud point extraction". *Microchemical Journal* 92, 2, 135-139, 2009.
87. BARNOWSKI, C.; JAKUBOWSKI, N.; STUEWER, D.; BROEKAERT, J. A. C. "Speciation of chromium by direct coupling of ionexchange chromatography with ICP-MS". *At.Spectrom*, 1155, 12, 1155-1161, 1997.
88. GIL, R. A.; CERUTTI, S.; G'asquez, J. A.; OLSINA, R. A.; MARTINEZ, L. D. "Preconcentration and speciation of chromium in drinking water samples by coupling of online sorption on activated carbon to ETAAS determination". *Talanta* 1065, 68, 1065-1070, 2006.
89. SPERLING, M.; YIN, X.; WELZ, B. "Differential determination of Chromium (vi) and total Chromium in natural waters using flow-injection on-line separation and preconcentration electrothermal atomic absorption spectrometry". *Analyst* 117, 629-635, 1992.
90. NIELSON, S. C.; HANSEN, E. H. "Interfacing flow injection analysis (sequential injection analysis) and electro-thermal atomic absorption spectrometry determination of trace-levels of Cr(VI) via on-line pre-concentration by adsorption in a knotted reactor and by liquid-liquid extraction". *Anal. Chim. Acta* 422, 47-62, 2000.
91. KRISHNA, P. G.; GLADIS, J. M.; RAMBABU, U.; RAO, T. P.; NAIDU, G. R. K. "Preconcentrative separation of chromium (vi) species from chromium (iii) by coprecipitation of its ethyl xanthate complex onto naphthalene". *Talanta* 63, 541-546, 2004.
92. RAJESH, N.; DEEPTHI, B.; SUBRAMANIAM, A. "Solid phase extraction of chromium(VI) from aqueous solutions by adsorption of its ion-association complex with cetyltrimethylammoniumbromide on an alumina column". *Journal of Hazardous Materials* 144, 464-469, 2007.

93. KIRAN, K.; KUMAR, K. S.; PRASAD, B.; SUVARDHAN, K.; LEKKALA, R. B.; JANARDHANAM, K. "Speciation determination of chromium(III) and (VI) using preconcentration cloud point extraction with flame atomic absorption spectrometry (FAAS)". *Journal of Hazardous Materials* 150, 582-586, 2008.
94. LIANG, P.; SANG, H. "Speciation of chromium in water samples with cloud point extraction separation and preconcentration and determination by graphite furnace atomic absorption spectrometry". *Journal of Hazardous Materials* 154, 1115-1119, 2008.
95. JIANG, H.; HU, B.; CHEN, B.; ZU, W. "Hollow fiber liquid phase microextraction combined with graphite furnace atomic absorption spectrometry for the determination of methylmercury in human hair and sludge samples". *Spectrochimica Acta Part B* 63, 770-776, 2008.
96. SIGGIA, S.; HANNA, J. G. "Analysis of three-component Systems Containing Two mutually immiscible Components". *Analytical Chemistry*, 21, 1086, 1949.
97. BODE, H. "Systematische untersuchungen iiber die anwendbarkeit der Diathyldithiocarbamate in der analyse". *Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie* 142, 414-423, 1954.
98. COCCHI, M.; FRANCHINI, G.; MANZINI, D.; MANFREDINI, A.; ULRICI, A.; "A chemometric approach to the comparison of diferente sample treatments for metal determination by atomic absorption in aceto balsâmico tradizionale di Modena". *J. Agric. Chem.* 2004, 52, 4047.