

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA

"Este exemplar corresponde a redação final da tese defendida por LORENA CORNEJO PONCE e aprovada pela Comissão Julgadora"

Campinas, 26 de novembro de 1990



Prof. Dr. Walter Martins

Extração Líquido-Líquido por Fase Única.
Estudo do Efeito de Solventes com Bases
Diversas na Extração de Fe - Cu - Co -
Ni - Zn e Pb e Viabilidade de Pre-
cipitação/Extração em Fase Única

LORENA CORNEJO PONCE
Tese de Mestrado

Orientador: Prof. Dr. WALTER MARTINS *

Campinas - SP

- 1990 -

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

13101074

"A ciência será sempre uma busca,
jamais um descobrimento real. É
uma viagem, nunca uma chegada".

Karl Popper

A Pato, mi querido amigo,
por la paciencia, comprensión
e inmenso cariño.

A Leyla, Loreto, Alberto y Camila

por el cariño e incentivo.

A Teo por la amistad.

A Leyla y Guillermo, mis queridos padres,

por la confianza, dedicación y gran amor.

A Osvaldo por los muchos

momentos felices.

AGRADECIMENTOS

À Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), em especial à Diretoria do Instituto de Química, pelas facilidades concedidas para a realização deste trabalho;

Ao CNPq pela bolsa de estudo concedida;

Aos professores, funcionários e colegas do Instituto de Química da UNICAMP que, direta ou indiretamente nos ajudaram no decorrer deste curso, em especial aos amigos Benjamin, Bonani, Cidão, Efraim, Eludi, Gilberto, Iraídes, João, Paulo e Sebastião;

À Eliete, Eliene e Elenice, amigas que gentilmente contribuíram para a conclusão deste trabalho;

À Nilde pela gentileza e arte final;

À Sílvia agradeço muito especialmente, não apenas pelo excelente trabalho datilográfico mas, principalmente, pela compreensão e dedicação;

Ao Laurindo pelo trabalho de impressão e encadernação;

Em especial, agradeço ao Prof. Dr. José Walter Martins pela orientação e amizade brindada no decorrer deste trabalho.

Acima de tudo, agradeço a Deus que me deu saúde e forças, necessárias para culminar esta importante etapa de minha vida.

ÍNDICE

	Página
RESUMO.....	<i>i</i>
ABSTRACT.....	<i>ii</i>
NOTAÇÃO E DEFINIÇÃO DE TERMOS.....	<i>iii</i>
CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO E OBJETIVOS.....	01
CAPÍTULO II - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	06
II.1 - Extração Líquido-Líquido Convencional.....	06
II.2 - Extração por Separação de Fases.....	17
II.2.1 - Extração homogênea.....	17
II.2.2 - Extração por fase única.....	18
II.2.2.1 - Composição dos sistemas FU.....	21
II.2.2.2 - Fase única como solvente.....	24
II.2.2.3 - Separação de fases.....	24
II.2.2.4 - Escala de pHFU.....	26
II.2.2.5 - Efeito da base sobre a complexa ção e extração em fase única (efeito TEA).....	27
II.2.2.6 - Sistema água-etanol-MIC e HTTA.	30
II.2.2.6.1 - Etanol.....	30
II.2.2.6.2 - Metilisobutilcetona..	31
II.2.2.6.3 - Tenoiltrifluoroace tona.....	32
II.2.2.7 - Cicloexano como solvente do sis tema FU.....	35

II.3 - Extração Convencional de Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II), Pb(II) e Zn(II), Utilizando HTTA.....	36
II.3.1 - Ferro.....	36
II.3.2 - Cobre.....	38
II.3.3 - Cobalto.....	39
II.3.4 - Níquel.....	39
II.3.5 - Chumbo.....	40
II.3.6 - Zinco.....	41
II.4 - Separação de Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II), Pb(II) e Zn(II) desde suas Misturas, Através de Extração Convencional.....	41
II.5 - Complexação e Extração de Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II), Pb(II), Zn(II), Utilizando Sistema FU Água-Etanol-MIC e HTTA.....	45
II.6 - Precipitação em Fase Única.....	52
II.7 - Precipitação de Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II), Pb(II) e Zn(II) desde Soluções Aquosas, Utilizando Solução de Hidróxido de Amônio.....	53
CAPÍTULO III - PARTE EXPERIMENTAL.....	58
III.1 - Material Utilizado.....	58
III.1.1 - Instrumental.....	58
III.1.1.1 - Medidas espectrofotométricas	58
III.1.1.2 - Medidas de pH e pHFU.....	58
III.1.1.3 - Medidas de volume.....	59

	Página
III.1.2 - Material de vidro.....	59
III.1.3 - Reagentes.....	61
III.1.4 - Soluções.....	62
III.2 - Metodologia.....	66
III.2.1 - Estudo preliminar com solventes.....	66
III.2.2 - Confeção do diagrama ternário.....	66
III.2.3 - Curvas de complexação.....	67
III.2.4 - Precipitação em fase única.....	68
III.2.5 - Extração em fase única, após precipitação.....	71
III.2.6 - Controle analítico.....	74
III.2.6.1 - Curvas de complexação.....	74
III.2.6.2 - Quantificação das espécies metálicas estudadas.....	76
III.2.6.3 - Medidas de pH e pHFU.....	76
CAPÍTULO IV - RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	78
IV.1 - Estudo Preliminar dos Solventes.....	78
IV.2 - Composição do Sistema de Fase Única.....	80
IV.2.1 - Testes preliminares.....	80
IV.2.2 - Relação de volume dos componentes.....	81
IV.2.3 - Diagrama de fases.....	85
IV.3 - Fase Única como Meio de Complexação de Fe, Cu, Co, Ni, Pb e Zn.....	90
IV.3.1 - Efeito das bases.....	99
IV.3.2 - Efeito dos solventes.....	110

IV.4 - Fase Única como Meio de Precipitação.....	120
IV.4.1 - Precipitação de Fe^{3+} e Pb^{2+} , desde mistu- ras com Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+}	122
IV.4.2 - Separação de íons metálicos estudados, atra- vés de associação de procedimento de preci- pitação com técnica de extração FU.....	129
IV.4.3 - Considerações finais sobre o procedimento de precipitação-extração.....	137
CAPÍTULO V - CONCLUSÕES.....	141
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	143

ÍNDICE DE FIGURAS

	Página
Figura I.1 - Diagrama de blocos da extração líquido-líquido convencional.....	04
Figura I.2 - Diagrama de blocos da extração líquido-líquido por fase única.....	05
Figura II.1 - Influência dos solventes na extração convencional de cobalto (II) com HTTA.....	13
Figura II.2 - Diagrama de fases para o sistema FU água-MIC-etanol (composição em peso).....	23
Figura II.3 - Efeito das bases na extração FU de Eu e La com HTTA.....	28
Figura II.4 - Formas tautômeras do HTTA.....	34
Figura II.5 - Ionização do HTTA e quelação do íon M^{n+}	34
Figura II.6 - Curvas de complexação de Fe, Cu, Co, Ni e Pb com TTA 0,10M por FU.....	48
Figura II.7 - Curvas de extração de Fe, Cu, Co, Ni e Pb com TTA 0,10M por FU.....	49
Figura II.8 - Curva de extração FU para zinco.....	51

Figura III.1 - Aparelhagem utilizada na filtração dos precipitados.....	60
Figura III.2 - Fluxograma de procedimento padrão para estudos de complexação.....	69
Figura III.3 - Aparelhagem comum usada em extração por FU.	73
Figura III.4 - Fluxograma do procedimento padrão de precipitação-extração para solução coquetel e amostra problema.....	75
Figura IV.1 - Diagrama de fases para os sistemas FU indicados.....	86
Figura IV.2 - Varreduras espectrais dos complexos de Fe e Cu com HTTA.....	92
Figura IV.3 - Varreduras espectrais dos complexos de Co, Ni, Zn e Pb com HTTA.....	93
Figura IV.4 - Efeito do pH _{FU} na absorbância dos brancos da complexação FU.....	95
Figura IV.5 - Efeito da base e do ajuste inicial de pH na complexação FU de Fe com HTTA.....	97
Figura IV.6 - Curvas de complexação de Ferro com HTTA. Efeito das bases no solvente FU (MIC).....	100

Figura IV.7 - Curvas de complexação de cobre com HTTA. Efeito das bases no solvente FU (MIC).....	101
Figura IV.8 - Curvas de complexação de cobalto com HTTA. Efeito das bases no solvente FU (MIC).....	102
Figura IV.9 - Curvas de complexação de níquel com HTTA. Efeito das bases no solvente FU (MIC).....	103
Figura IV.10 - Curvas de complexação de ferro com HTTA. Efeito das bases no solvente FU (mistura)..	106
Figura IV.11 - Curvas de complexação de cobre com HTTA. Efeito das bases no solvente FU (mistura)..	107
Figura IV.12 - Curvas de complexação de cobalto com HTTA. Efeito das bases no solvente FU (mistura)..	108
Figura IV.13 - Curvas de complexação de níquel com HTTA. Efeito das bases no solvente FU (mistura)..	109
Figura IV.14 - Curvas de complexação de ferro com HTTA. Efeito dos solventes utilizando TEA.....	111
Figura IV.15 - Curvas de complexação de cobre com HTTA. Efeito dos solventes utilizando TEA.....	112
Figura IV.16 - Curvas de complexação de cobalto com HTTA. Efeito dos solventes utilizando TEA.....	113

Figura IV.17 - Curvas de complexação de níquel com HTTA. Efeito dos solventes utilizando TEA.....	114
Figura IV.18 - Curvas de complexação de ferro com HTTA. Efeito dos solventes utilizando hidróxido de amônio.....	115
Figura IV.19 - Curvas de complexação de cobre com HTTA. Efeito dos solventes utilizando hidróxido de amônio.....	116
Figura IV.20 - Curvas de complexação de cobalto com HTTA. Efeito dos solventes utilizando hidróxido de amônio.....	117
Figura IV.21 - Curvas de complexação de níquel com HTTA. Efeito dos solventes utilizando hidróxido de amônio.....	118

ÍNDICE DE TABELAS

	Página
Tabela II.1 - Distribuição de Fe(III), Cu(II), Co(II), Ni (II), Zn(II) e Pb(II) entre soluções aquosas e HTTA 0,1M em MIC.....	42
Tabela II.2 - Esquema de precipitação.....	54
Tabela IV.1 - Testes preliminares de solubilidade com solventes estudados.....	78
Tabela IV.2 - Titulação do par cicloexano-etanol com água (volume de cicloexano: 5 mL).....	82
Tabela IV.3 - Titulação do par cicloexano-etanol com água (volume de etanol: 10 mL).....	83
Tabela IV.4 - Titulação do par etanol-água com cicloexano (volume de etanol: 10 mL).....	83
Tabela IV.5 - Titulação do par etanol-água com cicloexano (volume de água: 2,0 mL).....	84
Tabela IV.6 - Titulação do par etanol-água com cicloexano (volume de água: 5,0 mL).....	84
Tabela IV.7 - Precipitação em fase única com solução coquetel (pHFU: 4,0; solvente: FU (MIC))	123

Tabela IV.8 - Precipitação em fase única com solução coquetel (pHFU: 4,0; solvente: FU (mistura)).	123
Tabela IV.9 - Precipitação em fase única com solução coquetel (pHFU: 6,0; solvente: FU (MIC)).....	124
Tabela IV.10 - Precipitação em fase única com solução coquetel (pHFU: 7,0; solvente: FU (MIC)).....	124
Tabela IV.11 - Precipitação em fase única com solução coquetel (pHFU: 7,0; solvente: FU (mistura)).	125
Tabela IV.12 - Precipitação em fase única com amostra de trabalho (aço) (pHFU: 4,0; solvente: FU(MIC))	128
Tabela IV.13 - Precipitação em fase única com amostra de trabalho (aço) (pHFU: 7,0; solvente: FU(MIC))	128
Tabela IV.14 - Precipitação e extração FU com solução coquetel (pHFU de extração: 2,0; solvente: FU (MIC)).....	131
Tabela IV.15 - Precipitação e extração FU com solução coquetel (pHFU de extração: 2,5; solvente: FU (MIC)).....	132
Tabela IV.16 - Precipitação e extração FU com solução coquetel (pHFU de extração: 2,0; solvente: FU (mistura)).....	133

Tabela IV.17 - Precipitação e extração FU com solução co-quetel. Efeito do nitrato de amônio (pHFU de extração: 2,0).....	135
Tabela IV.18 - Precipitação e extração FU com solução co-quetel. Efeito do nitrato de amônio (pHFU de extração: 2,5).....	136

RESUMO

Estudou-se no presente trabalho o efeito produzido pela utilização de dois solventes orgânicos e bases diversas, na complexação em fase única de Fe(III), Cu(II), Co(II), Ni(II), Zn(II) e Pb(II), empregando tenoiltrifluoroacetona (HTTA) como agente quelante. Verificou-se que a utilização de uma mistura metilisobutilcetona-cicloexano (1:1 v/v) como solvente extrator não produz significativas diferenças na complexação dos íons metálicos estudados, em relação ao comportamento verificado com a utilização de MIC. Verificou-se, além disso, que a utilização de trietanolamina como base de ajuste de pHFU produz, a não ser no caso de Cu(II), aumentos pequenos na complexação das espécies estudadas, efeito que, no entanto, é pouco significativo.

Verificou-se que soluções FU constituem um meio propício para a precipitação de Fe^{3+} e Pb^{2+} na forma de hidróxidos, precipitação que é acompanhada de diversos graus de coprecipitação de Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} .

Verificou-se a viabilidade de executar um procedimento de seqüencial de precipitação/extração em fase única, operação que permite separar Fe^{3+} da mistura de Pb^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} e obter separações incompletas dos pares $\text{Fe}^{3+}/\text{Cu}^{2+}$ e $\text{Pb}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$.

ALUNA: LORENA CORNEJO PONCE

ENDEREÇO: Instituto de Química - Universidade Estadual de Campinas
13.083 Campinas - SP

ORIENTADOR: Prof. Dr. WALTER MARTINS

ENDEREÇO: Instituto de Química - Universidade Estadual de Campinas
13.083 Campinas - SP

ABSTRACT

The influence of two organic solvents and bases in the single phase complexation of Fe(III), Cu(II), Co(II), Ni(II), Zn(II) and Pb(II) has been studied with thenoyltrifluoroacetone (HTTA) as the chelating agent. No difference was observed when using either MIBK or a Cyclohexane-MIBK (1:1 v/v) mixture as extracting solvent for the single phase system. Using TEA as the pHFU adjusting base, the behavior of the complexation curves is changed, although this effect is a minor one.

Single phase solutions are adequate media for the precipitation of Fe(III) and Pb(II) hydroxides, although this process is accompanied by several degrees of coprecipitation of Cu(II), Co(II), Ni(II) and Zn(II) ions.

Total separation of Fe(III) from mixtures of Pb(II), Co(II), Ni(II) and Zn(II) and almost total separations of Fe(III) from Cu(II) and Pb(II) from Ni(II) was achieved by application of a sequential process of precipitation/extraction.

AUTHOR: LORENA CORNEJO PONCE

ADDRESS: Instituto de Química Caixa Postal 6154
Universidade Estadual de Campinas
13.083 - Campinas-SP

ADVISER: Prof. Dr. WALTER MARTINS

ADDRESS: Instituto de Química Caixa Postal 6154
Universidade Estadual de Campinas
13.083 - Campinas-SP

NOTAÇÃO E DEFINIÇÃO DE TERMOS

SOLUÇÃO EM FASE ÚNICA ou, simplesmente, SOLUÇÃO FU é, por definição, um sistema líquido ternário homogêneo, composto de água ou solução aquosa, um solvente orgânico de miscibilidade limitada com água e um solvente orgânico miscível em todas as proporções com água e com o primeiro solvente orgânico.

CONSOLUTO é qualquer solvente orgânico que, quando adicionado em excesso, permite total miscibilidade de dois solventes naturalmente imiscíveis.

SOLUÇÃO DE SEPARAÇÃO é uma solução aquosa, as vezes simplesmente água, utilizada para romper o equilíbrio das soluções FU, permitindo a separação de fases.

FASE ORGÂNICA e FASE AQUOSA, correspondem a cada uma das fases obtidas após o rompimento do equilíbrio das soluções FU. A primeira contém grande parte do solvente extrator, enquanto que a segunda contém água, grande parte do consoluto e, provavelmente, pequenas quantidades do solvente extrator. Estes termos também serão utilizados para referirmos às frações análogas da extração líquido-líquido convencional.

EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO CONVENCIONAL é, por definição neste trabalho, a técnica de extração por solventes que envolve participação de um sistema heterogêneo de solventes, implicando,

portanto, operações de agitação de fases.

EXTRAÇÃO POR FASE ÚNICA ou EXTRAÇÃO FU são termos utilizados para identificar a técnica de extração efetuada a partir de soluções FU, nas quais a separação de fases é induzida, no final do procedimento, por adição da solução FU à solução de separação.

pHFU é, por definição neste trabalho, uma função de acidez medida diretamente nas soluções FU com eletrodo combinado de vidro e calomelano saturado, prévia calibração de pH-metro com soluções tampão aquosas.

HTTA ou TTA: tenciltrifluoroacetona

TEA : Trietanolamina.

MIC: metilisobutilcetona.

TBP : tributilfosfato.

TOPO : trioctilfosfinaoxido.

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

A rápida evolução tecnológica verificada nos últimos tempos tem propiciado um vasto desenvolvimento das técnicas instrumentais de análise química. Embora estas técnicas mostrem cada vez maior seletividade, resulta fundamental na maioria dos esquemas analíticos, a realização de operações químicas preliminares, tendentes a separar o elemento de interesse ou as substâncias interferentes. Das técnicas comumente utilizadas com este objetivo, cabe à extração por solventes um lugar de destaque, principalmente devido à variedade de recursos por ela oferecidos.

Dentro do contexto destas técnicas encontra-se a extração líquido-líquido por fase única, técnica altamente eficiente, proposta por Martins /37/, e cuja viabilidade foi comprovada através de vários estudos experimentais /6, 17, 36, 37, 47, 56, 58, 63, 65, 66/. Ao longo desses trabalhos foram relatados numerosos efeitos, alguns deles comuns à extração convencional (por exemplo, efeito dos solventes) e outros, próprios dos sistemas FU (por exemplo, efeito das bases /6, 17, 56/.

Os objetivos deste trabalho podem ser divididos em dois grupos fundamentais. Em primeiro lugar, interessa verificar o efeito que solventes e bases diversas produzem na complexação e extração FU e, posteriormente recorrer a tais efeitos para tentar a separação de um grupo selecionado de íons metálicos.

Os solventes selecionados neste estudo - cicloexano, nujol e glicerina - apresentam características que fazem interessante sua utilização em sistemas de extração FU. Cicloexano já foi testado como solvente de sistemas FU /37/ utilizando-se acetona como consoluta, em virtude das suas propriedades - ex.: menor solubilidade em água que MIC /37/ - resulta interessante verificar seu comportamento como solvente extrator de um sistema FU que utilize etanol como consoluta. Nujol e glicerina são reagentes que não têm sido utilizados em procedimentos de extração por solventes, e o fato deles serem baratos e não tóxicos constitui um fator de importância a ser considerado.

Eiras /17/, Capri /6/ e Reis /56/ reportaram interessantes modificações na complexação e extração FU, quando utiliza-se TEA como base de ajuste de pHFU. No presente trabalho, o estudo do "Efeito TEA" será estendido a um grupo maior de íons metálicos, tentando visualizar diferenças que possam ser úteis na separação dos mesmos.

No decorrer de alguns trabalhos realizados com extração FU /6, 17/ , verificou-se uma marcada tendência de alguns íons metálicos a hidrolisar, quando bases mais fortes que TEA são empregadas no ajuste de pHFU. Utilizando hidróxido de amônio e soluções FU isentas de agente quelante, estudar-se-á a possibilidade de utilizar soluções FU como meio de precipitação de íons metálicos.

Finalmente, recorrendo a um ou a combinação de alguns dos efeitos estudados, tentar-se-á a separação de íons metálicos a partir de soluções coquetel e, se possível, também de uma amostra real, de maior complexidade, utilizando HTTA como agente quelante.

Os íons metálicos selecionados para este estudo são Fe (III), Cu(II), Co(II), Ni(II), Zn(II) e Pb(II); fundamentalmente porque a separação de tais espécies metálicas, comumente associadas em amostras de diversa natureza, constitui um dos problemas clássicos da química de separação.

Os diagramas apresentados nas Figuras I.1 e I.2 esquematizam os procedimentos de extração líquido-líquido "convencional" e extração FU. Uma revisão sobre os princípios que fundamentam a extração FU e as diferenças fundamentais entre ambas as técnicas será apresentada no capítulo destinado à revisão bibliográfica.

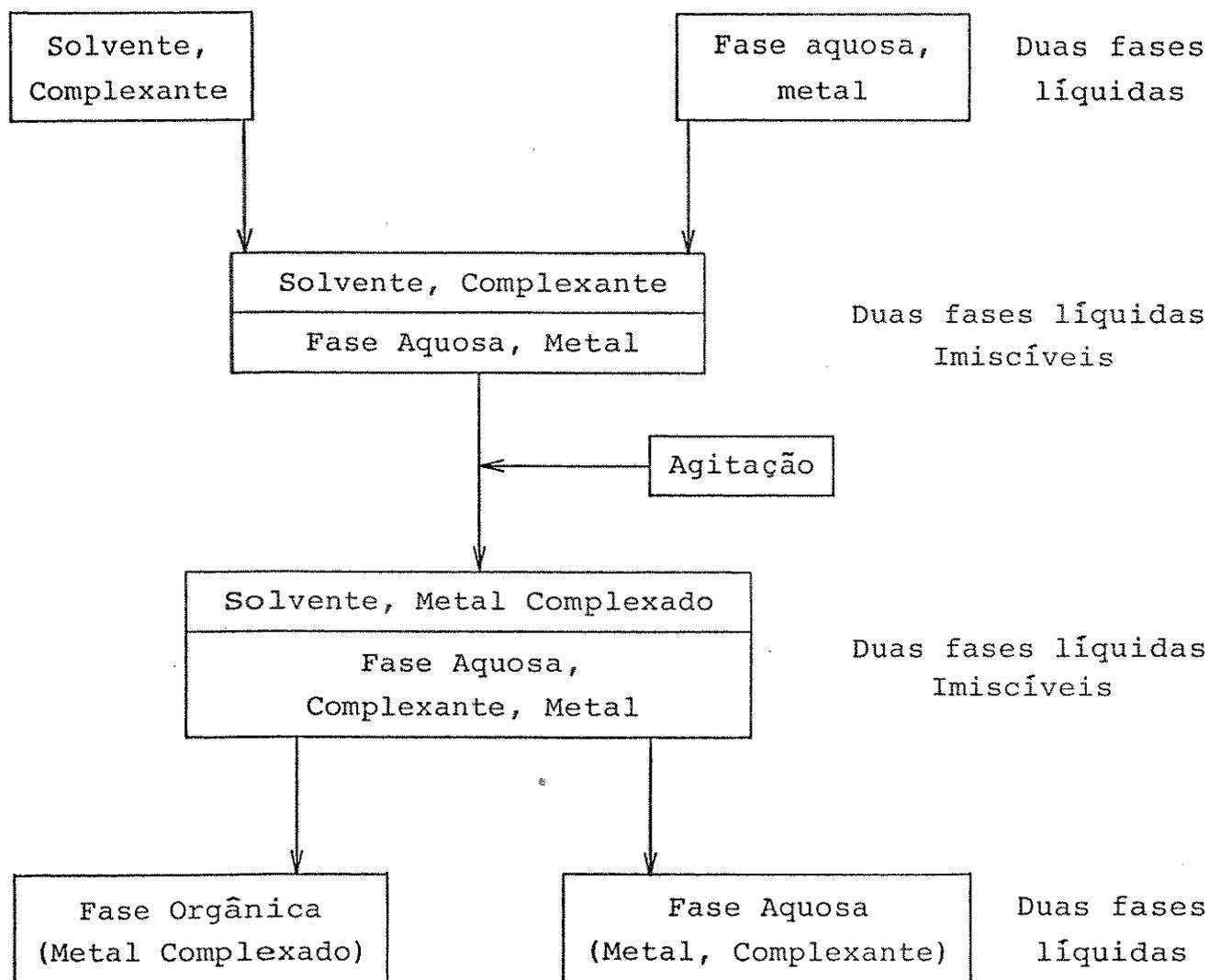


Figura I.1 - Diagrama de blocos da extração líquido-líquido convencional.

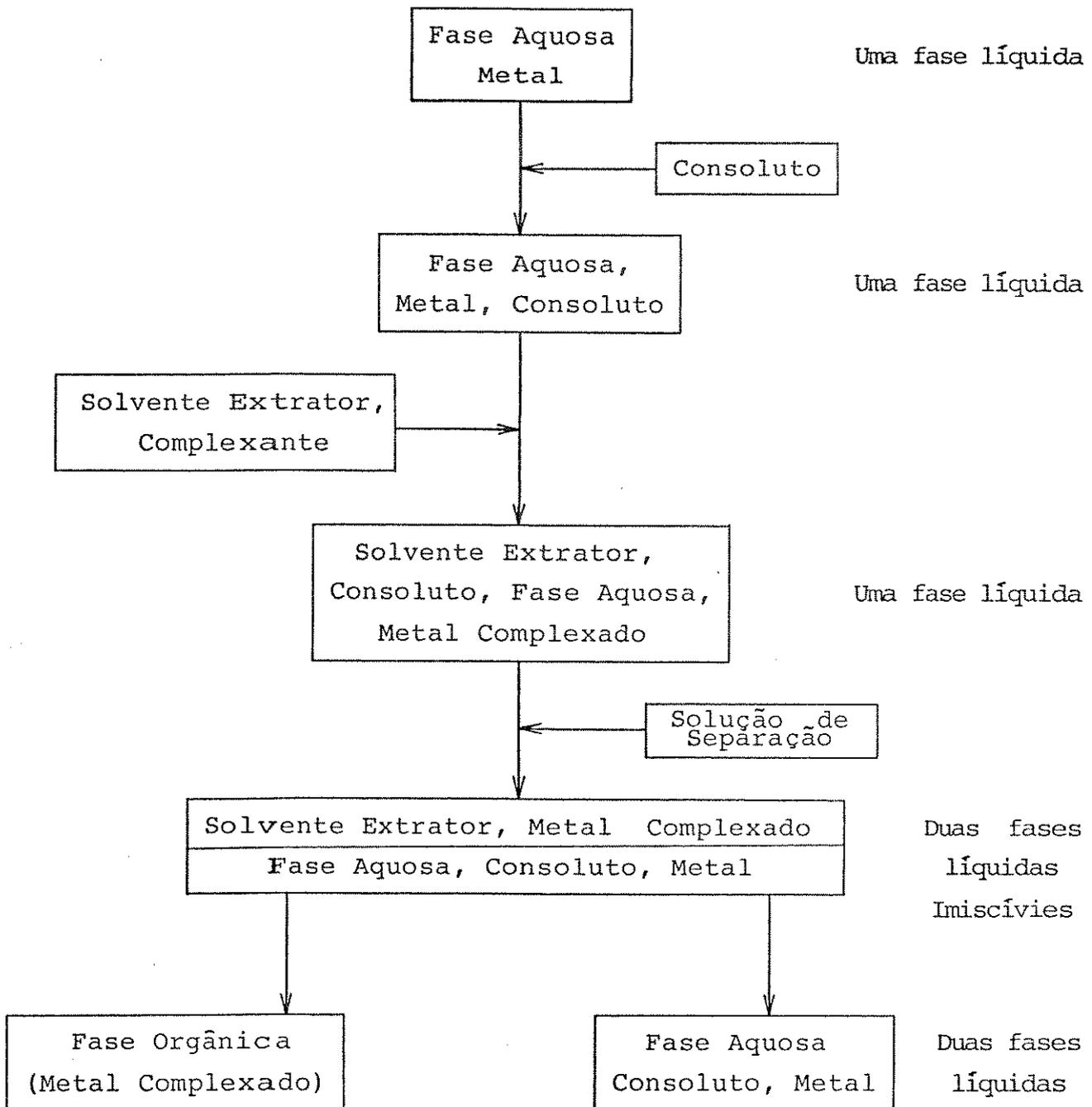


Figura I.2 - Diagrama de blocos da extração líquido-líquido por fase única.

CAPÍTULO II

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

II.1 - EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO CONVENCIONAL

A extração líquido-líquido é uma técnica que se caracteriza por um processo de distribuição de uma espécie química entre dois líquidos de miscibilidade limitada, que se encontram em contato. Na técnica, classificada por nós como "convencional", a distribuição do material entre as fases é facilitada por agitação do sistema, o qual se apresenta heterogêneo o tempo todo.

A extração líquido-líquido apresenta-se como uma técnica de grande utilidade para a separação e/ou préconcentração de espécies químicas, operações que em muitos casos resultam essenciais para a realização de uma boa análise química. Zolotov *et al.* /83/ ressalta que esta técnica, mesmo estando constituída por processos físico-químicos não muito simples, tem sido amplamente utilizada em virtude de sua implementação relativamente simples.

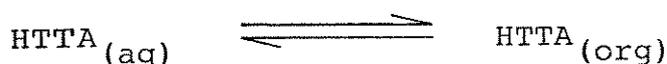
Abundante é a literatura especializada que descreve os princípios fundamentais e as principais aplicações da técnica de extração líquido-líquido /14, 48, 50, 78, 83/. Costuma-se classificar a extração líquido-líquido em dois grandes grupos, dependendo do tipo de composto a ser extraído /14,50/: o primeiro grupo, extração de espécies eletrovalentes, está constituído por extrações que envolvem compostos formados por associação iônica (por exemplo,

ácidos halometálicos, complexos amino aniônicos, ácidos e sais solvatados, sais não solvatados, etc.); o segundo grupo, extração de espécies covalentes, é representado por extrações de moléculas simples (por exemplo, halogênios, haletos de Hg (II) , etc.) e de complexos tipo quelato.

A extração de complexos quelato é uma das expressões mais difundidas da técnica de extração líquido-líquido. O procedimento adotado comumente consiste em colocar em contato, através de agitação mecânica, as fases aquosa e orgânica que contêm a espécie de interesse e o agente quelante, respectivamente. O quelato é formado na fase aquosa e, por apresentar maior solubilidade no solvente orgânico, difunde-se nessa direção.

O tratamento quantitativo dado a um sistema de extração que utiliza um quelante ácido como agente extrator, é descrito a seguir /48, 50/:

1 - Distribuição do agente quelante



$$K_D = \frac{[\text{HTTA}]_{org}}{[\text{HTTA}]_{aq}}$$

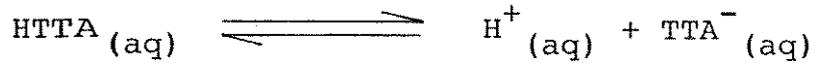
onde:

K_D = constante de distribuição do quelante,

$[\text{HTTA}]_{aq}$ = concentração do quelante na fase aquosa, e

$[\text{HTTA}]_{org}$ = concentração do quelante na fase orgânica.

2 - Ionização do quelante com formação da espécie ativa



$$K_i = \frac{[\text{TTA}^-]_{\text{aq}} [\text{H}^+]_{\text{aq}}}{[\text{HTTA}]_{\text{aq}}}$$

onde:

K_i = constante de ionização do quelante,

$[\text{TTA}^-]$ e $[\text{H}^+]$ = concentração de espécies iônicas do quelante, e

$[\text{HTTA}]$ = concentração do quelante não ionizado.

3 - Formação do quelato



$$K_F = \frac{[\text{M}(\text{TTA})_n]_{\text{aq}}}{[\text{M}^{n+}]_{\text{aq}} [\text{TTA}^-]_{\text{aq}}^n}$$

Tanto a reação de complexação como a expressão da constante de formação (K_F), correspondem a uma versão simplificada e global. A possível existência de reações paralelas (por exemplo, hidrólise do metal, protonação do ligante, formação de outro tipo de complexo, etc.), ou a formação do quelato em vários estágios, obrigam a um tratamento mais detalhado.

4 - Distribuição do quelato



$$K_D = \frac{[M(TTA)_n]_{org}}{[M(TTA)_n]_{aq}}$$

onde:

K_D = constante de distribuição

Para a extração de um íon metálico M^{n+} , com um ligante HTTA, num dado solvente, é possível definir a seguinte expressão geral/14/:



$$K_{ex} = \frac{[M(TTA)_n]_{org} [H^+]_{aq}^n}{[M^{n+}]_{aq} [HTTA]_{org}^n}$$

Como na prática são muitas as espécies que podem estar envolvidas no processo de complexação-extração (M , $MTTA$, $M(TTA)_n$, M_x , $HTTA$, $M_x TTA$, etc.), resulta mais conveniente definir uma constante de extração condicional (K'_{ex}), dada por:

$$K'_{ex} = \frac{[M'(TTA)_n]_{org} [H^+]_{aq}^n}{[M']_{aq} [HTTA']_{org}^n}$$

onde $[M'(TTA)_n]_{org}$, representa a concentração total do metal na fase orgânica, não importando a sua forma; $[M']_{aq}$, a concentração

total do metal na fase aquosa, em todas as suas formas possíveis e $[HTTA']_{org}$, a concentração global do ligante na fase orgânica.

A eficiência do processo de extração, costuma ser avaliada através dos parâmetros seguintes /14, 24, 50/:

1 - Coeficiente de distribuição, D.

$$D = \frac{\text{concentração do metal em fase orgânica}}{\text{concentração do metal em fase aquosa}}$$

Este parâmetro relaciona a concentração do metal nas fases orgânica e aquosa, não importando a forma em que o metal se encontre.

2 - Fator de recuperação, E ou %E

$$E = \frac{Q_A}{(Q_A)_o}$$

O fator de recuperação relaciona a quantidade de substância extraída (Q_A), usualmente na fase orgânica, com a quantidade de substância originalmente presente na fase aquosa $(Q_A)_o$.

Este parâmetro é o mais amplamente utilizado na avaliação da eficiência das extrações. A sua grande sensibilidade com respeito às mudanças no pH faz com que as curvas de extração (%E v/s pH) sejam um recurso de grande utilidade nos estudos de extração.

3 - Fator de enriquecimento, S

$$S_{B/A} = \frac{Q_B / Q_A}{(Q_B)_o / (Q_A)_o} = \frac{E_B}{E_A}$$

Este parâmetro relaciona a quantidade das espécies A e B, antes e depois do processo de extração. Quanto maior é o valor de $S_{B/A}$, maior é o enriquecimento da espécie B, com respeito a A.

As extrações líquido-líquido, dadas pela formação de compostos quelato, são grandemente afetadas pelos fatores que a continuação se indicam:

Modificações no pH/10%, variações de solvente extrator/2, 35/, participação de agentes salificadores/50/, ação sinérgica /14, 25/, concentração do agente quelante /14, 48, 50/, variação do estado de oxidação do íon metálico/50/, uso de aditivos orgânicos na fase aquosa /28/, etc.

A separação de duas espécies metálicas, através deste tipo de técnica, é possível devido à distribuição diferenciada das espécies entre as fases envolvidas. Quando fatores tais como pH, força iônica e concentração do quelante são mantidos constantes, a distribuição das espécies fica determinada pela natureza do solvente e do composto quelato.

Quando as moléculas do quelante satisfazem todos os centros de coordenação do íon metálico, o complexo quelato, chamado de coordenação saturada, poderá ser extraído com solventes de natureza variada. Quando as moléculas de quelante não saturam todos os centros de coordenação, produz-se a solvatação destes centros com moléculas de água. Neste caso, o quelato só será eficientemen

te extraído por solventes polares, preferentemente aqueles que apresentam oxigênio .

Alimarin e Zolotov/2/ mostraram que $Np(V)$ e $Co(II)$ na forma de tenoiltrifluoroacetatos, dadas suas características insaturadas, são eficientemente extraídos com solventes polares que contém oxigênio. Enquanto que $Ce(III)$, que forma com tenoiltrifluoroacetona um composto de coordenação saturada, pode ser eficientemente extraído com solventes de variada natureza, inclusive solventes de baixa polaridade que não contém oxigênio (hidrocarbonetos e seus derivados halogenados). O comportamento do tenoiltrifluoroacetato de cobalto (II) pode ser observado na Figura II.1.

Schweitzer e Mc Carthy/60/ mostraram que o tenoiltrifluoroacetato de ítrio (III), composto de coordenação insaturada, é muito mais eficientemente extraído num solvente polar que contém oxigênio (MIC) que em solventes de menor polaridade que não contém oxigênio (clorofórmio e benzeno).

Em muitos casos, o solvente pode participar diretamente do mecanismo de extração atuando como agente sinérgico. Metilisobutilcetona, por exemplo, apresenta grande tendência a formar adutos com vários complexos metálicos de TTA, fator que favorece o processo de extração. Um comportamento similar é observado quando se utiliza fosfato de tri-n-butilo (TBP) como solvente extrator /50/.

Madhuri e Meloan/35/ estudaram a influência de algumas características físicas do solvente, nos processos de distribuição líquido-líquido. Variáveis tais como constante dielétrica, polaridade, viscosidade, densidade e massa molecular, são fatores

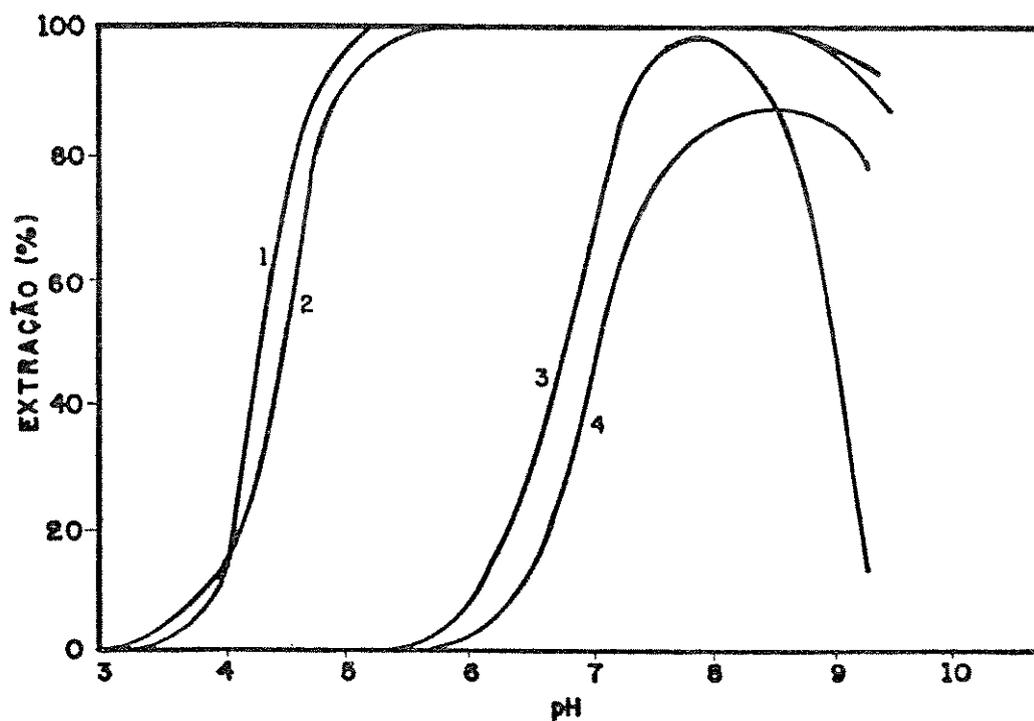


Figura II.1 - Influência dos solventes na extração convencional de cobalto (II) com HTTA (Alimarin e Zolotov /2/).

1: Metil-etil-cetona

2: n-butanol

3: benzeno

4: clorofórmio

de grande importância, cuja maior ou menor influência dependerá do tipo de composto a ser extraído. Compostos que apresentam tendência a formar adutos com moléculas de água, serão mais eficientemente extraídos por solventes de propriedades similares a ela, isto é, alta constante dielétrica e alta polaridade. Adutos que apresentem algum grau de impedimento estérico serão melhor extraídos por solventes de pequeno volume molecular, propriedade que se relaciona com densidade, viscosidade e massa molecular, através da expressão /35/:

$$\frac{Vd}{M^2} = F_V$$

onde:

F_V = função de volume molecular

V = viscosidade

d = densidade

M = massa molecular

A escolha de um solvente orgânico, como agente extrator de um sistema de extração líquido-líquido, deve ser feita levando em consideração, além dos antecedentes já mencionados, os fatores seguintes /50/:

- propriedades físicas das quais depende o grau de miscibilidade das fases (por exemplo, densidade, viscosidade, tendência a emulsificação, etc.).

- propriedades físico-químicas das quais depende a recu

peração do soluto (por exemplo, temperatura de ebulição, facilidade para reextração, etc.).

- propriedades que têm relação com a periculosidade do reagente (por exemplo, toxicidade, inflamabilidade, etc.).

A cinética do processo de extração é governada fundamentalmente por fatores como: natureza do quelato, pH, presença de agentes mascarantes e concentração, coeficiente de partição e constante de ionização do agente quelante.

Estudos realizados por Danesi/11/, Taft /79/ e Komatzu/32/ mostram que a cinética dos processos de extração em que participa o agente quelante HTTA, está determinada pela primeira etapa de formação do complexo na fase aquosa. Obviamente, quando a concentração de HTTA na fase aquosa é maior, a velocidade das reações complexação-extração também se faz maior.

Khopkar /14/ resumindo a informação referida a este tipo de estudos, indica que a cinética do processo de extração apresenta como etapa de maior influência a formação do complexo metálico na fase aquosa.

Comumente, a técnica de extração líquido-líquido é acompanhada de um conjunto de procedimentos auxiliares que têm como objetivo principal a otimização do procedimento de separação, sendo as mais importantes /50/:

1 - Extração em várias etapas

O procedimento consiste em repetir o processo de extração na fase aquosa original, utilizando novas porções de fase or-

gânica, que são combinadas após os diferentes estágios da extração. Este procedimento resulta de grande utilidade naqueles casos em que o coeficiente de distribuição de uma espécie é relativamente pequeno.

2 - Reextração

Este procedimento, também conhecido como "back-extraction", consiste em remover da fase orgânica às espécies extraídas em etapa de extração anterior. Quando o procedimento é aplicado com o interesse de remover totalmente a espécie em análise, recebe o nome de "stripping". Usualmente esta operação é realizada por agitação da fase orgânica com soluções aquosas que contém reagentes capazes de destruir os complexos, permitindo o retorno dos íons metálicos à fase aquosa.

3 - Lavagem da fase orgânica

Este procedimento, também conhecido como "back-washing", corresponde a uma aplicação particular do procedimento de reextração. Seu objetivo é eliminar da fase orgânica, as impurezas incorporadas através do processo de extração. A fase orgânica é reextraída com uma nova fase aquosa que contém os reagentes em concentrações ótimas. Dado o alto coeficiente de distribuição a espécie de interesse permanecerá na fase orgânica, enquanto que as impurezas, em virtude de seu pequeno coeficiente de distribuição, serão majoritariamente extraídas na fase aquosa.

II.2 - EXTRAÇÃO POR SEPARAÇÃO DE FASES

Este tipo de extração caracteriza-se pelo fato de que todas as reações envolvidas no processo têm lugar num meio homogêneo. A separação das fases e a conseqüente extração da espécie de interesse é promovida pela realização de algumas operações especiais, no final do processo.

II.2.1 - Extração Homogênea

A técnica de "Extração Homogênea" proposta por Murata *et al.* /52/ baseia-se na completa miscibilidade de dois solventes, em elevadas temperaturas, e na separação de duas fases quando o sistema é resfriado até temperatura ambiente. Os autores reportam extração completa de tenciltrifluoroacetato de ferro (III) a partir de soluções aquosas utilizando carbonato de propileno como solvente extrator. A 80°C o sistema água-carbonato de propileno apresenta-se totalmente homogêneo e estendendo esta miscibilização de fases por 5 minutos, a extração de Fe (III) se faz quantitativa, logo após a separação de fases por resfriamento.

Hong *et al.* /23/, trabalhando com o mesmo sistema descrito por Murata, estudaram o comportamento da extração para vários íons metálicos. Ferro (III) e cobre (II) foram quantitativamente extraídos a valores de pH superiores a 2,5 e 3, respectivamente, zinco (II) e níquel (II) foram extraídos parcialmente.

II.2.2 - Extração por Fase Única

Neste tipo de extração, o sistema solução aquosa - solvente extrator originalmente imiscível, é levado a um estado homogêneo, de total miscibilidade, por adição de um solvente "auxiliar" denominado consoluto. Quando adicionado de um excesso de água, este sistema ternário homogêneo separa-se em duas fases, efeito que pode ser acompanhado da extração da espécie de interesse na fase orgânica.

Uden e colaboradores/80/ utilizaram um sistema de extração por fase única com a finalidade de preparar alguns quelatos metálicos para posterior análise por cromatografia gasosa. O sistema líquido ternário foi formado por solução aquosa do íon de interesse, etanol e uma solução do ligante em clorofórmio. A separação de fases foi produzida por adição de um excesso de água ou por lenta evaporação do solvente, até que a quantidade de água presente tornava-se excessiva e provocava a separação. Nos dois casos o extrato orgânico foi diretamente analisado por cromatografia gasosa.

Martins/37/ propôs a utilização da técnica de extração por fase única como recurso para separação de íons metálicos. Com este fim estudou o comportamento de Fe(III), Cu(II) e Co(II) num sistema formado por água-acetona-benzeno (ou cicloexano), nas proporções 10:100:25 usando HTTA como agente extrator.

Através do estudo de curvas de complexação, Martins verificou que a acidez da solução fase única constitui um parâmetro

essencial no processo de complexação em FU, podendo permitir complexações quantitativas ou inibir completamente a reação de complexação /40/.

Silva, J.F./66/ utilizando um sistema FU constituído por água-etanol-MIC (2:7,5:5) e HTTA como agente extrator estudou o comportamento de Fe (III), Cu (II), Co (II), Ni (II) e Pb (II), com relação à complexação e extração em fase única. Utilizando HTTA em concentração cerca de 10^{-2} M, em FU, Silva conseguiu extrações quantitativas de todas as espécies estudadas, em valores de pHFU superiores a 6. Em meio mais ácido (pHFU 2) apenas Fe (III) é extraído quantitativamente.

Silva/65/ utilizando HTTA e fosfato de tri-n-butilo como agentes extratores, estudou o comportamento de Co (II), Fe (III), Cu (II), Ni (II), Zn (II) e U (II) num sistema de fase única constituído por água-acetona-benzeno nas proporções 10:100:25, respectivamente. Silva reporta extrações quantitativas para Fe (III) e Cu (II) e nenhum efeito sinérgico da mistura de complexantes, para o resto dos íons estudados.

Manzano/36/ trabalhando com o sistema de fase única estudado por Silva /65/, efetuou extrações de Cr (III), Co (II), Mn (II), Fe (III), Ni (II) e Cu (II) empregando acetilacetona como agente extrator. Fe (III) é extraído em grande proporção (98%), enquanto que o resto dos íons metálicos são extraídos parcialmente.

Leygue /34/ estudou a extração de um complexo de associação iônica entre molibdênio (VI) e tiocianato, num sistema FU formado por água-etanol-álcool amílico. Para diferentes proporções (4:8:10 e 6:8,5:10), Leygue reporta extrações na ordem de 70-90%.

Seron/63/ utilizando 8-hidroxiquinolina como agente extrator, estudou o comportamento de Al (III), Fe (III), Cu (II) e Zn (II) no sistema água-etanol-clorofórmio (3:6:2). Com exceção do Zn (II), todos os íons metálicos foram quantitativamente extraídos.

Eiras/17/ realizou estudos de complexação e extração de Cr (III), Mn(II), trabalhando com um sistema de fase única composto de água-etanol-MIC (4:15:10) e empregando HTTA como agente extrator. Eiras reporta extração quantitativa de Cr (III), fato notável considerando as características relativamente inertes da espécie frente à extração convencional. Outra observação interessantíssima do trabalho de Eiras, consiste na verificação do "efeito TEA", modificações produzidas nas curvas de extração quando se utiliza TEA como base de acerto do pHFU.

Capri/6/ estudou o efeito de bases diversas na enolização da tenoiltrifluoroacetona e a conseqüente variação na extração de níquel (II), num sistema FU constituído por água-etanol-MIC (ou cicloexano) nas proporções 2:7,5:5, respectivamente. Os resultados reportados por Capri serão discutidos mais adiante.

Reis/56/ estudou a extração de Y (III), La (III), Pr(III), Nd (III), Gd (III) e Eu (III) no sistema água-etanol-MIC (4:15:10) empregando HTTA como agente extrator.

Reis reporta extração quantitativa de todos íons estudados e enriquecimento de európio (III) superior a 98%, quando misturado com lantânio (III) e praseodímio (III), utilizando TEA como base de ajuste de pHFU.

Santos/58/ trabalhando com o sistema água-etanol - metil-isobutilcetona e HTTA como agente extrator, realizou uma série de extrações para Fe (III), Co (II), Ni (II) e Cu (II) utilizando diversas soluções de separação de várias composições e concentrações. A autora reporta que o pH e os ânions presentes na solução de separação influem na extração dos diferentes metais, com exceção do Fe (III).

Milagres/47/ mostrou a viabilidade do processo de reextração, aplicado a fases orgânicas provenientes de extrações por fase única. Trabalhando com o sistema água-etanol-MIC (2:7,5:5) e empregando HTTA como agente extrator, Milagres conseguiu reextrações quantitativas de Co (II), Ni (II), Cu (II), Zn (II) e Pb (II) com soluções aquosas de HNO_3 de pH 0,5. Fe (III) só foi reextraído com êxito com solução 3M de HNO_3 . Por aplicação seqüencial de extração por FU e reextração na fase orgânica, o autor conseguiu total separação das espécies Cu (II) e Fe (III).

II.2.2.1 - Composição dos sistemas FU

A constituição de um sistema FU de trabalho é estabelecida por estudo do diagrama de fases, conhecido como diagrama de Gibbs-Roozeboom, recurso muito utilizado no estudo de sistemas líquidos ternários. O diagrama é construído com base nos resultados obtidos por aplicação da técnica de titulação de fases, técnica rápida e simples proposta por Siggia e Hanna /64/.

Silva, J.F./70/ utilizou esta técnica para a elaboração

do diagrama de fases do sistema água-etanol-MIC (Figura II.2). A curva traçada sobre os pontos que derivam da titulação de fases, divide o diagrama em duas regiões. Da região superior (monofásica), elege-se um ponto que constitui a composição do sistema FU de trabalho; a solução FU correspondente a este ponto deve apresentar certas características que façam conveniente sua aplicação nas extrações por FU. Estas são: apresentar-se estável frente à adição de soluções aquosas, por exemplo, bases utilizadas no acerto de pHFU e separar-se eficientemente, em duas fases, quando adicionada de volumes convenientes de água de separação. Quando a separação de fases é produzida, a composição do sistema move-se para a região inferior do diagrama (bifásica).

Levando em consideração estes critérios, Silva, J.F. /71/ adotou as proporções em volume 2:7,5:5, para composição do sistema água-etanol-MIC e verificou que 80 mL de água resultam suficientes para produzir uma rápida e eficiente separação de fases.

Leygue/34/ e Seron /63/, através de idênticos estudos, estabeleceram a composição de trabalho dos sistemas FU formados por água-etanol-álcool amílico e água-etanol-clorofórmio, respectivamente.

A composição do sistema de trabalho água-acetona-benzeno, utilizado por Silva /65/ e Manzano /36/, foi estabelecida por Martins /37/, através de um método prático que envolve só um caso pontual de composição. O método consiste em fixar os volumes de água e solvente extrator, em valores convenientes, e verificar a quantidade de consoluto requerida para levar o sistema a um estado de

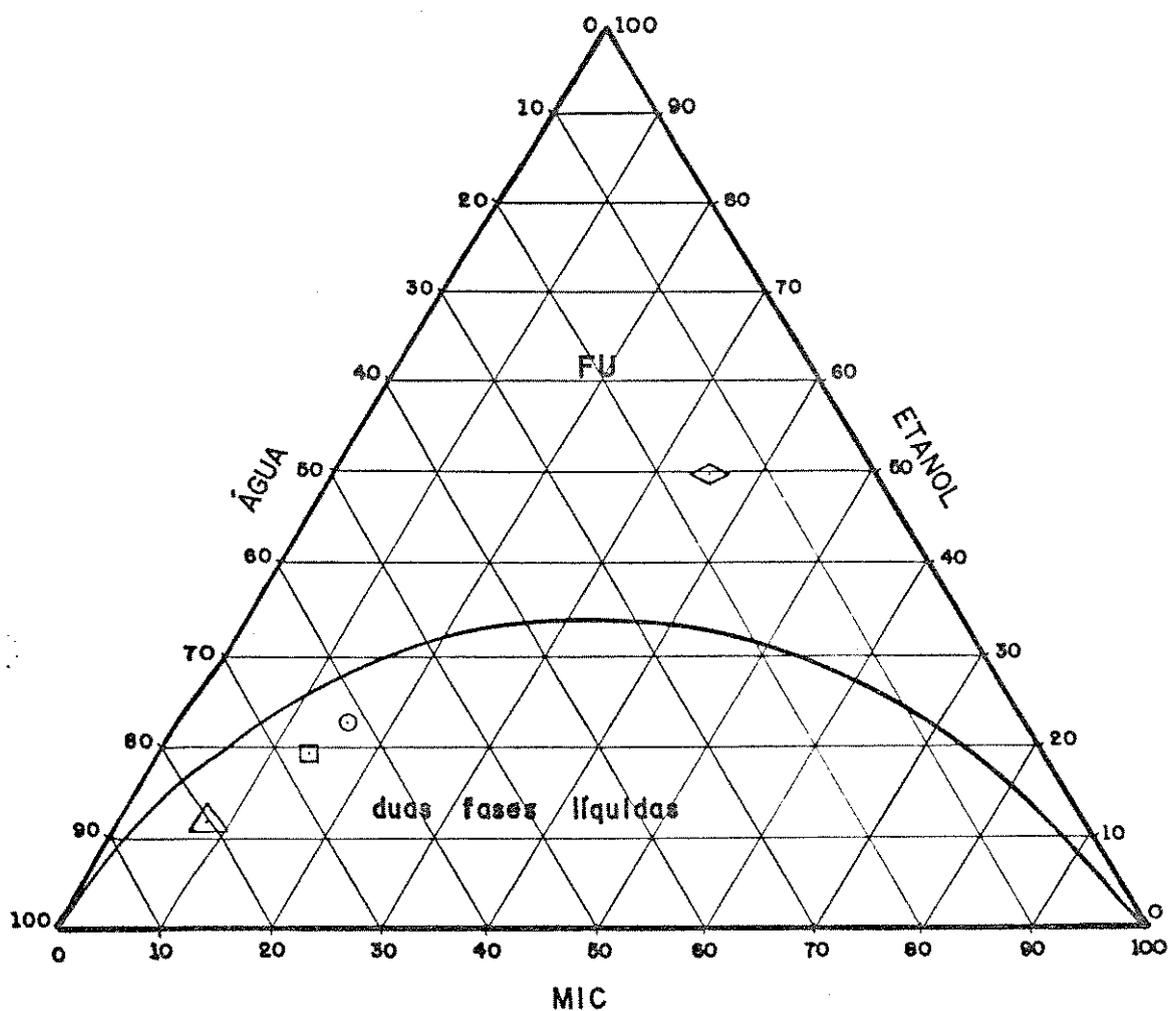


Figura II.2 - Diagrama de fases para o sistema FU água-MIC-etanol (composição em peso) /66/.

◇ FU (água - 4 mL, MIC - 10 mL, etanol - 15 mL)

○ Separação de fases com 30 mL de água

◻ Separação de fases com 40 mL de água

△ Separação de fases com 80 mL de água

total miscibilidade. A composição elegida corresponde aos volumes préestabelecidos de água e benzeno e à quantidade de consoluto de terminada, acrescentada arbitrariamente em 20%.

II.2.2.2 - Fase única como solvente

As soluções FU, dadas suas composições características, apresentam propriedades comuns tanto a solventes orgânicos, como a soluções aquosas. Martins/38/ e Silva, J.F./72/ demonstraram que as soluções de fase única constituídas por água-acetona-benzeno e água-etanol-MIC são capazes de dissolver razoáveis quantidades de sais inorgânicos, compostos orgânicos e complexos metálicos, comumente insolúveis em água (por exemplo, complexos quelato). Soluções 0,1M de tiocianato de amônio e cloreto de amônio e solução 0,02M de EDTA, apresentam-se solúveis em solução FU pura. Soluções 0,1M de tiosulfato de sódio e ácido fosfórico, apresentaram baixa solubilidade.

II.2.2.3 - Separação de fases

O equilíbrio dos sistemas de fase única pode ser rompido por adição de um excesso de qualquer um dos solventes imiscíveis. Nos dois casos consegue-se separação de duas fases, sendo que uma delas, predominantemente orgânica, contém a espécie metálica de interesse na forma de complexo quelato.

Por razões de ordem prática, não é conveniente promover

a separação de fases por adição de excesso de solvente extrator; nestas condições produzir-se-ia uma diluição desnecessária da espécie em questão. Prefere-se, portanto, utilizar excesso de água para efetuar esta operação. Duas alternativas são possíveis para produzir a separação através da utilização de água: adição da fase única a um excesso de água ($FU \rightarrow H_2O$) ou adição de excesso de água à solução FU ($H_2O \rightarrow FU$).

Silva, J.F./74/ comparou estas duas alternativas e comprovou que o sistema $FU \rightarrow H_2O$, mostra-se muito mais reprodutível. Silva observou, também, que a altura e vazão do funil de filtração, utilizado para realizar a operação de separação de fases, são importantes fatores que afetam a reprodutibilidade dos resultados. Inicialmente, a operação de separação de fases era efetuada com água a temperatura ambiente. Silva, J.F./75/ observou que pequenas flutuações da temperatura, durante a jornada de trabalho, afetavam a reprodutibilidade dos resultados.

Martins/41/ observou a presença de gotas de fase orgânica aderidas nas paredes do funil de separação, quando a separação de fases era feita nessas condições. Este problema poderia ter sido facilmente resolvido coletando as gotículas na fase orgânica com movimento rotatório do funil. Sem embargo, este tipo de operação poderia alterar o curso normal da extração por fase única já que envolve mecanismos de extração convencional. Tanto Martins como Silva, verificaram que ambos os problemas eram eliminados utilizando água de separação a temperatura de $40^{\circ}C$. Temperaturas maiores, embora resolvessem os problemas apresentados, originaram problemas de evaporação do solvente.

II.2.2.4 - Escala de pHFU

Por estarem constituídas por uma mistura de solventes, as soluções de fase única não podem ser consideradas como solventes aquosos nem como solventes não aquosos. Este fato origina uma dificuldade relacionada com a medição da concentração hidrogeniônica nestas soluções aquo-orgânicas.

Sendo imprescindível a existência de uma função de pH, Martins/44/ propôs a utilização de uma escala arbitrária dada pela calibração de um potenciômetro com soluções tampão aquosas. Utilizando um eletrodo combinado de vidro e calomelano saturado, Martins definiu a sua escala operacional com uma solução tampão de hidrógeno ftalato de potássio (pH 4,01 a 25°C) e outra de metaborato de sódio decahidratado (pH 9,18 a 25°C). Estudos de curvas de titulação ácido-base em fase única, levaram Martins/39/ a concluir que a escala de pHFU se comportava de maneira coerente, ou seja, o eletrodo responde apenas a mudanças na concentração do íon hidrogênio, e não a mudanças na concentração de outras espécies iônicas.

A utilização desta escala arbitrária, permite que as medições de pHFU possam indicar um maior ou menor grau de acidez. Mesmo não permitindo conhecer o valor real da concentração hidrogeniônica, este recurso é, a juízo de Silva, J.F./73/, perfeitamente aplicável para fins analíticos.

II.2.2.5 - Efeito da base sobre a complexação e extração em fase única (efeito TEA)

Martins/37/ estudando a complexação de Fe (III) com HTTA em fase única, observou mudanças das curvas de complexação quando o ajuste de pH_{FU} era feito com bases diferentes. Em contraste, as observações da complexação de Co (II), utilizando hidróxido de amônio e bórax como bases de acerto de pH_{FU}, não indicaram nenhuma diferença significativa. Inicialmente pensou-se que o efeito produzido pelas bases poderia ser uma função da natureza do metal e da faixa de pH_{FU} em que a complexação acontece.

Eiras/17/ observou que a extração por fase única, avaliada através de curvas de extração, sofre significativas modificações quando se utiliza TEA como base de ajuste de pH_{FU}. Em alguns casos a eficiência da extração aumenta /19, 20/ , enquanto que em outros, só se modifica a posição das curvas de extração. As observações de Eiras foram utilizadas por Reis /57/, que conseguiu melhorar a eficiência da separação de európio (III) desde misturas com lantânio (III) valendo-se do efeito acima mencionado (Figura II. 3).

Martins e Neto /45/ inicialmente postularam que tal efeito, desde esse momento denominado "efeito TEA", poderia dever-se a fatores tais como: mudanças no grau de hidrólise do íon metálico, formação de adutos, formação de complexos intermediários que poderiam reagir com HTTA com maior facilidade, ou formação de espécies extraíveis que envolvem a base.

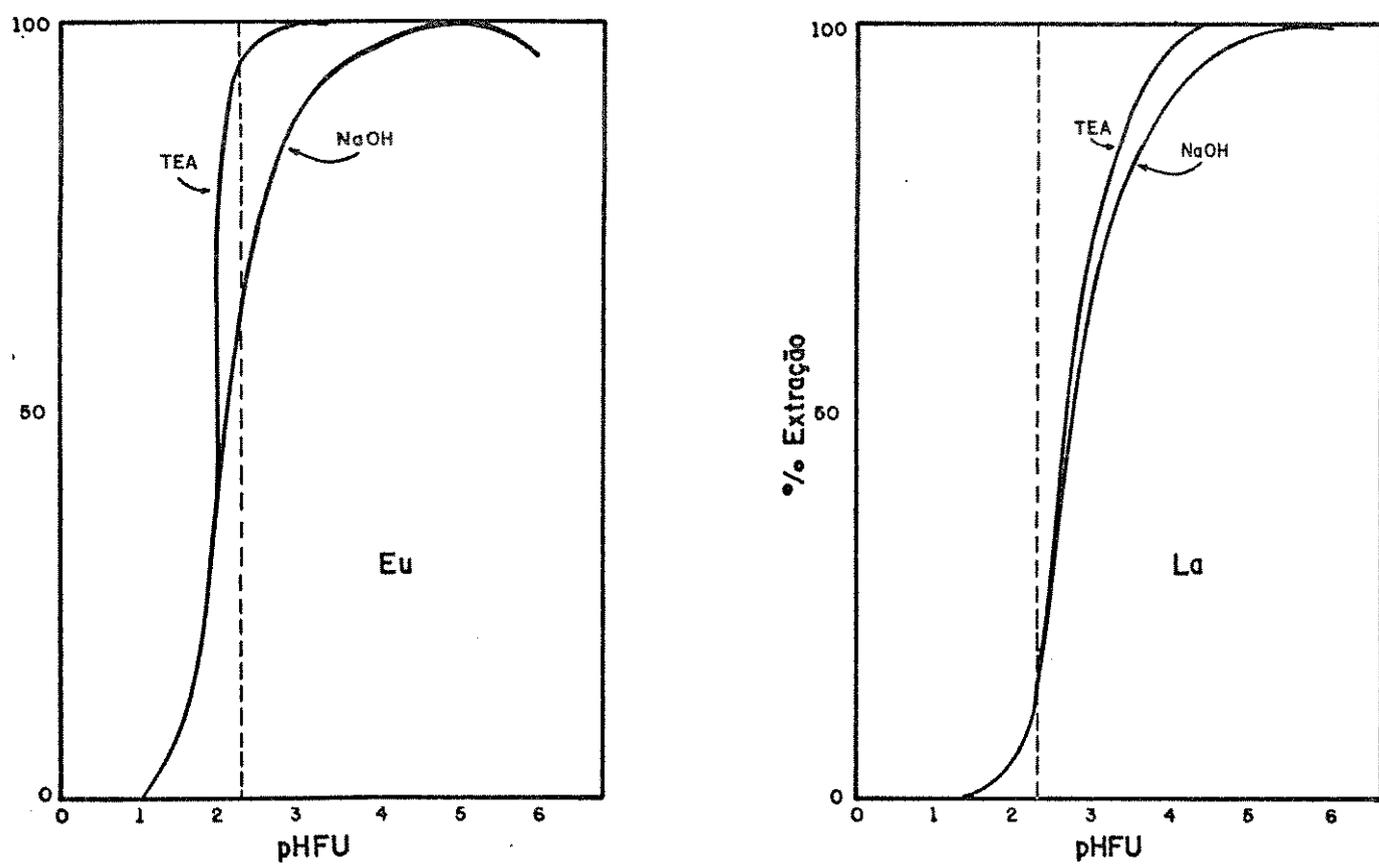


Figura II.3 - Efeito das bases na extração FU de Eu e La com HTTA
(Reis /56/).

Estudos experimentais realizados por Capri /6/ mostraram que:

- a adição da espécie metálica após o ajuste do p_HFU, igualmente gera diferenças na extração /8/

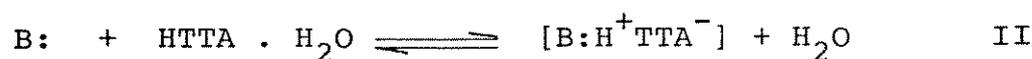
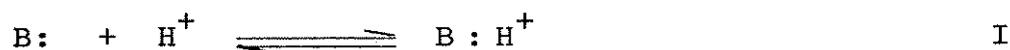
- a adição de solução neutralizada de TEA não produz efeitos significativos na extração /7/

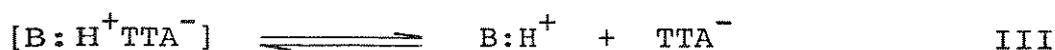
- TEA, na ausência de HTTA, não produz extração da espécie metálica /7/

Esse conjunto de resultados proporciona informação suficiente para concluir que o efeito produzido por TEA, nas extrações por fase única, não é devido às causas anteriormente apontadas.

Estudos espectrais, dirigidos a avaliar o efeito produzido por TEA na enolização do HTTA, levaram Martins e Neto /45/ a propor uma teoria que se baseia na ocorrência de uma reação paralela entre a base nitrogenada (B:) e o ligante na forma de hidrato (HTTA . H₂O). Tal reação permitiria a formação de quantidades adicionais de ligante em sua forma ativa, o que logicamente explicaria o aumento na eficiência das extrações.

Os autores da investigação explicam o "efeito TEA", através das equações seguintes:





A reatividade da base nitrogenada depende, de acordo com a equação I, da sua tendência à protonação. Provavelmente, bases diferentes mostrarão seus efeitos em faixas diferentes de pH_{FU}.

A utilização de solução neutralizada de base ($B:H^+$) provocará, de acordo com a equação III, diminuição ou inibição da reação lateral de formação da espécie ativa (TTA^-).

II.2.2.6 - Sistema água-etanol-MIC e HTTA

De todos os sistemas FU utilizados até agora, cabe ao sistema água-etanol-MIC que emprega HTTA como agente extrator, um destaque especial devido fundamentalmente à sua grande eficiência e aplicabilidade /6, 17, 47, 56, 66/. As vantagens deste sistema são devidas, em grande parte, às características próprias de cada um dos seus constituintes.

II.2.2.6.1 - Etanol

Etanol foi escolhido como consoluta deste sistema de fase única, principalmente devido à sua alta solubilidade nos demais componentes, fator que permite miscibilização total do sistema com emprego de volumes relativamente pequenos do reagente. A uti-

lização de pequenos volumes e seu custo relativamente baixo, fazem com que etanol leve à implementação de um sistema de fase única menos oneroso.

Outra importante característica do reagente foi observada por Silva, J.F. /69/, e consiste em que sua utilização permita que o volume de fase orgânica, obtido após a operação de rompimento da fase única, seja praticamente igual ao volume do solvente orgânico adicionado originalmente ao sistema. Este fato apresenta especial importância nas extrações realizadas em meio ácido, devido a que nestas condições, a solubilidade do solvente (MIC) aumenta dramaticamente /51/. Em extração convencional, Jurriaanse /28/ observou que a adição de álcoois à fase aquosa, produz aumento na eficiência da extração de nióbio com HTTA. Provavelmente, explica o autor, o álcool favorece o deslocamento de moléculas de água do quelato, formando um solvato menos hidrofílico e, portanto, mais facilmente extraível em xileno. Isso constitui mais um fator a ser considerado dentro das vantagens proporcionadas pelo uso de etanol como consoluto dos sistemas de extração por FU.

Etanol, também mostrou-se eficiente como consoluto dos sistemas água-álcool amílico/34/ e água-clorofórmio /63/.

II.2.2.6.2 - Metilisobutilcetona

MIC é um solvente orgânico polar, parcialmente miscível em água /68/. Quando utilizado como solvente extrator, tanto pode participar do mecanismo da extração como pode facilitar o proces-

so de extração participando como solvente de grande capacidade solvatadora.

São numerosos os artigos que reportam ação sinérgica do MIC, nas extrações em que participa HTTA. Nestes casos, a sua influência é explicada em termos de formação de adutos /14/.

A polaridade obtida pela presença do oxigênio carbonílico faz com que este solvente favoreça a extração de complexos de coordenação insaturada, deslocando moléculas de água e coordenando-se através de seu centro ativo /2, 60/.

A utilização de MIC como solvente extrator se faz especialmente útil nas extrações onde participa o quelante HTTA, fundamentalmente porque retarda a sua decomposição em meio alcalino /27/, permitindo a realização de extrações em valores de pH, normalmente proibitivos para este agente quelante /54/.

Este solvente proporciona algumas importantes vantagens de caráter prático; por exemplo, apresenta uma baixa tendência a emulsificar /27/ e aumenta significativamente a sensibilidade das técnicas espectrofotométricas que utilizam chama como fonte de excitação /46/.

II.2.2.6.3 - Tenoiltrifluoroacetona

Tenoiltrifluoroacetona (HTTA), também conhecida como 1,1,1-(trifluoro)-3-(2 tenoil) acetona, foi sintetizada e introduzida como reagente analítico, por Reid e Calvin /55/. O reagente pode-se apresentar nas três formas mostradas na Figura II.4, sendo que a abundância de cada espécie é uma função do pH e da natu-

reza do meio. De modo geral, a presença do grupo trifluorometil aumenta a acidez da forma enólica estabilizando-a/55/ e, por sua vez, permitindo a realização de extrações de muitos metais em baixos valores de pH /14/, fator de grande importância para a implementação de sistemas de extração com íons metálicos que apresentam tendência à hidrólise. Na sua forma enólica, esta betadicetona forma quelatos metálicos, do tipo mostrado na Figura II.5, facilmente extraíveis em solventes orgânicos /14/.

A grande versatilidade deste agente quelante é devida a certas vantagens apresentadas sobre outras betadicetonas/14/. Sendo mais ácida, a concentração da forma enólica para qualquer valor de pH é sempre maior, o que facilita a complexação. Forma quelatos estáveis em meio ácido, não voláteis a temperatura ambiente e solúveis tanto em solventes polares como apolares. Muitos dos seus compostos são intensamente coloridos, o que é muito aproveitado em determinações colorimétricas /13, 15, 16/.

O reagente apresenta-se como um composto cristalino amarelado, de massa molecular 222,19 e ponto de fusão 42,5 - 43,2°C, pouco solúvel em água e bastante solúvel em solventes orgânicos como benzeno, xileno, cicloexano, hexano e MIC/14/. Em solução aquosa a forma hidrato é predominante, enquanto que em benzeno, 85% do reagente encontra-se na forma enólica/14/. Em concentrações baixas, o seu coeficiente de partição, entre benzeno e solução aquosa ácida, é aproximadamente 40/14,52/. Acima de pH 8, o reagente é totalmente convertido à sua forma enólica/14/; mas, em pH superior a 9, e em soluções aquosas, HTTA decompõe-se com formação de ácido trifluoroacético e acetiltiofeno. Assim, o ajuste de pH deve

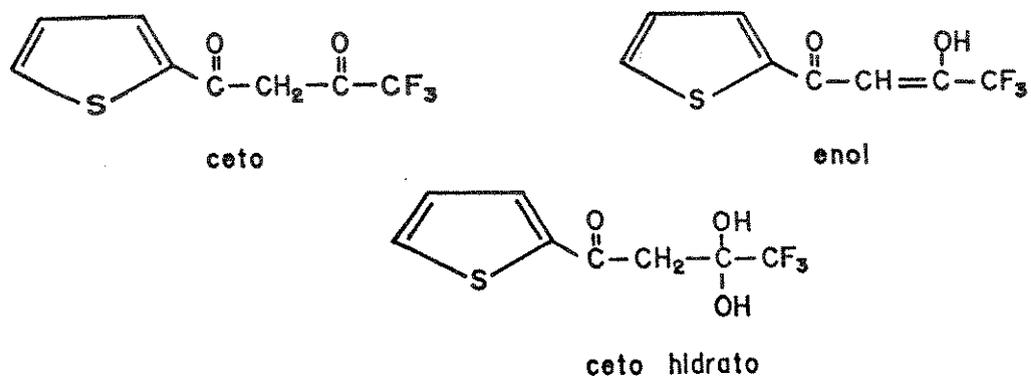


Figura II.4 - Formas tautômeras do HTTA.

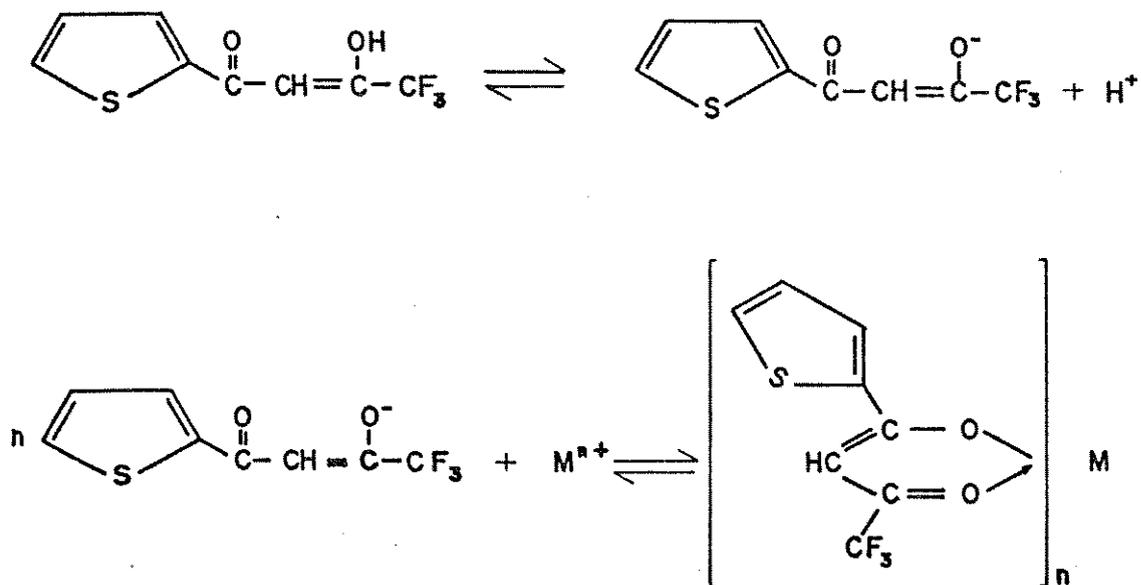


Figura II.5 - Ionização do HTTA e quelação do íon M^{n+} .

ser cuidadoso, de maneira a não ultrapassar esse valor nem mesmo momentaneamente /54/.

De e Khopkar/14/ e Poskanzer e Foreman /54/ fizeram uma revisão da literatura referida à extração de íons metálicos, utilizando o ligante HTTA.

II.2.2.7 - Cicloexano como solvente do sistema FU

Cicloexano é um solvente orgânico apolar não muito utilizado nas extrações líquido-líquido convencionais. Em extrações por fase única o reagente foi utilizado por Martins /37/, empregando acetona como consoluto e HTTA como agente extrator. O autor /43/ verificou que, neste sistema, ferro (III) é extraído com rendimentos superiores a 99%, enquanto que cobre (II) e cobalto (II) são extraídos com menor eficiência, sendo que para este último a extração alcança valores 3 a 4 vezes menores que os conseguidos utilizando benzeno como solvente extrator. Essas observações parecem bastante lógicas, considerando que complexos que lato de coordenação insaturada (Co^{2+} - TTA) são mais eficientemente extraídos por solventes de maior polaridade /2/.

Cicloexano apresenta, em compensação, duas características que, ao menos em princípio, poderiam favorecer sua participação como solvente extrator de um sistema de extração por fase única: é mais insolúvel em água do que MIC, o que pode facilitar a separação de fases e é transparente na região ultravioleta, propriedade que pode ser vantajosa em etapas de quantificação poste-

riores à extração FU /37/.

II.3 - EXTRAÇÃO CONVENCIONAL DE Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II), Pb(II) e Zn(II), UTILIZANDO HTTA

II.3.1 - Ferro

Ferro (III) forma com HTTA um complexo quelato que, por ser de coordenação saturada, pode ser extraído com solventes de natureza diversa /67/. Sendo assim, numerosos são os trabalhos publicados que reportam extração líquido-líquido deste metal, utilizando na maioria dos casos, benzeno /9, 10, 13/, , xileno /49/ , MIC/26,61/ e tetracloreto de carbono/62/, como solvente extrator.

De e Khopkar/13/ descrevem um rápido procedimento de extração com solução 0,15M de HTTA em benzeno, a qual se faz quantitativa em pH próximo de 2. Ferro (III) é diretamente medido na fase orgânica, através de espectrofotometria. Os autores reportam interferências de Ni(II) e Cu(II) e notável diminuição da extração em valores de pH superiores a 2,4, fundamentalmente devida a hidrólises do íon metálico.

Moore et al./49/ conseguem extração quantitativa de ferro (III), utilizando solução de HTTA 0,05M em xileno. O processo de extração se faz seletivo, por aplicação de algumas operações

que serão comentadas mais adiante.

Cefola e Miccioli/10/ realizaram um estudo da influência do pH na extração de Ferro (III), com HTTA em benzeno, utilizando o ligante em concentração 0,25M, e conseguiram extração máxima de 96,8% em pH 4 e depois de duas horas de extração. Estimou-se que a pH 2,25, aproximadamente 31% do Ferro (III) encontra-se hidrolisado $[\text{FeOH}]^{2+}$, enquanto que a pH 3,0 a hidrólise atinge aproximadamente 71%.

Taft e Cook/79/ realizaram alguns estudos sobre a velocidade e equilíbrio, das reações de HTTA com alguns íons metálicos. Os resultados obtidos fazem supor que a reação que governa a cinética da extração de Ferro (III), corresponde à reação entre o íon metálico e o ligante na forma enólica, produzida na fase aquosa.

Sekine e Komatsu/61/ observaram que a cinética da extração de Ferro (III) com HTTA, aumenta consideravelmente quando utiliza-se MIC como solvente extrator. Este fato é explicado em termos de um mecanismo preliminar em que Fe(III) é extraído por MIC a partir da fase aquosa, facilitando a reação com HTTA. Estudos posteriores/32/ levaram os autores a concluir que a cinética do processo é fundamentalmente influenciada pela reação entre o metal, na forma $[\text{FeOH}]^{2+}$, e a forma enólica da β -dicetona, reação que procede na fase aquosa.

Jackson e Gleason/26/ estudaram a distribuição do tenoiltrifluoroacetato férrico em MIC, como uma função do pH. Estes autores afirmam que numa única extração é possível separar Fe(III) de Ca(II), Sr(II), Ba(II) e Ra(II), mas não de Co(II), Cu(II), Ni(II) e Pb(II).

Os autores chamam atenção a respeito da forma anômala da curva de extração para Fe(III), quando extraído com solução 0,1M de HTTA em MIC. A curva adota uma forma de "V", apresentando o ponto de inflexão em pH 1,2. Supõe-se que em pH menor que 1,2 a espécie extraída corresponda a cloreto férrico, enquanto que acima deste valor de pH a espécie extraída é o quelato Fe(III)-TTA.

II.3.2 - Cobre

Na opinião de Zolotov /82/ , cobre (II) raramente apresenta a tendência a formar quelatos de coordenação insaturada com ligantes bidentados. Isto favoreceria a sua extração, inclusive com solventes de características inertes como benzeno, clorofórmio ou tetracloreto de carbono.

Jackson e Gleason/26/ estudaram a distribuição do complexo cobre (II) - TTA em MIC, em função do pH da fase aquosa. Os autores observaram que a pH 1,6 o quelato distribui-se igualmente entre as fases e que a extração quantitativa é conseguida em valores de pH superiores a 3. Através desta técnica, é possível separar Cu(II) de Zn(II) e Co(II), com apenas uma única extração.

Taft e Cook/79/ verificaram que a cinética da formação do quelato em fase aquosa depende da velocidade de ionização do HTTA.

II.3.3 - Cobalto

Alimarin e Zolotov/2/ estudaram a influência de diversos solventes orgânicos na extração de tenoiltrifluoroacetato de cobalto (II). Os estudos confirmam a grande tendência da espécie Co (II) por formar complexos de coordenação insaturada que não são eficientemente extraídos por solventes inertes. A reação entre Co (II) e HTTA, na presença de água, dá formação a um diidrato extraível mais eficientemente por solventes polares que contenham oxigênio, tipicamente álcoois e cetonas.

De e Rahaman/15/ descrevem um rápido procedimento de extração e determinação colorimétrica de cobalto (II), utilizando solução 0,5M de HTTA em xileno. Os autores reportam extração quantitativa em pH superior a 3,2 e interferências de Pb(II) e Fe (III).

Jackson e Gleason/26/ estudaram a distribuição do quelato Co (II) - TTA em MIC, em função do pH da fase aquosa. Verificou-se que a igual distribuição do quelato entre as fases produz-se a pH 3,8 e que a extração se faz quantitativa em pH superior a 6,5.

II.3.4 - Níquel

Níquel (II), pelas mesmas razões que seu congênere cobalto (II), forma com HTTA um quelato que é mais eficientemente extraído por solventes polares que contenham oxigênio ativo.

Jackson e Gleason/26/ conseguiram extração quantitativa de níquel (II), empregando solução 0,1M de HTTA em MIC, em valores de pH superiores a 4,5.

De e Rahaman/16/ descrevem um procedimento para a extração de níquel (II), utilizando solução 0,15M de HTTA numa mistura de benzeno-acetona. Desta forma, consegue-se extração quantitativa em valores de pH superiores a 5,3. As interferências de Fe(III), Cu(II) e Co(II) são eliminadas através de técnicas que serão comentadas na secção pertinente.

III.3.5 - Chumbo

Chumbo (II) por apresentar número de coordenação maior que duas vezes a sua carga, tem grande tendência a formar complexos de coordenação insaturada, extraíveis eficientemente só com solventes de alta polaridade que contenham oxigênio ativo/2, 82/.

Jackson e Gleason/26/ estudaram a distribuição do quelato Pb(II) - TTA em soluções 0,1M de HTTA em MIC, verificando que a extração se faz quantitativa em valores de pH superiores a 5. A distribuição equitativa do quelato entre as fases, produz-se a pH aproximadamente 4. Os autores confirmam a impossibilidade de separar totalmente Pb(II) de Cu(II), Ni(II), Co(II) e Fe(III), com apenas um estágio de extração.

II.3.6 - Zinco

Zinco (II) apresenta grande tendência à formação de complexos de coordenação insaturada, de difícil extração em solventes com características inertes. Por tal motivo, grande parte das extrações de zinco (II), na forma de tenoiltrifluoroacetona, envolvem a participação de agentes sinérgicos. Entre os mais utilizados encontram-se TBP e TOPO /14, 65/.

Jackson e Gleason /27/ estudaram a distribuição do tenoiltrifluoroacetato de Zn(II) entre soluções aquosas e metilisobutilcetona, em função do pH da fase aquosa. Os autores reportam distribuição equitativa do complexo entre as fases, num valor de pH cerca de 4,3, enquanto que em pH superior a 6,8 verifica-se extração quantitativa.

Um resumo dos resultados obtidos por Jackson e Gleason/26 27/ são apresentados na Tabela II.1.

II.4 - SEPARAÇÃO DE Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II), Pb(II) e Zn (II) DAS SUAS MISTURAS, ATRAVÉS DE EXTRAÇÃO CONVENCIONAL

No campo das investigações tecnológicas, numerosos têm sido os intentos para separar estas espécies metálicas, através de técnicas de extração líquido-líquido convencionais. A grande necessidade de desenvolver metodologias que permitam esta separação, reside fundamentalmente no fato de que estes elementos comumente encontram-se associados em amostras, tanto de origem natural como sintética.

Tabela II.1 - Distribuição de Fe(III), Cu(II), Co(II), Ni(II), Zn(II) e Pb(II) entre soluções aquosas e HTTA 0,1M em MIC (Jackson e Gleason /26, 27/).

FERRO		COBRE		COBALTO		NÍQUEL		ZINCO		CHUMBO	
pH	Coef.dist.	pH	Coef.dist.	pH	Coef.dist.	pH	Coef.dist.	pH	Coef.dist.	pH	Coef.dist.
-0,60	$1,25 \times 10^2$	0,22	$1,91 \times 10^{-3}$	1,91	$5,76 \times 10^{-3}$	1,86	$9,0 \times 10^{-4}$	1,88	$3,81 \times 10^{-3}$	2,05	$3,31 \times 10^{-3}$
-0,30	$3,57 \times 10^1$	0,45	$5,33 \times 10^{-3}$	2,30	$6,31 \times 10^{-3}$	2,02	$2,69 \times 10^{-3}$	2,25	$4,06 \times 10^{-3}$	2,95	$2,97 \times 10^{-2}$
0,0	$8,69 \times 10^0$	1,03	$4,85 \times 10^{-2}$	2,70	$1,21 \times 10^{-2}$	2,30	$1,03 \times 10^{-2}$	2,82	$1,30 \times 10^{-2}$	3,36	$9,23 \times 10^{-2}$
0,40	$7,88 \times 10^{-1}$	1,35	$2,57 \times 10^{-1}$	2,78	$1,62 \times 10^{-2}$	2,66	$3,78 \times 10^{-2}$	3,08	$1,45 \times 10^{-2}$	3,90	$7,93 \times 10^{-1}$
0,70	$2,92 \times 10^{-1}$	1,60	$8,52 \times 10^{-1}$	3,10	$7,76 \times 10^{-2}$	3,06	$3,11 \times 10^{-1}$	3,51	$1,01 \times 10^{-1}$	4,15	$1,68 \times 10^0$
1,20	$1,21 \times 10^{-1}$	1,79	$2,76 \times 10^0$	3,20	$1,05 \times 10^{-1}$	3,47	$2,34 \times 10^0$	4,10	$9,29 \times 10^{-1}$	4,45	$5,87 \times 10^0$
1,37	$1,59 \times 10^{-1}$	2,21	$1,61 \times 10^1$	3,61	$5,31 \times 10^{-1}$	3,70	$5,43 \times 10^0$	4,33	$1,55 \times 10^0$	4,97	$4,83 \times 10^1$
1,55	$5,71 \times 10^{-1}$	2,40	$5,23 \times 10^1$	3,76	$1,32 \times 10^0$	3,95	$2,76 \times 10^1$	4,85	$1,59 \times 10^1$	5,46	$3,04 \times 10^2$
1,80	$1,77 \times 10^0$	3,00	$2,74 \times 10^2$	4,03	$3,02 \times 10^0$	4,26	$1,56 \times 10^2$	5,12	$2,78 \times 10^1$	5,85	$5,26 \times 10^2$
2,10	$8,73 \times 10^0$	3,51	$8,60 \times 10^2$	4,21	$6,08 \times 10^0$	4,48	$2,70 \times 10^2$	5,65	$1,53 \times 10^2$		
2,85	$5,33 \times 10^1$	4,28	$3,60 \times 10^3$	4,35	$1,32 \times 10^1$	4,93	$1,09 \times 10^3$	5,70	$2,16 \times 10^2$		
3,27	$9,06 \times 10^1$			4,61	$3,83 \times 10^1$	5,23	$1,23 \times 10^3$	6,80	$9,02 \times 10^2$		
3,88	$2,47 \times 10^2$			4,95	$6,92 \times 10^1$	6,06	$1,20 \times 10^3$				
4,28	$3,44 \times 10^2$			5,35	$1,14 \times 10^2$						
				5,77	$1,65 \times 10^2$						
				6,71	$2,91 \times 10^2$						
				7,80	$4,86 \times 10^2$						

A similitude de muitas das suas propriedades químicas, faz com que a separação destes elementos de transição só possa ser conseguida através da associação de técnicas tais como: precipitação, extração, reextração, oxidação seletiva, mascaramento, etc.

Jackson e Gleason/26/ mostram que aplicando a técnica de extração líquido-líquido com solução 0,1M de HTTA em MIC, só é possível a separação dos pares Co(II) - Cu(II) e Zn(II) - Cu(II).

De e Rahaman/16/ descrevem um procedimento para a determinação colorimétrica de níquel (II) na presença de Fe(III), Co(II) e Cu(II). A interferência de Fe(III) é eliminada por tripla extração com solução 15% de TTA em benzeno em meio 10M em HNO_3 , Co(II) é também preextraído com tiocianato numa mistura de éter e álcool isoamílico. Finalmente, Ni(II) é extraído com HTTA 0,15M em mistura benzeno-acetona num pH superior a 5,3, enquanto que Cu(II) é mascarado com tiosulfato de sódio.

Os mesmos autores/15/ desenvolveram um procedimento para a quantificação seletiva de Co(II), a partir de misturas com Pb(II) e Fe(III), através de técnica colorimétrica. Co(II) é oxidado a seu estado trivalente com nitrito de sódio e ácido acético, Co(III) é quantitativamente extraído em pH superior a 3,2 com solução 0,5 M de TTA em xileno. Pb(II) é previamente eliminado por precipitação na fase aquosa, enquanto que a interferência de Fe(III) é eliminada por mascaramento com fluoreto de sódio.

Moore et al./49/ descrevem um procedimento seletivo para a extração de Fe(III) com solução de HTTA em xileno. Fe(III) é precipitado na fase aquosa com hidróxido de amônio concen-

trado, o precipitado é dissolvido com mistura $\text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}_2$ e a solução resultante é extraída com HTTA 0,5M em xileno. A fase orgânica é reextraída duas vezes com mistura HNO_3 4M - H_2O_2 3% ou quatro vezes com mistura HF 0,25M - HNO_3 0,25M. Ferro (III) é novamente precipitado como hidróxido com excesso de NH_4OH concentrado, o precipitado é calcinado e quantificado através de técnica radioquímica.

Dawson e Lyle/12/ propõem uma metodologia que permite a quantificação de Co(II) em ligas que contêm Cu(II), Ni(II), Zn(II) e Pb(II). Interferência de cobre (II) é eliminada por extração a pH 1,3 com ditizona em tetracloreto de carbono; cobalto (II) é posteriormente extraído na forma de ditizonato em tetracloreto de carbono a pH 6,8; Ferro (III) é mascarado com fluoreto; Zn(II) e Pb(II) são eliminados por reextração com solução de HCl (pH 1 - 2) e Ni(III) é eliminado por reextração com HCl 0,1M, após formação de um complexo ternário com ditizona e 1,10 - fenantrolina. Os autores comentam um procedimento alternativo que consiste em eliminar Cu(II) por eletrodeposição em presença de uréia, precipitação dos íons metálicos na forma de hidróxido, dissolução e eluição através de resina catiônica forte, extração com ditizona - CCl_4 a pH 6,8 em presença de fluoreto, adição de 1,10 - fenantrolina e reextração com HCl 0,1M. Finalmente, lavagem da fase orgânica com HNO_3 0,01M (eliminação de excesso de ditizona) e quantificação colorimétrica.

Ferreira et al./21/ conseguiram analisar com êxito o teor de Co(II) numa amostra de aço. Ferro (III) foi previamente separado por precipitação com hidróxido de amônio. Co(II) foi extraído

em MIC, na forma de um complexo de associação iônica com tiocianato e efedrina. Os autores mostram que a extração é quantitativa numa grande faixa de pH (2-5) e que as interferências de Cu(II) e traços de Fe(III) podem ser eliminados por mascaramento com tiourea e fluoreto de sódio, respectivamente.

Berg e McIntyre/5/ conseguiram através de técnica de cromatografia em papel, a separação dos tenoiltrifluoroacetatos de Fe - Ni - Co, Fe - Ni - Mn e Cu - Ni - Mn, utilizando misturas de benzeno-metanol (90:5) e metanol-benzeno-ácido acético glacial (10:88:2) como eluentes. Cabe ressaltar que o par Fe - Cu não pode ser resolvido através desta técnica.

II.5 - COMPLEXAÇÃO E EXTRAÇÃO DE Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II), Pb(II) e Zn(II), UTILIZANDO SISTEMA FU ÁGUA-ETANOL-MIC E HTTA

Os estudos de complexação podem ser realizados através de curvas de absorvância v/s pHFU, obtidas através da medição direta da absorvância de soluções FU ajustadas em diferentes valores de pHFU. Admitindo a possibilidade de separar as fases sem produzir variação na quantidade de íon metálico complexado, as curvas de complexação representariam uma curva de extração ideal, fato vantajoso devido à maior facilidade com que podem ser obtidas curvas de complexação com elevado número de pontos.

A necessidade de se efetuar as medições de absorvância do quelato em comprimentos de onda que não sofrem interferência, do agente complexante ou do íon metálico, fez com que Silva, J.F.

/76/ utilizasse comprimentos de onda algo deslocados do máximo de absorção, na obtenção das curvas de complexação.

Empregando 500 µg de cada íon metálico, em meio nítrico, e o sistema FU constituído por água-etanol-MIC nas proporções em volume 2:7,5:5, e HTTA em concentração $1,7 \times 10^{-2} \text{M}$ em FU; Silva, J.F. /66/ estudou a complexação e extração dos íons ferro(III), cobalto (II), níquel (II), cobre (II) e chumbo (II).

Ferro (III) forma com HTTA um complexo quelato de cor vermelha que apresenta um pico de absorção em 395 nm. Em pHFU igual a zero, aproximadamente 50% do íon férrico encontra-se complexado. Já em pHFU 6, a complexação alcança um máximo, decrescendo levemente quando o pHFU excede tal valor, efeito devido, provavelmente, à hidrólise da espécie metálica. A extração de Fe(III) tem início em pHFU igual a zero (% de extração = 67%) fazendo-se completa na faixa de pHFU 1,5 - 6,8.

Cobre (II) reage com HTTA dando formação a um complexo quelato de cor verde que apresenta máximo de absorção em 395 nm. Em pHFU igual a zero, aproximadamente 10% do íon metálico encontra-se complexado. A complexação é máxima em pHFU igual a seis, decaindo ligeiramente em valores de pHFU maiores. A extração de Cu(II) começa em pH 0,3, fazendo-se completa em pHFU igual a seis.

O complexo verde, formado por reação de níquel (II) e HTTA, apresenta um máximo de absorção em 399 nm. Observa-se complexação entre valores de pHFU 0 e 8,6; complexação que se faz máxima em pHFU igual a 7. A extração do quelato é iniciada em pHFU 2,5, fazendo-se quantitativa em pHFU 6,4.

Cobalto (II) forma com HTTA um complexo quelato amarelo, que apresenta máximo de absorção em 395 nm. A complexação tem lugar entre pHFU 2,5 e 7, sendo máxima em pHFU 7. A extração verifica-se desde pHFU 3 até 6,4, valor em que alcança sua máxima expressão.

Chumbo (II) forma com HTTA um complexo quelato que não mostra cor, e absorve fortemente a 394 nm. A complexação procede entre pHFU 4 e 7, verificando-se máxima neste último valor de pHFU. A extração da espécie é observada na faixa de pHFU 3 - 6,4, apresentando-se máxima em pHFU igual a 6,4.

Curvas de complexação e extração obtidas por Silva, J. F./66/ são apresentadas nas Figuras II.6 e II.7, respectivamente. A análise de curvas de complexação e extração e a realização de experiências adicionais, levaram Silva, J.F. a reportar as observações seguintes:

- a) Todos esses íons metálicos são susceptíveis à extração completa.
- b) Curvas de complexação e extração apresentam alto grau de concordância.
- c) Com exceção de Cu(II), todas as espécies metálicas podem ser separadas de Fe(III), por aplicação de apenas um processo de extração.
- d) A separação do par Cu(II) - Fe(III), implica a necessidade de aplicar três ou quatro etapas sucessivas de extração.

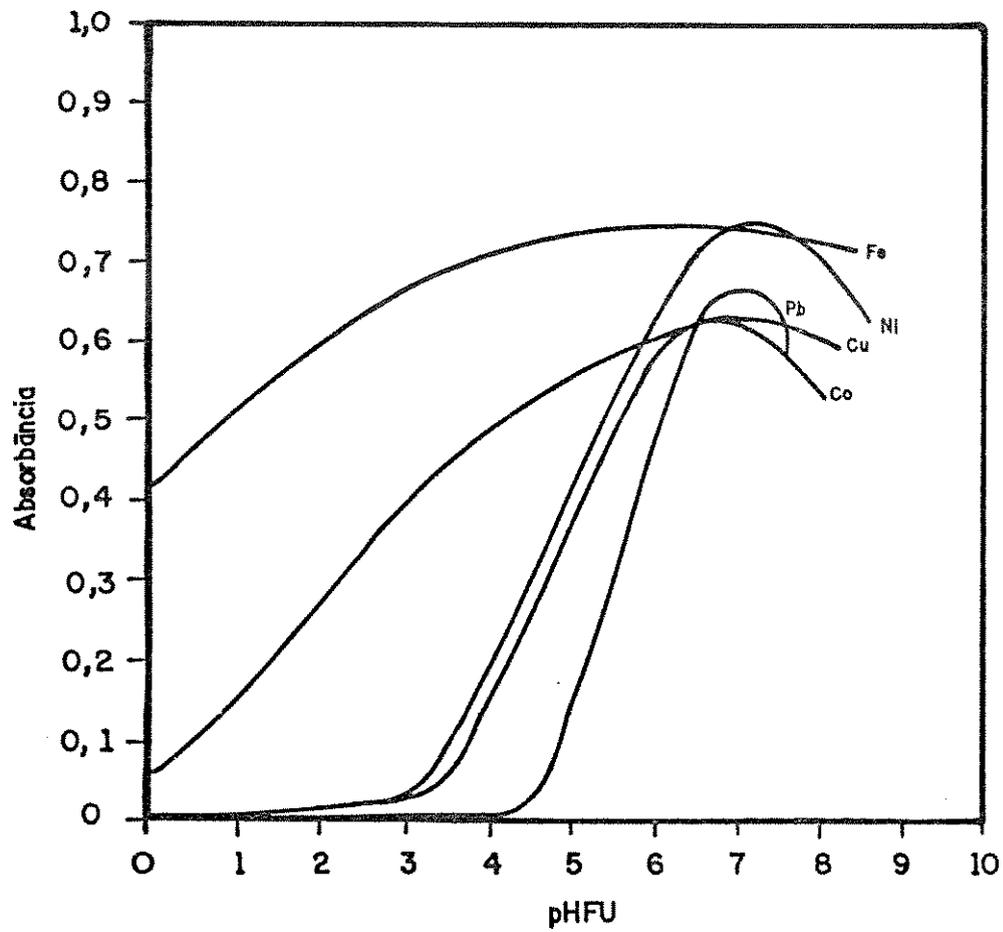


Figura II.6 - Curvas de complexação de Fe, Cu, Co, Ni e Pb com TTA 0,10M por FU /66/

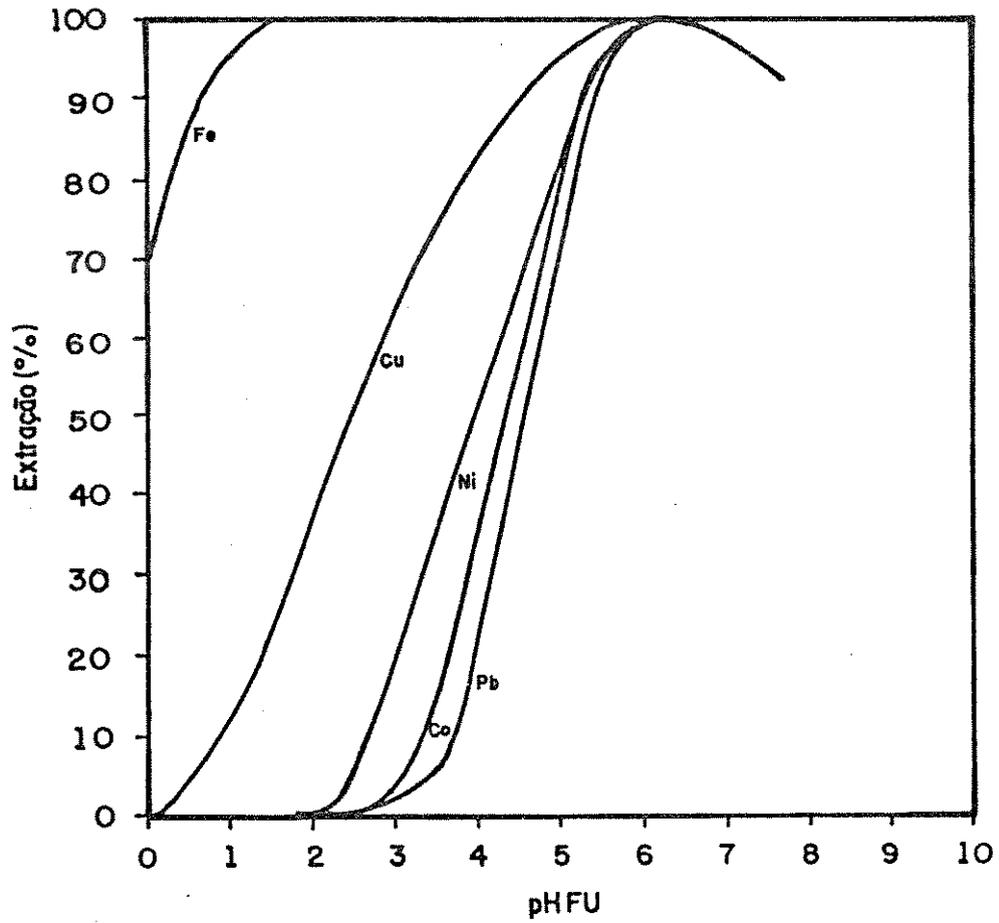


Figura II.7 - Curvas de extração de Fe, Cu, Co, Ni e Pb com TTA 0,10M por FU /66/.

e) A utilização de mascarantes tais como EDTA, tiocianato de amônio e mistura de hidroxilamina-ortofenantrolina, não oferece bons resultados na separação de Fe(III) de Cu(II).

Silva, J. /65/ trabalhando com o sistema FU constituído por água-acetona-benzeno e HTTA, estudou o comportamento de Zn (II) quanto a complexação e extração em fase única. Devido à forte absorção apresentada por HTTA, na região em que o quelato metálico mostra seu máximo de absorção (390 nm), e devido à abrupta diminuição da absorção do quelato em comprimentos de onda maiores, não foi possível para Silva estudar a complexação de zinco (II) com HTTA em FU. O autor ilustra a dificuldade, observando que a medição da absorbância do quelato em comprimentos maiores que 400 nm, proporcionava leituras muito baixas ou, inclusive, negativas.

Silva, J. /65/ estudou a extração de zinco (II), utilizando HTTA $1,7 \times 10^{-2}$ M em FU, para dois pontos de pHFU. Em pHFU igual a 1,6 conseguiu extração de 4%, enquanto que para pHFU 6,1 conseguiu 94% de extração do quelato Zn - TTA.

Milagres /47/ utilizando o sistema água-etanol-MIC e HTTA como agente extratante, estudou a extração de Zn(II) em fase única. À semelhança dos demais íons metálicos, Zn(II) é extraído entre pHFU 2,5 e 6, sendo que neste último valor de pHFU verificou-se extração total (Figura II.8).

Milagres /47/ utilizando um procedimento de extração por fase única seguida de reextração convencional conseguiu separação praticamente total de Fe(III) da mistura com Co(II), Cu(II),

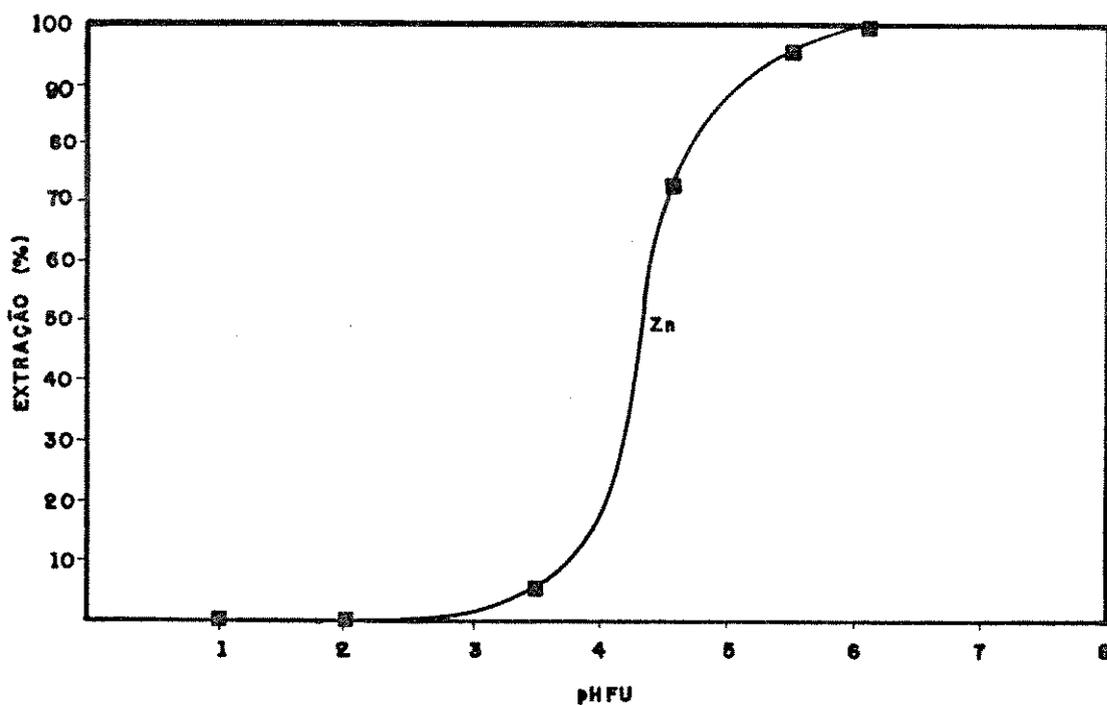


Figura II.8 - Curva de extração FU para zinco /47/.

Volume fase única: 14,5 mL
Volume água separação: 40,0 mL
Temperatura água separação: 40°C
Relação molar TTA/Metal: 41
Zinco: 400 µg
Acerto do pHFU: NH_4OH

Ni(II), Pb(II) e Zn(II), empregando solução aquosa de HNO_3 de pH igual a 0,5, como solução reextratora.

II.6 - PRECIPITAÇÃO EM FASE ÚNICA

No decorrer das investigações concernentes à extração por fase única, tem-se observado alguns fenômenos que parecem indicar uma significativa influência dos sistemas FU na precipitação de espécies metálicas susceptíveis à hidrólise. Esta influência, que se manifesta no sentido de facilitar a precipitação, já foi reportada pelos autores citados a continuação:

Martins/42/ verificou que na ausência de agentes complexantes, Fe(III) hidrolisa e precipita em soluções FU, podendo a precipitação ser lenta ou rápida, dependendo do pHFU e da natureza da solução FU. De maneira geral, Martins observou que a hidrólise parece iniciar-se entre pHFU 1 e 2, sendo imediata entre pHFU 3 e 4; tudo isso referido ao sistema FU água-acetona-benzeno por ele estudado.

Silva, J.F./67/ observou que a adição de etanol à solução aquosa de Fe(III), produz uma cor amarela brilhante, característica das etapas preliminares de hidrólise desta espécie metálica. Verificou que o aumento da concentração de hidroxilas em solução e o aumento do pHFU, favorecidos pela adição de etanol, dava as condições necessárias para que ocorresse o fenômeno descrito.

Eiras/18/ estudando a complexação de manganês com HTTA, no sistema FU constituído por água-etanol-MIC, verificou a ocorrência de hidrólise quando hidróxido de sódio era utilizado como

base de acerto do pHFU. Eiras observou que a hidrólise do Mn(II), e a conseqüente precipitação, é uma função não só do pHFU como também do tempo em que a solução FU fica em repouso.

Capri /7/ estudou o fenômeno de hidrólise em fase única para o íon metálico Ni(II), em ausência de agente quelante. Utilizando TEA e NH_4OH como bases de acerto de pHFU, verificou a não ocorrência de precipitação mesmo para as soluções FU mais alcalinas (pHFU 7,5). Após 48 horas, Capri verificou que as soluções FU, ajustadas a pHFU 7,5 com NH_4OH e TEA, apresentavam-se totalmente turvas. Esta observação levou o autor a concluir que, apesar de uma cinética bastante lenta, a hidrólise de Ni(II) ocorre.

II.7 - PRECIPITAÇÃO DE Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II), Pb(II) e Zn(II) DAS SOLUÇÕES AQUOSAS, UTILIZANDO SOLUÇÃO DE HIDRÓXIDO DE AMÔNIO

A adição de um excesso de solução de hidróxido de amônio a uma mistura que contenha as espécies metálicas em estudo, provoca a precipitação de um óxido férrico hidratado, de composição estequiométrica não definida /81/, e de hidróxido de chumbo (II) /1/. O excesso de reagente precipitante faz com que Cu(II), Co(II), Ni(II) e Zn(II) não interfiram, devido à formação de amin-complexos solúveis /4/ (Tabela II.2).

O óxido férrico hidratado, precipitado com característica amorfas, apresenta um K_{ps} tão baixo (aproximadamente: 10^{-38}) que as perdas devidas à precipitação incompleta ou a solubiliza-

Tabela II.2 - Esquema de precipitação (Alexeyev, /1/)

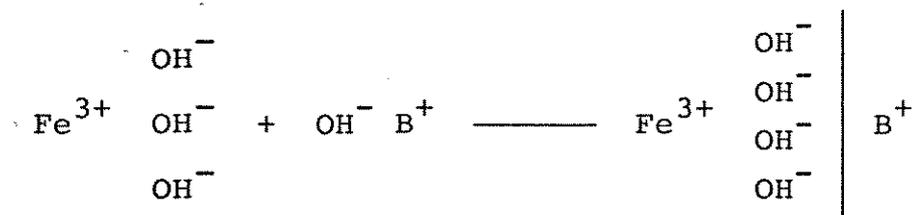
REAGENTE	CÁTIONS ESTUDADOS					
	Fe ⁺³	Zn ⁺²	Co ⁺²	Ni ⁺²	Pb ⁺²	Cu ⁺²
NH ₄ OH	$\frac{\text{Fe(OH)}_3}{\text{Marrom}}$	$\frac{\text{Zn(OH)}_2}{\text{Branco}}$	Sais Básicos Insolúveis	Sais Básicos Insolúveis	$\frac{\text{Pb(OH)}_2}{\text{Branco}}$	Sais Básicos Insolúveis
NH ₄ OH em excesso, em presença de sal de amônio	$\frac{\text{Fe(OH)}_3}{\text{Marrom}}$	$[\text{Zn(NH}_3)_6]^{2+}$ Solúvel	$[\text{Co(NH}_3)_6]^{2+}$ Solúvel	$[\text{Ni(NH}_3)_6]^{2+}$ Solúvel	$\frac{\text{Pb(OH)}_2}{\text{branco}}$	$[\text{Cu(NH}_3)_4]^{2+}$ Solúvel

ção durante práticas de lavagem são praticamente desprezíveis. A baixa solubilidade do composto permite também que a sobressaturação relativa, durante a precipitação, seja muito grande; devido a isto, o precipitado tem um enorme desenvolvimento superficial, caracterizado pela aglomeração de partículas primárias com formação de um precipitado de tipo coloidal /31/.

Qualquer precipitado tende a arrastar substâncias estranhas da solução na qual se forma, como consequência do fenômeno de adsorção superficial. Este tipo de coprecipitação somente assume magnitudes apreciáveis no caso de precipitados com grande superfície específica, como por exemplo, óxido férrico hidratado. De modo geral, as partículas de um precipitado adsorvem, inicialmente, um dos íons estranhos e, secundariamente, uma quantidade equivalente de íons estranhos de carga oposta/53/.

Na precipitação de Fe(III) com excesso de hidróxido de amônio, as partículas de precipitado adsorvem íons hidróxido e, ao mesmo tempo, arrastam uma quantidade equivalente de íons positivos /53/, tipicamente, Pb(II), Cu(II), Ni(II), Co(II) e Zn(II)/4, 33, 53/.

O fenômeno de adsorção superficial é esquematizado por Kolthoff/31/ da seguinte maneira:



Kolthoff et al./29, 30/ estudaram algumas variáveis que poderiam diminuir o fenômeno de co-precipitação por adsorção superficial de Cu(II), Zn(II), Ni(II) e Co(II) na precipitação de óxido férrico hidratado. Os autores encontraram que a coprecipitação de Cu(II) e Zn(II) pode ser significativamente diminuída realizando a precipitação com grande excesso de hidróxido de amônio e em presença de consideráveis quantidades de íon amônio. No primeiro caso, aumenta-se a estabilidade dos amin-complexos, que não são adsorvidos; no segundo caso, a presença de um excesso de íon amônio diminui a concentração de íon hidróxido em solução o que provoca diminuição na adsorção primária destes íons e, conseqüentemente, diminuição de adsorção secundária de cátions metálicos. Concomitantemente, grandes concentrações de íon amônio provocam deslocamento de íons metálicos adsorvidos, o que contribui para a diminuição do fenômeno de adsorção superficial. Através deste procedimento, os autores não conseguiram diminuir significativamente a co-precipitação de Ni(II) e Co(II).

De modo geral, a diminuição do fenômeno de co-precipitação por adsorção superficial e a obtenção de um precipitado facilmente filtrável é conseguida realizando a precipitação em condições de baixa supersaturação: neste caso favorece-se a formação de cristais grandes e bem desenvolvidos. As técnicas de precipitação sob baixo grau de supersaturação, conhecidas como "técnicas de precipitação lenta", geralmente consistem em utilizar agentes precipitantes em concentrações diluídas, os quais são adicionados lentamente à solução analítica mantida sob agitação constante. Quando as condições o permitem, a precipitação, pode ser efetuada

a quente/53/.

Os precipitados gelatinosos são de difícil filtração. Comumente forma-se sobre o papel de filtro uma camada pouco permeável que o obstrui, dificultando a lavagem/53/. Recomenda-se que a lavagem do precipitado de óxido férrico hidratado, útil para eliminar restos de solução-mãe retidos mecanicamente pelas partículas e parte das impurezas adsorvidas na superfície/53/, seja feita por decantação/81/.

CAPÍTULO III

PARTE EXPERIMENTAL

III.1 - MATERIAL UTILIZADO

III.1.1 - Instrumental

III.1.1.1 - Medidas espectrofotométricas

Para quantificar as espécies metálicas estudadas, utilizou-se um espectrofotômetro de absorção atômica Zeiss, modelo FMD-3.

Medidas de absorção molecular na região UV-VIS foram efetuadas num espectrofotômetro de absorção óptica Micronal, modelo B-382. Utilizaram-se celas de quartzo de 10 mm, que foram mutuamente aferidas para cada série de medições.

Espectros de absorção óptica foram obtidos num espectrofotômetro de absorção óptica Intralab, modelo DMS-100.

III.1.1.2 - Medidas de pH e pHFU

As medições de pH e pHFU foram realizadas num pHmetro Metrohm, modelo E-512, equipado com eletrodo combinado de vidro e calomelano saturado.

III.1.1.3 - Medidas de volume

A dosagem de soluções padrão foi realizada com uma microbureta de pistão Metrohm, equipada com ponteira de 0,5000 mL.

Adição ou transferência de outras soluções foram efetuadas com pipetas volumétricas, buretas ou provetas.

III.1.2 - Material de Vidro

Pipetas de transferência e balões volumétricos foram aferidos com água deionizada, a uma temperatura entre 20 e 25°C (pipetas de transferência têm uma precisão de $\pm 0,01$ mL).

Soluções FU foram preparadas em frascos de aproximadamente 40 mL de capacidade (7 cm de altura e 3 cm de diâmetro), disponíveis comercialmente como embalagem de comprimidos, providos de tampa plástica de pressão.

A separação de fases, na técnica de extração por fase única, foi efetuada em funis de separação de 250 mL de capacidade, com torneira de Teflon. A adição da solução FU, à solução de separação, foi realizada através de um funil de filtração de haste longa e ponta estreitada; este último, para permitir a saída de um pequeno fluxo de solução FU para o interior da solução de separação (tipicamente 1,7 mL/s).

Para facilitar a filtração, dissolução e transferência dos precipitados, utilizou-se o sistema mostrado na Figura III.1, sistema que opera sob pressão reduzida.

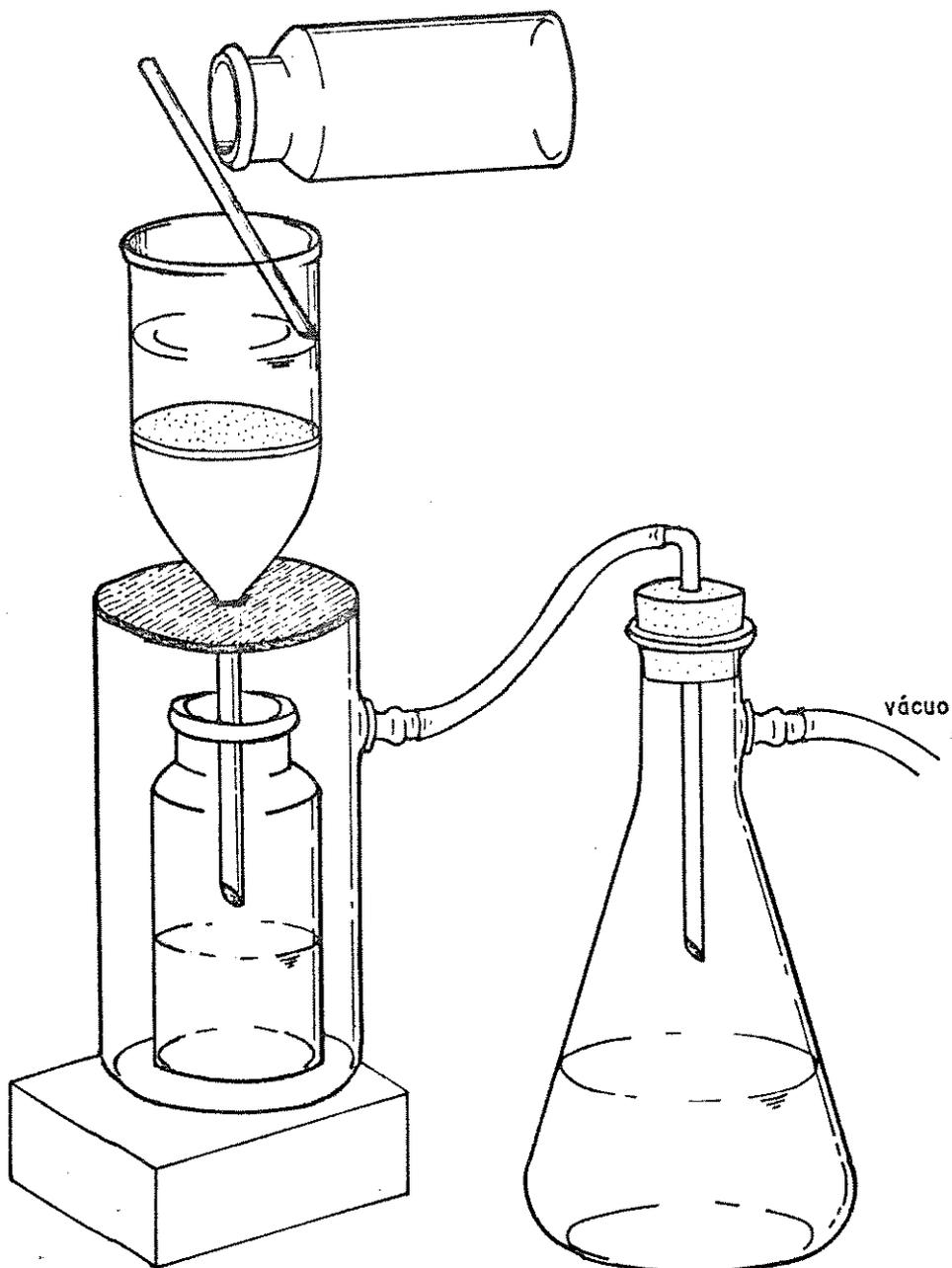


Figura III.1 - Aparelhagem utilizada na filtra\u00e7\u00e3o dos precipitados.

III.1.3 - Reagentes

Todos os reagentes utilizados neste trabalho foram de grau analítico (P.A.).

Ácido perclórico, ácido nítrico, hidróxido de amônio e cicloexano foram de procedência Merck.

Glicerina e trietanolamina foram de procedência Ecibra. Nujol foi de procedência Plough (Prod. Farm. e Cosm. Ltda).

Metilisobutilcetona foi de procedência Rhodia.

Tenoiltrifluoroacetona foi de procedência Aldrich, e utilizou-se sem purificação prévia.

Nas primeiras etapas de trabalho experimental utilizou-se etanol absoluto Merck; posteriormente, e até finalizar o trabalho, utilizou-se etanol absoluto Aldrich. Este último foi destilado em presença de óxido de cálcio, segundo a metodologia conhecida /3/. Investigou-se a presença de ferro (III) e outros metais pesados por extração com TTA/MIC e/ou ditizona /clorofórmio; os ensaios deram resultados negativos. Finalmente, comparou-se o espectro de absorção UV-VIS, deste destilado, com o análogo para etanol absoluto Merck: o estudo mostrou que não existe diferença significativa, permanecendo ambos praticamente transparentes na região compreendida entre 300 e 700 nm.

Para lavagem de materiais de vidro utilizou-se álcool comercial.

III.1.4 - Soluções

- Solução estoque de Ferro

No preparo desta solução, utilizou-se 2,03730 g de fio de ferro J.T. Baker (99,9% de pureza). A camada de óxido depositada na superfície do fio foi removida com uma lixa fina para metal. Posteriormente, lavou-se com água deionizada e secou-se com acetona. A dissolução foi levada a efeito com 15 mL de HNO_3 concentrado e 7,5 mL de água, com aquecimento em banho-maria. A solução foi levada a secura, o resíduo foi dissolvido em 6,5 mL de HNO_3 concentrado (para manter o meio ácido, aproximadamente 0,10 N), com ligeiro aquecimento e transferido quantitativamente para balão volumétrico de 1000 mL. A concentração final de ferro (III) foi, portanto, 2035,3 $\mu\text{g/mL}$.

- Solução estoque de Cobre

A solução foi preparada a partir de 2,07321 g de cobre metálico Riedel, em lâminas com 99,8% de pureza.

O procedimento foi idêntico ao utilizado na preparação de solução estoque de ferro. A concentração final de cobre (II) foi de 2069,1 $\mu\text{g/mL}$.

- Solução estoque de Zinco

A solução foi preparada a partir de 2,00281 g de zinco metálico Mallinckrodt, 99,99% de pureza. O procedimento foi idêntico ao adotado para preparar a solução estoque de ferro. A con-

centração final de zinco (II) foi de 2002,6 $\mu\text{g/mL}$.

- Solução estoque de Níquel

No preparo desta solução, utilizou-se 1,99491 g de níquel metálico em pó, J.M.C. com 99,99% de pureza. O procedimento adotado é idêntico ao utilizado para a preparação da solução estoque de ferro. A concentração final de níquel (II) foi de 1994,7 $\mu\text{g/mL}$.

- Solução estoque de Chumbo

Utilizou-se chumbo metálico granulado Baker, com 99,5% de pureza. 2,00226 g do reagente foram diretamente atacados com 1,5 mL de HNO_3 concentrado. Nestas condições, forma-se uma fina camada de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ sobre os grãos de chumbo, o que impede a sua dissolução total. O processo foi acelerado por adição de mais 1,5 mL de HNO_3 concentrado e 5,0 mL de água, aquecendo em chapa quente.

Após dissolução total, continuou-se com aquecimento, em banho maria, até secura. O resíduo foi dissolvido com 6,5 mL de HNO_3 concentrado e transferido quantitativamente para balão volumétrico de 1000 mL. A concentração final de chumbo (II) foi de 1992,2 $\mu\text{g/mL}$.

- Solução estoque de Cobalto

9,87650 g de nitrato de cobalto (II) hexahidratado, de procedência da J.T. Baker, foram dissolvidos com 6,5 mL de HNO_3 concentrado e cerca de 5 mL de água deionizada. A solução foi quantitativamente transferida para um balão volumétrico de 1000 mL e levada a volume com água deionizada.

A concentração final de cobalto (II) foi determinada complexometricamente, utilizando-se EDTA e murexida, conforme a técnica descrita na literatura /59/. O resultado foi 1965,5 μg de cobalto (II) por mL de solução.

- Solução Coquetel

250 mL de solução estoque de ferro (III) foram transferidos a um bēquer de 500 mL e levados a quase secura por aquecimento em banho-maria. Adicionaram-se consecutivamente alíquotas de 250 mL de cada uma das soluções estoques, repetindo-se a operação mencionada.

O resíduo final, contendo a mistura de todos os íons metálicos estudados, foi dissolvido com HNO_3 concentrado, em quantidade suficiente para dar uma concentração final de 0,1 M.

A solução foi diluída com água deionizada, transferida para balão volumétrico de 250 mL e levada a volume.

A concentração final dos íons metálicos nesta solução coquetel é mostrada a seguir:

ELEMENTO	CONCENTRAÇÃO
Fe (III)	2035,3 $\mu\text{g/mL}$
Cu (II)	2069,1 $\mu\text{g/mL}$
Co (II)	1965,5 $\mu\text{g/mL}$
Ni (II)	1994,7 $\mu\text{g/mL}$
Zn (II)	2002,6 $\mu\text{g/mL}$
Pb (II)	1992,2 $\mu\text{g/mL}$

Quando necessário, utilizaram-se diluições convenientes desta solução coquetel.

- Amostra problema

Utilizou-se aço inoxidável de procedência do "National Bureau of Standards", denominado "Stainless Steel (Standard Reference Material 160b)".

0,50000 g desta amostra foram atacados, a quente, com 20 mL de HCl concentrado até dissolução total. A solução foi levada a secura por aquecimento em banho-maria. O resíduo foi dissolvido com 20 mL de HNO_3 (1:1) e levado novamente a secura, esta operação foi repetida duas vezes. Finalmente, o resíduo foi dissolvido em suficiente quantidade de HNO_3 concentrado (para dar uma concentração final de 0,1 M) e aproximadamente 20 mL de água. Depois da dissolução, assistida por aquecimento em banho-maria, a solução foi transferida para um balão volumétrico de 50 mL e levada a volume com água deionizada.

A concentração dos íons metálicos de interesse, de acordo com o certificado de análise da amostra, foi de: 6432 $\mu\text{g/mL}$ para Fe (III); 17,2 $\mu\text{g/mL}$ para Cu (II); 1226 $\mu\text{g/mL}$ para Ni (II); 10,1 $\mu\text{g/mL}$ para Co (II) e 0,1 $\mu\text{g/mL}$ para Pb (II).

III.2 - METODOLOGIA

III.2.1 - Estudo preliminar com solventes

Os solventes estudados (nujol, glicerina e cicloexano) foram testados, quanto à solubilidade nos outros componentes do sistema FU (etanol - água) e em diversos solventes (clorofórmio, benzeno, etc.).

Em todos os casos tomou-se uma pequena quantidade do solvente estudado (tipicamente, 5 mL) e adicionou-se, lentamente e com agitação, o outro solvente.

As mudanças, solubilidade-insolubilidade ou vice-versa, foram detectadas por observação visual do aparecimento ou desaparecimento de emulsão na solução, sob agitação contínua. A existência de emulsão é facilmente distinguível devido à condição opalescente que adquire a solução quando é fortemente agitada.

III.2.2 - Confeção do diagrama ternário

O diagrama ternário de fases é obtido processando adequadamente os resultados conseguidos através da técnica de titulação de fases.

Esta técnica, proposta originalmente por Siggia e Hanna /64/, consiste simplesmente em titular uma mistura de dois componentes miscíveis, com um terceiro, miscível apenas em relação a um dos componentes da mistura. O ponto final é detectado pela aparição de opalescência constante, ainda com forte agitação.

Por exemplo, o par etanol-cicloexano foi titulado com água, enquanto que o par água-etanol foi titulado com cicloexano.

Cada uma destas titulações foi feita em duas séries. Na primeira delas, manteve-se constante o volume de um componente da mistura a ser titulada, e variou-se o volume do outro. A segunda foi feita de maneira contrária. Desta forma obtêm-se pontos que abrangem toda a extensão do diagrama ternário.

Os resultados obtidos, expressados em volume são transformados em porcentuais massa-massa e, finalmente, plotados no diagrama apropriado.

III.2.3 - Curvas de complexação

O procedimento geral, utilizado para a obtenção das curvas de complexação, descreve-se a seguir:

Toma-se uma certa quantidade de solução estoque do elemento de interesse (tipicamente 0,4000 mL) e completa-se a 1,2 mL, por adição de HNO_3 2 M. Adicionam-se 16,0 mL de etanol e 3,6 mL de solução de TTA 0,098 M, no solvente testado.

O pHFU desta fase única, é acertado aos valores desejados com as bases estudadas. A solução em fase única é finalmente transferida para um balão volumétrico de 25 mL e levada a volume

com solução FU pura.

A absorvância do complexo é medida no comprimento de on da de máxima absorção - prévia determinação deste parâmetro por varredura espectral de amostra preparada da mesma forma - contra branco de reagentes.

Cada série de medições, com aproximadamente oito pontos de pHFU, foi acompanhada de igual número de brancos de reagentes.

Plotando pHFU contra absorvância do complexo em fase única, obtém-se as curvas de complexação.

Na Figura III.2 apresenta-se um diagrama que esquematiza o procedimento padrão utilizado na elaboração das curvas de complexação.

III.2.4 - Precipitação em fase única

Quando o estudo da precipitação foi feito com solução coquetel, procedeu-se da seguinte maneira:

Tomou-se 0,2000 mL de solução coquetel, com microbureta, e adicionou-se 1,0 mL de solução de ácido nítrico 2,0 M. A fase única foi formada por adição de 16,0 mL de etanol e 3,6 mL de MIC (isento de TTA). Esta seqüência de adição dos componentes foi rigorosamente seguida de maneira que o sistema se mantivesse sempre numa única fase.

Em seguida, o pHFU foi acertado aos valores desejados com solução aquosa de hidróxido de amônio e ácido nítrico, quando necessário.

O precipitado foi deixado decantar por algum tempo (aprox

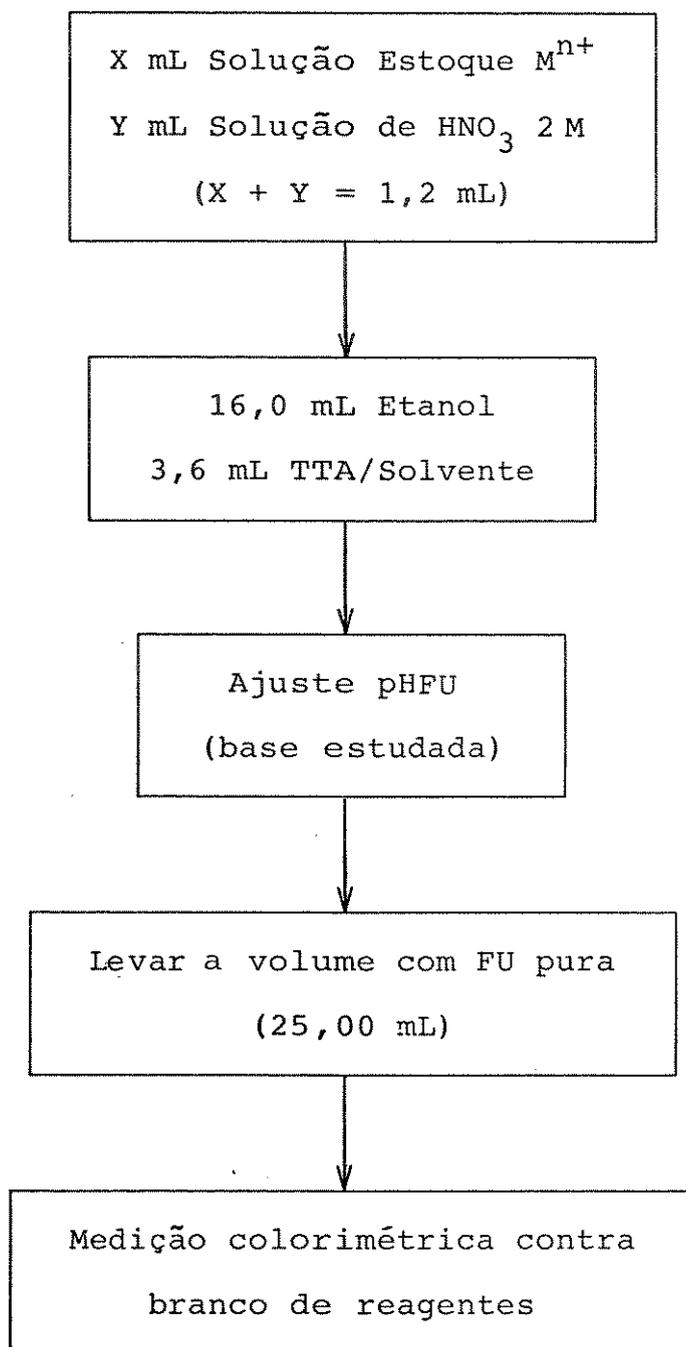


Figura III.2 - Fluxograma de procedimento padrão para estudos de complexação.

ximadamente 15 minutos) e posteriormente, filtrado através de placa porosa fina. A filtração foi acelerada por sucção, num sistema que opera sob pressão reduzida (Figura III.1). A utilização do referido sistema mostrou-se de grande conveniência nas etapas de filtração e dissolução do precipitado, permitindo o recebimento das frações diretamente nos frascos e balões volumétricos. A redução do número de manipulações com amostras (eliminação de operações de transferência) é um fator que, sem dúvida favorece a obtenção de resultados mais reprodutíveis.

O filtrado foi coletado num bēquer de 100 mL e evaporado à secura em banho-maria. O resíduo foi dissolvido com 20 mL de ácido nítrico 4 M, transferido para um balão volumétrico de 50 mL e levado a volume com água deionizada.

O precipitado foi dissolvido com 20 mL de ácido nítrico, recebido num balão volumétrico de 50 mL e levado a volume com água deionizada.

Antes da filtração, o precipitado foi lavado três vezes por decantação, com solução FU pura e neutralizada.

Quando o estudo da precipitação foi aplicado à "amostra problema", procedeu-se da seguinte maneira:

10,0 mL de solução problema foram transferidos para um bēquer de 100 mL e levados à secura, por aquecimento em banho-maria. O resíduo foi dissolvido em 1,2 mL de ácido nítrico 2,0 M. O procedimento subsequente foi idêntico ao adotado no estudo envolvendo solução coquetel.

III.2.5 - Extração em fase única, após precipitação

Soluções coquetel e amostra problema foram precipitadas de acordo com procedimentos descritos anteriormente (item III.2.4).

Os precipitados foram dissolvidos com 1,2 mL de ácido nítrico 2M e recebidos num frasco no qual, a seguir, foi formada a fase única adicionando 16,0 mL de etanol e 3,6 mL de solução de TTA (0,098 M no solvente estudado). O pH_{FU} desta solução fase única foi acertado nos valores desejados com solução aquosa de hidróxido de amônio e/ou ácido nítrico, quando necessário.

A separação de fases foi conseguida pela adição da solução FU, através de um funil de filtração de haste longa e ponta estreitada, a 80 mL da solução de separação (a 40°C de temperatura) contida num funil de separação.

É conveniente salientar que para todas as separações de fases realizadas neste trabalho, utilizou-se o mesmo funil de filtração com a finalidade de assegurar que a velocidade de escoamento fosse, em todos os casos, a mesma e conseguir, dessa forma, uma boa reprodutibilidade das extrações.

O frasco que continha a solução FU foi lavado duas vezes com pequenas porções de fase única pura (aproximadamente 5 mL), porções que também foram vertidas no funil de separação. Deixou-se que este sistema bifásico entrasse em equilíbrio por aproximadamente 30 segundos. A fase aquosa foi escoada para um bēquer de 250 mL, junto com duas porções de aproximadamente 10 mL de água utilizada para lavagem da fase orgânica.

A fase orgânica foi escoada para um bēquer de 250 mL,

junto com duas porções de etanol de aproximadamente 20 mL, utilizadas para lavagem do funil de extração.

Silva, J.F./66/ observou que a adição de pequenas quantidades de etanol, em ambas as fases, evita a ocorrência de explosões em etapas posteriores que envolvem aquecimento. Em virtude deste fato, adotou-se a precaução de adicionar-se aproximadamente 10 mL de etanol nas fases aquosas. Fases orgânicas não precisaram de adição, dado que na lavagem do funil de extração utilizou-se etanol.

O esquema da montagem, utilizada na realização de extração por fase única, pode ser observado na Figura III.3.

As fases provenientes do processo de extração por fase única apresentam, obviamente, constituições diferentes. A fase orgânica, rica em solvente extrator, contém o quelato metálico e parte do consoluto. A fase aquosa contém predominantemente água, as espécies metálicas não extraídas, o consoluto e uma fração mínima de solvente extrator.

A quantificação do íon metálico, necessária para avaliar a eficiência da extração e o balanço da massa, implica a necessidade de se adotar uma metodologia que permita a destruição da matéria orgânica e por sua vez a transformação de ambas as fases em amostras de propriedades similares (condição "sine qua non" para realização de análises espectrométricas).

Ambas as fases foram submetidas a um processo de destruição da matéria orgânica, de acordo com os procedimentos recomendados por Gorsuch /22/. Adicionou-se, a cada fração, 5 mL de ácido nítrico (1:1) e evaporou-se até secura por aquecimento em

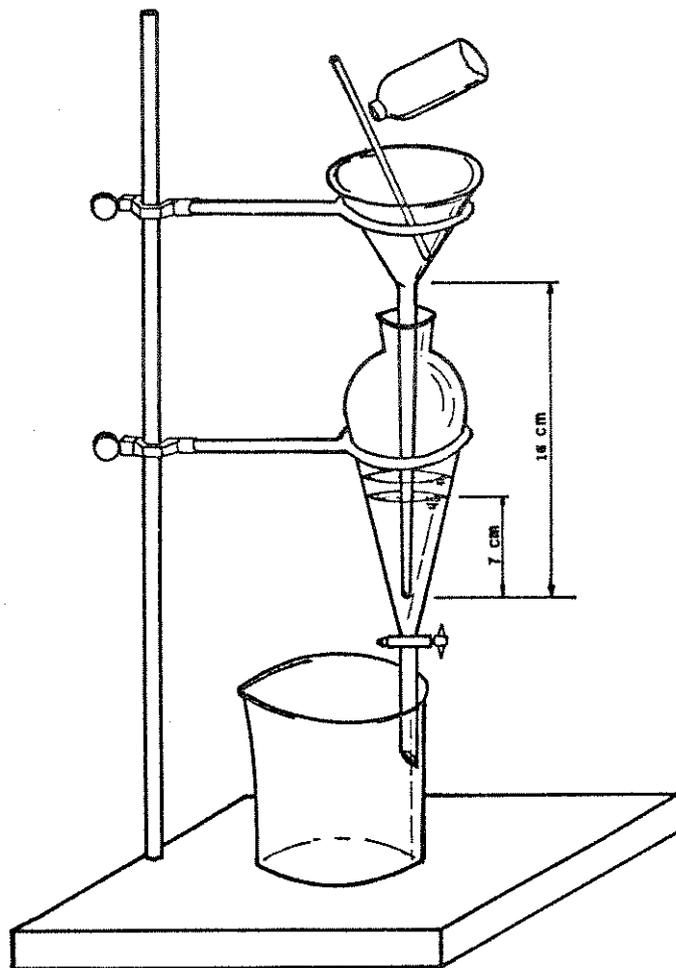


Figura III.3 - Aparelhagem comum utilizada nas extrações FU.

banho-maria. Os resíduos foram adicionados de 5 mL de ácido nítrico e 1 mL de ácido perclórico, concentrados, e evaporados até secar em chapa quente.

Finalmente, dissolveram-se os resíduos com 20 mL de ácido nítrico 4 M e transferiu-se a solução para um balão volumétrico de 50 mL, sendo levado a volume com água deionizada.

Na Figura III.4 apresenta-se um diagrama que esquematiza o procedimento de precipitação - extração.

III.2.6 - Controle Analítico

III.2.6.1 - Curvas de complexação

A absorvância dos quelatos foi medida em comprimentos de onda previamente escolhidos nos respectivos espectros (maiores detalhes no Capítulo IV), os quais foram elaborados através de procedimentos análogos aos utilizados na confecção das curvas de complexação. Os comprimentos de onda escolhidos são:

Fe (III)	=	510 nm
Cu (II)	=	405 nm
Co (II)	=	420 nm
Ni (II)	=	420 nm

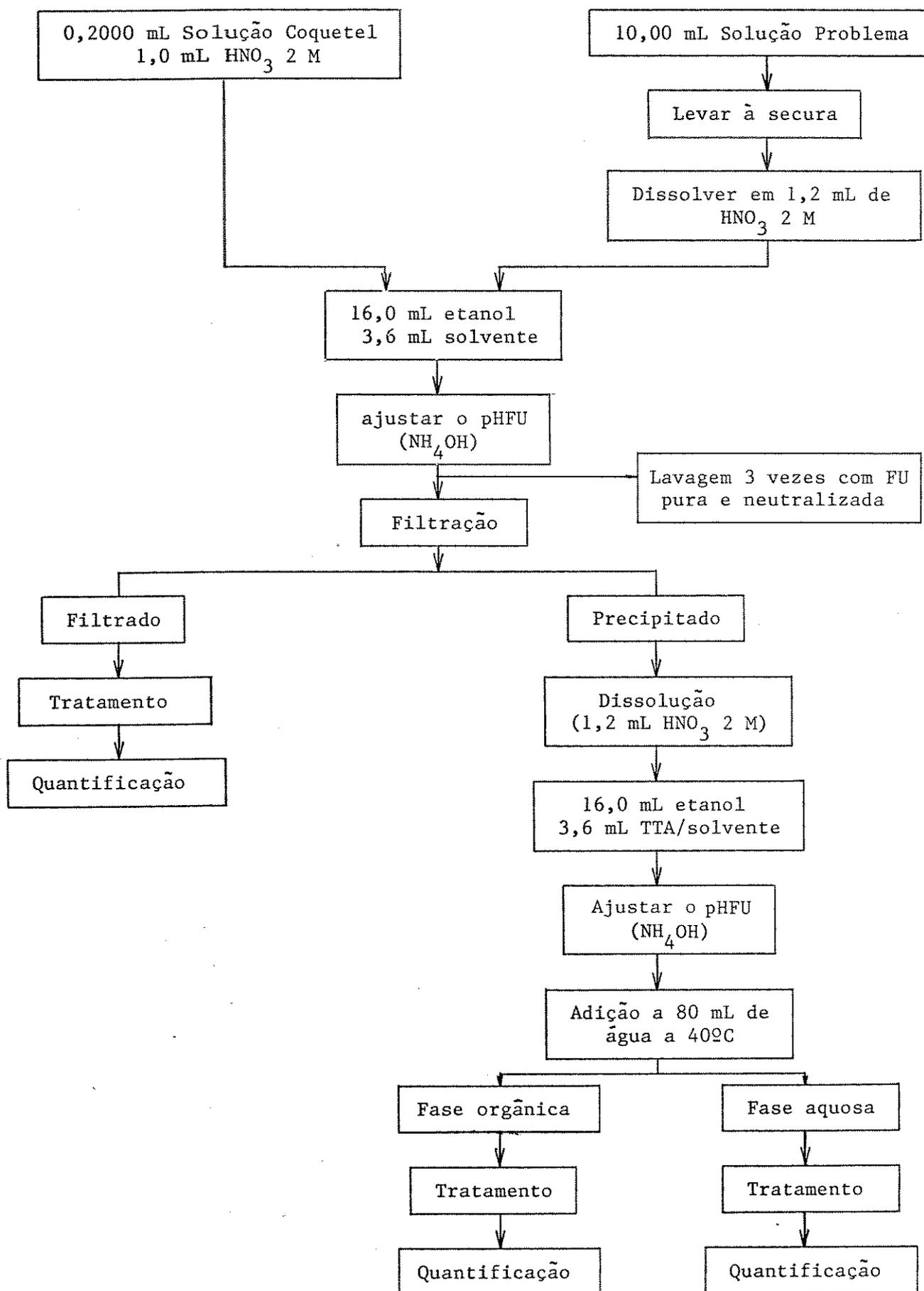


Figura III.4 - Fluxograma do procedimento padrão de precipitação-extração para solução coquetel e amostra problema.

III.2.6.2 - Quantificação das espécies metálicas estudadas

As amostras provenientes das etapas de precipitação-extração, foram analisadas via Espectrofotometria de Absorção Atômica. As condições de medição adotadas para cada íon metálico correspondem àquelas recomendadas no catálogo operacional do aparelho utilizado.

Cada série de medição foi acompanhada das respectivas curvas de calibração, a partir das quais obteve-se a concentração das espécies de interesse.

Todas as frações analisadas (eluídos, precipitados, extratos orgânicos e extratos aquosos) foram medidas contra os respectivos brancos de reagentes.

As curvas de calibração utilizadas na avaliação do procedimento foram elaboradas com solução padrão coquetel de concentração próxima a 200 μg de metal/mL, para cada íon metálico presente. Cada curva de calibração foi preparada com, no mínimo, seis pontos de concentração. Para Zn^{2+} prepararam-se padrões de calibração na faixa 0,1 - 1 $\mu\text{g}/\text{mL}$, enquanto que os íons metálicos restantes foram calibrados na faixa 1 - 10 $\mu\text{g}/\text{mL}$.

III.2.6.3 - Medidas de pH e pHFU

Tanto medições de pH como pHFU, durante todo o trabalho foram realizadas com eletrodo combinado de vidro e calomelano saturado.

Com a intenção de garantir a reprodutibilidade das medi

ções, o pH-metro foi calibrado, para cada série de medidas, com dois tampões aquosos; um de hidrógeno ftalato de potássio (pH 4,01 a 25°C) e outro de metaborato de sódio decahidratado (pH 9,18 a 25°C).

A solução de recheio do eletrodo - KCl saturado - foi trocada periodicamente, a fim de evitar contaminações com solução FU.

Toda vez que se fizeram medições de pH_{FU}, o eletrodo foi convenientemente lavado com solução FU pura.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS E DISCUSSÃO

IV.1 - ESTUDO PRELIMINAR DOS SOLVENTES

A escolha de um reagente como solvente extrator de um sistema de fase única, deve ser realizada levando em consideração, entre outros fatores, a sua solubilidade nos demais componentes do sistema. Obviamente, a extração por fase única só será possível se o solvente extrator apresenta solubilidade limitada com água e alta solubilidade no reagente utilizado como consoluto. Em virtude destes fatos, resultou fundamental a realização de testes preliminares que mostrassem, ao menos qualitativamente, o comportamento dos solventes testados, quanto a sua solubilidade em água e etanol. Um resumo dos resultados obtidos é mostrado na Tabela IV.1.

Tabela IV.1 - Testes preliminares de solubilidade com os solventes estudados

SOLVENTE	ETANOL	ÁGUA	CICLOEXANO	MIC	GLICERINA	NUJOL
NUJOL	NÃO	NÃO	SIM	SIM	SIM	-
GLICERINA	SIM	SIM	NÃO	NÃO	-	SIM
CICLOEXANO	SIM	NÃO	-	SIM	NÃO	SIM

A insolubilidade de nujol em etanol e a alta solubilidade de glicerina em água, são características que, de acordo com as condições anteriormente mencionadas, impedem a utilização destes reagentes como solventes extratores de um sistema de fase única que utilize etanol como consoluto. A solubilidade de nujol em alguns solventes orgânicos nos fez pensar na possibilidade de utilizar misturas como solvente extrator. Para testar tal possibilidade, prepararam-se misturas nujol-solvente orgânico em variadas proporções, as quais foram adicionadas de volumes crescentes de etanol. Em todos os casos constatou-se escassa solubilidade de etanol na mistura de solventes, fato que se manifestava com o aparecimento de opalescência, ainda quando o volume de etanol adicionado era relativamente baixo.

Cicloexano já foi utilizado como solvente extrator, empregando-se acetona como consoluto /37/. Interessava saber se a utilização de etanol como consoluto permitiria a obtenção de um sistema de fase única com características adequadas, como para ser empregado num procedimento de extração por fase única. Os estudos preliminares mostraram que cicloexano satisfaz os dois requisitos fundamentais, isto é, apresenta solubilidade limitada em água e grande solubilidade no consoluto (etanol).

A confluência de todas as observações feitas nesta etapa preliminar, levaram-nos a descartar a possibilidade de utilizar nujol ou glicerina como solventes extratores do sistema de fase única que utiliza etanol como consoluto. O fato de nujol apresentar-se insolúvel em água e solúvel em glicerina e, este último, altamente solúvel em água possibilita, ao menos em princípio,

a formação de um novo sistema de fase única, no qual nujol participaria como solvente extrator e glicerina como consoluta, sistema que futuramente poderá ser estudado. Por satisfazer as condições mínimas necessárias, cicloexano mostra-se, ao menos em princípio, adequado para formar parte do sistema de fase única. Contudo, a sua aceitação definitiva fica subordinada aos resultados emanados de estudos mais profundos, resultados que serão mostrados e discutidos a seguir.

IV.2 - COMPOSIÇÃO DO SISTEMA DE FASE ÚNICA

IV.2.1 - Testes Preliminares

Inicialmente verificou-se que o sistema água-etanol-cicloexano apresenta efetiva susceptibilidade a formar soluções perfeitamente homogêneas, condição que é atingida quando a relação em volume de cada um dos componentes corresponde a valores característicos. Verificou-se, também, que a adição de um excesso de água produz substanciais modificações no equilíbrio existente, favorecendo o rompimento da fase única e a conseqüente separação de duas fases líquidas perfeitamente definidas e distinguíveis.

Tomando como referência o sistema de fase única constituído por água-etanol-MIC, sistema extensamente utilizado nos estudos de extração por fase única, pode-se observar, a priori, que o par água-cicloexano pode ser levado a um estado de miscibilidade total somente por adição de quantidades relativamente grandes de etanol. Este fato gera, em princípio, os inconvenientes de en-

carecer o sistema de fase única e produzir maior diluição do mesmo, fator este que pode acarretar certas complicações práticas que serão comentados posteriormente.

IV.2.2 - Relação de Volume dos Componentes

A fixação da composição do sistema FU de trabalho, ou seja, a determinação da relação de volumes em que os componentes formam um sistema em fase única com características adequadas, pode ser feita através de dois caminhos. Um deles consiste em fixar os volumes de água e solvente orgânico em valores desejados e determinar a quantidade de consoluta necessária para conseguir um sistema de fase única. A composição fica definida pelos volumes predeterminados e o volume necessário de consoluta, acrescentado arbitrariamente. A segunda possibilidade implica a necessidade de construir um diagrama ternário de fases. Embora mais trabalhoso, este sistema apresenta algumas importantes vantagens, como, por exemplo, permitir uma visão gráfica da região de fase única e do limite que a separa com a região de duas fases, fator que facilita grandemente a escolha da composição de trabalho. Fundamentalmente foi esta a razão que motivou a escolha deste sistema, para a realização deste estudo.

O diagrama foi preparado com os resultados obtidos através da metodologia de titulação de fases /64/. A titulação do par cicloexano-etanol foi realizada utilizando água como titulante, enquanto que para o par água-etanol, utilizou-se cicloexano. Ambas as titulações foram realizadas seguindo um procedimento em

duas etapas; primeiro, manteve-se fixo o volume de um componente e modificou-se o volume do outro, e logo adotou-se o procedimento oposto. Desta maneira, conseguiu-se um número de pontos suficiente para definir claramente a curva que divide o diagrama ternário nas duas regiões características.

Os resultados da titulação de fases são apresentados nas Tabelas IV.2 a IV.6.

Tabela IV.2 - Titulação do par cicloexano-etanol com água. Porcentagem em massa do sistema ternário formado. Volume do cicloexano = 5,0 mL; Temperatura = 24 - 25°C.

Etanol (mL)	Água (mL)	% em massa*		
		Cicloexano	Etanol	Água
5,0	0,3	47,8	48,5	3,7
10,0	1,0	30,4	61,8	7,8
20,0	3,3	17,0	68,7	14,3
30,0	6,7	11,4	69,2	19,5

* Densidade a 25°C - Água: 0,998 g/mL

Cicloexano: 0,780 g/mL

Etanol: 0,791 g/mL

Tabela IV.3 - Titulação do par cicloexano-etanol com água. Porcentagem em massa do sistema ternário formado. Volume etanol = 10,0 mL; Temperatura = 25°C.

Cicloexano (mL)	Água (mL)	% em massa		
		Cicloexano	Etanol	Água
2,0	2,0	13,6	69,0	17,4
5,0	1,0	30,4	61,8	7,8
10,0	0,7	79,2	20,1	0,8
20,0	0,5	64,9	32,9	2,1
40,0	0,3	47,5	48,2	4,3

Tabela IV.4 - Titulação do par etanol - água com cicloexano. Porcentagem em massa do sistema ternário formado. Volume etanol = 10,0 mL; Temperatura = 24°C.

Água (mL)	Cicloexano (mL)	% em massa		
		Cicloexano	Etanol	Água
0,5	18,2	62,8	35,0	2,2
1,0	4,7	29,2	62,9	7,9
1,5	2,7	18,3	68,7	13,0
2,0	2,0	13,6	69,0	17,4

Tabela IV.5 - Titulação do par etanol-água com cicloexano. Porcentagem em massa do sistema ternário formado. Volume de água = 2,0 mL; Temperatura = 24°C.

Etanol (mL)	Cicloexano (mL)	% em massa		
		Cicloexano	Etanol	Água
5,0	0,7	8,4	60,9	30,7
7,0	0,9	8,5	67,2	24,2
10,0	1,8	12,4	69,9	17,6
15,0	4,7	20,9	67,7	11,4
20,0	10,0	30,4	61,6	7,8

Tabela IV.6 - Titulação do par etanol-água com cicloexano. Porcentagem em massa do sistema ternário formado. Volume de água = 5,0 mL; Temperatura = 24°C.

Etanol (mL)	Cicloexano (mL)	% em massa		
		Cicloexano	Etanol	Água
5,0	0,2	1,7	43,5	54,8
7,0	0,4	2,9	51,1	46,0
10,0	0,6	3,5	59,2	37,3
15,0	1,6	6,9	65,5	27,6
20,0	3,0	10,1	68,3	21,6

Para avaliar a tendência da curva na região próxima ao vértice correspondente ao valor 100% de água, precisou-se realizar mais uma titulação isolada. Para tal, tomaram-se 39,5 mL de água, adicionaram-se de 12,5 mL de etanol e titulou-se com cicloexano, obtendo-se um gasto de 0,6 mL. As proporções em massa deste ponto são: 0,9% de cicloexano, 19,9% de etanol e 79,2% de água.

IV.2.3 - Diagrama de Fases

O diagrama ternário de fases, também conhecido como diagrama de Gibbs e Roozeboom /63/, do sistema água-etanol-cicloexano, é apresentado na Figura IV.1. Quando comparado com os diagramas análogos dos sistemas água-etanol-MIC e água-etanol-clorofórmio, observa-se que, dado o seu maior grau de insolubilidade em água, cicloexano apresenta uma região monofásica menor, o que confirma que a condição de fase única para este sistema, pode ser conseguida, somente utilizando elevados volumes de consolutos. Este fato desvantajoso se faz ainda mais crítico se considerarmos que a composição do sistema de trabalho deve corresponder a um ponto situado relativamente longe da curva que divide o diagrama, pois só nestas condições obtêm-se uma solução de fase única estável frente a pequenas modificações de composição produzidas durante a execução do procedimento de extração por fase única.

Com base neste critério, elege-se como composição do sistema a relação em massa: 10,3% de água, 69,5% de etanol e 20,2% de cicloexano. Vários são os valores absolutos em volume que satisfazem esta relação em massa, mas como nosso propósito é traba-

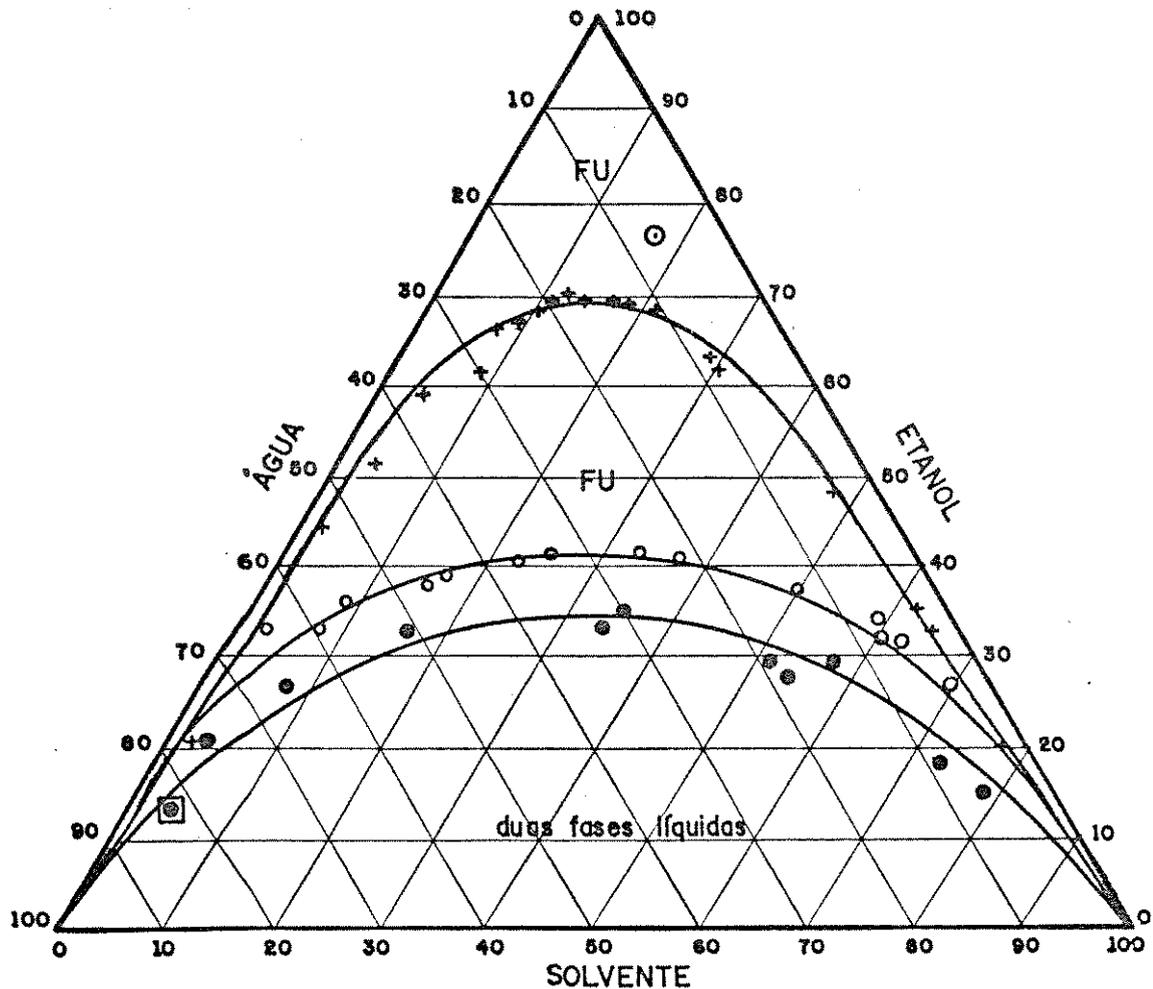


Figura IV.1 - Diagrama de fases para os sistemas FU indicados.

- Sistema água-etanol-MIC /66/
- Sistema água-etanol-clorofórmio /63/
- + Sistema água-etanol-cicloexano
- ⊕ Sistema FU água-etanol-cicloexano (1,2-16,0-3,6 mL, respectivamente)
- ◻ Separação de fases com 80 mL de água.

lhar com volumes finais de 25 mL, decidiu-se optar pelos volumes: 1,8 mL de água, 15,3 mL de etanol e 4,5 mL de solvente, quantidades que permitem uma folga de alguns mililitros, com respeito ao volume final, para operações de transferência e lavagem.

Verificou-se que a mistura dos reagentes nessas proporções, conduz à formação de uma solução perfeitamente homogênea, a qual separa rapidamente em duas fases quando adicionada a 80 mL de água. Comprovou-se, além disso, que utilizando-se água de separação a temperatura ambiente, existe uma grande tendência à formação de emulsões na fase orgânica. Utilizando água de separação à temperaturas maiores, as emulsões diminuem notavelmente, fazendo-se imperceptíveis a temperatura próxima de 40°C.

A estabilidade desta solução em fase única foi testada realizando-se uma curva de complexação com o íon metálico Fe^{3+} (sendo fortemente colorido, o complexo Fe^{3+} -TTA mostra grande utilidade quando é necessária a realização de testes visuais). Observou-se que a adição de pouca quantidade de solução aquosa de base (tipicamente 2 ou 3 gotas), utilizada no ajuste do pHFU, provoca o rompimento da fase única e a conseqüente separação de fases. Tal fato indica que a composição escolhida situa-se numa região muito próxima da curva que limita as zonas mono e bifásica, demandando, portanto, a necessidade de se escolher uma nova composição, mais rica em consoluto (1,2 mL de água - 16,0 mL de etanol - 3,6 mL de solvente). Verificou-se novamente que tal proporção leva à formação de uma solução em fase única, a qual separa eficientemente em duas fases, tão logo é adicionada a 80 mL de água a 40°C. A estabilidade mostrada por esta solução em fase única, com respeito à adição de solução aquosa de base, é muito

maior que a correspondente solução formada utilizando as proporções inicialmente propostas, estabilidade que, sem embargo, não é suficiente para permitir ajuste de pHFU em valores superiores a 5 sem rompimento do sistema FU. Esse problema de instabilidade, que mostra-se sério, poderia ser resolvido aumentando-se novamente a quantidade relativa de consoluta na mistura ternária; infelizmente esta alternativa produz um inconveniente adicional derivado da grande diluição a que é submetida a alíquota da solução padrão utilizada na análise (Silva, J.F. /77/ observou que a adição de etanol à alíquota de solução de íon metálico, pode por simples efeito de diluição elevar o pHFU até valores suficientemente altos que permitam a hidrólise da espécie metálica). Diante de tal inconveniente, preferiu-se descartar esta possibilidade e considerar a alternativa de utilizar uma mistura cicloexano-MIC como solvente extrator.

Assumindo que uma mistura constituída por volumes iguais de ambos solventes apresente um comportamento intermediário, em relação a estabilidade apresentada pelos sistemas que utilizam os solventes puros, podemos supor que a composição que não apresenta suficiente estabilidade para um solvente puro poderá desempenhar-se satisfatoriamente quando o solvente é misturado com outro de maior solubilidade. Uma bateria de testes qualitativos demonstrou a validade desta suposição, razão pela qual adotaremos esta mistura de solventes como novo solvente extrator do sistema de fase única constituído nas proporções já mencionadas. O comportamento deste novo sistema será sempre avaliado em relação ao sistema água-etanol-MIC considerado como sistema padrão, principalmente

devido à sua grande eficiência e aplicabilidade. Para evitar possíveis diferenças devidas à composição quantitativa diferente, am bos sistemas serão utilizados nas mesmas proporções, isto é, 1,2 mL de água, 16 mL de consoluto e 3,6 mL de solvente extrator.

No decorrer desta etapa preliminar, fundamentalmente nas provas tendentes a avaliar a separação de fases por adição da fase única a um excesso de água, constatou-se uma importante diferença no comportamento de cicloexano e MIC. Quando o sistema de fase única é formado por MIC, o volume de fase orgânica, obtido após a separação de fases, corresponde aproximadamente a um terço do volume originalmente adicionado. Para cicloexano, no entanto, o volume da fase orgânica alcança valores muito similares ao volume de solvente adicionado originalmente. Considerando que estas observações foram realizadas para extrações efetuadas em pHFU 5,0, e que a solubilidade de MIC aumenta consideravelmente conforme aumenta a acidez, podemos prever a grande utilidade do sistema proposto, em extrações que envolvam baixos valores de pHFU. É importante salientar que uma severa diminuição do volume de fase orgânica não é um problema que afete o sistema água-etanol-MIC nas proporções em volume 2:7,5:5, proporções em que tal sistema costuma ser utilizado. A maior quantidade de consoluto utilizada no novo sistema é que propicia o aparecimento deste grave problema.

IV.3 - FASE ÚNICA COMO MEIO DE COMPLEXAÇÃO DE Fe, Cu, Co, Ni, Pb e Zn

A influência que solventes diversos exercem num sistema de extração líquido-líquido, é geralmente estudada através de curvas de extração; infelizmente, a elaboração de citadas curvas implica a necessidade de realizar demorados processos, os quais atentam contra a viabilidade deste recurso, especialmente nos estudos que envolvem um grande número de íons metálicos. Aproveitando o fato que os íons estudados formam com HTTA quelatos coloridos, o estudo foi realizado através de curvas de complexação, as quais podem ser obtidas num tempo relativamente curto.

Sabe-se que dos seis íons metálicos estudados, apenas ferro (III) forma com HTTA complexo de coordenação saturada /67/. As espécies restantes, apresentam grande tendência a formar complexos de coordenação insaturada, hidratos que são extraídos com maior eficiência por solventes de elevada polaridade. A partir deste ponto de vista, resulta natural supor que cicloexano apresente menor eficiência que MIC na extração deste tipo de complexos, diferença que não poderia ser detectada através do estudo de curvas de complexação. Mesmo reconhecendo a existência desta aparente inconsistência, optamos pelas curvas de complexação, fundamentalmente porque acreditamos que neste sistema de extração por fase única, a extração de complexos de ambos tipos não é significativamente diferenciada. Em primeiro lugar, o solvente extrator contém uma importante proporção de MIC, o que faz com que a polaridade aumente consideravelmente em relação a cicloexano puro. Em segundo lu-

gar, consideramos que a alta proporção de etanol contribui para a formação de solvatos menos hidrofílicos, extraíveis mais eficientemente, ainda em solventes de polaridade relativamente baixa /28/.

Os argumentos acima mencionados levaram-nos a supor que as diferenças produzidas na eficiência da extração diminuem notavelmente a sua significância, quando solventes diversos, embora de polaridades diferentes, participam num sistema de extração por fase única com estas características. Sendo assim, nossa atenção estará voltada para a avaliação de diferenças produzidas na etapa de complexação, as quais, logicamente, podem ser estudadas através da elaboração de curvas de complexação.

Martins e Neto / 45/ , nos estudos tendentes a elucidar o efeito TEA, mostraram que a utilização de bases diversas provoca mudanças no equilíbrio que dá formação à espécie ativa do quelante (íon enolato), o que se traduz em formação de quantidades adicionais de tal espécie. Este efeito afeta diretamente a complexação dos íons metálicos, razão pela qual também pode ser estudado convenientemente através da confecção de curvas de complexação.

A elaboração das curvas de complexação foi precedida de estudos espectrais, tendentes a caracterizar o comportamento dos complexos TTA-Metal e soluções de branco de reagentes. Os espectros mais significativos são apresentados nas Figuras IV.2 e IV.3. Em todos os casos preferiu-se renunciar à utilização de comprimento de onda de máxima absorção, devido à forte absorção apresentada pelo branco neste mesmo comprimento. As medições foram feitas, portanto, em comprimentos de onda próximos, menos interferidos pelo sinal do agente quelante (para Fe^{3+} 510 nm, Co^{2+} e Ni^{2+} 420 nm

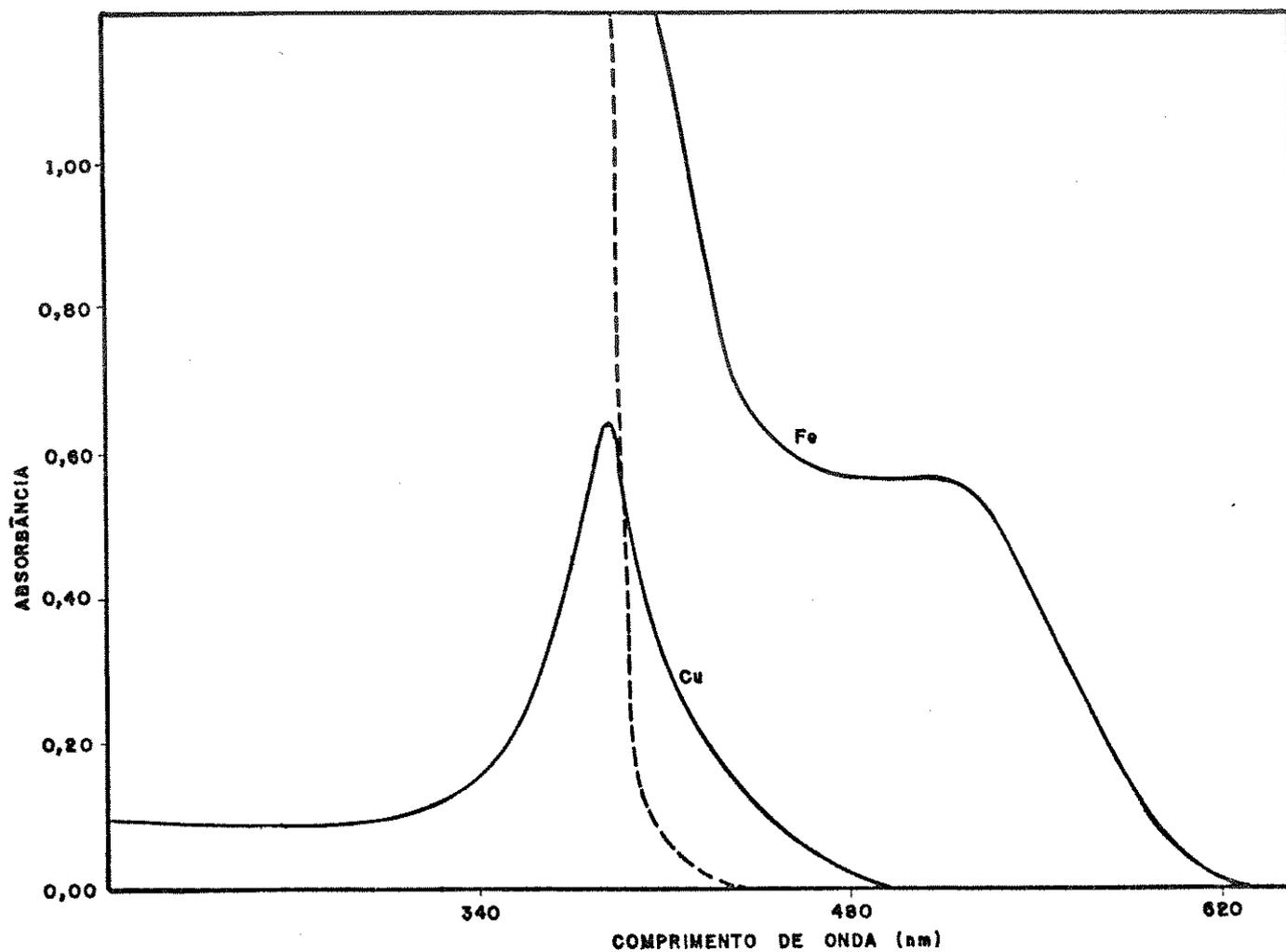


Figura IV.2 - Varreduras espectrais dos complexos de Fe e Cu com HTTA.

HTTA: $1,7 \times 10^{-2}$ M em FU, Fe: 200 μ g, Cu: 500 μ g,
pHFU: 5, base: NH_4OH .

-----: sinal do branco

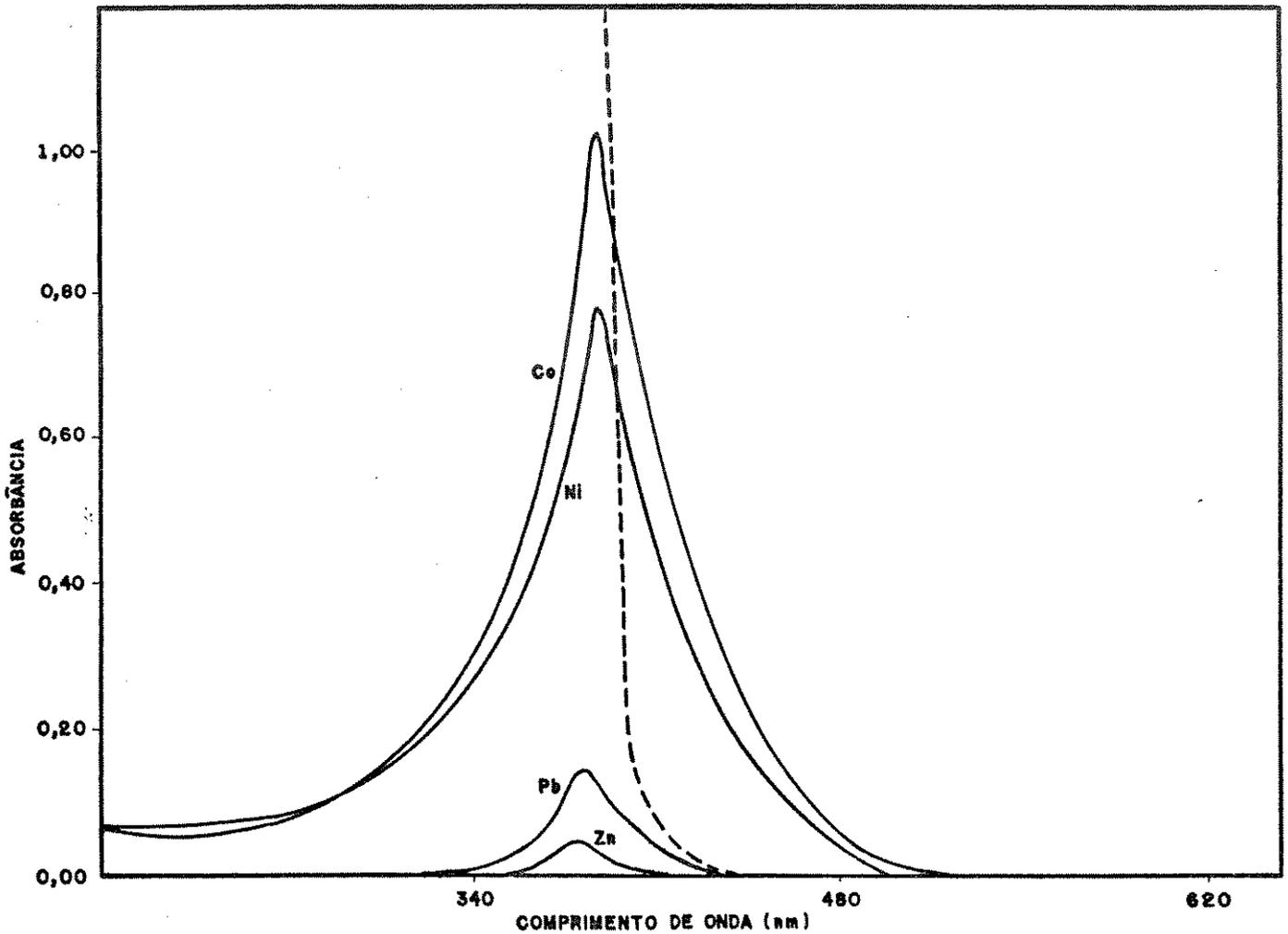


Figura IV.3 - Varreduras espectrais dos complexos de Co, Ni, Zn e Pb com HTTA.

HTTA: $1,7 \times 10^{-2}$ M em FU, Co: 500 μ g, Ni: 800 μ g,
 Pb: 600 μ g, Zn: 800 μ g, pHFU: 5, base: NH_4OH .

-----: sinal do branco

e Cu^{2+} 405 nm).

Inicialmente pensou-se na possibilidade de confeccionar as curvas de complexação utilizando dois brancos de reagentes, um para valores de pHFU baixos (1-4) e outro para valores mais altos (5-8). Infelizmente verificou-se que a absorbância apresentada pelo agente complexante varia significativamente em intervalos de pHFU relativamente pequenos. Sendo assim, fez-se necessário acompanhar cada ponto das curvas de complexação com um ensaio em branco (Figura IV.4).

Utilizando hidróxido de sódio como base de acerto de pHFU e seguindo rigorosamente a ordem de adição de reagentes: água, alíquota de solução padrão, etanol, solução de HTTA no solvente testado - obteve-se para Fe^{3+} , na primeira tentativa, uma curva de complexação que difere totalmente do comportamento esperado; isto é, conforme aumentava-se o pHFU a complexação diminuía. Considerando que a solução padrão do íon metálico encontra-se com uma acidez equivalente a uma concentração 0,1M de HNO_3 , resultou natural supor que a adição preliminar de água e posterior de etanol, estariam elevando o pHFU do sistema a valores em que a hidrólise da espécie metálica teria começo, suposição que é corroborada pelo aparecimento de coloração amarelada no momento da adição do soluto. Utilizando 0,8 mL de água, 0,4 mL de solução padrão e 16,0 mL de etanol, verificou-se que o "pH" alcança valores superiores a 2, suficiente como para provocar, nestas condições, a hidrólise de Fe^{3+} . Utilizando amônia como base de ajuste de pHFU verificou-se, em forma qualitativa, que o problema originado pela hidrólise da espécie metálica, embora de menor intensidade, também acon-

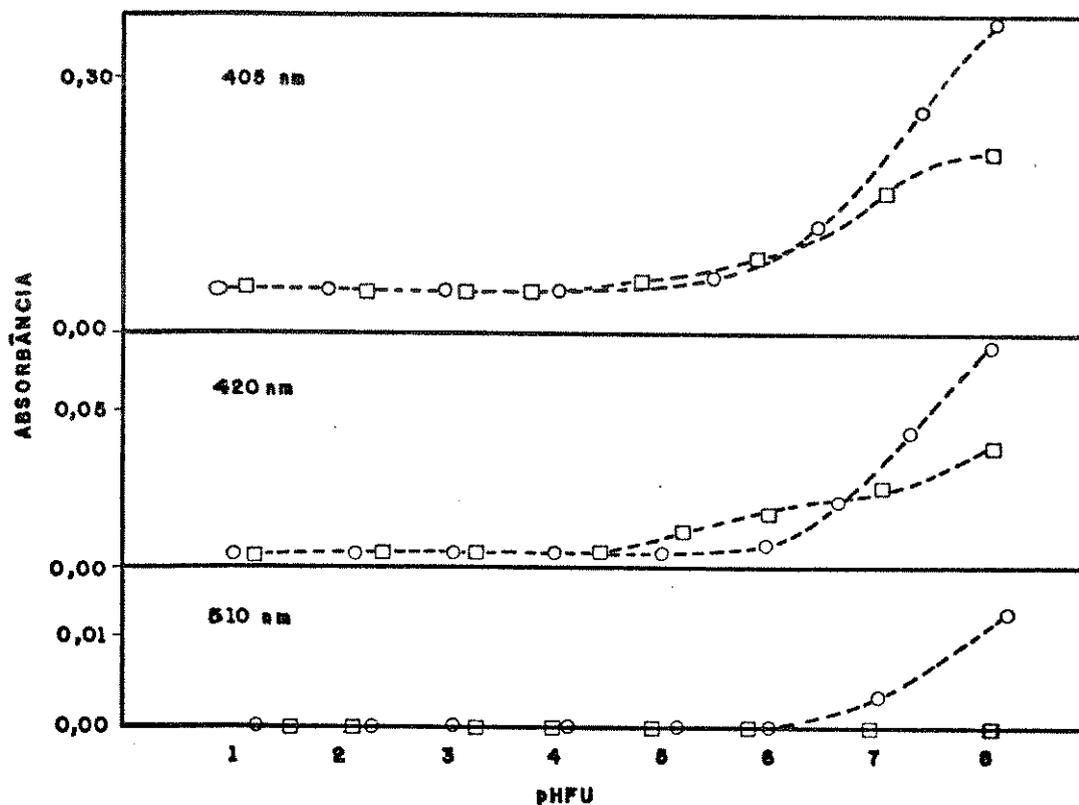


Figura IV.4 - Efeito do pHFU na absorbância dos brancos da complexação FU.

Solvente: MIC

HTTA: $1,7 \times 10^{-2}$ M em FU

Referência: FU pura

□ NH₄OH

○ TEA

tece. Assumindo que o comportamento anômalo de Fe^{3+} , com respeito à complexação, é devido a competição da reação de hidrólise, decidiu-se aumentar a acidez da fração aquosa a valores que permitissem a obtenção de pHFU inferior a 1, logo após adicionado o consoluto. Comprovou-se que utilizando solução aquosa de HNO_3 2M, em vez de água, o pHFU do sistema após a adição de etanol, alcança valores próximos a 0,5, pHFU suficientemente baixo para evitar hidrólise do íon metálico. Logo, por mostrar-se eficiente na resolução dos problemas observados para Fe^{3+} , a utilização do sistema modificado foi estendida a todos os íons metálicos estudados. Na Figura IV.5 pode-se observar as curvas com NaOH, nas condições que favorecem a hidrólise e com hidróxido de amônio nas condições otimizadas.

Se se admite que a absorvância máxima obtida na curva de complexação de formato normal (aproximadamente 1,5 em pHFU 6) corresponde à total complexação do íon metálico, é possível estimar que no caso anormal, a complexação atinge aproximadamente 30% da espécie metálica, em idênticas condições de pHFU, sendo que 70% se encontraria numa forma hidrolizada. Comparando os valores de absorvância obtidos em ambas as curvas de pHFU 2,2 (pHFU inicial da curva de comportamento anômalo), e assumindo que a curva de complexação normal não está sujeita a problemas de hidrólise, pode-se estimar que a hidrólise, no caso anômalo e neste valor de pHFU, não atinge mais que 30% da espécie metálica. O fato de uma curva mostrar hidrólise progressiva, nas mesmas condições finais em que a outra não mostra indícios de hidrólise, levou-nos a pensar na possibilidade da hidrólise ser uma função, tanto do

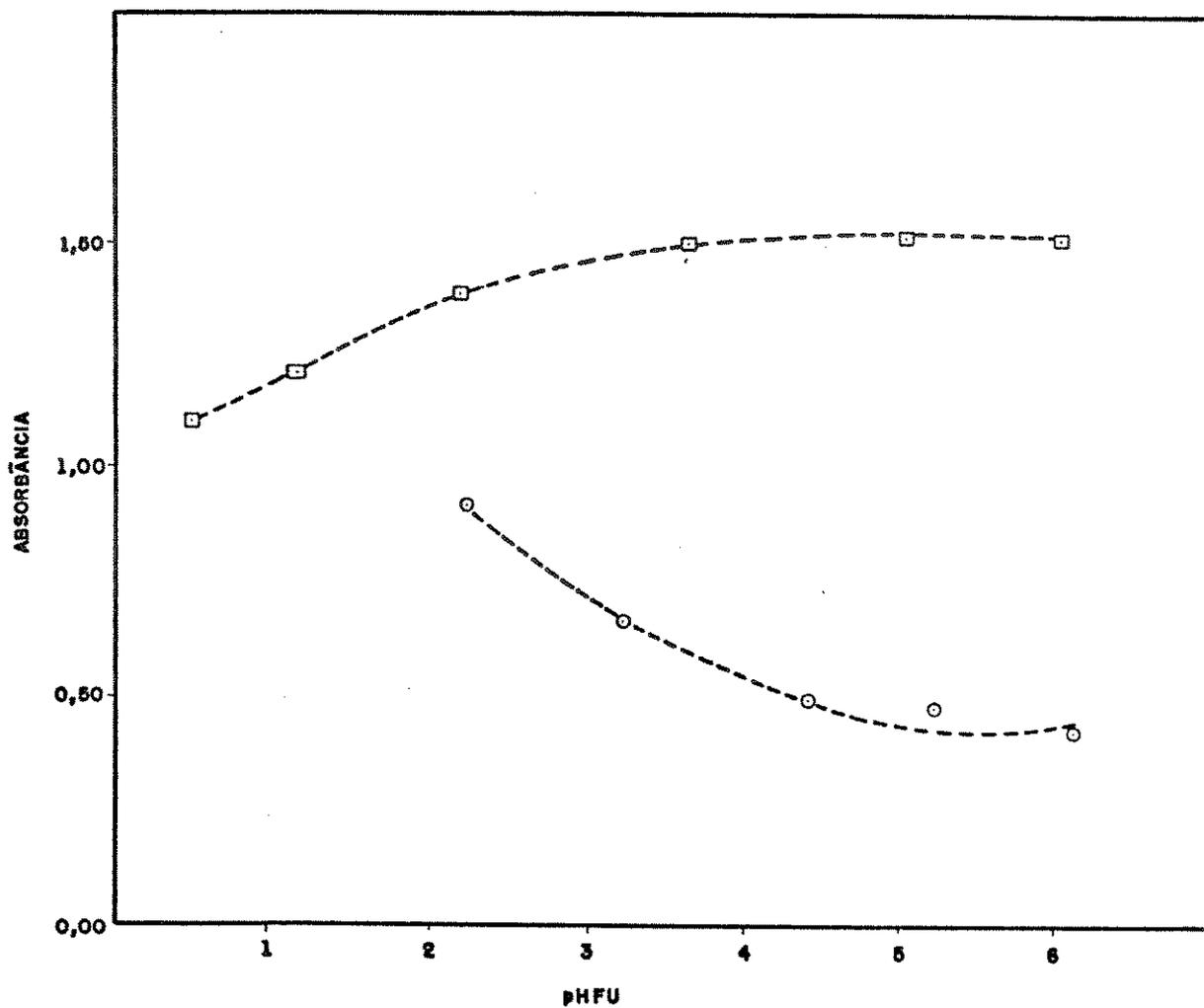


Figura IV.5 - Efeito da base e do ajuste inicial de pH na complexação FU de Fe com HTTA.

Solvente: MIC

Volume da FU: 20,8 mL

Ferro: 200 µg

λ: 510 nm

HTTA: $1,7 \times 10^{-2}$ M em FU

Celas: 1 cm

Referência: FU pura

□ NH₄OH . com ajuste inicial de pH

○ NaOH . sem ajuste inicial de pH

pHFU inicial da solução como da força da base utilizada no acerto de pHFU.

Com exceção de Fe(III), as demais curvas de complexação foram obtidas com 800 μg do íon metálico. A maior intensidade de absorção mostrada pelo complexo Fe-TTA, permitiu a obtenção de curvas de complexação utilizando-se 200 μg de Fe^{3+} .

Os espectros apresentados nas Figuras IV.2 e IV.3 mostram a importante absorção verificada para o agente quelante nas proximidades dos comprimentos de onda de máxima absorção registrados para os complexos estudados. Para as espécies Fe(III), Cu(II), Ni(II) e Co(II), estas interferências são discretas, o que permite a diminuição do seu efeito, simplesmente, por utilização de comprimentos de onda algo deslocados do máximo, onde as interferências perdem intensidade. Para as espécies metálicas Pb(II) e Zn(II), no entanto, as interferências devidas à absorção do quelante adquirem carácter crítico, em parte favorecidas pela baixa absorção apresentada pelos respectivos complexos. Os espectros obtidos para ambos complexos (vide Figura IV.3) mostram os picos de absorção, completamente cobertos pela banda de absorção do quelante, o que faz com que não existam comprimentos de onda menos interferidos, que possam ser utilizados na confecção das curvas de complexação. Utilizando quantidades de íon metálico duas ou três vezes maiores que as usualmente empregadas (800 μg), consegue-se aumento nos picos de absorção do complexo e diminuição da banda de absorção do quelante; contudo, tais medidas não são suficientes de modo a permitir significativa diminuição da interferência.

Utilizando 800 μg de íon metálico, elaborou-se as cur-

vas de complexação para Zn(II) e Pb(II), em triplicata, constando-se uma baixa reprodutibilidade dos resultados. Considerando que o efeito das bases verifica-se como ligeiras modificações nas curvas de complexação, modificações que poderiam ser confundidas com diferenças devidas a baixa reprodutibilidade das medidas, decidiu-se não realizar curva de complexação para os elementos citados, destacando que a inviabilidade do estudo deve-se a propriedades intrínsecas das espécies químicas envolvidas.

A possibilidade de elaborar curvas de complexação utilizando grandes quantidades de íon metálico, foi descartada por considerar-se que o efeito da base perde significação, conforme aumenta-se a concentração do íon metálico.

IV.3.1 - Efeito das Bases

A influência que bases diferentes produzem na complexação, foi estudada separadamente nos sistemas propostos e de referência.

Utilizando o sistema de fase única constituído por metilisobutilcetona, obtiveram as curvas de complexação apresentadas nas Figuras IV.6 a IV.9. Para as espécies metálicas Cu(II), Co(II) e Ni(II) aprecia-se ligeiras diferenças na complexação, quando o pHFU é ajustado com bases diferentes. Nos três casos observa-se maior complexação com utilização de TEA, numa faixa compreendida aproximadamente entre pHFU 1 e 5, acima deste último valor, a complexação se faz mais intensa com a utilização de amônia.

A influência das bases na complexação de Ferro (III),

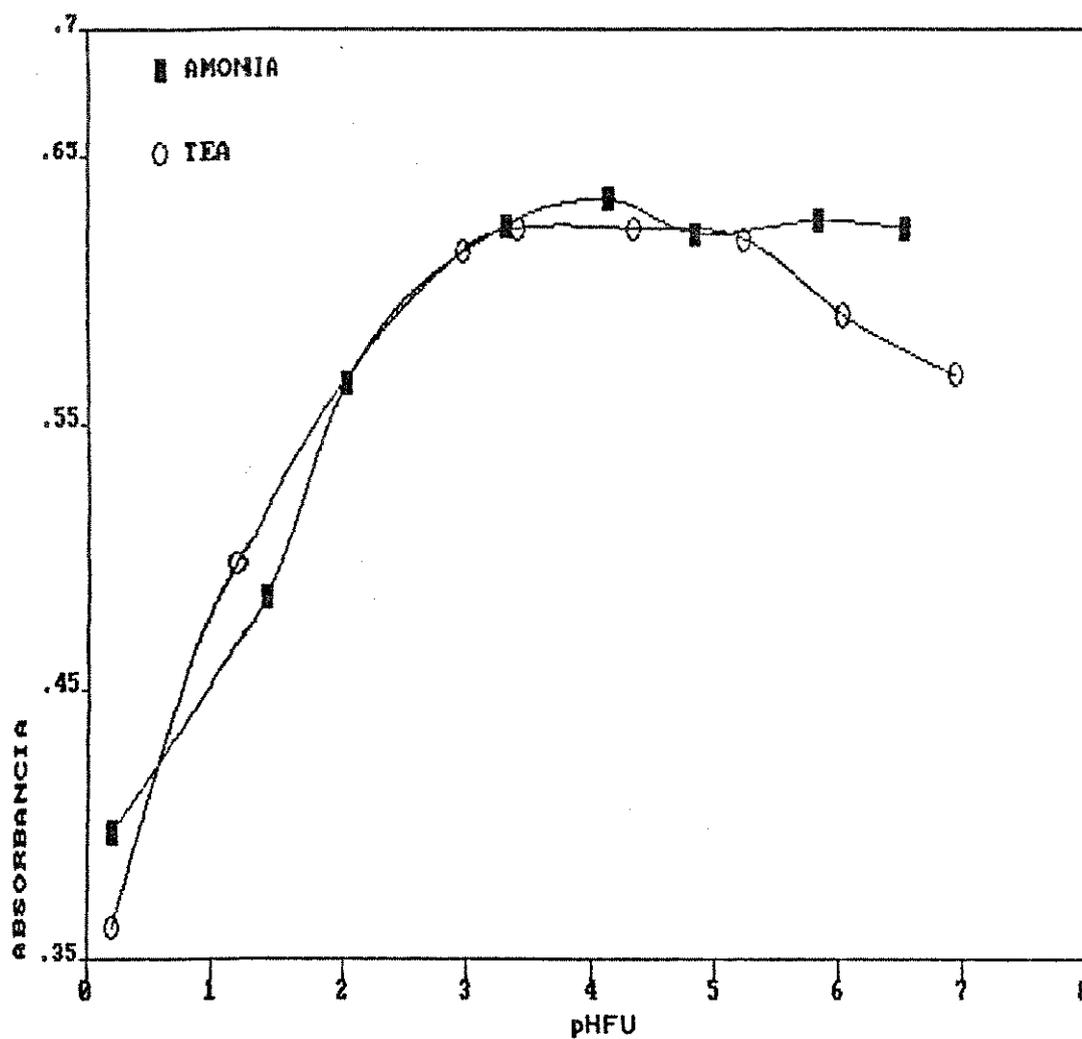


Figura IV.6 - Curvas de complexação de ferro com HTTA. Efeito das bases no solvente FU (MIC).

Volume da FU: 25,0 mL

Concentração HTTA: $1,7 \times 10^{-2}$ M em FU

μ g de metal: 200 μ g

Comprimento de onda: 510 nm

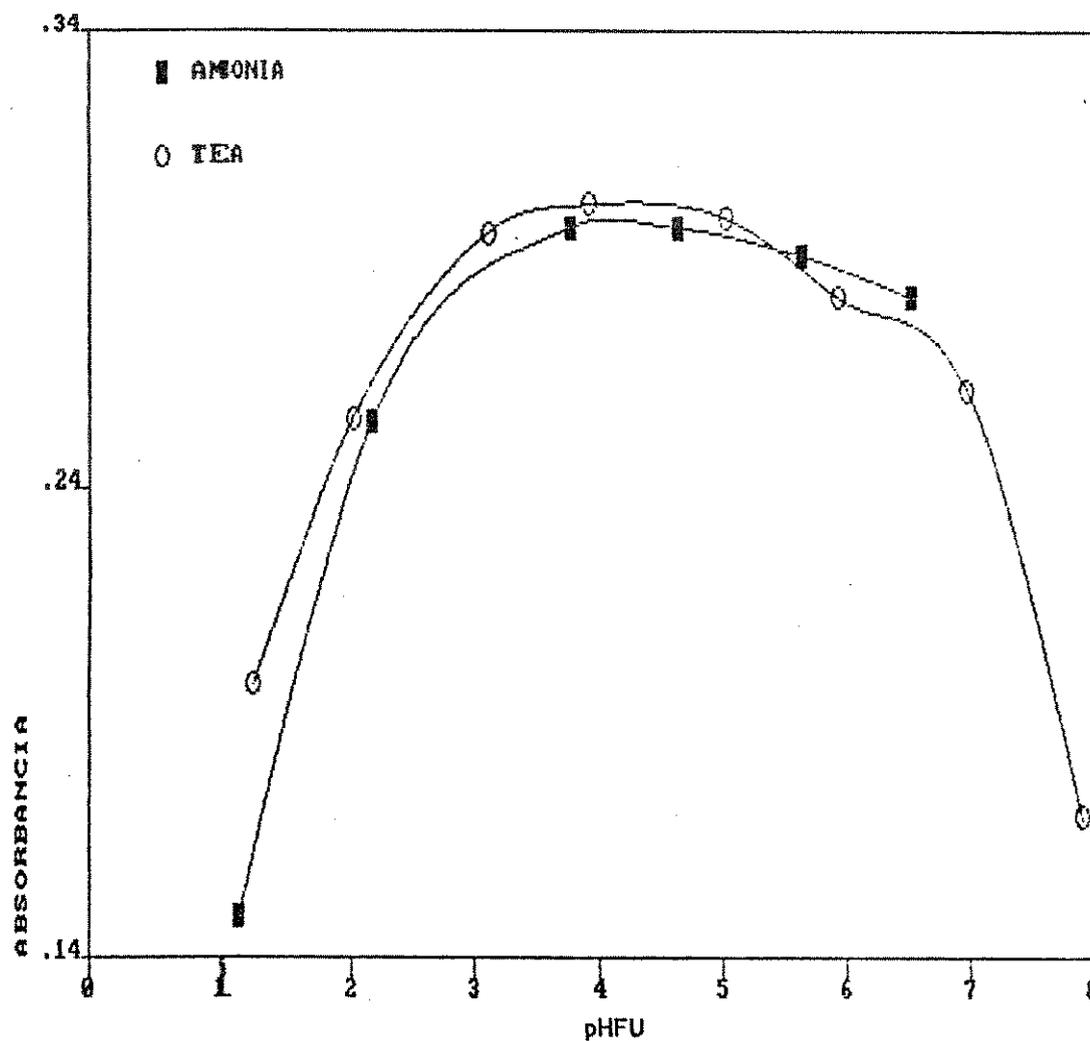


Figura IV.7 - Curvas de complexação de cobre com HTTA. Efeito das bases no solvente FU (MIC).

Volume da FU: 25,0 mL

Concentração HTTA: $1,7 \times 10^{-2}$ M em FU

Massa de metal: 800 μ g

Comprimento de onda: 405 nm

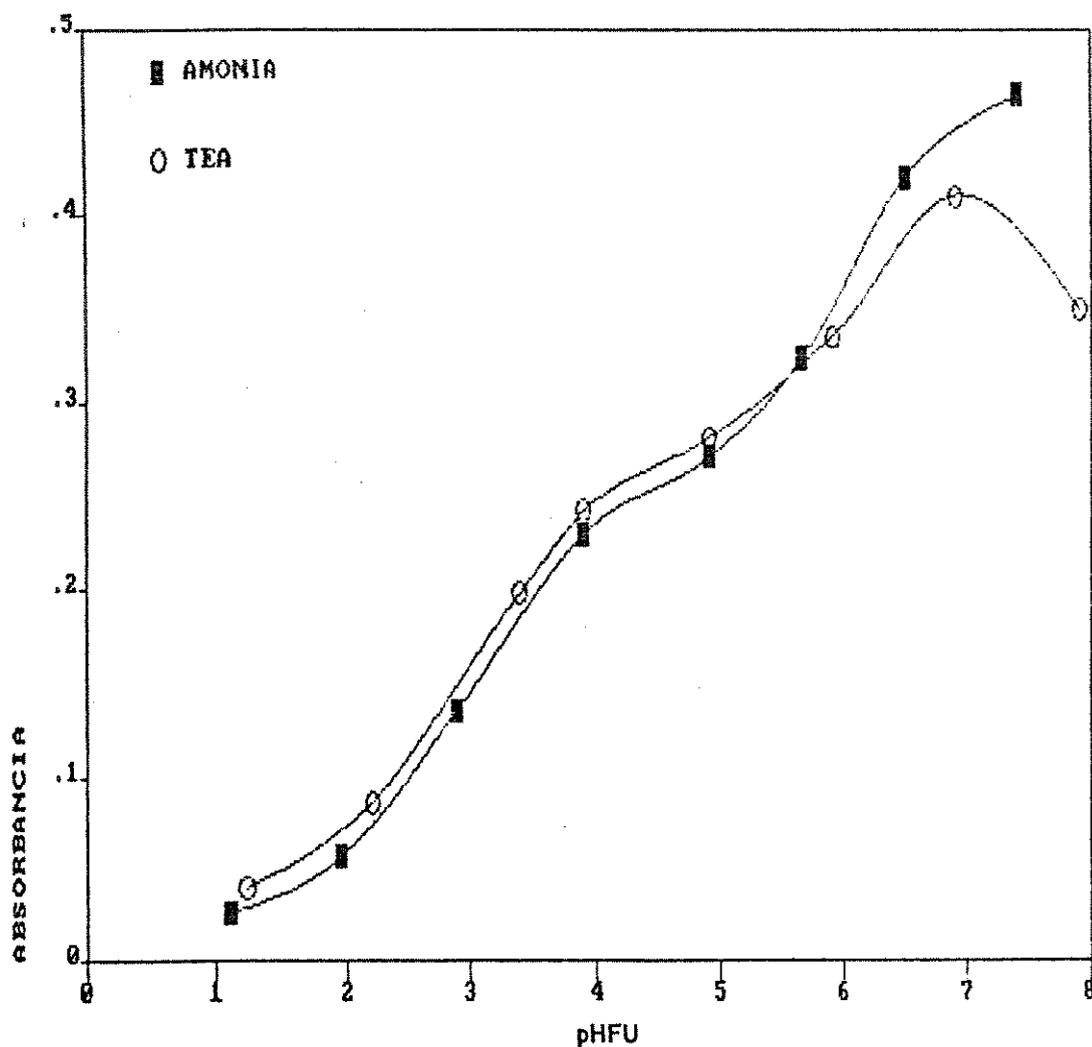


Figura IV.8 - Curvas de complexação de cobalto com HTTA. Efeito das bases no solvente FU (MIC).

Volume da FU: 25,0 mL

Concentração HTTA: $1,7 \times 10^{-2}$ M em FU

Massa de metal: 800 μ g

Comprimento de onda: 420 nm

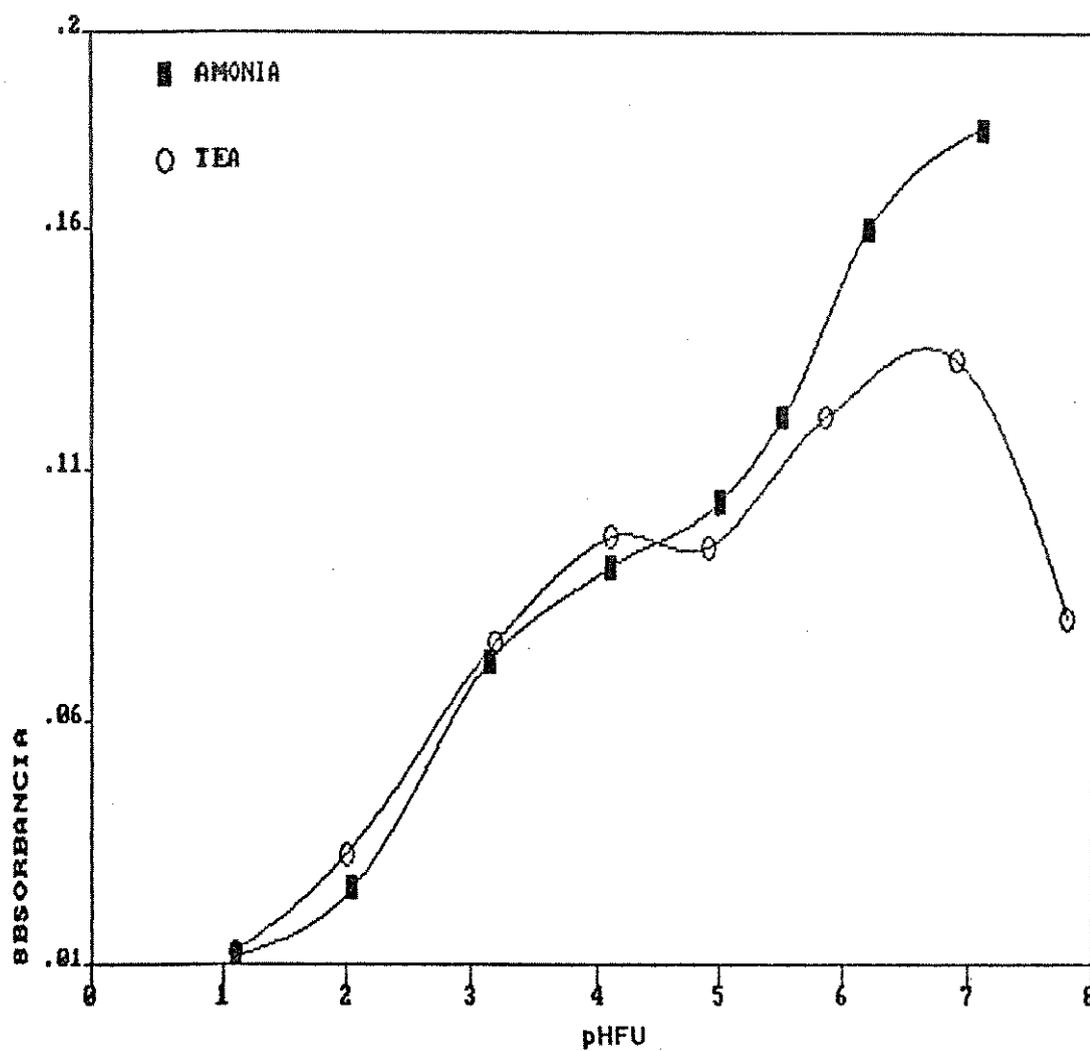


Figura IV.9 - Curvas de complexação de níquel com HTTA. Efeito das bases no solvente FU (MIC).

Volume da FU: 25,0 mL

Concentração HTTA: $1,7 \times 10^{-2}$ M em FU

Massa de metal: 800 μ g

Comprimento de onda: 420 nm

não se apresenta na forma de uma tendência bem definida. Observa-se que entre pHFU 1 e 5, produzem-se diferenças pouco significativas na complexação. Entre pHFU 6 e 7, verifica-se uma violenta queda na complexação de todas as espécies estudadas, com a utilização de TEA.

Com bases nestes antecedentes pode-se observar que o efeito TEA, embora pouco significativo, é evidente para os íons metálicos Cu(II), Co(II) e Ni(II). De acordo com as conclusões de Capri /6/, o efeito da base se faz significativo em certos valores de pHFU, o que depende da força da base. Segundo nossas observações, o efeito TEA verifica-se entre pHFU 1 e 5, faixa em que a concentração da forma enólica do ligante aumenta consideravelmente, quando utiliza-se TEA como base do acerto do pHFU /6/. A diferença entre nossos resultados e os de Capri /6/ nos faz supor que utilizando maiores quantidades de consoluta diminui-se a importância do efeito TEA nas complexações.

A diminuição observada na complexação em elevados valores de pHFU, poderia ser explicada em termos de competição entre as reações de formação do complexo e hidrólise do íon metálico. Logicamente que uma interpretação mais acabada deste efeito, requer a realização de estudos mais profundos que escapam dos objetivos deste trabalho.

O fato deste efeito mostrar-se muito mais dramático quando utiliza-se TEA, nos leva a pensar em certos fenômenos - não esclarecidos - provocados pelas maiores quantidades de TEA que são necessárias para alcançar um certo valor de pHFU, com respeito à quantidade de hidróxido de amônia requerida para alcançar idênti-

co valor.

Utilizando mistura MIC-cicloexano como solvente extrator, obteve-se as curvas de complexação apresentadas nas Figuras IV.10 a IV.13. A complexação dos íons Fe^{3+} , Co^{2+} e Ni^{2+} novamente mostra diferenças de intensidade que confirmam a validade do efeito TEA. A complexação de níquel e cobalto mostra tendência similares às observadas no sistema que utiliza MIC como solvente, contudo, as diferenças produzidas por utilização de uma ou outra base não apresentam um significado relevante.

Para cobre (II) observa-se um comportamento diferente. Em valores de pHFU inferiores a 2,5, a complexação mostra-se levemente maior com a utilização de TEA, acima deste valor, a complexação se faz muito mais intensa utilizando amônia.

A complexação de ferro (III) mostra significativas diferenças que confirmam, mais uma vez, o favorável efeito produzido pela utilização de TEA.

O conjunto de observações, obtido através das curvas de complexação elaboradas com ambos sistemas, confirma a ocorrência de modificações na complexação quando se utiliza TEA como base do ajuste de pHFU, modificações que geralmente apresentam-se na forma de complexação mais intensa. De modo geral, podemos observar, então, que o efeito TEA, embora muitas vezes de pequena relevância, manifesta-se modificando a complexação das espécies metálicas.

O fato de ferro (III) mostrar um efeito TEA de grande magnitude no sistema água-etanol-mistura, enquanto que no sistema água-etanol-MIC o efeito não chega a gerar tendência alguma, leva-

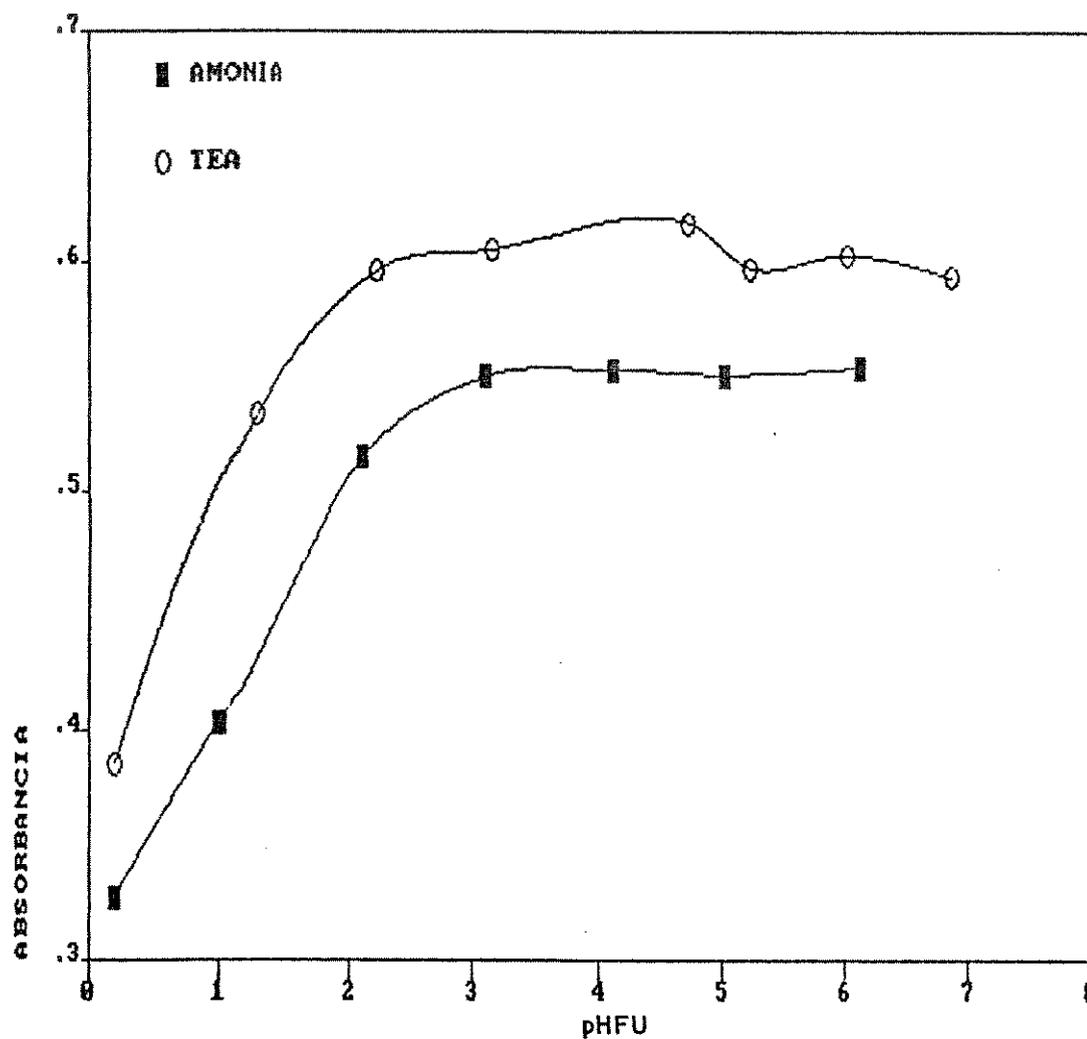


Figura IV.10 - Curvas de complexação de ferro com HTTA. Efeito das bases no solvente FU (mistura).

Volume da FU: 25,0 mL

Concentração HTTA: $1,7 \times 10^{-2}$ M em FU

Massa de metal: 200 μ g

Comprimento de onda: 510 nm

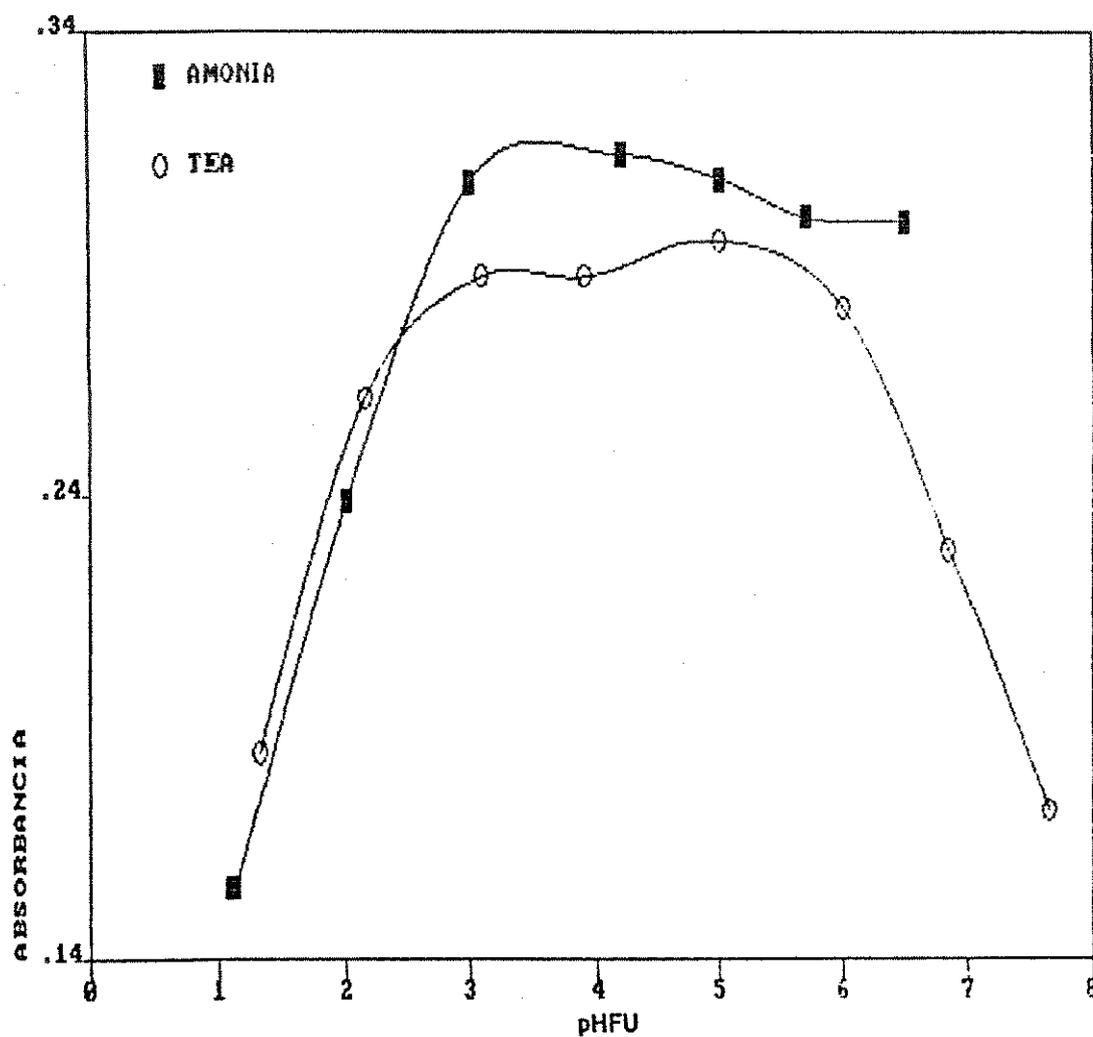


Figura IV.11 - Curvas de complexação de cobre com HTTA. Efeito das bases no solvente FU (mistura).

Volume da FU: 25,0 mL

Concentração HTTA: $1,7 \times 10^{-2}$ M em FU

Massa de metal: 800 μ g

Comprimento de onda: 405 nm

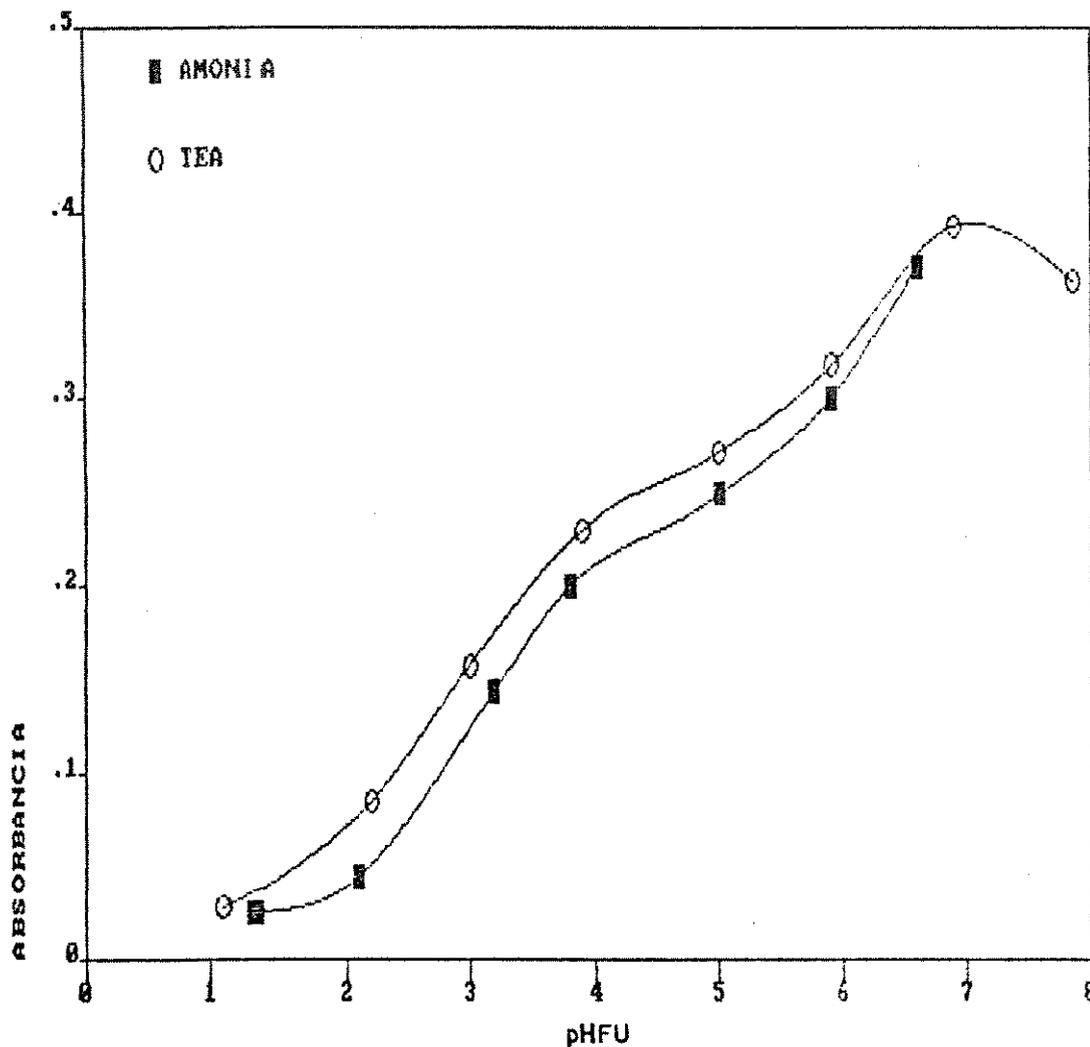


Figura IV.12 - Curvas de complexação de cobalto com HTTA. Efeito das bases no solvente FU (mistura).

Volume da FU: 25,0 mL

Concentração HTTA: $1,7 \times 10^{-2}$ M em FU

Massa de metal: 800 μ g

Comprimento de onda: 420 nm

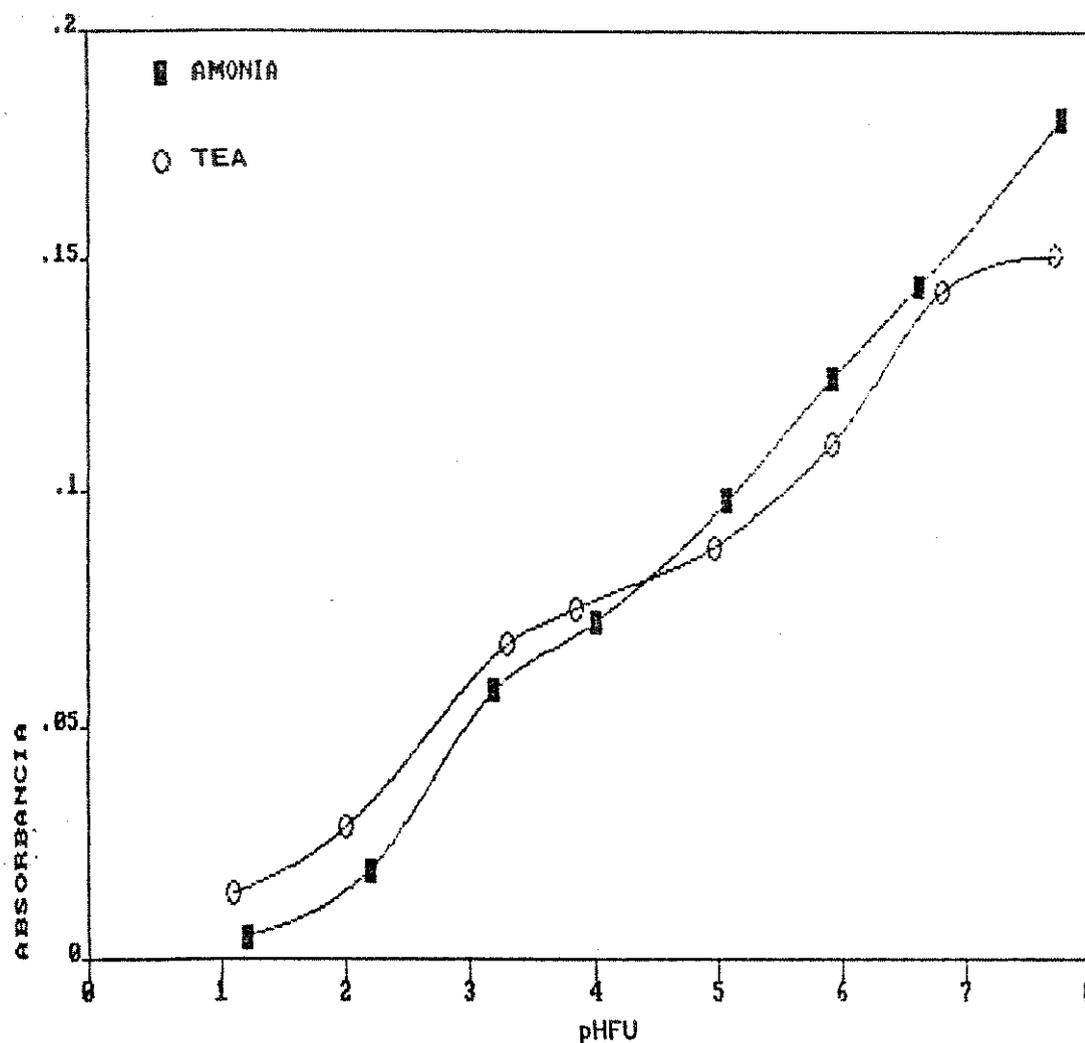


Figura IV.13 - Curvas de complexação de níquel com HTTA. Efeito das bases no solvente FU (mistura).

Volume da FU: 25,0 mL

Concentração HTTA: $1,7 \times 10^{-2}$ M em FU

Massa de metal: 800 μ g

Comprimento de onda: 420 nm

-nos pensar, em primeira instância, numa possível influência originada pelo solvente.

IV.3.2 - Efeito dos Solventes

Utilizando TEA como base de ajuste de pHFU, obtiveram-se as curvas de complexação apresentadas nas Figuras IV.14 a IV.17.

Para cobre (II) é possível observar aumento da complexação, utilizando metilisobutilcetona como solvente extrator. Acima de pHFU 5 verifica-se uma abrupta diminuição na absorbância do quelato. Da mesma forma que para Cu(II), a complexação de Co(II) é ligeiramente aumentada utilizando MIC como solvente, para valores de pHFU superiores a 3. A complexação de níquel mostra-se mais eficiente quando utiliza-se MIC como solvente extrator. Diferentemente dos dois casos anteriores, a influência do solvente mostra-se, neste caso, significativa. Para ferro (III) não é possível apreciar uma marcada tendência que diferencie o comportamento da complexação, em função da utilização de solventes extratores diferentes.

As curvas de complexação elaboradas com utilização de amônia como base de ajuste de pHFU, são apresentadas nas Figuras IV.18 a IV.21. Nelas é possível observar uma notória diferenciação entre o comportamento da complexação com um ou outro solvente extrator. Para Cu(II), a diferença verifica-se como aumento da complexação com utilização de mistura. Nos casos restantes a utilização de mistura provoca diminuição na complexação, efeito que

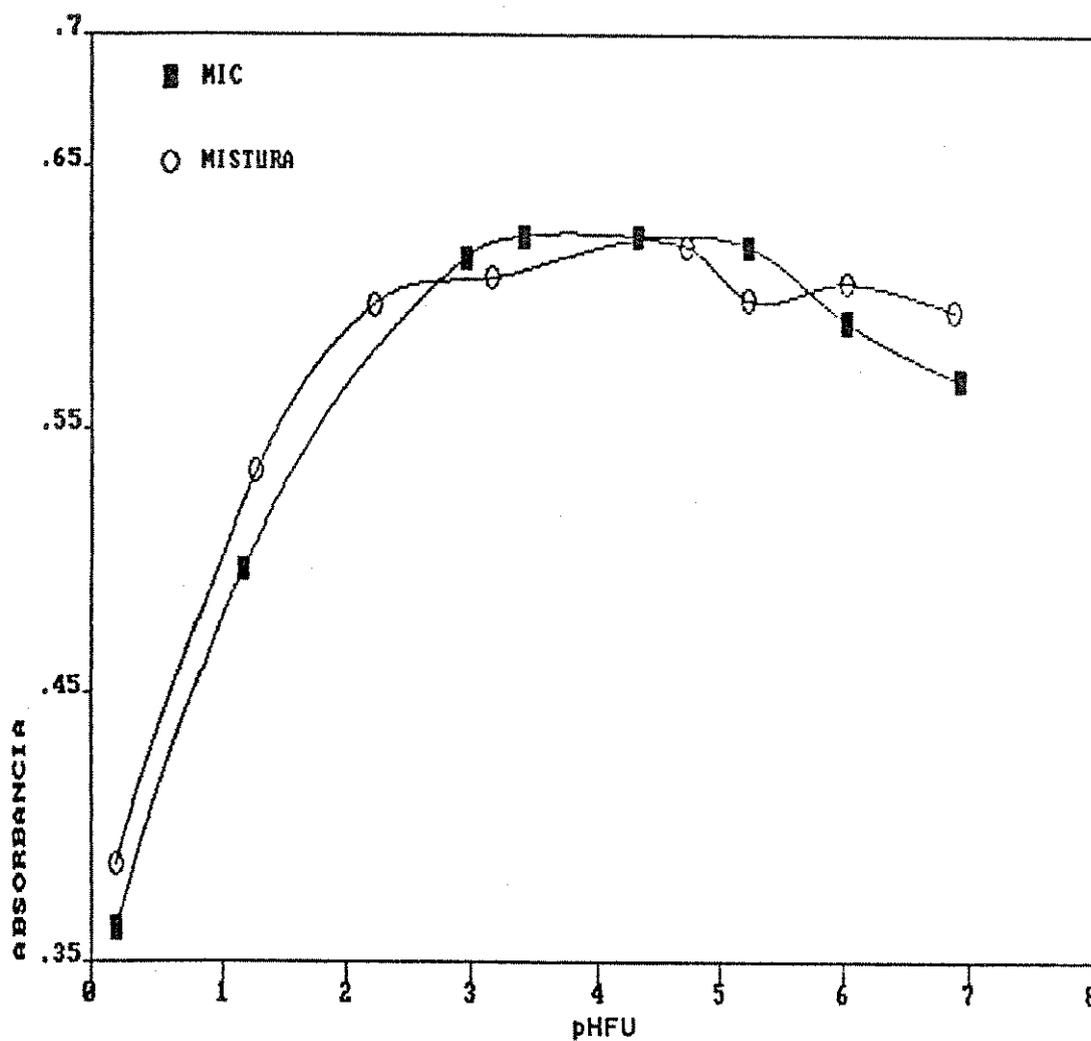


Figura IV.14 - Curvas de complexação de ferro com HTTA. Efeito dos solventes utilizando TEA.

Volume da FU: 25,0 mL

Concentração HTTA: $1,7 \times 10^{-2}$ M em FU

Massa de metal: 200 μ g

Comprimento de onda: 510 nm

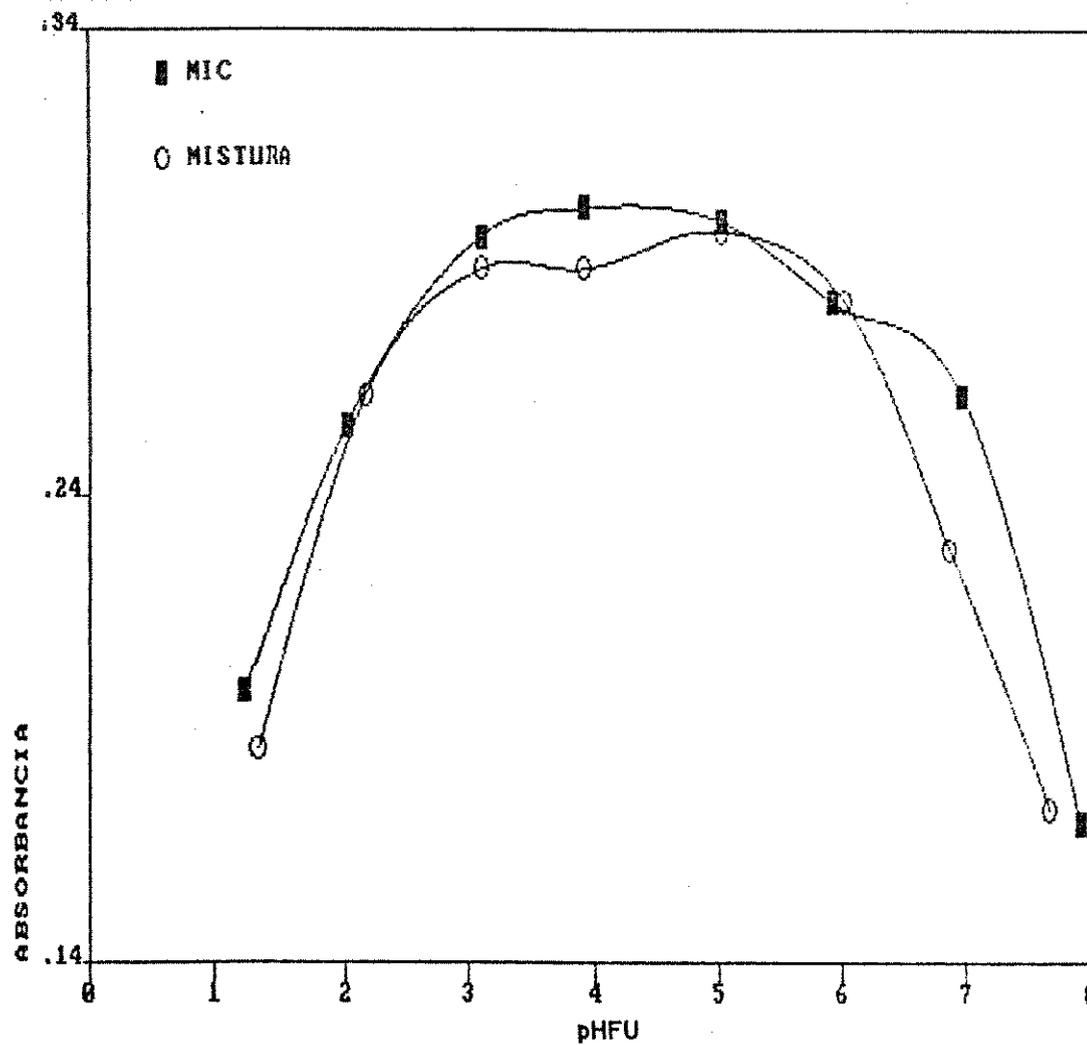


Figura IV.15 - Curvas de complexação de cobre com HTTA. Efeito dos solventes utilizando TEA.

Volume da FU: 25,0 mL

Concentração HTTA: $1,7 \times 10^{-2}$ M em FU

Massa de metal: 800 μ g

Comprimento de onda: 405 nm

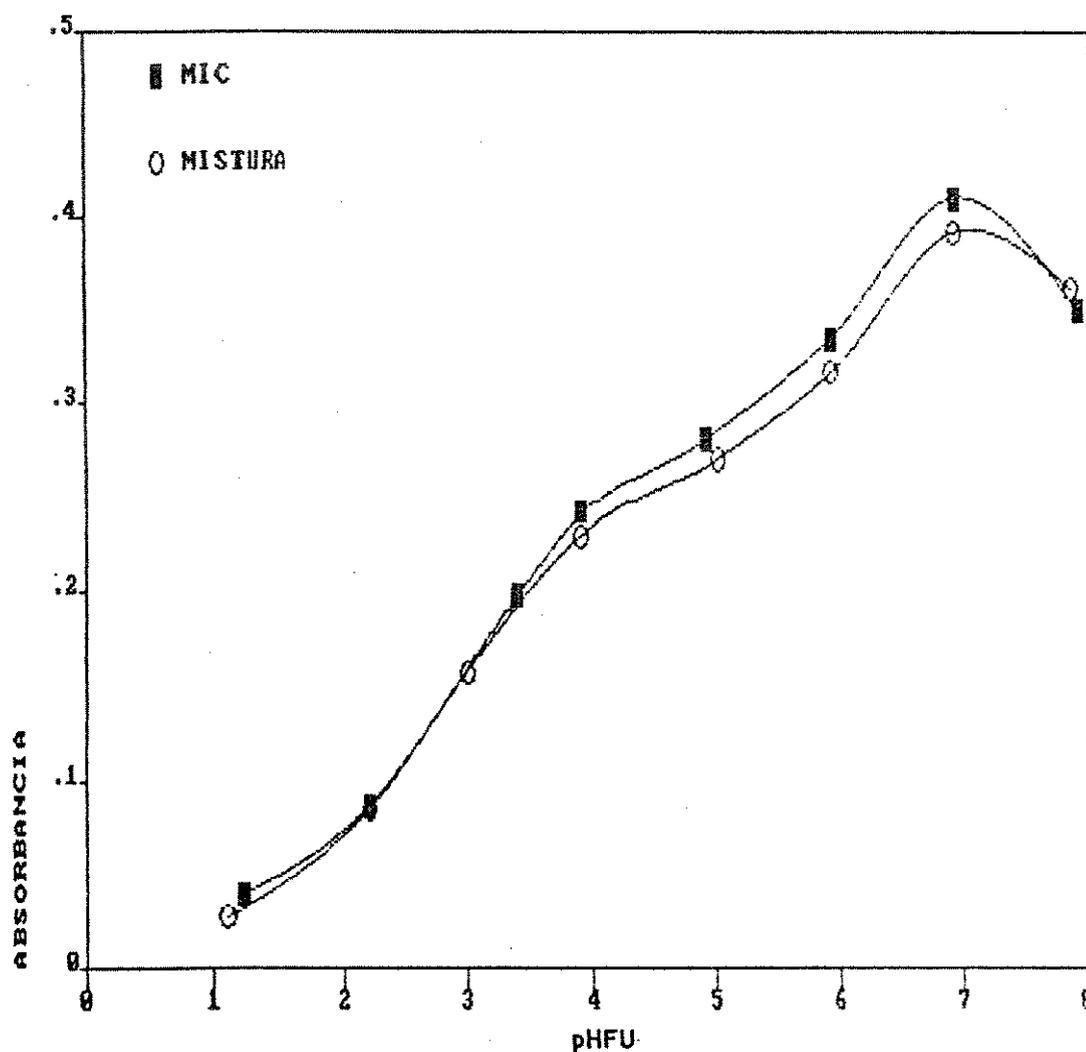


Figura IV.16 - Curvas de complexação de cobalto com HTTA. Efeito dos solventes utilizando TEA.

Volume da FU: 25,0 mL

Concentração HTTA: $1,7 \times 10^{-2}$ M em FU

Massa de metal: 800 μ g

Comprimento de onda: 420 nm

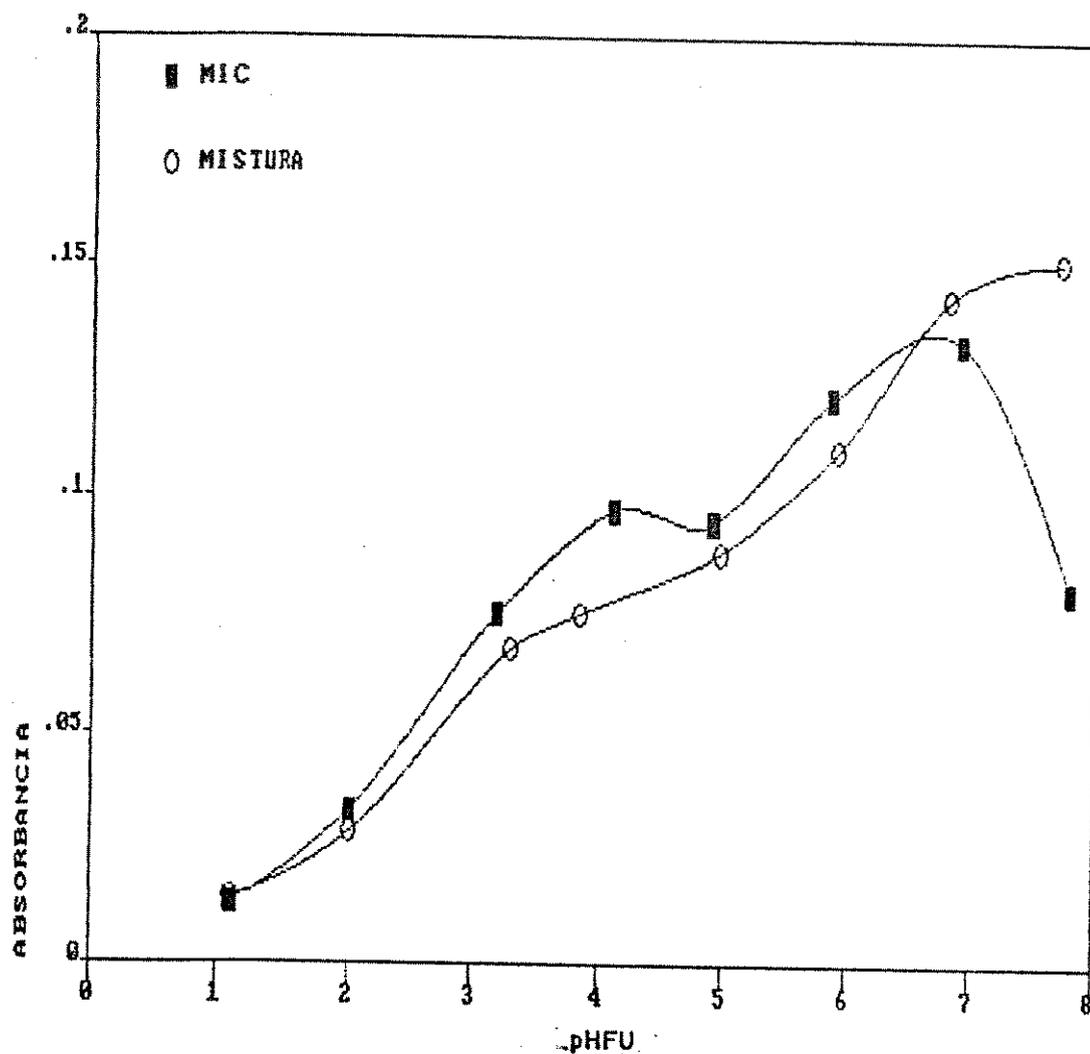


Figura IV.17 - Curvas de complexação de níquel com HTTA. Efeito dos solventes utilizando TEA.

Volume da FU: 25,0 mL

Concentração HTTA: $1,7 \times 10^{-2}$ M em FU

Massa de metal: 800 μ g

Comprimento de onda: 420 nm

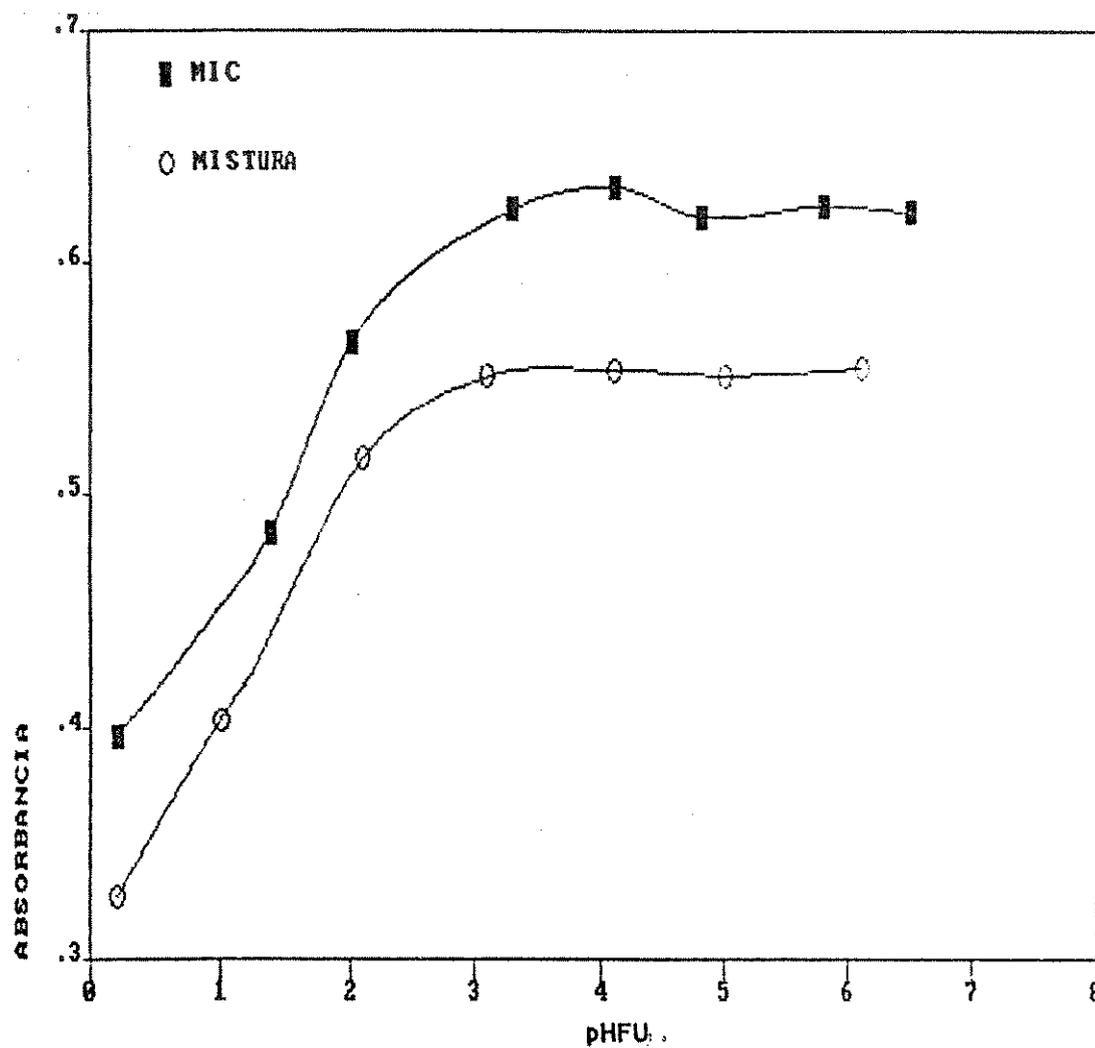


Figura IV.18 - Curvas de complexação de ferro com HTTA. Efeito dos solventes utilizando hidróxido de amônio.

Volume da FU: 25,0 mL

Concentração HTTA: $1,7 \times 10^{-2}$ M em FU

Massa de metal: 200 μ g

Comprimento de onda: 510 nm

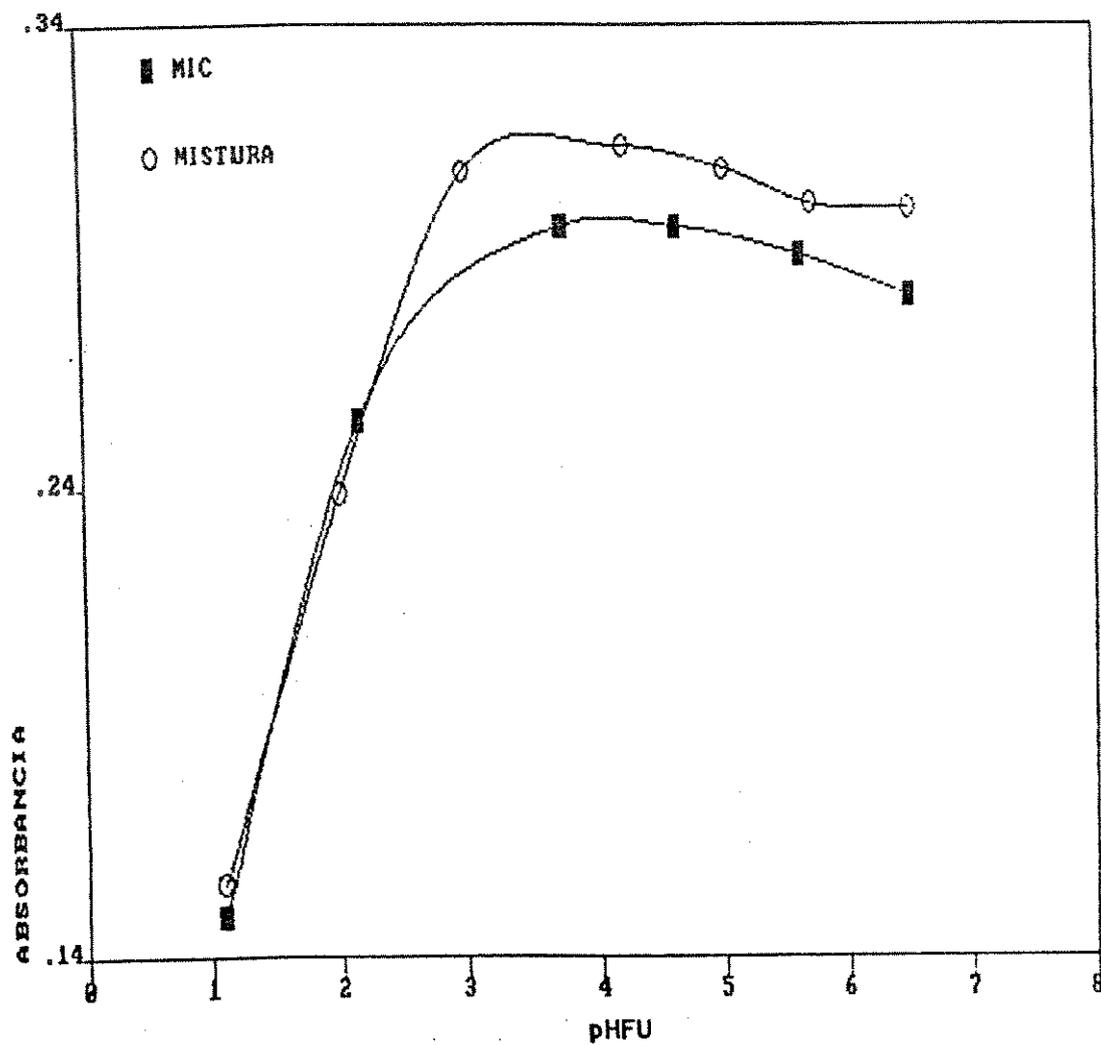


Figura IV.19 - Curvas de complexação de cobre com HTTA. Efeito dos solventes utilizando hidróxido de amônio.

Volume da FU: 25,0 mL

Concentração HTTA: $1,7 \times 10^{-2}$ M em FU

Massa de metal: 800 μ g

Comprimento de onda: 405 nm

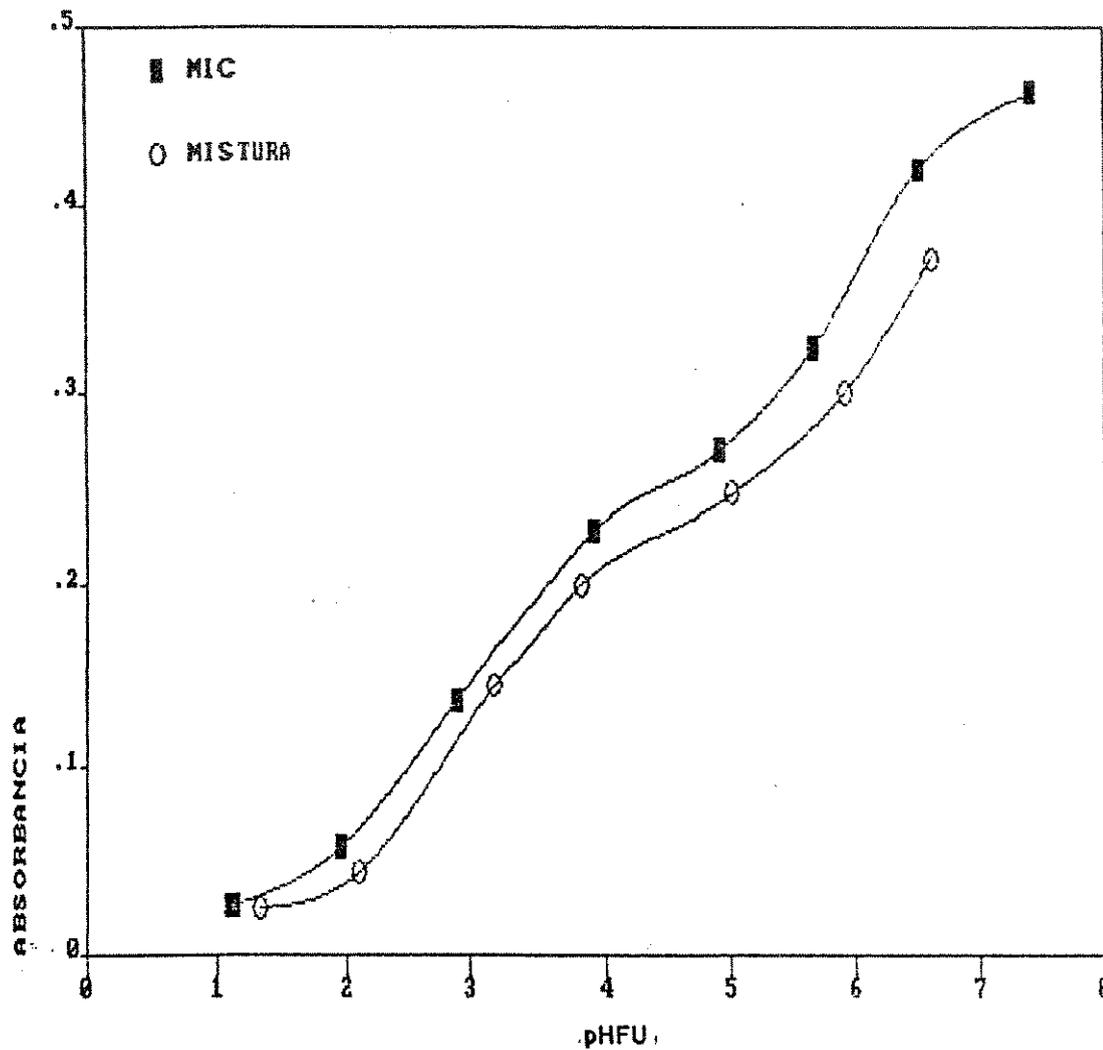


Figura IV.20 - Curvas de complexação de cobalto com HTTA. Efeito dos solventes utilizando hidróxido de amônio.

Volume da FU: 25,0 mL

Concentração HTTA: $1,7 \times 10^{-2}$ M em FU

Massa de metal: 800 μ g

Comprimento de onda: 420 nm

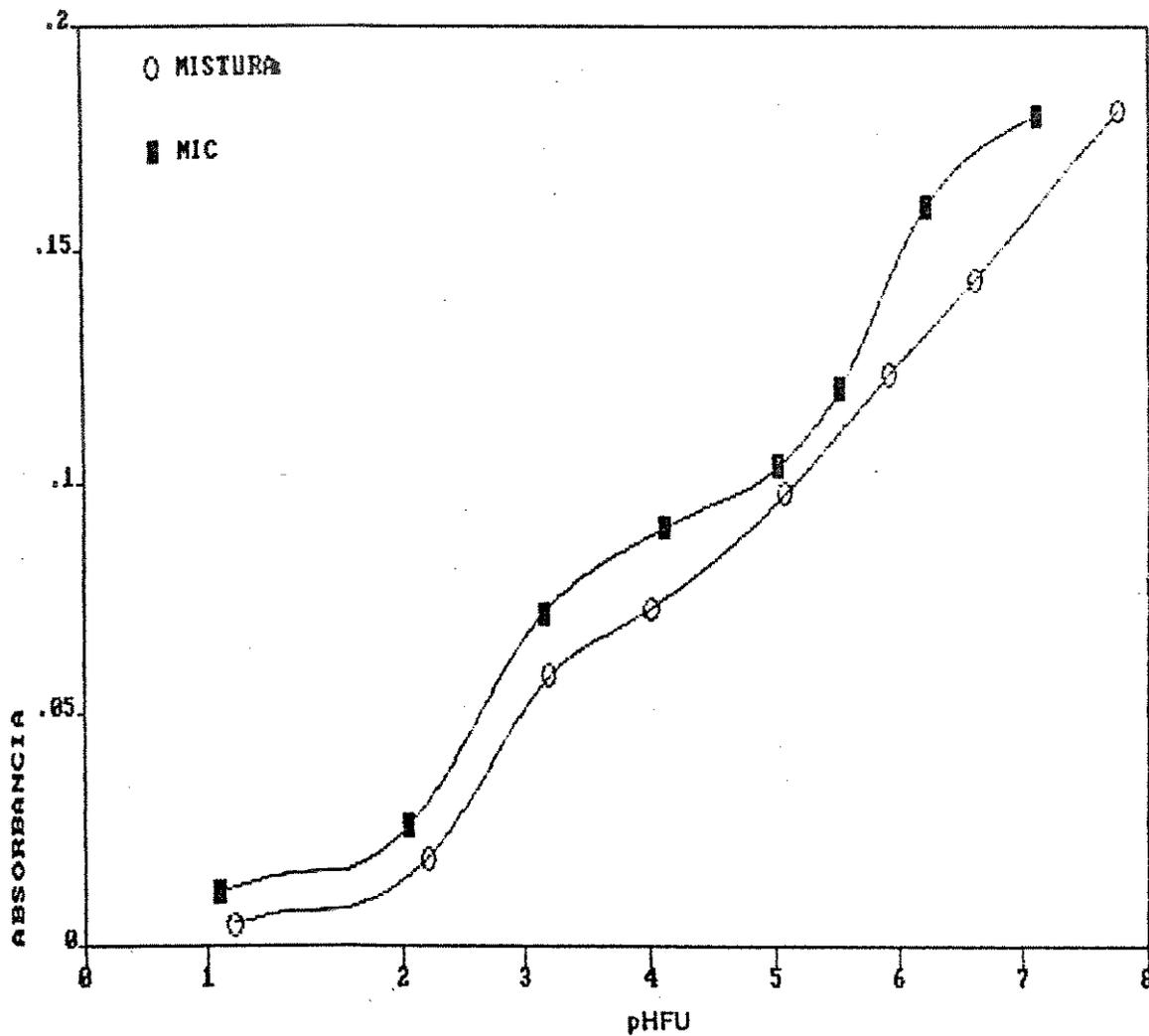


figura IV.21 - Curvas de complexação de níquel com HTTA. Efeito dos solventes utilizando hidróxido de amônio.

Volume da FU: 25,0 mL

Concentração HTTA: $1,7 \times 10^{-2}$ M em FU

Massa de metal: 800 μ g

Comprimento de onda: 420 nm

adquire grande significação para a espécie metálica Fe^{3+} .

Os resultados obtidos no estudo tendente a verificar o efeito das bases, isto é, pouca diferenciação das curvas de complexação quando se utilizou MIC como solvente, e diferenciação mais significativa conseguida com utilização de mistura, levou-nos a pensar na possibilidade do efeito TEA ser favorecido pela utilização deste último solvente, o que introduziria mais uma alternativa para tentar a separação dos íons metálicos estudados.

Os estudos relacionados com o efeito dos solventes, no entanto, mostram que o efeito produzido por TEA nas curvas de complexação, ou permanece praticamente inalterado ou diminui, quando se utiliza mistura como solvente extrator. Por outro lado, verificou-se que, utilizando amônia como base de ajuste do pHFU, a complexação diminui quando se emprega mistura.

Com base nestes antecedentes, pode-se observar que a utilização de TEA, produz aumento na complexação das espécies estudadas (com respeito ao comportamento verificado com a utilização de amônia), aumento que se faz mais evidente quando se utiliza mistura como solvente extrator. Com base nos resultados observados, presume-se que este último fator, deve-se não ao aumento do efeito TEA, mas sim à diminuição verificada na complexação com utilização de amônia.

O comportamento apresentado por cobre (II), mostra-se contrário ao resto dos íons metálicos estudados. A explicação deste fenómeno, assim como aquele que se manifesta com a utilização de amônia e mistura, requereriam a realização de experiências adicionais que fugiriam dos objetivos propostos para este trabalho.

Considerando que o efeito das bases se faz muito mais significativo na complexação de Ferro (III), no sistema FU que utiliza mistura como solvente extrator, supomos que a utilização destes efeitos combinados poderiam proporcionar melhores condições para tentar a separação desta espécie, de misturas com os outros íons metálicos estudados.

Em virtude do efeito TEA mostrar-se com grau de significação similares para Cu(II), Co(II) e Ni(II), concluímos que por ação isolada deste efeito a separação destes íons metálicos não seria possível.

IV.4 - FASE ÚNICA COMO MEIO DE PRECIPITAÇÃO

Conforme foi comentado anteriormente, detectou-se no decorrer de alguns estudos realizados em fase única, uma marcada tendência de certos íons metálicos a precipitarem, como resultado de reações de hidrólise. Através dos estudos preliminares de complexação, verificamos que ferro (III) hidrolisa com certa facilidade em soluções FU, fato que, muitas vezes, originou sérios inconvenientes nos estudos de complexação e extração.

Através de cálculos teóricos, realizados considerando o valor $1,5 \times 10^{-36}$ como Kps do hidróxido férrico, pode-se prever que a precipitação a partir de uma solução aquosa de concentração $6,9 \times 10^{-4}$ M em íon férrico, é iniciada em valores de pH próximos de 3. Em iguais condições de concentração, dadas pela utilização de 800 μg de Fe^{3+} em 20,8 mL de fase única isenta de agente quelante, verifica-se hidrólise da espécie metálica em valores de pHFU pró

ximos de 1, sendo que em pHFU 4 a precipitação é completa. Assumindo que os parâmetros pH e pHFU são de magnitudes comparáveis, pode-se observar que a precipitação de ferro (III), devida à reação de hidrólise, é favorecida em soluções FU.

Estudos similares aos efetuados com Fe^{3+} , foram realizados com os íons metálicos restantes. Utilizando 400 μg de cada metal e amônia como base de acerto do pHFU, verificou-se precipitação de Pb^{2+} a partir de pHFU próximo de 7, enquanto que para Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+} não foi observada precipitação. Teoricamente, estes íons metálicos dariam origem aos respectivos amin-complexos, facilmente reconhecíveis pela sua coloração característica intensa (exceto Zn^{2+}), fato que não foi observado nas nossas condições de trabalho.

Com base nestes antecedentes preliminares, pode-se observar que as soluções FU devam constituir um meio propício para a precipitação de Fe^{3+} e Pb^{2+} , através de reações de hidrólise. Em princípio, a separação destes elementos de misturas com Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} , é um processo factível; contudo, a implementação de um sistema de separação baseado neste princípio, requer a realização de estudos adicionais que permitam otimizar as condições de precipitação.

É importante salientar que todos os estudos de precipitação em FU, foram levados a efeito utilizando hidróxido de amônia como base de ajuste de pHFU. Utilizando TEA, não foi observada precipitação de nenhuma espécie metálica, nem mesmo em valores de pHFU superiores a 7. Provavelmente as reações de hidrólise sejam inibidas por formação de compostos que envolvam algum grau de

coordenação entre esta base e os metais estudados, ou a reação de hidrólise é por demais lenta.

IV.4.1 - Precipitação de Fe^{3+} e Pb^{2+} , a partir de Misturas com Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+}

Os estudos de precipitação foram efetuados em soluções FU, isentas de HTTA, preparadas de acordo com o procedimento padrão já descrito (item III.2.4). Mesmo sabendo que o processo de hidrólise é favorecido em soluções de fase única formadas sem ajuste inicial de "pH", preferiu-se utilizar soluções FU formadas por HNO_3 2M em vez de água. Em primeiro lugar, porque na ausência de HTTA a hidrólise procede sem necessidade de favorecimentos especiais e, em segundo lugar, porque a utilização de HNO_3 está considerada dentro do procedimento padrão de formação de soluções FU, procedimento que foi seguido na elaboração de curvas de complexação e que será utilizado nos posteriores estudos de extração.

Utilizando os sistemas FU constituídos por MIC e mistura, estudou-se o efeito do pHFU na precipitação de Fe^{3+} e Pb^{2+} , a partir de soluções coquetel, e os resultados são apresentados nas Tabelas IV.7 a IV.11.

Ajustando o pHFU em 4, observam-se ligeiras diferenças na precipitação, quando se utiliza um ou outro sistema de fase única. Para MIC consegue-se precipitação total de Fe^{3+} e parcial de Pb^{2+} , enquanto que para mistura a precipitação de Fe^{3+} , embora alta, não chega a atingir os níveis alcançados no sistema anterior. No sistema que utiliza mistura a precipitação de Pb^{2+} , também par

Tabela IV.7 - Precipitação em fase única com solução coquetel

Espécie	Filtrado (%)	Precipitado (%)
Fe	0,0	> 99
Cu	97	2,6
Co	> 99	0,0
Ni	> 99	0,0
Zn	> 99	1,2
Pb	78	22

pHFU = 4,0

Solvente = FU (MIC)

Tabela IV.8 - Precipitação em fase única com solução coquetel

Espécie	Filtrado (%)	Precipitado (%)
Fe	1,5	98
Cu	93	7,0
Co	> 99	0,0
Ni	> 99	0,0
Zn	99	2,1
Pb	70	30

pHFU = 4,0

Solvente = FU (Mistura)

Tabela IV.9 - Precipitação em fase única com solução coquetel

Espécie	Filtrado (%)	Precipitado (%)
Fe	0,0	> 99
Cu	59	40
Co	91	9,4
Ni	99	1,5
Zn	83	17
Pb	11	89

pHFU = 6,0

Solvente = FU (MIC)

Tabela IV.10 - Precipitação em fase única com solução coquetel

Espécie	Filtrado (%)	Precipitado (%)
Fe	0,0	> 99
Cu	86	14
Co	78	22
Ni	96	3,8
Zn	70	31
Pb	0,0	> 99

pHFU = 7,0

Solvente = FU (MIC)

Tabela IV.11 - Precipitação em fase única com solução coquetel

Espécie	Filtrado (%)	Precipitado (%)
Fe	2,0	98
Cu	91	10
Co	73	26
Ni	97	3,1
Zn	65	36
Pb	0,0	98

pHFU = 7,0

Solvente = FU (Mistura)

cial, é algo superior à verificada no sistema que utiliza MIC como solvente extrator.

Visto que as espécies metálicas restantes não precipitam nas condições em que este estudo foi realizado, assume-se que os índices de precipitação observados para Cu^{2+} e Zn^{2+} são devidos ao fenômeno de coprecipitação.

Em pHFU 7,0, consegue-se precipitação completa de Pb^{2+} em ambos solventes. A precipitação de Fe^{3+} , no entanto, alcança grau máximo apenas no sistema MIC; utilizando-se a mistura verifica-se precipitação elevada, mas não completa. Para ambos os solventes verifica-se aumento do fenômeno de coprecipitação. O significativo aumento desse fenômeno verificado em pHFU 7, favorecido pelo aumento da concentração dos íons hidroxilos e pelo aumento da massa de precipitado (precipitação agora completa de Pb^{2+}), constitui um fator desfavorável que atenta contra a aplicabilidade do sistema de precipitação. Teoricamente, diminuindo o pHFU de precipitação, diminui-se a adsorção superficial de íons hidroxilos, o que propicia uma diminuição na quantidade de cátions adsorvidos através do processo de adsorção superficial secundário /31/. Os resultados obtidos em pHFU 6 (Tabela IV.9), confirmam a validade deste argumento; sem embargo, nestas condições a precipitação de Pb^{2+} se faz incompleta.

De maneira geral pode-se observar que o comportamento dos íons metálicos, com respeito à precipitação em fase única, mostra-se similar para ambos sistemas estudados. O fato de Fe^{3+} não ser completamente precipitado no sistema que utiliza mistura, poderia ser considerado, pelo menos em princípio, como uma diferen-

ça substancial entre ambos sistemas FU; no entanto, por tratar-se de diferenças numéricas muito pequenas, consideraremos que ambos sistemas não oferecem significativas diferenças quanto a precipitação.

Com base em todos estes resultados, pode-se prever que a separação de Fe^{3+} e Pb^{2+} , das misturas com as outras espécies metálicas, resulta mais eficiente quando a precipitação é realizada em pHFU 7,0. Nestas condições, e utilizando o sistema FU constituído por MIC, obtem-se total precipitação de Pb^{2+} e Fe^{3+} e diversos graus de coprecipitação para os íons metálicos restantes, os quais, pensa-se, poderiam ser removidos por aplicação posterior de um procedimento de extração.

Interessou posteriormente experimentar o procedimento de precipitação em amostras que apresentassem composição desigual dos componentes metálicos estudados. Para tal efeito aplicou-se o procedimento de precipitação, na amostra de trabalho descrita no item III.2.4. Os resultados deste estudo são apresentados nas Tabelas IV.12 e IV.13.

Através destes resultados verifica-se que o procedimento de precipitação, embora permita a completa remoção de Fe^{3+} , apresenta sérios inconvenientes originados pelo fenómeno de coprecipitação. Inclusive, realizando a precipitação em pHFU relativamente baixo (pHFU 4), verifica-se coprecipitação quase completa de Cu^{2+} , espécie que segundo a literatura/29/ apresenta grande tendência a coprecipitar junto com o hidróxido férrico.

O dramático aumento deste fenómeno desfavorável, em relação ao observado nos resultados conseguidos com a solução coque

Tabela IV.12 - Precipitação em fase única com amostra de trabalho (aço).

Espécie	Filtrado (%)	Precipitado (%)
Fe	0,0	99
Cu	13	88
Co	99	2,0
Ni	91	9,0
Pb	nd	nd

pHFU = 4,0

Solvente = FU (MIC)

nd = abaixo do limite de detecção

Tabela IV.13 - Precipitação em fase única com amostra de trabalho (aço).

Espécie	Filtrado (%)	Precipitado (%)
Fe	0,0	99
Cu	0,2	99
Co	0,0	99
Ni	0,5	99
Pb	nd	nd

pHFU = 7,0

Solvente = MIC

nd = abaixo do limite de detecção

tel, é propiciado pela grande massa de hidróxido férrico precipitada. Devemos recordar que a amostra de trabalho provém de uma substância padrão (aço) que apresenta uma concentração de ferro 640 vezes superior que a concentração de cobalto e 370 vezes superior que a de níquel; nestas condições, a massa de precipitado é suficientemente grande de modo a adsorver e/ou ocluir grande parte dos componentes minoritários.

À luz destes antecedentes, pode-se admitir que o procedimento de precipitação apresenta bom desempenho apenas com amostras em que os constituintes se encontram em concentrações similares e, pelo menos em teoria, com amostras que apresentem uma concentração de Fe^{3+} similar à concentração dos componentes minoritários. Caso contrário, a coprecipitação de outras espécies metálicas torna-se um problema incontrolável.

IV.4.2 - Separação de Íons Metálicos Estudados, Através de Associação de Procedimento de Precipitação com Técnica de Extração FU

As principais dificuldades observadas nos estudos de separação através de extração por FU, estão constituídas pela impossibilidade de resolver o par $\text{Fe}^{3+} - \text{Cu}^{2+}$, sem a necessidade de recorrer a procedimentos de extração em vários estágios, e pela extrema proximidade das curvas de extração de Co^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} o que, entre outras coisas, impede eficiente separação de Pb^{2+} a partir de misturas com os outros íons metálicos. Em princípio, o procedimento de precipitação permite total separação de

Fe^{3+} e Pb^{2+} dos componentes restantes, processo que é interferido, com caráter de mediana gravidade, pelo fenômeno de coprecipitação.

Os estudos teóricos, baseados nos resultados obtidos por Silva, J.F. /66/ (vide Figura II.7), indicam que a separação Fe^{3+} e Pb^{2+} , incompleta quando efetuada através de procedimento de precipitação, poderia ser melhorada por aplicação seqüencial de um procedimento de extração por fase única. Para avaliar tal possibilidade utilizou-se amostras de solução coquetel, as quais foram precipitadas com amônia em pHFU 7 e posteriormente extraídas em diferentes valores de pHFU, de acordo com o procedimento descrito no item III.2.5. Os resultados são apresentados nas Tabelas IV.14 a IV.16.

Observa-se, novamente, que utilizando MIC como solvente, obtêm-se precipitação completa de Fe^{3+} e Pb^{2+} e coprecipitação de Cu^{2+} , Co^{2+} e Zn^{2+} . A posterior realização do procedimento de extração por fase única, permite a obtenção de fases orgânicas praticamente isentas de Co^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} , elementos que permanecem na fase aquosa junto com a totalidade de Pb^{2+} .

O Cu^{2+} coprecipitado, distribui-se entre ambas as fases, não podendo ser completamente eliminado da fase orgânica, nem quando o procedimento de extração é levado a efeito em valores baixos de pHFU.

De maneira geral, vê-se que o procedimento de precipitação-extração permite a obtenção de frações muito diferentes, quanto à composição dos íons metálicos inicialmente presentes. A primeira delas, o filtrado da etapa de precipitação, apresenta elevados teores de Cu^{2+} , Co^{2+} e Zn^{2+} ; quase a totalidade de Ni^{2+} e

Tabela IV.14 - Precipitação e extração FU com solução coquetel

Espécie	Filtrado (%)	Extrato	
		Orgânico (%)	Aquoso (%)
Fe	0,0	> 99	0,0
Cu	85	5,0	10
Co	82	0,0	18
Ni	99	0,0	1,0
Zn	70	0,0	31
Pb	0,0	0,0	> 99

pHFU = 7,0 (de precipitação)

pHFU = 2,0 (de extração)

Solvente = FU (MIC)

Concentração de HTTA = $1,7 \times 10^{-2}$ M em FU

Tabela IV.15 - Precipitação e extração FU com solução coquetel

Espécie	Filtrado (%)	Extração	
		Orgânico (%)	Aquoso (%)
Fe	0,3	> 99	0,0
Cu	85	13	2,8
Co	83	0,0	17
Ni	98	0,0	2,7
Zn	70	0,3	30
Pb	0,0	0,0	98

pHFU = 7,0 (de precipitação)

pHFU = 2,5 (de extração)

Solvente = FU (MIC)

Concentração de HTTA = $1,7 \times 10^{-2}$ M em FU

Tabela IV.16 - Precipitação e extração FU com solução coquetel

Espécie	Filtrado (%)	Extrato	
		Orgânico (%)	Aquoso (%)
Fe	1,7	> 99	0,0
Cu	89	5,0	7,0
Co	75	0,0	25
Ni	> 99	0,0	0,5
Zn	64	0,0	35
Pb	0,0	0,0	> 99

pHFU = 7,0 (de precipitação)

pHFU = 2,0 (de extração)

Solvente = FU (Mistura)

Concentração de HTTA = $1,7 \times 10^{-2}$ M em FU

mostra-se completamente isenta de Fe^{3+} e Pb^{2+} . A fração orgânica contém a totalidade de Fe^{3+} e baixos teores de Cu^{2+} , enquanto que a fração aquosa contém grande parte dos íons metálicos coprecipitados e a totalidade de Pb^{2+} . Estes resultados, muito similares para ambos sistemas FU utilizados, mostram que o procedimento proposto permite separações relativamente eficientes de Fe e Pb, a partir de misturas com os outros íons metálicos, e posteriormente de Fe e Pb. Contudo, verifica-se que a eficiência do processo de separação tende a ser máxima só quando a coprecipitação tende a valores pouco significativos.

Nas Tabelas IV.17 e IV.18 apresentam-se os resultados obtidos em condições que, de acordo com a literatura, restringem ao máximo o fenômeno de coprecipitação. Isto é, precipitação por adição lenta de reagente precipitante, em concentrações diluídas e na presença de elevadas concentrações de íon amônio. Verifica-se para ambos pHFU de extração, uma significativa diminuição na coprecipitação de Cu^{2+} , fato que se manifesta com a obtenção de fases orgânicas com baixos teores deste íon metálico. Para as outras espécies metálicas, observa-se diminuições pouco significativas do fenômeno de coprecipitação.

Com base nestes resultados, pode-se afirmar que separação mais eficientes são conseguidas nas condições descritas a seguir:

- Precipitação lenta, em presença do íon amônio, no sistema constituído por MIC e em pHFU 7.
- Extração em pHFU 2,0.

Tabela IV.17 - Precipitação e extração FU com solução coquetel

Espécie	Filtrado (%)	Extrato	
		Orgânico (%)	Aquoso (%)
Fe	0,0	> 99	0,0
Cu	93	2,5	4,3
Co	71	0,0	28
Ni	> 99	0,0	0,0
Zn	80	0,0	21
Pb	0,0	0,0	> 99

pHFU = 7,0 (de precipitação)

pHFU = 2,0 (de extração)

Solvente = FU (MIC)

Outros = NH_4NO_3

Concentração de HTTA = $1,7 \times 10^{-2}$ M em FU

Tabela IV.18 - Precipitação e extração FU com solução coquetel

Espécie	Filtrado (%)	Extrato	
		Orgânico (%)	Aquoso (%)
Fe	0,7	94	3,7
Cu	92	6,5	0,6
Co	71	0,0	30
Ni	97	0,4	1,7
Zn	72	6,4	22
Pb	0,0	0,0	98

pHFU = 7,0

pHFU = 2,5

Solvente = MIC

Outros = NH_4NO_3

Concentração de HTTA = $1,7 \times 10^{-2}$ M em FU

IV.4.3 - Considerações Finais Sobre o Procedimento de Precipitação- -Extração

O fato das soluções FU constituídas por etanol como consoluto e metilisobutilcetona ou mistura cicloexano-metilisobutilcetona como solvente extrator, apresentarem características que façam plausível a precipitação de alguns íons metálicos, possibilita a implementação de um sistema de precipitação e extração consecutivas, que permite separações relativamente eficientes de algumas espécies metálicas. As vantagens fundamentais desta metodologia residem na sua simplicidade operacional, o que permite a realização de análises num tempo relativamente curto, e na possibilidade de servir como complemento de operações mais exaustivas. Por exemplo, aplicação em fases orgânicas que derivem de um processo de extração prévio ou realização de extrações nos filtrados que derivam da etapa de precipitação, etc..

Verificou-se que em condições otimizadas, o sistema mostra eficiência máxima na separação de Fe^{3+} de Co^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} e Zn^{2+} , eficiência relativamente alta na separação de Fe^{3+} de Cu^{2+} e eficiência média na separação de Pb^{2+} de Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} e Cu^{2+} .

O fato das espécies Cu(II), Co(II), Ni(II) e Zn(II) coprecipitarem significativamente nas nossas condições de trabalho, mesmo quando teoricamente, eles poderiam formar amin-complexos não adsorvíveis /29, 30/ pode ser devido a:

- lenta formação dos amin-complexos
- incompleta formação dos complexos
- coprecipitação dos complexos ou

- lenta precipitação dos íons metálicos.

Só estudos futuros resolverão a questão.

A simplicidade operacional, mencionada como uma das principais vantagens mostradas por este sistema, torna-se muito mais sugestiva quando realizam-se comparações com outros procedimentos desenvolvidos com idênticos propósitos. De e Rahaman /16/, por exemplo, reportam completa separação de Fe^{3+} e Ni^{2+} , através de um procedimento de 3 extrações líquido-líquido convencional sucessivas, em meio fortemente ácido, com solução de TTA 15% em benzeno. Separação essa que é por nós conseguida por aplicação de procedimento de precipitação ou por aplicação de procedimento de precipitação/extração. Outro trabalho realizado por estes autores /15/ reporta um procedimento de extração seletiva para Co^{2+} eliminando interferências de Fe^{3+} e Pb^{2+} através de operações de mascaramento com NaF e precipitação em fase aquosa, respectivamente.

Moore et al. /49/ descrevem um extenso procedimento para separação de Fe^{3+} de misturas com outros íons metálicos, entre eles Co^{2+} . A técnica consiste na precipitação de Fe^{3+} com amônia, em meio aquoso, dissolução do precipitado com mistura de $HNO_3 - H_2O_2$, extração com TTA em xileno, reextração sucessiva da fase orgânica e reprecipitação de Fe^{3+} , nas mesmas condições iniciais.

Como estes, muitos outros sistemas tem-se mostrado eficientes na separação dos íons metálicos que são objeto deste estudo /12, 21/; sem embargo, a maioria deles apresentam o inconveniente de serem constituídos por vários processos intermediários, fator que, logicamente leva esses processos a serem demorados e trabalhosos.

Dentro do contexto das extrações por fase única, muitos esforços já foram dedicados ao estudo das possibilidades de separação das espécies metálicas em questão.

Silva, J.F./66/, verificou que a separação do par Fe^{3+} - Cu^{2+} só é possível por aplicação de 3 ou 4 extrações sucessivas.

Santos/58/ mostrou a impossibilidade de separar completamente os citados íons metálicos utilizando como solução de separação compostos de diversa natureza (ex.: ácidos, bases, sais, etc.).

Milagres/47/ comprovou que a separação de Fe^{3+} e Cu^{2+} é possível, somente por aplicação de duas ou mais reextrações convencionais, utilizando soluções de EDTA ou HNO_3 (pH 0,5) como agentes reextratores.

Admitindo a grande dificuldade que implica a separação destes metais, o sistema de precipitação-extração surge, segundo nosso critério, como uma alternativa eficiente e simplificada. Visto que o fenômeno de coprecipitação foge do controle operacional, estimamos que a eficiência do sistema somente poderá ser melhorada, através da realização de operações auxiliares de provada eficácia (ex.: extração prévia e parcial de Fe^{3+} , em baixos valores de pHFU, extrações FU sucessivas, reextração da fase orgânica, precipitação de Pb^{2+} na fase orgânica, etc.).

Consideramos importante salientar, finalmente, que as vantagens mostradas pelo sistema de separação proposto, acompanham-se de vantagens, não mencionadas, que constituem características intrínsecas da técnica de extração por fase única. Entre as mais importantes temos:

- O fato de não existir partição do agente quelante entre solventes, permite total disponibilidade deste para a complexação, o que propicia a obtenção de altos valores de extração, mesmo utilizando quantidades de quelante próximas a da razão estequiométrica;

- Não sendo necessária a agitação das fases, a extração por fase única mostra-se muito mais rápida que sua análoga convencional, evitando, inclusive, o problema das emulsões;

- Os quelatos são formados em fase única, o que permite a realização de estudos colorimétricos sem necessidade de se recorrer à extração;

- O meio homogêneo, em que água, consoluto e solvente encontram-se em contato direto, propicia a diminuição da atividade da água /52/, fator que provoca mudanças na esfera de hidratação do metal. Estas mudanças, que consistem em diminuição ou inclusive quebra da esfera de hidratação, favorecem a formação do complexo e, portanto, a extração.

CAPÍTULO V

CONCLUSÕES

Os resultados conseguidos no desenvolvimento do presente trabalho, permitem-nos concluir que:

- Nujol e glicerina, em virtude das suas características intrínsecas, não podem participar como solvente extrator, em sistemas de fase única que empreguem etanol como consoluto;

- Cicloexano, embora apresente as características essenciais necessárias para um solvente extrator, leva à formação de um sistema FU de escassa estabilidade, frente à adição das soluções aquosas utilizadas para o acerto do pHFU;

- O problema de utilizar-se cicloexano como solvente extrator, fundamentalmente devido à escassa solubilidade deste reagente em água, é superado adicionando-se igual volume de metilisobutilcetona.

- A utilização de trietanolamina como base de acerto do pHFU provoca, salvo raras exceções, aumento na complexação das espécies metálicas estudadas, com respeito à complexação observada utilizando-se hidróxido de amônio. Este efeito, embora evidente, mostra-se pouco significativo, principalmente na faixa de pHFU em que se dá a separação de Fe(III) dos demais íons metálicos estudados.

- Tanto o sistema FU proposto, como o de referência, constituem meios adequados para a precipitação dos íons Fe(III) e Pb(II), utilizando hidróxido de amônio como reagente precipitante. Quando efetuado em pHFU 7, o procedimento de precipitação permite total remoção destas espécies, acompanhadas de quantidades variáveis de Co^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} , espécies coprecipitadas;

- A precipitação em fase única não é um procedimento recomendável para amostras que apresentem um conteúdo de Fe(III) muito elevado com respeito às concentrações das espécies restantes. Nestas condições a coprecipitação torna-se muito alta e o processo desvantajoso;

- A associação das técnicas de precipitação e extração, em fase única, constitui um procedimento que, com relativa simplicidade, permite total separação de Fe^{3+} de Pb^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} e resolução incompleta do par Fe^{3+} - Cu^{2+} . Saliente-se a total separação das três espécies, Fe(III), Ni(II) e Pb(II), quando submetidas a procedimento de precipitação/extração em pHFU 7 e 2, respectivamente, empregando-se sal de amônio para diminuir o fenômeno de coprecipitação.

- O sistema FU constituído por água, etanol e mistura MIC-cicloexano, mostra diferenças pouco significativas com o sistema de referência (água-etanol-MIC), quando comparados quanto a: influência de bases diversas na complexação, precipitação de Fe^{3+} e Pb^{2+} , e separação de íons metálicos através de procedimento combinado de precipitação-extração.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 - ALEXEYEV, U.N. *Análise Qualitativa*. Edições Lopes da Silva. Porto - 1982, pp.373.
- 2 - ALIMARIN, I.P. e ZOLOTOV, Y.A. The influence of the nature of the organic solvent on the extraction of chelate compounds. *Talanta*; 1962, 9, 891-899.
- 3 - ASSUMPCÃO, V.M.R. e MORITA, T. *Manual de soluções, reagentes e solventes*. Editora Edgard Blücher Ltda., 1968, 440.
- 4 - BACCAN, N.; DE ANDRADE, J.C.; GODINHO, O.E.S. e BARONE, J.S. *Química Analítica Quantitativa Elementar*. 2ª Edição, 1985. Editora Edgard Blücher Ltda., 161.
- 5 - BERG, E.W. e Mc INTYRE, R.T. "Paper chromatography separation of metal 2-tenoyltrifluoroacetone chelates". *Anal. Chem.*, 1954, 26, 813-814.
- 6 - CAPRI NETO, A. "Extração por fase única. Ação de diferentes bases sobre a enolização da tenoiltrifluoroacetona (TTA) e a consequente variação na extração de Ni. Sistema: água - etanol - metilisobutilcetona (ou cicloexano)"; Campinas, SP, UNICAMP, 1987, 181p. (Tese de Mestrado).
- 7 - ———, *ibid.*, p.55.

- 8 - CAPRI NETO, A. *ibid.*, p.65.
- 9 - CEFOLA, M.; ANDRUS, W.S.; MICCIOLI, B.R. e YANOWSKI, L.K.
A study of the color reaction of iron with TTA. *Mikrochemie*; 1950, 35, 439-442.
- 10 - CEFOLA, M. e MICCIOLI, B. A study of the extraction of iron with tenoyltrifluoroacetone as a function of pH. *Unclassified report*, NYO-721, 1951.
- 11 - DANESI, P.R. e CHIARIZIA, R. The kinetics of metal solvent extraction. *CRC critical reviews in analytical chemistry*. November, 1980, 10, 1.
- 12 - DAWSON, M.V. e LYLE, S.J. Extraction and spectrophotometric determination of cobalt with dithizone. *Talanta*; 1990, 37, 4, 443-446.
- 13 - DE, A.K. e KHOPKAR, S.M. Rapid extraction of iron (III) with 2-TTA. Direct colorimetric determination in the organic phase. *Anal. Chem. Acta.*; 1960, 22, 223-228.
- 14 - DE, A.K.; KHOPKAR, S.M. e CHALMERS, R.A. *Solvent extraction of metals*. London, Van Nostrand Reinhold Company Co. Ltd., 1970, Cap. 2, 47-75.

- 15 - DE, A.K. e RAHAMAN, M.S. Extraction and spectrophotometric determination of Co with 2-TTA. *Anal. Chem. Acta.*, 1966, 34, 233-234.
- 16 - DE, A.K. e RAHAMAN, M.S. Rapid extraction of nickel with 2-thenoyltrifluoroacetone. Spectrophotometric determination in the organic phase. *Anal. Chem. Acta.*; 1962, 27, 591-594.
- 17 - EIRAS, S.P. *Extração líquido-líquido por fase única de Cr(III) e Mn(II) e influência de trietanolamina na extração. Sistema água-etanol-metilisobutilcetona.* Campinas, SP, UNICAMP, 1982, 105p. (Tese de Mestrado).
- 18 - ———, *ibid.*, p.41.
- 19 - ———, *ibid.*, p.45.
- 20 - ———, *ibid.*, p.67.
- 21 - FERREIRA, L.; ENSENAT, Y.B. e BERMEJO, M. "Extractive spectrophotometric determination of Co(II) as ion association complex with thiocyanate and ephedrine. *Analytical Letters*, 1989, 22(7), 1819-1827.
- 22 - GORSUCH, T. *The destruction of organic matter.* Oxford, Pergamon Press. LTD., 1970.

- 23 - HONG, C.S.; FINSTON, H.L.; WILLIAMS, E.T. e KERTES, A.S.
Homogeneous liquid-liquid extraction of metal thenoyltri-
fluoroacetone. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1979, 41, 420-421.
- 24 - IRVING, H. Recommended nomenclature for liquid-liquid dis-
tribution. *Pure and applied chemistry*, 1970, 21, 111.
- 25 - IRVING, H. e EDGINGTON, D.N. Synergic effects in solvent
extraction. *Chem. and Ind. Jan.*; 1961, 21, 77-78.
- 26 - JACKSON, W.M. e GLEASON, G.I. Distribution studies of ra-
dium and other metallic elements between TTA in MIC and
aqueous solutions. *Anal. Chem.*, 1973, 45, 12, 2125-2129.
- 27 - JACKSON, W.M.; GLEASON, G.I. e HAMMONS, P.J. Distribution
studies between thenoyltrifluoroacetone (TTA) in methyl-
isobutylketone (MIBK) and aqueous solutions using radio-
tracers of group II and III elements. *Anal. Chem.*, 1970,
42, 11, 1243-1246.
- 28 - JURRIAANSE, A. e MOORE, F.L. Use of organic additives to
induce selective extraction of niobium with TTA. *Anal.*
Chem., 1967, 39, 494-496.
- 29 - KOLTHOFF, I.M. e MOSKOVITA, B. Studies on coprecipitation and
aging XI. *Journal of physical chemistry*, 1937, 41, 629-644.

- 30 - KOLTHOFF, I.M. e OVERHOLSER, L.G. Studies on aging and co-precipitation XXIX. *Journal of physical chemistry*, 1949, 43, 909-922.
- 31 - KOLTHOFF, I.M.; SANDELL, E.B.; MEEHAN, E.J. e BRUCKENSTEIN STANLEY. *Análisis químico cuantitativo*. Libreria y Editorial Nigar, S.R.L., 4ª Edição, 1969, 613.
- 32 - KOMATSU, Y.; HONDA, H. e SEKING, T. Kinetics studies of the solvent extractions of metal complexes. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1976, 38, 1861-1864.
- 33 - LÁSZLÓ, Erdey. *Gravimetric analysis*, part II. Pergamon Press, 1965, 339.
- 34 - LEYGUE, N.M.R.A. "Extração líquido-líquido por fase única. Estudo da separação de molibdênio com tiocianato e água-etanol-álcool amílico". Campinas, SP, UNICAMP, 1980. 128p. (Tese de Mestrado).
- 35 - MADHURI, K. e MELOAN, C.E. Some correlations between chelate extraction distribution ratios, bond types and solvent physical properties. *Analytical Letters*, 1981, 14(A 12), 995-1001.
- 36 - MANZANO, M.F.F.L. "Extração líquido-líquido por FU. Estudo do comportamento de Cr, Mn, Fe, Co, Ni e Cu no sistema água-acetona-benzeno com acetilacetona". Campinas, SP, UNICAMP, 1978. (Tese de Mestrado).

- 37 - MARTINS, J.W. "Extração líquido-líquido por fase única. Estudo da separação no sistema Fe-Cu-Co com tenoiltrifluoroacetona e água-acetona-cicloexano (ou benzeno)". Campinas, SP, UNICAMP, 1974, 141 p. (Tese de Doutorado).
- 38 - ———, *ibid.*, p.32.
- 39 - ———, *ibid.*, p.33.
- 40 - ———, *ibid.*, p.43.
- 41 - ———, *ibid.*, p.81.
- 42 - ———, *ibid.*, p.92.
- 43 - ———, *ibid.*, p.104.
- 44 - ———, *ibid.*, p.134.
- 45 - MARTINS, J.W. e NETO, A.C. Influence of NaOH or TEA on the enolization of tenoiltrifluoroacetone (TTA) in single-phase extraction. Conference papers. *International Solvent Extraction Conference*. Moscow, USSR, 1988, Vol. I, 233-236.
- 46 - MENIS, O. e RAIMS, T.C. Extraction and flame spectrophotometric determination of lanthanum. *Anal. Chem.*, 1959, 31, 2, 187-191.

- 47 - MILAGRES, G.B. "Reextração líquido-líquido convencional de Fe, Co, Ni, Cu, Zn e Pb do extrato orgânico de uma extração por fase única". Campinas, SP, UNICAMP, 1990 (Tese de Mestrado).
- 48 - MINCZEWSKI, J.; CHWASTOWSKA, J. e DYBCZYŃSKI, R. *Separation and preconcentration methods in inorganic trace analysis*. New York, John Wiley & Sons, 1982.
- 49 - MOORE, F.L.; FAIRMAN, W.D.; GANCHOFF, J.G. e SURAK, J.G. Selective liquid-liquid extraction of iron with 2-thenoyl trifluoroacetone-xylene. *Anal. Chem.*, 1959, 31, 7, 1148-1151.
- 50 - MORRISON, G.H. e FREISER, H. *Solvent extraction in analytical chemistry*. New York, John Wiley & Sons Inc., 1957.
- 51 - MURAKAMI, M. e TAKADA, T. Comparative study of IBMK and DIBK as extraction solvents in strongly acidic media: extraction behavior and kinetic stability of Cu (PCD)₂ in these solvents. *Talanta*, 1990, 37, 2, 229-232.
- 52 - MURATA, K.; YOKOYAMA, Y. e IKEDA, S. Homogeneous liquid-liquid extraction method. Extraction of iron (III) thenoyltrifluoroacetone by propylene carbonate. *Anal. Chem.*, 44(4):805-10, 1972.
- 53 - OHLWEILER, O.A. *Química Analítica Quantitativa*. Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 3ª Edição, 1981, 2, 1.

- 54 - POSKANZER, A.M. e FOREMAN Jr., B.M. A summary of TTA extraction coefficients. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 16:323-36, 1961.
- 55 - REID, J.C. e CALVIN, M. Some new β -diketones containing the trifluoromethyl group. *J. Am. Chem. Soc.*, 1950, 72, 2948-2952.
- 56 - REIS, E.L. "Extração líquido por fase única. Estudo do comportamento de Y, La, Pr, Eu e Gd no sistema água-etanol-metilisobutilcetona". Campinas, SP, UNICAMP, 1983. 97p. (Tese de Mestrado).
- 57 - ———, *ibid.*, p.78.
- 58 - SANTOS FILHA, M.M. "Extração líquido-líquido por fase única. Estudo do comportamento de Fe, Co, Ni e Cu com soluções de separação de diferentes composições. Sistema: água-etanol-metilisobutilcetona com tenoiltrifluoroacetona". Campinas, SP, UNICAMP, 1987, 129 p. (Tese de Mestrado).
- 59 - SCHWARZEMBACH, G. e IRVING, H. *Complexometric titrations*. Methuen e Co. Ltda., London, Interscience Inc., New York, 1960, 78.
- 60 - SCHWEITZER, G.K. e Mc CARTHY, S.W. Studies on the solvent extraction of yttrium tenoyltrifluoroacetate. *Anal. Chem. Acta.*, 1963, 29, 56-60.

- 61 - SEKINE, T. e KOMATSU, Y. Kinetics studies of the solvent extraction of metal complexes-IV. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1975, 37:185-9.
- 62 - SEKINE, T.; YUMIKURA, J. e KOMATSU, Y. Kinetics studies of the solvent extraction of metal complexes: the rate of the extraction of iron (III) with TTA in CCl_4 . *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1973, 46, 2356-2360.
- 63 - SERON, L.H. "Extração líquido-líquido por fase única. Estudo no sistema água-etanol-clorofórmio com 8-hidroxiquinolina e Al, Fe, Cu e Zn". Campinas, SP, UNICAMP, 1981. (Tese de Mestrado).
- 64 - SIGGIA, S. e HANNA, J.G. Analysis of three components systems containing two mutually immiscible components. *Anal. Chem.*, 1949, 21, 9, 1086-1089.
- 65 - SILVA, J. "Extração líquido-líquido por fase única de Fe, Cu e estudo de sinergismo para Co, Ni, Zn e U. Sistema água-acetona-benzeno com tenoiltrifluoroacetona e fosfato de tributila". Campinas, SP, UNICAMP, 1978. 235p. (Tese de Mestrado).
- 66 - SILVA, J.F. "Extração líquido-líquido por fase única. Sistema água-etanol-metilisobutilcetona no estudo da separação de Fe, Co, Ni, Cu e Pb com tenoiltrifluoroacetona", Campinas, SP, UNICAMP, 1978. 212p (Tese de Mestrado).

- 67 - SILVA, J.F. *ibid.*, p.7.
- 68 - ———, *ibid.*, p.27.
- 69 - ———, *ibid.*, p.29.
- 70 - ———, *ibid.*, p.47.
- 71 - ———, *ibid.*, p.53.
- 72 - ———, *ibid.*, p.55.
- 73 - ———, *ibid.*, p.60.
- 74 - ———, *ibid.*, p.63.
- 75 - ———, *ibid.*, p.66.
- 76 - ———, *ibid.*, p.71
- 77 - ———, *ibid.*, p.141.
- 78 - STARY, J. *The solvent extraction of metal chelates*. London, Pergamon Press Ltd., 1964.
- 79 - TAFT, R.W. e COOK, E.H. Rate and equilibrium studies. I .
First-complex formation of thenoyltrifluoroacetone with
aqueous metal ions. *Report USAEC NYO-6587*, 1954.

- 80 - UDEN, P.C.; HENDERSON, D.E. e KAMALIZAD, A. Gas Chromatography of divalent transition metal chelates. *Anal. Chem.* 1973, 45, 7, 1197-1203.
- 81 - VOGEL, A. *Análise Inorgânica Quantitativa*. Editora Guanabara. 1981, 4ª Edição.
- 82 - ZOLOTOV, Y.A. *Extraction of chelate compounds*. Ann Arbor-Humphrey Science Publishers. London, 1970.
- 83 - ZOLOTOV, Y.A., KUZ'MIN, N.M., PETRUKHIN, O.M. e SPIVAKOV, B. Y. Liquid-liquid extraction inorganic analysis: current status and prospects. *Anal. Chim. Acta.*, 1986, 180, 137-161.