

BN 000 487688

4983-BC
500

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA

EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO POR FASE ÚNICA.

ESTUDO DA TÉCNICA DE BLOQUEIO COM Cu, Co

e Ni. SISTEMA ÁGUA-ETANOL-METILISOBUTIL-

CETONA E TENOILTRIFLUOROACETONA.

EFIGENIA AMORIM BEZERRA DA SILVA

Tese de Mestrado

reprodução elaborada

Orientador: PROF. DR. WALTER MARTINS

CAMPINAS-SP.

1983

Si38e
4983/BC

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

"Quem não aprecia a poesia dos átomos,
renega a natureza,
contradiz a própria vida,
carrega como estigma a nulidade espiritual!"

Ernesto Bernardi Júnior

A meus pais

Gercino e Lydia

A meu marido

Edson,

e ao meu bebê

Aos meus irmãos

Juvelina, Osvaldo, Conceição,

Clarice, Gersino e Antônio

Sérgio

Dedico

AGRADECIMENTOS

Geralmente avaliamos nossas realizações pelo seu grau de dificuldade. O importante mesmo é chegar ao objetivo almejado, e este trabalho foi para mim muito mais do que uma pequena realização.

Quero aqui agradecer ao Prof. Dr. WALTER MARTINS, por ter acreditado no êxito desta pesquisa, pela orientação, apoio e discussão durante o desenvolvimento deste trabalho.

À Diretoria do Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas, pelas facilidades concedidas.

Ao CNPq e ao CAPES, pelo auxílio financeiro, durante a realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Frederich Carl Strong III, professor do Departamento de Ciências de Alimentos da Faculdade de Engenharia de Alimentos, pela utilização temporária do espectrofotômetro de absorção atômica - UNICAM SP 90A.

Aos amigos Sebastião e Efraim, quero agradecer de maneira muito especial pela grande amizade e pelas proveitosas discussões durante o desenvolvimento deste trabalho.

Aos professores, funcionários e colegas do Instituto de Química da UNICAMP, que direta ou indiretamente ajudaram no decorrer deste curso, desejo expressar um profundo agradecimento, em especial aos amigos: Ernesto, Alfredo, Miguel, Paulo, Aparecido e Iraídes.

Agradeço aos amigos de trabalho pela amizade e participação durante todo esse período: Lúcia Helena, Eliana, Chagas, Solange, Angelo, Benjamin, Júlio, Nivaldo e João Carlos.

Às amigas Rosa Lina, Pierina e Maria Amélia, pelo carinho e companheirismo durante todo este período.

Finalmente, sou muito grata ao meu marido, pelo amor, paciência e compreensão, que me ajudou a ter a perseverança necessária durante o desenrolar deste trabalho.

ÍNDICE

RESUMO	xiv
ABSTRACT	xvi
NOTAÇÃO E DEFINIÇÃO DE TERMOS	xviii
 <u>CAPÍTULO I</u>	
INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	01
 <u>CAPÍTULO II</u>	
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	05
II.1 - Extração líquido-líquido convencional	05
II.1.1 - Cobalto	07
II.1.2 - Níquel	08
II.1.3 - Cobre	09
II.2 - Extração líquido-líquido por separação de fases	10
II.2.1 - Extração homogênea	10
II.2.2 - Extrações preparativas em fase única ..	10
II.2.3 - Extração por fase única	11
II.2.3.1 - Características das substâncias participantes do sistema FU a ser utilizado	13

II.2.3.2 - Considerações sobre o sistema de extração por FU	15
II.3 - Resultados anteriores de complexação e extração FU de Co, Ni e Cu	9
II.3.1 - Cobalto	20
II.3.2 - Níquel	23
II.3.3 - Cobre	24
II.4 - Efeito da concentração do quelante (TTA) em extração por fase única	28
II.4.1 - Considerações sobre o estudo no sistema Fe-Cu-Co com TTA	29
II.4.2 - Efeito de bloqueio na extração por FU. Estudo no sistema Fe-Cu-Co com TTA	34
II.4.2.1 - Técnica de bloqueio com extrações FU na fase orgânica.	35
II.4.2.2 - Equilíbrios envolvidos	36
II.4.2.3 - Conclusão sobre o efeito de bloqueio	36

CAPÍTULO III

PARTE EXPERIMENTAL	38
III.1 - Material	38
III.1.1 - Instrumentação	38
III.1.1.1 - Medidas de volume	38
III.1.1.2 - Medidas de pH e pHFU	38
III.1.1.3 - Medidas espectrofotométricas	38

III.1.2 - Material de vidro	39
III.1.3 - Reagentes	39
III.1.4 - Soluções	39
III.2 - Metodologia	41
III.2.1 - Medidas de pHFU	41
III.2.2 - Separação de fases e a extração	41
III.2.3 - Extração aplicando técnica de bloqueio	43
III.2.4 - Técnica de bloqueio com extração FU sucessivas	43
III.2.5 - Determinações quantitativas	45
III.2.5.1 - Determinações colorimétricas	45
III.2.5.2 - Determinações por espectrofotometria de absorção atômica	45

CAPÍTULO IV

RESULTADOS E DISCUSSÃO	50
IV.1 - Estudos preliminares para obtenção das condições necessárias à aplicação da técnica de bloqueio	50
IV.1.1 - Efeito da concentração do quelante na extração de Ni-TTA	53
IV.1.2 - Efeito da concentração do quelante na extração de Cu-TTA	53
IV.1.3 - Efeito da concentração do quelante na extração de Co-TTA	55

IV.1.4 - Extração de pares de íons metálicos	56
IV.1.4.1 - Extração do par Cu-Co com TTA por FU	57
IV.1.4.2 - Extração do par Ni-Co com TTA por FU	59
IV.1.4.3 - Extração do par Ni-Cu com TTA por FU	60
IV.1.5 - Efeito de bloqueio num par de íon com excesso de um terceiro	61
IV.1.5.1 - Efeito de bloqueio no par Cu-Co com excesso de Ni ..	61
IV.1.5.2 - Efeito de bloqueio no par Ni-Co com excesso de Cu ..	63
IV.1.5.3 - Efeito de bloqueio no par Ni-Cu com excesso de Co ..	64
 IV.2 - Influência da variação das quantidades de Ni na presença de pequena quantidade de Cu-Co	 66
IV.2.1 - Efeito salino	68
IV.2.1.1 - Aplicação do efeito salino na técnica de bloqueio	69
 IV.3 - Estudo no bloqueio pela variação da quantidade do par Cu-Co na presença de quantidades varia- das de Ni	 69
 IV.4 - Estudo cinético na complexação de Co, Ni e Cu por FU	 71
 IV.5 - Estudo cinético aplicando técnica de bloqueio .	74

IV.6 - Técnica de bloqueio com extrações FU suces- sivas	75
IV.7 - Efeito da base no acerto do pH _{FU} na aplicação da técnica de bloqueio	77
IV.8 - Considerações finais	81

CAPÍTULO V

CONCLUSÕES	92
------------------	----

CAPÍTULO VI

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	93
----------------------------------	----

FIGURAS

I.1 - Diagrama de blocos: Extração convencional e Extração por fase única ..	03
II.1 - Formas enol, ceto e ceto-hidrato	14
II.2 - Quelatos metálicos de TTA	14
II.3 - Diagrama de fases para o sistema FU água-MIC- -etanol	16
II.4 - Diagrama de fases para o sistema FU água-MIC- etanol .(Volume da água de separação).....	17

II.5 - Curva de extração de Cu-TTA: efeito da adição de Tea	27
II.6 - Complexação de Fe-TTA por FU . Efeito da concentração do quelante	29
II.7 - Curvas de complexação de Fe, Cu, Co, Ni e Pb com TTA 0,10 M por FU	34
III.1 - Funil de extração ou funil extrator	46
III.2 - Funil de filtração com haste estreitada	46
III.3 - Extração FU: esquema de uma separação de fases .	47
III.4 - Diagrama de blocos: marcha analítica de uma extração por FU	48
III.5 - Diagrama de blocos de extrações FU sucessivas na fase orgânica	49
IV.1 - Curvas de extração de Fe, Cu, Co, Ni e Pb	51
IV.2 - Espectros de absorção óptica de Cu-Co-Ni com TTA, em fase única	73
IV.3 - Influência de NH_4OH na extração de Co por FU , aplicando técnica de bloqueio	80
IV.4 - Técnica de bloqueio em Cu-Co utilizando quantida <u>des</u> variadas de Ni	82
IV.5 - Técnica de bloqueio utilizando quantida <u>des</u> varia <u>das</u> de Cu-Co e Ni	84
IV.6 - Estudo cinético aplicando técnica de bloqueio ..	85
IV.7 - Influência de NaOH na técnica de bloqueio	87
IV.8 - Influência de Tea na técnica de bloqueio	88
IV.9 - Influência de NH_4OH na técnica de bloqueio	90

TABELAS

II.1 - Complexação e Extração de Fe com TTA pela técnica de Fase Única	30
II.2 - Extração Simultânea de Cu e Co com TTA	32
IV.1 - Extração FU de Níquel	53
IV.2 - Extração FU de Cobre	54
IV.3 - Extração FU de Cobalto	55
IV.4 - Extração do par Cu-Co por FU	58
IV.5 - Extração do par Cu-Co por FU (solução de NaNO_3 para separação de fases)	58
IV.6 - Extração do par Ni-Co por FU	59
IV.7 - Extração do par Ni-Cu por FU	60
IV.8 - Efeito de bloqueio no par Co-Cu com excesso de Ni	62
IV.9 - Efeito de bloqueio no par Cu-Co com excesso de Ni (maior quantidade de Ni)	63
IV.10- Efeito de bloqueio no par Ni-Co com excesso de Cu	64
IV.11- Efeito de bloqueio no par Ni-Cu com excesso de Co	65
IV.12- Influência da variação de volume de níquel na presença de pequenas quantidades de Cu-Co	66
IV.13- Influência da variação do volume de níquel na presença de pequenas quantidades de Cu-Co	67
IV.14- Extração FU de Cu e Co. Aplicação do efeito salino na técnica de bloqueio.	70
IV.15- Extração FU de Cu e Co. Estudo da variação da quantidade do par Cu-Co na presença de quantidades variadas de Ni	71

IV.16 - Extração FU de Cu, Co e Ni. Estudo cinético aplicando técnica de bloqueio	75
IV.17 - Extrações sucessivas por FU de Cu e Co. Técnica de bloqueio com extrações sucessivas na fase orgânica	76
IV.18 - Extração de Cu, Co e Ni por FU. Efeito das ba- ses NaOH, Tea e NH ₄ OH na técnica de bloqueio .	78

RESUMO

No presente trabalho investiga-se a técnica de bloqueio na extração líquido-líquido por fase única. Esta técnica de extração emprega o fenômeno de separação de fases (pela adição de excesso de água), a partir de uma só fase líquida (v/v - 4/15/10 - água/etanol/metilisobutilcetona). Durante este trabalho empregou-se NaOH como base para o acerto do pHFU.

A técnica de bloqueio consiste em separar-se dois íons metálicos pela adição de um terceiro íon (íon bloqueador), que consome o quelante, evitando a extração de um dos íons. A disposição das curvas de extração (% Extração x pHFU) de Cu, Ni e Co mostra viabilidade para aplicação da técnica. A curva de Ni encontra-se entre a de Cu e Co. Nosso estudo mostra que o bloqueio existe para o par Cu-Co com excesso de Ni.

Verifica-se a influência de Ni em várias proporções, quando o mesmo é adicionado a uma massa fixa e relativamente pequena do par Cu-Co. Quando utilizou-se água pura para separação de fases, obteve-se 95% extração de Cu e quando variou-se para solução de NaNO_3 conseguiu-se extração quantitativa de Cu. Por outro lado, NaOH provocou certa irreproduzibilidade nos resultados de Co.

Quando utiliza-se quantidades maiores do par Cu-Co, não ocorre nenhuma modificação na separação de íons pela técnica de bloqueio.

Um breve estudo foi realizado com duas diferentes bases: trietanolamina e NH_4OH . Apesar da irreprodutibilidade apresentada nos resultados das extrações de Co, NaOH mostrou ser a mais recomendável para a técnica de bloqueio.

Há uma correlação diretamente proporcional entre a extração de Co e a de Ni.

ABSTRACT

LIQUID-LIQUID SINGLE-PHASE EXTRACTION.
A STUDY OF THE BLOCKADE TECHNIQUE WITH
Cu, Co AND Ni. SYSTEM WATER-ETHANOL-
-METHYLISOBUTYLKETONE AND THENOYLTRI-
FLUOROACETONE.

A new separation procedure the blockade technique was applied to single-phase liquid-liquid extraction. Single-phase extraction takes advantage of the phase separation phenomenon (by the addition of an excess of water) from a one phase solution (v/v - 4/15/10 - water-ethanol-methylisobutylketone. The pHFU was adjusted with NaOH for these experiments.

The blockade technique consists of the separation of two metal ions by adding an excess of a third metallic ion (the blocking ion). The extraction curves (% Extraction x pHFU) of Cu, Ni and Co indicates the feasibility of the procedure. The Ni extraction curve lies between the Cu and Co curves. Our study shows that an excess of Ni blocks the Cu-Co pair.

The influence of Ni ion, when added in various amounts and in diverse proportions, to the Cu-Co pair, was studied. If pure water is used for phase separation, Cu extracts 95%. Changing to a NaNO_3 solution, the Cu yield goes up to 100%. On the other hand, NaOH promotes an indeterminate irreproducibility on some of the results with Co.

Larger amounts of the Cu-Co pair behave in the same way.

A brief study with two other bases , namely triethanolamine and NH_4OH , was also undertaken, without any improvement in the results.

There is a direct correlation between the concentration of Ni and that of Co.

NOTAÇÃO E DEFINIÇÃO DE TERMOS

Solução em

fase única: por definição, neste trabalho, uma solução líquida ternária em uma só fase líquida, composta de uma solução aquosa, um solvente orgânico imiscível em água e um terceiro solvente orgânico mutuamente miscível em água e no primeiro solvente orgânico.

Solução FU: visando maior clareza no texto, e evitando uma cansativa repetição da expressão fase única, essa abreviação será empregada tendo sempre o sentido de solução em fase única.

Consoluto: por definição, neste trabalho, qualquer solvente que, sendo miscível com dois outros, imiscíveis entre si, adicionado em excesso leva o sistema líquido ternário a uma só fase líquida.

pHFU: por definição, neste trabalho, a escala arbitrária de leitura em pHmetro, com eletrodos de vidro e de calomelano, relativa às soluções em fase única.

Água (ou solução de

separação: refere-se sempre à solução (ou simplesmente água pura), usada para romper o equilíbrio de uma solução FU, separando-a em duas fases líquidas.

Fase Orgânica

(FO) : após a separação de fases, é a fase contendo o solvente orgânico extrator (o solvente orgânico não miscível em água).

Fase Aquosa

(FA) : após a separação de fases, é a fase não-orgânica; ela não contém apenas água, mas a maior parte do consoluto e provavelmente quantidades pequenas do solvente orgânico extrator; o termo será empregado em analogia ao termo fase aquosa da extração convencional.

Extração FU: essa abreviação, empregada também para maior clareza do texto, terá sempre o sentido de extração por fase única e refere-se à extração efetuada a partir de uma solução FU, pela separação de fases com adição da solução de separação; será usada em contraposição à expressão "extração (líquido-líquido) convencional".

Íon

bloqueador: Íon usado para promover a separação de dois outros.

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

MARTINS /37/ obteve extrações de metais com quelante, fazendo uso do processo da formação de uma única fase, constituída por uma fase aquosa e um líquido orgânico; a essa mistura foi adicionado um terceiro líquido idealmente miscível tanto no primeiro quanto no segundo líquido, formando desta maneira uma só fase líquida. O equilíbrio dessa única fase é rompido pela adição de um excesso de água; neste instante ocorre a separação das fases e o quelato formado é extraído. As possíveis reações que ocorrem no sistema, dão-se todas na fase única. Essa técnica foi denominada extração líquido-líquido por fase única, extração por fase única (ou extração FU).

A extração por solvente, ou extração líquido-líquido, que por questão de notação chamaremos de extração líquido-líquido convencional, utiliza durante o processo de extração um sistema binário composto da fase aquosa, onde se encontra o íon metálico, e a fase orgânica onde o quelante está dissolvido. As duas fases são colocadas em contato, sob agitação (para aumentar a área de contato) e a reação entre o metal e o quelante, ocorre essencialmente na fase aquosa. O produto formado é mais solúvel no solvente orgânico, ocorrendo desta forma a extração.

A diferença básica entre essas duas técnicas está no fato de que desde o início do processo da separação, a extração convencional utiliza-se de um sistema heterogêneo, composto de duas fases idealmente imiscíveis entre si. Na extração por fase única, obtém-se no início um sistema homogêneo, de uma só fase líquida, e a seguir rompe-se o equilíbrio, resultando num sistema heterogêneo, de duas fases, com a consequente separação do constituinte de interesse. Para uma me-

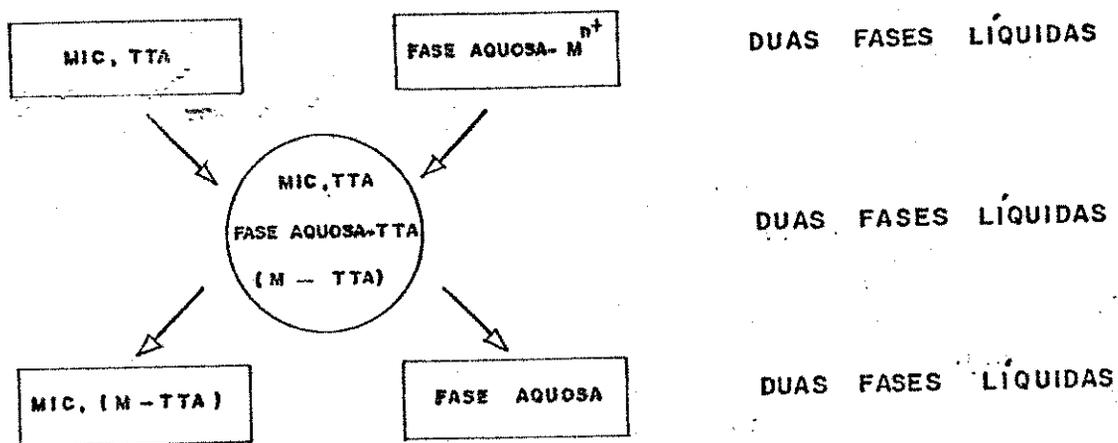
lhor visualização das técnicas citadas, um diagrama de blocos é apresentado na figura I.1 .

Com base nas constantes de formação dos quelatos parece ser possível separar-se dois íons metálicos, pela adição de um terceiro íon metálico /37/, utilizando baixa concentração do quelante. Para que essa separação ocorra, é necessário que o terceiro íon tenha a constante de formação intermediária à dos dois íons, a serem separados, ou próxima a do primeiro, mas relativamente afastada do segundo. Este processo foi denominado, técnica de bloqueio /37/. Este efeito não existe em extração convencional, pois o quelante está sempre presente em grande excesso na fase orgânica, e os íons são extraídos independentemente de estarem ou não em conjunto, de acordo com seus coeficientes de distribuição.

O sistema FU escolhido para o desenvolvimento desse trabalho foi água/etanol/metilisobutilcetona e como quelante tenoiltrifluoroacetona (TTA). Esse sistema já foi anteriormente estudado por SILVA, J. F. /80/ e mostrou ser o mais eficiente. Para um estudo mais pormenorizado da técnica de bloqueio, foram utilizados os íons metálicos Co, Ni e Cu, por conveniência, pois os mesmos também já foram estudados neste sistema /82/, apesar dessa separação, usando Ni para separar Co de Cu, não possuir aplicação prática, nos serviram como ilustração.

Um dos principais objetivos do nosso trabalho, consistiu em verificar se o bloqueio realmente existe, baseados em estudos qualitativos anteriormente realizados, e se os resultados seriam reproduzíveis. Para isso foi mister verificar as condições necessárias para aplicação da técnica de bloqueio, através de estudos preliminares. A seguir foi feito o

ESQUEMA I: EXTRAÇÃO LÍQUIDO - LÍQUIDO CONVENCIONAL.



ESQUEMA II: EXTRAÇÃO LÍQUIDO - LÍQUIDO POR FASE ÚNICA.

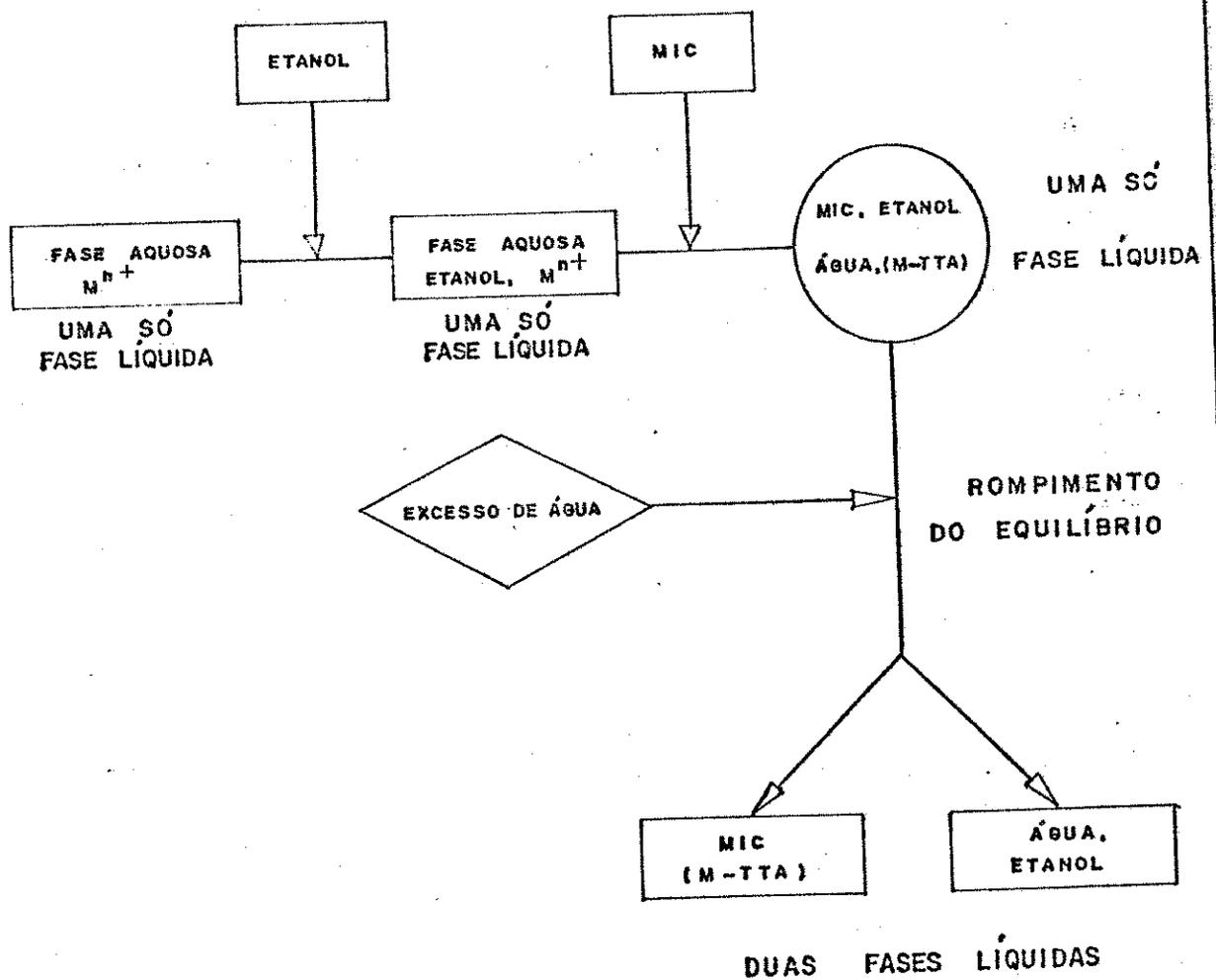


Figura I.1 - Diagrama de blocos: Extração convencional e Extração por fase única.

estudo da influência da variação do volume do terceiro íon (íon bloqueador) fixando-se e também variando-se as quantidades do par a ser separado. Foi realizado um estudo cinético na complexação de Co, Ni e Cu, para explicar certas variações nas porcentagens de extração. Também foi estudada a cinética da extração aplicando-se a técnica de bloqueio. Posteriormente foram efetuadas extrações FU sucessivas na fase orgânica, aplicando-se a técnica de bloqueio. Foi verificada a influência de três diferentes bases (NaOH, Trietanolamina (Tea) e NH_4OH), para o acerto do pHFU. Para encerrar, fizemos algumas considerações finais a respeito dos resultados por nós obtidos.

A apresentação deste trabalho é feita como segue:

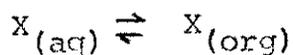
- Capítulo I, introdução e objetivos;
- Capítulo II, revisão bibliográfica;
- Capítulo III, parte experimental;
- Capítulo IV, resultados e discussão;
- Capítulo V, conclusões;
- Capítulo VI, referências bibliográficas.

CAPÍTULO II

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

II.1 - Extração líquido-líquido convencional

Dois líquidos imiscíveis (ou muito ligeiramente miscíveis) são usados como duas fases. No caso mais simples, a amostra é dissolvida em um dos líquidos (água) que está em contato com o outro líquido (solvente extrator), em um funil de separação, que é agitado brandamente, para aumentar o contato entre as fases /55/. Ao atingir o equilíbrio em relação aos dois líquidos imiscíveis, uma substância se distribuirá entre ambos de acordo com sua solubilidade relativa nesses líquidos. Se essa substância for mais solúvel num deles, passará para a camada correspondente e poderá isolar-se, separando-se da camada aonde estava presente. A quantidade extraída pode ser calculada mediante a teoria de equilíbrio. A distribuição de uma substância X entre duas fases, orgânica e aquosa, pode representar-se pelo equilíbrio /05/



Particularmente quando o complexante está em grande escala na fase orgânica, sua concentração na fase aquosa deve estar baixa, e o equilíbrio é somente atingido vagarosamente /32/. MORRISON e FREISER /57/ apontaram como sendo dois os fatores que podem afetar a velocidade para atingir o equilíbrio: a) a velocidade da formação das espécies extraíveis; b) a velocidade da transferência das espécies de uma fase para outra.

Na prática podemos avaliar a extração de um metal M de duas maneiras / 16, 58/:

a) pelo coeficiente de distribuição, D, que in-

dica a relação entre a concentração total de M na fase orgânica e a sua concentração total na fase aquosa. Desta forma, após a extração

$$D = \frac{\text{concentração total de M na fase orgânica}}{\text{concentração total de M na fase aquosa}}$$

b) pela porcentagem de extração, E ou %E, que indica a relação porcentual do metal na fase orgânica em relação à quantidade inicial na fase aquosa. Desta forma, após a extração

$$\%E = E = \frac{|M|_{\text{org}}}{|M|_{\text{aq}} + |M|_{\text{org}}} \times 100$$

Para fins de comparação, enunciaremos algumas técnicas empregadas na extração convencional, definidas como:

1) Reextração (stripping): é a remoção das espécies extraídas, da fase orgânica, com vistas à etapa seguinte da marcha analítica. O método comumente utilizado, consiste na agitação da fase orgânica com um volume de água contendo ácidos ou outros reagentes, usados para destruir os complexos, e fazer com que os íons voltem para a fase aquosa /59/.

2) Extração em vários estádios: se, para uma dada espécie, o coeficiente de distribuição não é favorável, pode-se repetir a extração com a fase aquosa inicial, empregando-se uma nova fase orgânica /38/.

3) Lavagem da fase orgânica (backwashing): é uma técnica utilizada em extrações descontínuas, com a finalidade de separações quantitativas de elementos. As diversas fases orgânicas, de extrações utilizando a mesma fase aquosa, são

combinadas e devem possuir todos os elementos de interesse e, possivelmente, em pequenas quantidades, algumas impurezas extraídas. Essas fases orgânicas combinadas, quando agitadas com uma nova fase aquosa, contendo a concentração ótima de reagentes, agentes salificadores, etc, ocasionará uma redistribuição das impurezas, bem como dos constituintes de interesse, entre as duas fases. Em condições otimizadas a maior parte dos elementos de interesse permanecerá na fase orgânica, e as impurezas irão para a fase aquosa /59/.

II.1.1 - Cobalto

A extração do quelato de cobalto com TTA depende totalmente da natureza do solvente; este quelato, como uma regra, é melhor extraído por solventes contendo oxigênio tais como cetonas, ésteres, particularmente por álcoois e consideravelmente bem menos por solventes que não contêm oxigênio, de baixa polaridade, por exemplo hidrocarbonetos e seus derivados de halogênios substituídos /04/.

Cobalto divalente, tratado com α -nitroso- β -naftol, é oxidado à forma trivalente e precipitado como cobaltinitroso-beta-naftol. O excesso de reagente é lavado com água. O precipitado é secado a 100°C e extraído com clorofórmio. A absorvância é lida a 410 nm /100/.

Utilizando TTA 0,15 M numa mistura de acetona-xileno (1:1), em pH 6, entre 0,3-1,2 mg de cobalto podem ser extraídos e medidos colorimetricamente a 430 nm /18/.

MAJUMDAR e DE /33/ propuseram um método indireto para determinação de Co (II) com solução alcoólica de TTA a nível de miligramas. Um precipitado laranja cristalino é ob-

tido, este é dissolvido em ácido diluído e determinado como sulfato de cobalto. Obtém-se precipitação quantitativa no intervalo de pH 4,0-7,8 .

BERG e McINTYRE /07/, através de dados de partição obtidos na extração por solvente de Co com TTA, sugeriram a possibilidade de separar Co de outros elementos por cromatografia em papel. Foi utilizado como eluente uma mistura de benzeno, metanol e ácido acético.

Diversos trabalhos / 28, 30/ têm sido feitos para estudar efeitos sinérgicos de ligantes neutros (B) em extração de Co(II) com TTA. AKAIWA e KAWAMOTO /02/ estudaram os efeitos de bases piridina na seletividade do sistema de extração Co(II)-TTA. Esta seletividade pode ser determinada pela diferença em estabilidade dos adutos resultantes. Geralmente o efeito sinérgico é explicado pela formação do aduto.

II.1.2 - Níquel

KAWAMOTO e AKAIWA /30/ efetuaram a extração sinérgica de Ni(II) com uma mistura de TTA e isoquinolina, e mostraram que a adição de base aumenta a velocidade de extração.

Níquel produz um quelato verde, que é solúvel em acetona, e a solução resultante pode ser extraída com benzeno. Esta é a base para a extração e determinação rápida de Ni a nível de miligramas, por medidas espectrofotométricas /19/.

JACKSON e GLEASON /29/ estudaram os coeficientes de distribuição de 13 elementos, calculados como função do pH, utilizando como fase orgânica TTA 0,10 M em MIC. A razão entre a atividade da fase orgânica e a atividade da fase aquo

sa nos dá o coeficiente de distribuição. Quando os valores de $\log D$ versus pH são colocados num gráfico, Ni apresenta a curva de coeficiente de distribuição na forma de S com um ponto de igual distribuição entre as fases a pH 3,3.

BERG e McINTYRE /07/ aplicaram um método de cromatografia em papel, para separar quelatos de metais com TTA. Utilizando dados de partição coletados no estudo de extração por solventes, é possível separar: Fe(III), Co(II) e Ni(II); Fe(III), Ni(II) e Mn(II); e Cu(II), Ni(II) e Mn(II). Como eluente foi utilizado a mistura constituída de benzeno, metanol e ácido acético.

II.1.3 - Cobre

KHOPKAR e DE /14/ ao estudarem o uso de TTA como um reagente colorimétrico, sugeriram condições para extração de Cu(II) em pH maior que 2, com TTA em benzeno e com determinação colorimétrica do metal.

Cu(II) é extraído a pH 3,4 com TTA em benzeno e medido coloricamente a 344 ou 430 nm /18/. Também é extraído com TTA 0,020 M em MIC /18/.

AKAIWA, KAWAMOTO e ABE /01/ realizaram estudos de extração e determinação espectrofotométrica de Cu(II) com TTA em ciclohexano a pH 5,5. O TTA residual na fase orgânica é removido por lavagem com solução de hidróxido de sódio contendo piridina. Esse tratamento alcalino é acompanhado com piridina, para que a mesma forme um aduto e evite a decomposição de Cu-TTA.

Os coeficientes de distribuição de Cu(II) como uma função do pH foram calculados por JACKSON e GLEASON /29/.

Foi utilizado como fase orgânica TTA 0,10 M em MIC. Obtém-se uma curva na forma de S, quando valores de $\log D$ são colocados versus pH. O ponto de igual distribuição de Cu nas duas fases foi cerca de pH 1,6.

II.2 - Extração líquido-líquido por separação de fases

II.2.1 - Extração homogênea

Uma mistura de água e carbonato de propileno, é imiscível à temperatura ambiente, mas, quando aquecida a 70°C, passa a uma só fase líquida. Este processo NUPATA e IKEDA/61/ denominaram extração líquido-líquido homogênea. Após obtenção dessa única fase líquida, a mistura é resfriada, à temperatura ambiente, centrifugada e a separação das duas fases é novamente alcançada. A extração de molibdênio foi obtida por extração convencional /60/ e por extração homogênea. Os autores obtiveram a extração quantitativa de Fe(III) com TTA /62/.

II.2.2 - Extrações preparativas em fase única

Visando a separação de quelatos por cromatografia em fase gasosa, UDEN e colaboradores /06/, empregaram a técnica de adicionar etanol a uma mistura aquosa, que continha o metal, e o solvente orgânico (benzeno), em que TTA estava dissolvido, formando uma solução ternária de uma só fase líquida. A técnica é ligeiramente mencionada e não faz referências a outros trabalhos. A separação das fases dá-se pela adição de água à solução, ou pela evaporação, até que o excesso de água provoque a separação de fases. O processo é usado em volumes pequenos, da ordem de alguns mililitros, e em pre-

sença de excesso de quelante.

II.2.3 - Extração por fase única

MARTINS /37/ foi o primeiro a propor a técnica de extração por fase única, constituída por uma solução ternária em uma só fase líquida, composta de uma solução aquosa, um solvente orgânico imiscível em água e um terceiro solvente orgânico mutuamente miscível em água e no primeiro solvente. A separação de fases é feita pela adição de um excesso de água. Este estudo /37/ teve o propósito de demonstrar a viabilidade de separar íons metálicos. O sistema empregado foi : solvente extrator, ciclohexano ou benzeno; consoluta, acetona; agente quelante, tenoiltrifluoroacetona; e os íons metálicos Fe, Cu e Co.

A seguir apresentaremos um resumo das etapas, sob as quais o trabalho /37/ foi desenvolvido.

De início foi feito o estudo da fase única como solvente e qual seu comportamento quanto à solubilidade de vários sais, ácidos e bases. Foi sugerida uma escala arbitrária, como medida eletrométrica, para a medida de acidez denominada pHFU. A validade dessa escala é submetida a teste através de titulações em fase única frente a pHFU /43/.

Através de absorbância (A) versus pHFU foi observado o comportamento da complexação dos metais Fe, Cu e Co com o quelante TTA, em fase única. Nas curvas de complexação de Fe, verificou-se o deslocamento das mesmas para valores de pHFU maiores ao diminuir a concentração de TTA /39/.

Para efetuar a extração em fase única, foi utilizado de água para a separação de fases do sistema.

A equivalência entre técnicas experimentais de Extração Convencional e Extração FU, pode ser discutida como segue.

A técnica de reextração de espécies da fase orgânica, não apresenta inconveniência em ser executada em FU, pois bastará adicionar uma quantidade de consoluto no solvente extrator contendo os complexos formados e uma solução aquosa ácida (para decompor os complexos em FU); após a separação das fases (que será a reextração), os íons metálicos dissociados retornarão à fase aquosa. O volume tanto do consoluto quanto o da fase aquosa adicionados, serão os mesmos utilizados na FU inicial.

A lavagem da fase orgânica não encontra equivalência na extração por fase única, embora possamos com a fase orgânica, realizar um tratamento semelhante. Na extração convencional, a lavagem da fase orgânica se faz pelo uso de uma nova solução aquosa, para retirar as impurezas, deixando os complexos formados na fase orgânica. Em extração por fase única, ao invés de usarmos uma nova fase aquosa, fazemos uso da fase orgânica adicionando a ela quantidade de consoluto e água suficiente para reconstituir a FU e efetuar-se uma segunda extração com os complexos que restaram na fase orgânica. Essa técnica em fase única é denominada extrações FU sucessivas na fase orgânica /40/.

Além desses estudos, foram sugeridas: as possibilidades de extração com quantidades bem menores do agente quelante, separações radioquímicas e aplicação da técnica de bloqueio.

II.2.3.1 - Características das substâncias participantes do sistema FU a ser utilizado.

a) Tenoiltrifluoroacetona (TTA) - agente quelante

Foi introduzido como reagente analítico, em 1947 por CALVIN e REID /65/.

TTA é um composto cristalino branco, com peso molecular 222,2 e ponto de fusão 42,5-43,2°C, pouco solúvel em água, mas facilmente solúvel em solventes orgânicos /18/. É sensível à luz /63/. Existe nas três formas /101/ como mostra a figura II.1.

O grupo trifluorometil foi introduzido na molécula para aumentar a acidez da forma enólica, de modo a se poder efetuar extrações em pH bastante baixo, enquanto que o grupo tenoil serve para diminuir a solubilidade em água /56/.

Forma quelatos com íons metálicos, os quais são extraídos em solventes orgânicos insolúveis em água. Acima de pH 8, TTA pode ser convertido completamente na forma enol /17/.

Este reagente apresenta certas vantagens sob outras β -dicetonas, principalmente a acetilacetona, tais como : 1) complexa-se facilmente com vários íons metálicos, Al, Be, Co, Fe, Zn, Y, Zr, etc /11,101,09/; 2) é particularmente estável em pH baixo; 3) é relativamente insolúvel em soluções aquosas ácida e neutra; 4) suas formas de quelato não são voláteis abaixo das condições normais, embora possam ser facilmente sublimados sob alto vácuo /10/.

Estes quelatos metálicos apresentam a estrutura /63/ indicada na figura II.2.

b) Metilisobutilcetona (MIC) - Agente extrator

MIC, metilisobutilcetona, também chamada 4-metil-2-pentanona, ou ainda hexona é um solvente orgânico polar parcialmente solúvel em água (2,15 ml/100 ml de água) /26/.

Quando MIC é usado como solvente extrator, ele pode participar do mecanismo de extração /03/ e também pode facilitar a extração de complexos altamente polares, uma vez que a presença do átomo de oxigênio da carbonila, como doador coordenante, aumenta a eficiência da extração /08/. Além disso MIC tem a capacidade de retardar a decomposição de TTA /13/, o que torna mais fácil as extrações em valores de pH acima daqueles onde o TTA normalmente é decomposto /64/.

c) Etanol - Consoluto

Etanol já foi utilizado como consoluto para água-MIC e mostrou ser eficiente como participante do sistema, em estudos realizados por SILVA; J. F. /81/. Dois fatores contribuíram para que o autor adotasse etanol como consoluto: 1) solubilidade completa em água tanto quanto a acetona, e 2) baixo custo.

II.2.3.2 - Considerações sobre o sistema de extração por FU

SILVA, J. F. /81/ lançou mão da técnica de titulação de fases /73/, para estudar a composição do sistema FU água-MIC-etanol. Foram realizadas titulações empregando água como titulante do par etanol-MIC, e empregando MIC como titulante do par água-etanol.

Um diagrama ternário, apresentado na figura II.3, foi construído a partir dos dados destas titulações.

A proporção dos componentes indicados na figura II.3, indica o ponto de miscibilidade total. Para que não se trabalhe no limite, SILVA, J. F. /81/ adicionou um excesso de etanol, e a relação, em valores absolutos, foi fixada em 4:15:10 (v/v).

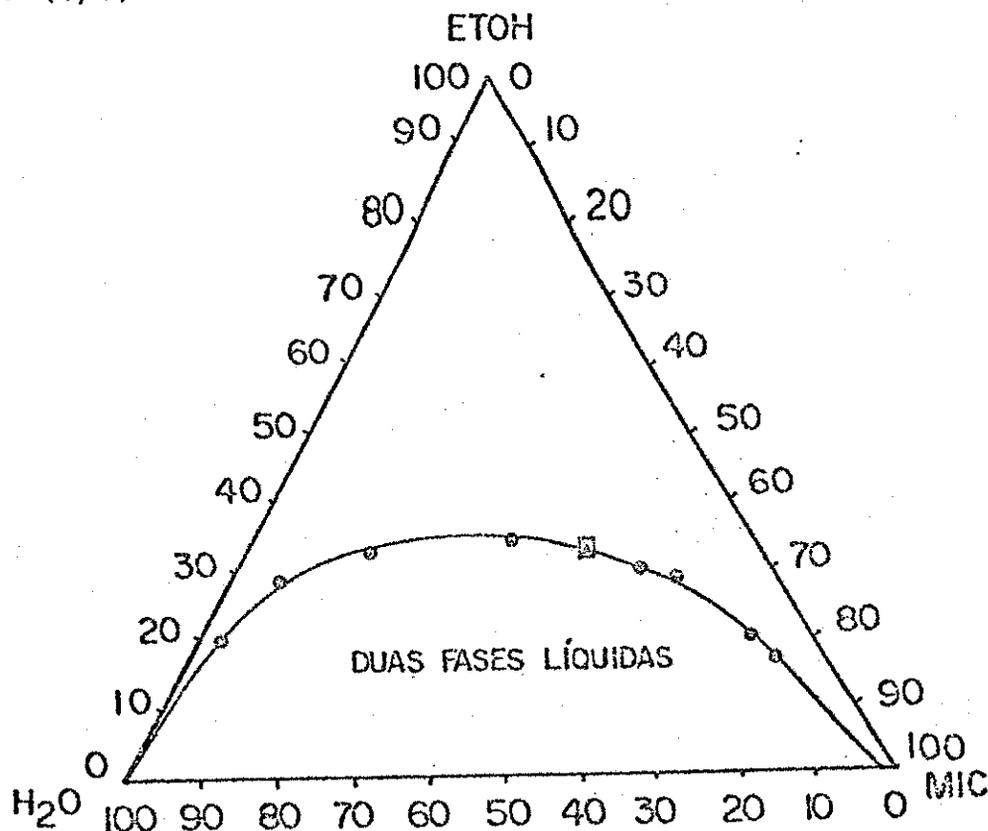


Figura II.3*- Diagrama de fases para o sistema FU água-MIC-etanol

⊠ ponto de opalescência obtido com:

- 4,0 ml de água,
- 7,2 ml de etanol e
- 10,0 ml de MIC.

* SILVA, J. F. /98/.

O equilíbrio do sistema FU pode ser rompido pela adição de um excesso de água ou pelo excesso do solvente extra

tor. Mas não é vantagem adicionarmos excesso de solvente extrator, pois além de ser mais vantajoso obter a extração do íon metálico concentrado em pequeno volume de reagente, ainda existe o fator econômico para o custeio deste solvente. É preferível obter a separação das fases pela adição de excesso de água.

O volume de água necessário, para o rompimento do equilíbrio do sistema ternário, foi também estudado por SILVA, J. F. /85/. Como podemos verificar pela figura II.4, o volume usado para a separação de fases foi de 80 ml.

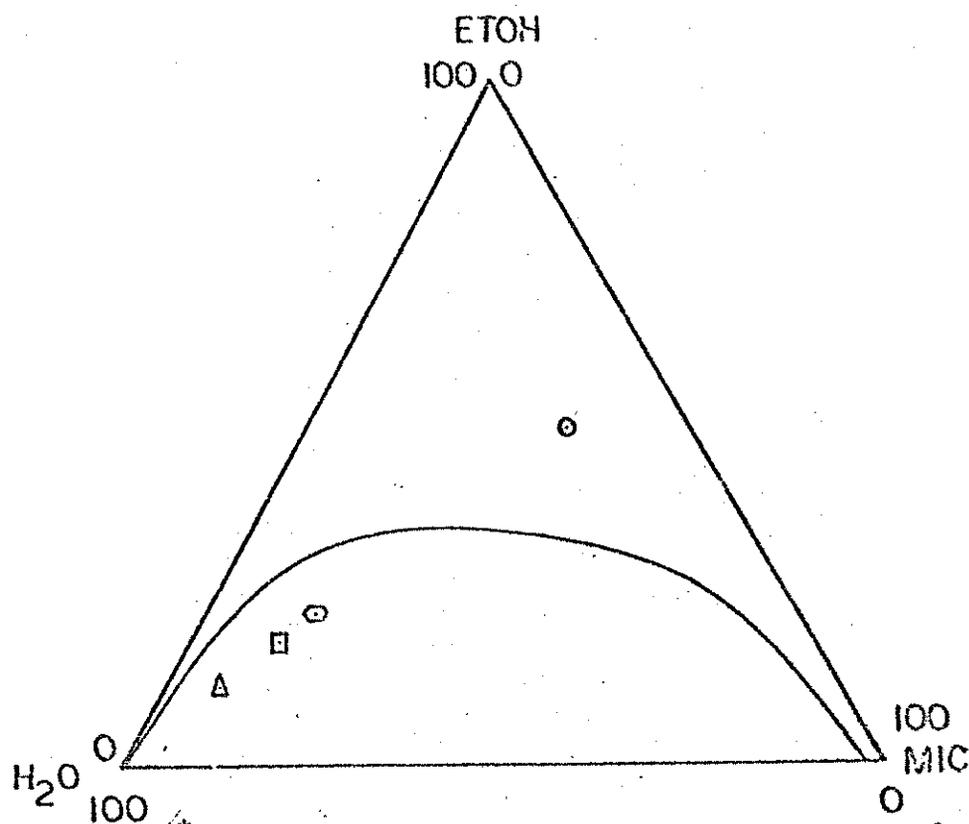


Figura II.4* - Diagrama de fases para o sistema FU água-MIC-etanol. FU (volume total 29 ml ou água-4 ml, MIC -10 ml e etanol-15 ml)

- Separação de fases com 30 ml de água
- Separação de fases com 40 ml de água
- Δ Separação de fases com 80 ml de água

* SILVA, J. F. /85/.

MARTINS /41/ propôs e empregou duas técnicas de separação de fases: a adição de fase única na água, $FU \rightarrow H_2O$, e a adição de água à fase única, $H_2O \rightarrow FU$. SILVA, J. F. /84/ verificou as duas técnicas, com MIC obtendo uma boa reprodutibilidade e um melhor rendimento na extração com o uso da primeira técnica ($FU \rightarrow H_2O$). Na técnica $FU \rightarrow H_2O$, a fase única é adicionada à água através do funil de filtração, cuja haste, estreitada, encontra-se imersa na água de separação, onde a FU entra em contato com a água e o equilíbrio do sistema é rompido, ocorrendo a separação de fases e a extração do íon metálico.

Nas primeiras experiências de extração por FU, realizadas por MARTINS /41/, foi observado o aparecimento de gotículas e era necessário um pequeno movimento rotatório, para reagrupá-las, mas isto não era viável, uma vez que se queria desenvolver uma técnica de extração unicamente pela separação de fases. Provou-se então que seria melhor trabalhar com temperatura da água de separação a $40^{\circ}C$ /50/.

Pela própria constituição das soluções FU, é de se esperar que as mesmas apresentem características de alguns solventes orgânicos (ex. dissolver não eletrólitos e substâncias insolúveis em água) e que também apresentem as propriedades da água (por ex. dissolver eletrólitos).

Apesar da pequena quantidade de água utilizada no sistema água-etanol-MIC (4:15:10), a mesma tem um alto valor, pois é um solvente de alta constante dielétrica /99/.

Pela presença da água, a fase única é um solvente capaz de dissolver certos reagentes inorgânicos (em concentração razoável) e devido à presença do extrator e do etanol, a fase única é capaz de dissolver compostos orgânicos e com-

plexos quelatos, sem carga, de íons metálicos /99/.

A fase única não se trata de solvente aquoso e nem não-aquoso, mas sim uma mistura de solventes formando uma solução. Devido a essa característica própria, a medida da concentração hidrogeniônica, na fase única, apresentou um problema. Sem a necessidade do conhecimento do valor real da concentração hidrogeniônica, MARTINS /42/ propõe o uso de uma escala de trabalho arbitrária. Para a escolha desta escala, MARTINS /43/ fez titulações em fase única frente ao pHFU, utilizando vários ácidos, e observou-se que o eletrodo de vidro responde apenas à concentração hidrogeniônica. A validade da escala arbitrária foi verificada por SILVA, J. F. /86/, quando propôs o sistema água-etanol-MIC.

II.3 - Resultados anteriores de complexação e extração FU de Co, Ni e Cu

Antes de apresentarmos os resultados obtidos anteriormente, faremos um breve comentário sobre a complexação de íons metálico em soluções FU.

O mesmo estudo da complexação realizado em meio aquoso, também pode ser feito em FU. Se o complexo colorido apresentar absorção em algum comprimento de onda onde nem o complexante nem o íon metálico apresentem, é possível construir uma curva de complexação em função do pHFU. Essa curva será do tipo absorbância versus pHFU e nos indicará a quantidade de íon complexado em função do pHFU. A mesma representará, também, uma curva de extração ideal ou teórica. Isto implica dizer que, se obtivermos uma extração sem variar a quantidade de íon metálico já complexado, essa curva representará

a curva de extração (%E) em função do pHFU. Esse tipo de curva pode ser obtido efetuando-se leituras de absorbâncias em vários pHFU, ou por titulação espectrofotométrica em função do pHFU.

A possibilidade de se obter uma curva de complexação que represente a curva de extração, do ponto de vista puramente experimental, é muito vantajoso, uma vez que é possível obter-se a curva de complexação em tempo relativamente curto. Por meio dessa curva pode-se prever as quantidades a serem extraídas de um determinado íon, em vários pHFU, enquanto que para obter-se poucos pontos na extração, o tempo e o trabalho são bem maiores /46/.

II.3.1 - Cobalto

a) Complexação

MARTINS /44/ efetuou estudos da complexação de cobalto em soluções FU (água-acetona-ciclohexano), em meio clorídrico e perclórico.

Foi observado que em meio clorídrico, a absorbância decresce para valores de pHFU maiores que 6, o mesmo não acontecendo em meio perclórico.

Obteve-se esta curva de complexação lendo a absorbância a 520 nm, sem influência do TTA presente. Pelo gráfico obtido por MARTINS /54/ onde tem-se a concentração do TTA várias vezes superior às quantidades estequiométricas necessárias, nota-se claramente que mesmo em pHFU 8, a complexação de cobalto ainda não é completa, a curva ainda não atinge um patamar. Isso sugere que o quelato Co-TTA deve apresentar-se mais dissociado do que os de Fe e Cu. Provavelmente ,

Co sô se complexa totalmente a pHFU acima de 9, mesmo em meio perclórico.

SILVA, J. F. /87/ investigou a complexação de cobalto (500 µg), em meio nítrico, em soluções FU (água-etanol-MIC) contendo 10 ml de solução TTA 0,10 M em MIC. O complexo apresenta cor amarela cristalina, com uma absorção máxima em 395 nm e que torna-se desprezível a 610 nm.

A curva de complexação obtida por SILVA, J.F./97/ tem semelhança com a curva obtida por MARTINS /44/ em meio clorídrico. Dir-se-ia, como ocorreu em meio clorídrico, que estaria havendo uma forte competição entre a ação do íon nitrato e o TTA, ou ocorrendo hidrólise.

SILVA, J. /75/ estudou a complexação de cobalto, em meio nítrico, em soluções FU (água-acetona-benzeno) com TTA. As leituras de absorbância foram efetuadas a 430 nm e a curva de complexação de cobalto obtida, também guarda uma semelhança muito grande com aquela obtida por MARTINS /44/ em meio clorídrico, utilizando o sistema FU (água-acetona-benzeno). Verifica-se que os pontos de complexação mínima e máxima, são iguais tanto em meio clorídrico como em meio nítrico. Em meio perclórico o mesmo não ocorre, pois a complexação se inicia a baixos valores de pHFU (próximo a zero), enquanto que em meio clorídrico, a mesma se inicia a pHFU 1,5.

b) Extração

MARTINS /45/ efetuou extrações de cobalto por FU (água-acetona-ciclohexano ou benzeno), e observou que o mesmo é extraído preferencialmente por benzeno.

A variação observada nos valores de extração com

ciclohexano podem ter origem em parte, no pHFU 5. A curva de complexação de Co com TTA encontra-se em seu ponto médio.

SILVA, J. F. /88/ realizando estudos de extração por FU (água-etanol-MIC) com TTA, obteve resultados em diversas concentrações do quelante. A curva de extração obtida apresenta dados de extração com a concentração de TTA 0,10 M, sendo as mesmas efetuadas na faixa de pHFU de 0 a 6,8. Os resultados obtidos mostram que a extração tem início a pHFU aproximadamente 3,0 sendo completa em pHFU 6,4.

Em pontos extremos, SILVA, J. F. /88/, fez estudos em concentrações de TTA 0,050 M e obteve extração quantitativa a pHFU 6,4, enquanto que nada conseguiu extrair a pHFU 1,5.

SILVA, J. /75/ efetuou extração FU (água-acetona-benzeno) com volumes diferentes de água de separação 75 ml e 150 ml a 40°C, obtendo extração quantitativa a pHFU 6,1 e num volume de 150 ml. Um dos objetivos principais, desta experiência foi verificar a possibilidade de ocorrer sinergismo neste sistema FU, utilizando misturas dos complexantes TTA e TBP (Fosfato de tri-n-butila). Este fenômeno já foi registrado no sistema de extração líquido-líquido convencional com estes mesmos ligantes em meio clorídrico /28/.

MANZANO /35/ verificou que a extração de cobalto por FU (água-acetona-benzeno) com acetilacetona é bastante reduzida, pois não conseguiu extrair cobalto a pHFU 1,7 e somente extraiu 6,6% a pHFU 5,0. Utilizando do mesmo sistema, a autora extraiu Co a pHFU 6,0, mudando a água de separação por solução de NH_4OH . Porém, não obteve melhores rendimentos, pelo contrário, ocorreu um decréscimo nas porcentagens para 3,6% mesmo com solução de NH_4OH 0,50 M.

II.3.2 - Níquel

a) Complexação

SILVA, J. F. /89/ obteve curva de complexação em soluções FU (água-etanol-MIC), para o complexo $\text{Ni}(\text{TTA})_2$ em pHFU 6,8, de cor verde, com absorção máxima em 399 nm. As leituras para construção da curva de complexação foram feitas em 404 nm, fora, portanto da faixa de absorção máxima do TTA e na faixa de pHFU de 0-8,6.

Apesar da curva apresentar um máximo ao redor de pHFU igual a 7,0, e decair rapidamente, ele deverá ser bem extraído em pHFU entre 6,0 e 7,5.

SILVA, J. /77/, obteve uma curva de complexação de Ni, em soluções FU (água-acetona-benzeno) com TTA a 430nm. A complexação já tem início em pHFU baixo e alcança seu valor máximo, em torno de pHFU 7,0, a partir do qual começa a diminuir. Pela curva de complexação de níquel com TTA, se observa que esta tem início em pHFU baixo (entre 0 e 0,1), sugerindo não estar ocorrendo competição do nitrato com TTA. Verifica-se, também uma pronunciada dispersão na faixa de pHFU entre 6,0 e 10,0.

b) Extração

SILVA, J. F. /88/ mostrou que Ni extrai totalmente pela técnica FU, com TTA 0,10 M em MIC. Em concordância com a curva de complexação, a extração inicia-se em pHFU 6,4.

Reduzindo a concentração de TTA pela metade, Ni (em meio nítrico) foi extraído com TTA 0,05 M em MIC. Os resultados se repetiram, ou seja, não houve extração a pHFU 1,5,

mas a pHFU 6,4 continuou extraíndo quantitativamente.

Aplicou-se a técnica de extrações FU sucessivas na fase orgânica, com TTA 0,05 M, e os resultados podem ser considerados quantitativos (% Extração total 99,86). Esta experiência teve o propósito de investigar a possibilidade de uma futura separação de níquel de outros metais /90/.

SILVA, J. /78/ obteve extrações de Ni em FU (água-acetona-benzeno TTA 0,10 M) em dois pHFU diferentes : 1,6 (12% de Ni) e 6,1 (96% de Ni). O autor fez estudos posteriores de sinergismo, escolhendo a faixa de pHFU onde os rendimentos de extração fossem mínimos para os ligantes isoladamente .

Ni não é extraído pelo sistema FU (água-acetona-benzeno) /36/ com acetilacetona, e mesmo variando pHFU 1,5, 4,5 e 7,3 foi obtido 0,0% em todas extrações. As condições foram 500 µg de Ni(II), solução 1,0 M de acetilacetona em benzeno e 27 ml de volume total de FU. A autora também realizou extrações fazendo uso do mesmo sistema FU, a pHFU aproximadamente igual a 6,0 mudando a água de separação por solução alcalina de hidróxido de amônio (0,05 M; 0,10 M e 0,50 M) e ainda assim o metal apresentou 0,0% de extração.

II.3.3 - Cobre

a) Complexação

MARTINS /44/ obteve uma curva de complexação por titulação espectrofotométrica. Uma solução FU (10/25/100-água-ciclohexano-acetona) contendo cobre em meio nítrico foi acidulada até pHFU 0,5 com gotas de HCl aquoso 0,10 M, e titulada com NaAc aq. 0,10 M.

Pela dispersão observada nos pontos, parece não estar havendo condições de equilíbrio, devido a evaporação dos solventes. Assim, o valor da absorbância não apresenta uma certa estabilidade /44/.

Foi obtida uma outra curva de complexação por MARTINS /44/, através de leituras de várias soluções contendo Cu e a diferentes valores de pHFU. A neutralização foi feita com NH_4OH aq. 0,10 M.

As leituras foram efetuadas após 20 horas do momento em que foram preparadas as soluções FU. Neste caso, é notável que os pontos estejam bem dispostos, segundo uma curva típica de titulação sem os desvios obtidos na curva de complexação obtida com leituras da absorbância feitas logo após o acerto de pHFU /53/.

O efeito da ausência de cloreto é observado através da comparação com a curva de complexação obtida em meio perclórico /52/.

Comparando-se as duas curvas, verifica-se a variação da curva em função do tempo. Verifica-se também que ainda há complexação em pHFU próximo a zero.

SILVA, J. F. /91/ obteve uma curva de complexação de Cu por TTA 0,10 M em FU (água-etanol-MIC). O complexo de $\text{Cu}(\text{TTA})_2$ apresenta cor verde.

Como já enunciamos anteriormente, MARTINS /44/ necessitou de um período de 20 horas para obter o estado de equilíbrio na complexação de cobre pelo TTA, usando benzeno como solvente extrator. No entanto, SILVA, J. F. /91/ observou, através de uma pequena inflexão na curva, que parte do equilíbrio, na complexação de Cu com TTA (dissolvido em MIC), foi atingido em 10 minutos. Provavelmente esta diferença acentua-

da foi originada pelo tipo de solvente que SILVA, J. F. / 80 / utilizou, pois MIC (contém oxigênio livre na carbonila) desloca ou bloqueia as moléculas de água, que possam formar possíveis espécies hidratadas muito melhor que o benzeno, que é um solvente inerte /96/.

b) Extração

MARTINS /45/ realizando estudos do efeito do solvente extrator (ciclohexano e benzeno) nas extrações FU de Cu-TTA, obteve melhores resultados quando fez uso de benzeno.

Utilizando o sistema FU, água-etanol-MIC, SILVA, J. F. /91/ obteve extração de Cu com TTA 0,10 M. Em concordância com a curva de complexação /94/, a extração tem início em pHFU 3,0, sendo completa em pHFU 6,0. Também foram efetuadas extrações com TTA 0,05 M em MIC em função do pHFU e obteve-se extrações quantitativas a pHFU 6,4.

MANZANO /35/ ao contrário, não conseguiu extrações quantitativas na presença de acetilacetona 1,0 M, o máximo que ela obteve foi 52% a pHFU 8,0, usando como sistema FU, água-acetona-benzeno.

SERON /70/ obteve extrações FU (água-etanol-clorofórmio) com 8-hidroxiquinolina, quantitativas a pHFU 7,0, observou um ligeiro decréscimo nas porcentagens a pHFU 10,4.

EIRAS /21/ efetuando estudos sob a influência da trietanolamina (Tea) na extração de Cu-TTA com FU (água-etanol-MIC) obteve um aumento na extração. A explicação para esse aumento devido a Tea, segundo o autor, pode ser devido ao fato de que o quelato Cu-TTA pode formar com a amina Tea um aduto que, sendo mais extraído por FU, aumenta a porcentagem de

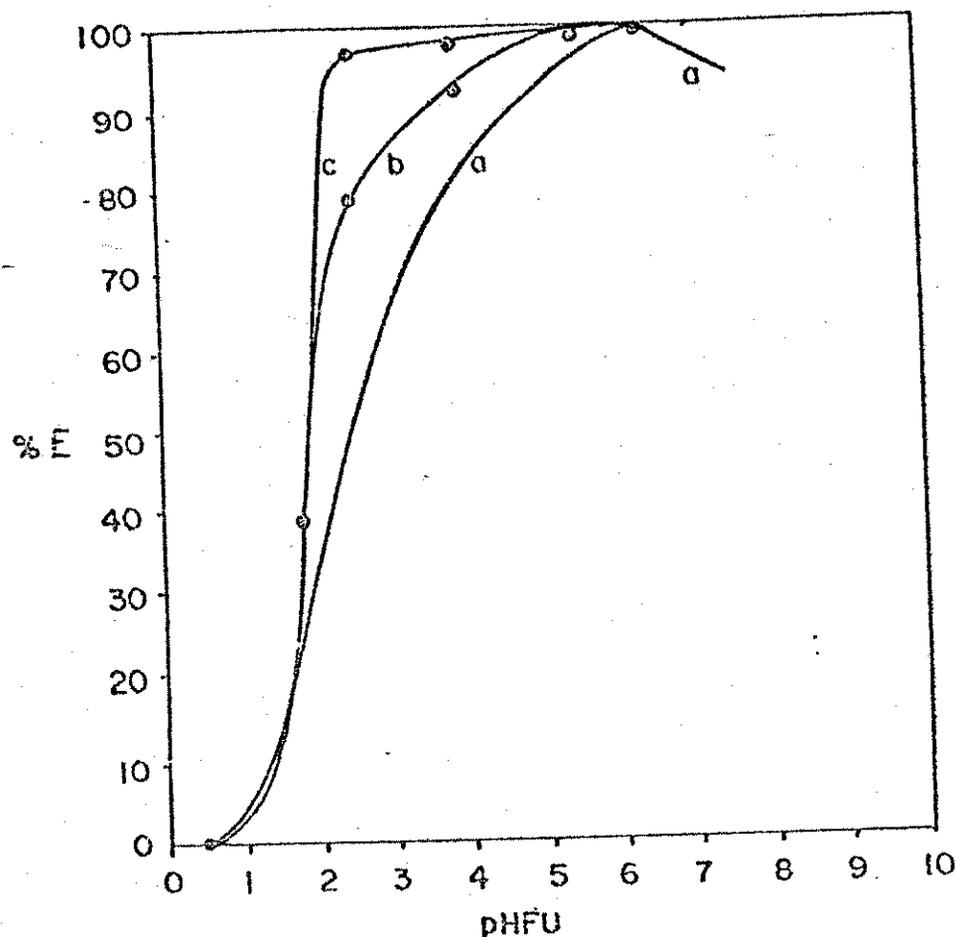


Figura II.5 - Curvas de extração de Cu-TTA: efeito da adição de Tea.

Fase Única:

- volume total: 29 ml

- curva a* : concentração de Cu: 17,2 $\mu\text{g/ml}$
 ($2,7 \times 10^{-4} \text{ M}$)
 concentração de TTA: $3,4 \times 10^{-2} \text{ M}$
 pHFU ajustado com NH_4OH

- curva b** : concentração de Cu: 6,9 $\mu\text{g/ml}$
 ($1,1 \times 10^{-4} \text{ M}$)
 concentração de TTA: $1,7 \times 10^{-2} \text{ M}$
 pHFU ajustado com NH_4OH

- curva c** : concentração de Cu: 6,9 $\mu\text{g/ml}$
 ($1,1 \times 10^{-4} \text{ M}$)
 concentração de TTA: $1,7 \times 10^{-2} \text{ M}$
 pHFU ajustado com Tea

* SILVA, J. F. /93/

** EIRAS /21/

extração de cobre. A figura II.5 apresenta as curvas de extração de Cu usando NH_4OH , em duas concentrações diferentes de TTA, e com a Tea. A posição quase vertical da curva c, conseguida com Tea é um efeito de grande importância, quando se deseja separar metais ou mesmo enriquecer um íon em relação ao outro.

II.4 - Efeito da concentração do quelante (TTA) em extração por fase única

II.4.1 - Considerações sobre o estudo no sistema Fe-Cu-Co com TTA.

Em estudos anteriores da complexação de Fe com TTA obtida por titulação espectrofotométrica em FU (água - acetona-ciclohexano), MARTINS /46/ observou que ao diminuir a concentração do quelante (TTA) as curvas de complexação deslocam-se para valores de pHFU maiores, como pode-se verificar na figura II.6 .

Segundo o autor /46/, os deslocamentos das curvas de complexação podem ter duas fontes a saber: a) para baixas concentrações de TTA a competição do íon Fe e dos íons H^+ em relação ao íon enolato (TTA^-) torna-se maior, e, portanto a neutralização favorece a complexação; b) problema cinético, pois a velocidade da reação torna-se cada vez menor, e como durante a titulação não se chega a um equilíbrio, o efeito aparece na forma de deslocamento.

Em caso de separação de íons de uma mistura, poder-se-á utilizar esse comportamento (da complexação em função da concentração de TTA), empregando concentrações baixas do quelante para evitar a complexação de um íon, enquanto ou

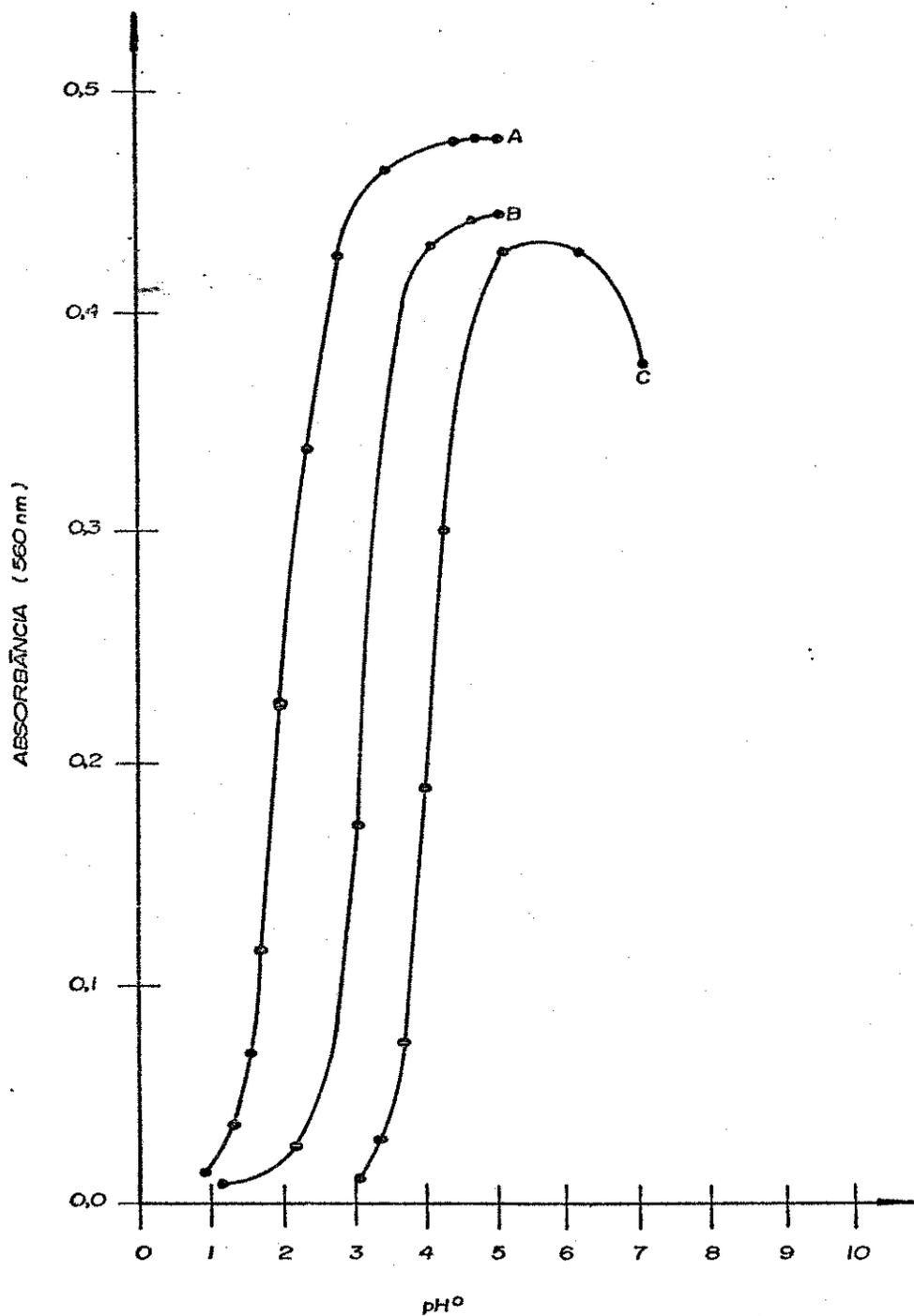


Figura II.6*- Complexação de Fe-TTA em FU. Efeito da concentração do quelante.

Fe: 250 µg (cloreto). Solvente: ciclohexano

Consoluto: acetona. FU (10/25/100 v/v). volume total:

54 ml. Adição de NaAc 0,10 M aq... TTA adicionado:

A - 10 ml, 0,10 M;

B - 10 ml, 0,010 M;

C - 2 ml, 0,010 M.

tro ainda se mantém numa faixa de reação completa /39/.

Para avaliar a quantidade complexada, após a titulação, efetuou-se a separação de fases (FU adicionada a 100 ml de água) e os resultados são apresentados na tabela II.1.

**
Tabela II.1

Complexação e Extração de Fe com TTA
pela Técnica de Fase Única

Fe: 250 g. FU (10/25/100). Solvente: ciclohexano

Consoluto: acetona. Separação de fases: adição
de 100 ml de água. Volume de FU: 54 ml

Curva*	Moles de TTA	Relação Molar	%E
A	1×10^{-3}	225	96
B	1×10^{-4}	22	97
C	2×10^{-5}	4,5	89

* Refere-se às curvas da figura II.6 .

** MARTINS /39/

KHOPKAR e DE /31/, estudando o sistema Fe-TTA em extração convencional, encontraram porcentagens de extrações muito baixas quando a concentração do quelante era reduzida abaixo de 0,15 M.

Convém ressaltar um fato importante, diante desses dois quadros de resultados: a solubilidade dos quelantes, em geral, é baixa em meio aquoso (para TTA em meio fracamente ácido apenas cerca de 2,5% acha-se na fase aquosa) /63/, e co

mo na extração convencional a reação entre o quelante e o íon metálico dá-se na fase aquosa, é preciso empregar soluções de quelante, razoavelmente concentrada na fase orgânica. O mesmo não ocorre em fase única, ou seja, não é necessário esse gasto excessivo de quelante, pois este encontra-se totalmente disponível para a reação /46/.

Supostamente, este efeito do deslocamento das curvas de complexação em função do pHFU tenderá a ser mais apreciável para um complexo mais dissociado do que para outro menos dissociado /47/.

Naturalmente o efeito da concentração sobre dois íons, quando estudados separadamente e quando estudados um em presença do outro, é diferente, principalmente se os mesmos tiverem constantes de formação diferentes. Neste caso, a variação da concentração do quelante não só influenciará diferentemente um deles, mas para baixas concentrações, teremos o efeito da concentração efetiva presente /47/. Para verificar mais de perto a questão, foi efetuada a extração de dois íons simultaneamente, Cu e Co, com a finalidade de averiguar o comportamento perante a concentração de TTA. Os resultados se encontram na tabela II.2 .

Como pode ser notado na tabela II.2, mesmo a concentração de 0,010 M, Cu é extraído 100%, e este fato é significativo. A quantidade de TTA, a 0,010 M, ainda se encontra em excesso para complexar ambos, Cu e Co (ou seja: 1 mg de Cu, necessita 3,15 ml e 1 mg de Co necessita de 3,4 ml de TTA 0,010 M) admitindo que cada um seja complexado por duas moléculas de TTA.

Em extração convencional, em particular com TTA, não é desconhecido o emprego de pequenas quantidades de com-

Tabela II.2*

Extração Simultânea de Cu e Co com TTA

Cu: perclorato; Co: perclorato

FU (10/25/100). Solvente extrator: benzeno. Consoluto

Acetona. Volume total: 54 ml. Separação de fases

com 150 ml de água (40°C), adicionando a fase

única em água (FU → água)

TTA	Cu	Co	pHFU	%E	
				Cu	Co
Molaridade	(mg)	(mg)			
0,01	1,000	1,000	4,0	99	5,8
0,10	1,000	2,000	3,5	99	86

*MARTINS /47/.

plexante. BOLOMEY e WISH /10/ tiraram proveito da enorme diferença produzida na velocidade de extração dos diversos íons presentes, para isolar radioberílio com concentrações bastante baixas de TTA. Se a cinética de reação, for deixada de lado, o efeito da concentração do quelante, não existe na extração convencional /47/.

Pelos resultados citados anteriormente, pode-se esperar que a concentração do quelante possa ser empregada em esquemas de separações de íons. A concentração do quelante, poderá ser utilizada de duas maneiras: a) uso desta variável,

talvez não diretamente em separações, mas para simples descon^{ta}minação de um íon em relação ao outro, ao reduzir a concentra^{ção} do quelante a um certo valor, no qual um dos íons seja extraído próximo a 100%, enquanto o outro permaneça em valores mínimos; b) uso desta variável para separações, empregando extrações FU sucessivas na fase orgânica, sem reduzir demais a concentração do quelante. Enquanto um íon é extraído quantitativamente o outro apresenta uma extração apenas parcial.

Das duas aplicações (a e b) acima citadas, a primeira apresenta um problema: Em geral numa amostra desconhecida, temos apenas uma faixa de concentração aproximada, em que se encontram as espécies de interesse. Torna-se difícil saber com precisão, a quantidade um pouco acima da necessária para a complexação. Já no caso b, esse problema não é encontrado, pois a concentração do quelante se encontra na ordem de várias vezes o valor mínimo necessário.

Observando os dados da tabela II.2, vemos que Cu foi bem extraído nas duas concentrações de TTA. Por outro lado, Co conseguiu ser extraído razoavelmente, cerca de 80% na concentração de 0,10 M de TTA. Se uma quantidade maior de Cu estivesse presente, a ponto da concentração de TTA estar cerca de 0,010 M seria de se imaginar que houvesse redução na extração de Co. Mas esta hipótese ficou fora de cogitação, uma vez que se queria justamente separar e dosar Cu e Co.

Já que esta possibilidade de adicionar Cu foi descartada, poder-se-ia colocar um terceiro íon. Um outro íon, que tivesse sua constante de formação intermediária às constantes de Cu e Co (ou apenas próxima a de Cu, mas suficientemente afastada de Co), poderia consumir uma quantidade de TTA

suficiente para reduzir a complexação de Co. Esse terceiro ion permitiria a livre e total extração de Cu, mas bloquearia o TTA disponível ao Co /47/.

II.4.2 - Efeito de bloqueio na extração FU. Estudo no sistema Fe-Cu-Co com TTA.

Como pode ser visto pela figura II.7, Cu-TTA e Fe-TTA parecem ter uma constante de formação bastante alta, enquanto Co-TTA, pelo contrário, deve encontrar-se bastante dissociado.

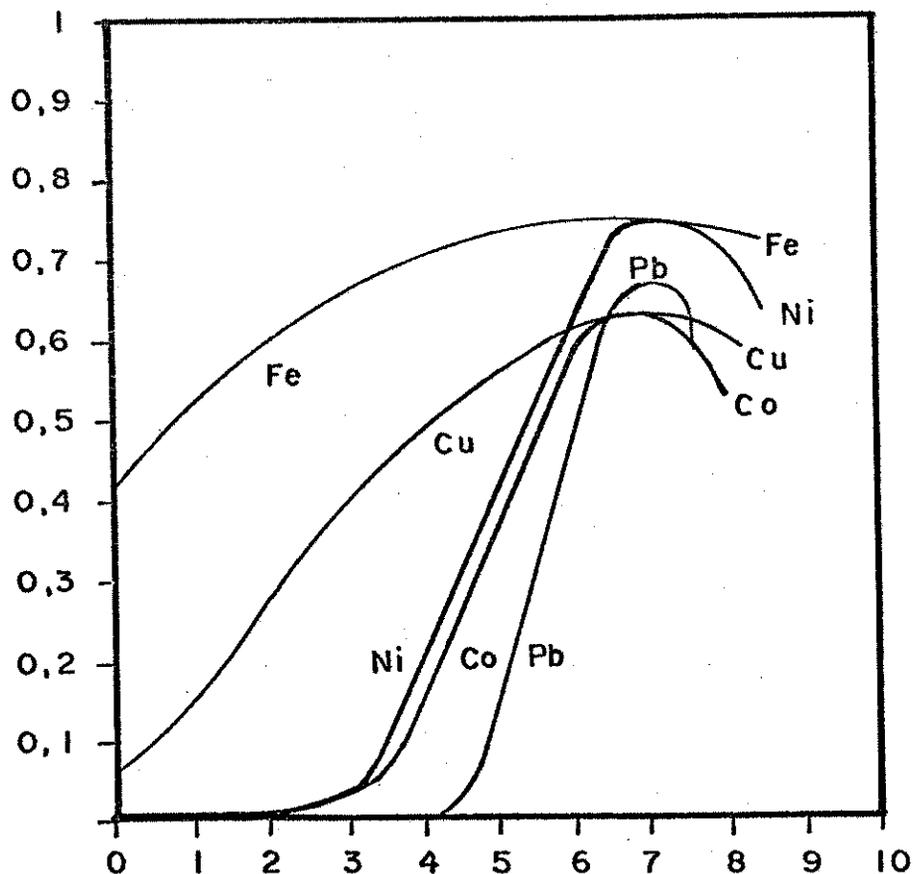


Figura II.7* - Curvas de complexação de Fe, Cu, Co, Ni e Pb com TTA 0,10 M por FU.

*SILVA, J. F. /92/.

Várias experiências de extração em FU com Cu-Co e com Cu-Co-Fe, foram efetuadas com o propósito de avaliar o comportamento dos íons quando extraídos em conjunto /51/.

Apesar da grande variação entre os valores das duplicatas (para Co) na extração por FU, nenhum valor obtido na presença de Fe é maior que o menor valor obtido em ausência de Fe (para uma mesma concentração de TTA). Apesar de ser em pequena escala, o efeito de bloqueio se manifesta. A última experiência teve como objetivo principal o de se verificar a influência da adição de quantidades de Fe centenas de vezes maior que a de Cu e Co. Mas o TTA não era suficiente para complexar os três íons. Nessa experiência, Cu teve sua extração diminuída, 78% e para Co o valor da extração foi de 3%.

Estas experiências vieram comprovar que o efeito de bloqueio existe e pode, em condições favoráveis, proporcionar separação de íons metálicos.

II.4.2.1 - Técnica de bloqueio com extrações Fu na fase orgânica.

Extrações FU na fase orgânica, após a extração FU inicial, foram efetuadas juntamente com a técnica de bloqueio /48/.

Inicialmente, foram realizadas extrações de Cu e Co, um em presença do outro, com a finalidade de verificar o comportamento do Co ao se realizar extrações FU na fase orgânica. Essas extrações serviram de "branco", para extrações posteriores que fizeram uso desta mesma técnica. MARTINS/48/ obteve 26% de Co, a pHFU 4,0, utilizando o sistema FU, água-

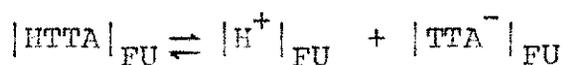
-acetona-benzeno com TTA 0,05 M.

Nas mesmas condições em que foram realizadas as extrações sucessivas de Cu e Co, MARTINS /48/ efetuou extrações de Cu e Co, na presença de Fe. Observou-se que Fe influi bastante, pois o efeito global das três extrações, resultou na extração de 5% de Co.

II.4.2.2 - Equilíbrios envolvidos

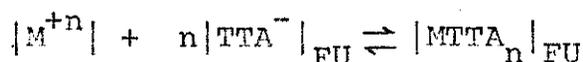
Os trabalhos em fase única utilizando TTA como quelante, apresentam os seguintes equilíbrios envolvidos/49/

a) ionização de HTTA na FU



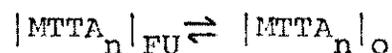
com a constante de ionização em fase única.

b) complexação na FU



com a constante de formação em FU = K_f . M = íon metálico.

c) separação de fases (estado de não equilíbrio)



II.4.3 - Conclusão sobre o efeito de bloqueio

Apesar das experiências terem indicado a existência do bloqueio, MARTINS /46/ reconhece que os dados não são suficientes, para qualificar a técnica como um método de separação, já que não foi conseguido uma separação de Cu e Co com adição de Fe. A aplicação desta técnica exige um conheci-

mento melhor no comportamento de extração de cada um dos íons que foram empregados. O autor /46/ sugere a mudança do sistema (outros quelantes e outros solventes orgânicos) para ver se esse efeito tende a ser mais apreciável fazendo algumas modificações.

Ao compararmos com a extração convencional, pode-se verificar que o efeito de bloqueio não existe, uma vez que o quelante está sempre em grande excesso na fase orgânica e os íons metálicos são extraídos independentemente de estarem ou não em conjunto, de acordo com seus coeficientes de distribuição /46/.

CAPÍTULO III

PARTE EXPERIMENTAL

III.1 - Material

III.1.1 - Instrumentação

III.1.1.1 - Medidas de volumes

Transferência de volumes das soluções padrão foram feitas por meio de uma microbureta Metrohm utilizando-se ponteiras de 0,5000 e 5,000 ml.

III.1.1.2 - Medidas de pH e pHFU

Foram feitas em um pHmetro Metrohm, tipo E-512, com eletrodo combinado de vidro-calomelano.

III.1.1.3 - Medidas Espectrofotométricas

- espectrofotômetro Zeiss DMR-21, com registrador, de feixe duplo, com celas de quartzo de 1,000 cm, foi empregado para a obtenção de espectros na região do visível e do ultravioleta.

- espectrofotômetro de absorção óptica, modelo Zeiss PMQ-II, de feixe único, foi utilizado para medidas de absorbância em comprimento de onda fixo.

- espectrofotômetro de absorção atômica, modelo Zeiss FMD-3 e UNICAM-90A*, foram usados nas determinações quantitativas dos metais extraídos.

(*) Pertencente à Faculdade de Engenharia de Alimentos e Agrícola, gentilmente posto à nossa disposição pelo Dr. Frederick Carl Strong III, professor do Departamento de Ciência de Alimentos.

III.1.2 - Material de vidro

Balões volumétricos e pipetas de transferências foram aferidos (numa dada temperatura entre 20 e 25°C).

III.1.3 - Reagentes

Ácidos, bases e sais utilizados neste trabalho foram todos de grau analítico. Tenoiltrifluoroacetona (TTA) usado, foi da Carlo Erba (RPE), sem maior purificação e sem secagem. Metilisobutilcetona (MIC), procedente da J.T.Baker. Etanol foi de procedência da Merck.

III.1.4 - Soluções

Solução estoque de COBALTO

Foi preparada a partir de 9,8765 g do sal de cobalto $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Baker) dissolvidos em 6,5 ml de HNO_3 concentrado e o volume foi completado a 1000 ml para obter-se um pH aproximadamente igual a 1,0. Esta solução foi padronizada por titulação direta de cobalto (II) com Murexida, de acordo com o procedimento dado por SCHWARZENBACK /72/. A solução final de cobalto (II) foi de 1972 microgramas de cobalto por mililitro.

Solução estoque de NÍQUEL

Foi preparada a partir de 2,24000 g de níquel metálico (MERCK) 99,9% dissolvidos em 20 ml de HNO_3 6N a quente e evaporado em banho-maria. Em seguida, o resíduo foi dissolvido em HNO_3 0,10 N, para manter o pH aproximadamen

te igual a 1,0, e o volume completado a 1000 ml. A concentração final foi de 2240 microgramas de níquel por mililitro.

Solução estoque de COBRE

Foi preparada a partir de 2,01084 g de cobre metálico (Baker) 99,9%, e atacado diretamente com 10 ml de HNO_3 concentrado e 5 ml de água. Após a dissolução, antes que completássemos o volume a 1000 ml, foram adicionados à solução mais 6,5 ml de HNO_3 concentrado para manter o meio ácido (aproximadamente 0,10 N). A concentração final foi de 2011 microgramas de cobre por mililitro.

Solução "COQUETEL" para extracões conjuntas

Foi preparada a partir das soluções estoque dos metais. Foram tomados 25 ml da solução de cada um dos metais (Co, Ni e Cu), obtendo-se uma concentração final de 493 microgramas de cobalto (II) por mililitro; 570 microgramas de níquel (II) por mililitro e 502 microgramas de cobre (II) por mililitro.

Solução em Fase Única (FU)

Foram sempre preparadas na relação 4/10/15, em volume, respectivamente para: fase aquosa/metilisobutilcetona/etanol. Nos casos gerais, usamos buretas para medidas de volumes dos solventes orgânicos e pipetas graduadas para soluções aquosas.

III.2 - Metodologia

III.2.1 - Medidas de pHFU

Em todo tempo foi empregado um eletrodo de calomelano sempre completo com solução saturada de cloreto de potássio e, como poderia por difusão haver uma contaminação, pela fase única, esta solução foi sempre renovada.

Para assegurarmos que a expansão da escala do pHmetro permanecesse imutável, antes de qualquer medida de pHFU ajustou-se o pHmetro no valor de 4,02 com solução de biftalato de potássio, e no valor de 9,18 com solução aquosa de bórax /27/.

III.2.2 - Separação de fases e a extração

Em todas as experiências realizadas, a separação de fases foi efetuada em funil aberto (Figura III.1), chamado de funil de extração. As determinações em paralelo foram feitas simultaneamente, empregando-se dois funis desse tipo.

O procedimento utilizado para a separação de fases, foi o de adicionar a solução FU à água, com o auxílio de um funil de filtração, de haste longa e com a ponta ligeiramente estreitada (Figura III.2). Convém ressaltar que, para todas as separações de fases efetuadas neste trabalho, empregou-se o mesmo funil de filtração, para assegurar que a velocidade de escoamento da FU na água fosse sempre a mesma. A ponta da haste era mergulhada na solução contida no funil de separação. Para uma melhor visualização, um esquema da montagem é mostrado na figura III.3.

Para ilustrar as sequências utilizadas durante as extrações FU, apresentamos na Figura III.4 uma espécie de "marcha analítica", a qual foi seguida tanto com a solução estoque de cada um dos metais como da solução coquetel.

O processo completo da extração FU consiste em: tomarmos uma quantidade de água e adicionarmos a ela: solução aquosa do íon metálico (com microbureta); cerca de 3 gotas de HNO_3 concentrado, para acidular o meio; 15 ml de etanol e 10 ml de MIC contendo o quelante TTA. Neste momento a FU já está formada, sendo que esta sequência de adição dos componentes foi rigorosamente seguida de maneira que o sistema se mantivesse sempre numa única fase. Em seguida ajustamos ao pH_{FU} desejado e em funil de extração (figura III.1) que contendo 80 ml de água desionizada pura, a 40°C , por meio de um funil de haste longa (figura III.2) mergulhada na massa líquida, acrescentamos a FU à água, efetuando a separação de fases. Neste ponto, temos um sistema de duas fases líquidas, uma orgânica onde se encontra o íon metálico extraído, o solvente extrator e parte do consoluto; e outra "aquosa" onde temos a água de separação e a água inicial, o consoluto e o metal não extraído; ambas as fases são igualmente tratadas até o final do processo de extração. Às duas fases separadas, foi adicionada uma certa quantidade de água e etanol, para evitar a possibilidade de pequenas explosões quando as mesmas são aquecidas. As fases "aquosa" e orgânica são acidificadas com 5 ml de HNO_3 1:1 e levadas à secura em banho-maria; ao resíduo são adicionados 5 ml de HNO_3 concentrado e 1 ml de HClO_4 concentrado, com o propósito de eliminar a matéria orgânica resultante, e levadas à secura total em chapa quente.

O pHFU desejado foi ajustado com soluções diluídas de ácido nítrico, hidróxido de sódio, trietanolamina ou hidróxido de amônio.

III.2.3 - Extração aplicando técnica de bloqueio

Com relação a "marcha analítica" (Ítem III.2.2) utilizada durante as extrações por FU aplicando a técnica de bloqueio, fizemos uma pequena modificação na primeira parte, pois ao invés de adicionarmos apenas a solução aquosa de um íon metálico, adicionamos as soluções aquosas dos três íons metálicos participantes do bloqueio.

III.2.4 - Técnica de bloqueio com extrações FU sucessivas

Um esquema de extrações FU sucessivas na fase orgânica, por diagrama de blocos, é apresentado na figura III.5. A primeira extração efetuada a partir da fase aquosa contendo a amostra, é a extração FU inicial. O esquema indica claramente que as diversas fases "aquosas" são postas de lado após cada extração FU, e apenas as fases orgânicas entram no processo. Como a fase orgânica será usada na extração seguinte, o cálculo da quantidade extraída, pode ser feito determinando-se a espécie na fase "aquosa" :

$$\%E = \frac{(\text{teor da espécie na FU inicial}) - (\text{teor da espécie na FA}) \times 100}{\text{teor da espécie na FU inicial}}$$

A técnica de bloqueio com extrações FU sucessivas na fase orgânica foi feita como segue:

Método:

1) em um bequer de 100 ml foram adicionados:

- 1,72 ml de água
- 0,20 ml da solução "coquetel" Cu-Co (201 μ g de Cu e 197 μ g de Co)
- 2,18 ml da solução padrão de Ni (4883 μ g de Ni)
- 3 gotas de HNO₃ concentrado
- 15 ml de etanol
- 10 ml de solução de TTA 0,030 M em MIC
- acertou-se o pHFU a 6,4 com NaOH

esta solução foi entornada no funil de extração (figura III.1), através do funil de haste longa (figura III.2) imerso na solução de separação (NaNO₃ 1,0 x 10⁻⁴ M a 40°C) efetuou-se a separação de fases com 80 ml da solução de NaNO₃ (1,0 x 10⁻⁴ M) a 40°C, vertendo a FU em solução de separação.

Essas são as fases iniciais, orgânica e "aquosa", F-1

2) à fase orgânica no funil foi acrescentado MIC puro até completar 10 ml, escoou-se num bequer de 100 ml e adicionou-se a este:

- 1,09 ml de solução padrão de Ni (2442 μ g de Ni).

o funil de extração foi lavado com 15 ml de etanol e 3 ml de água, para garantir a total transferência da fase orgânica, para o bequer, e refazer dessa forma a solução FU.

- acertou-se o pHFU a 6,4 com NaOH

A seguir efetuou-se a separação de fases com 80 ml de solução de NaNO₃ (1,0 x 10⁻⁴ M) a 40°C, adicionando FU na solução de separação. Obtêm-se então as fases orgânica e "aquosa", F-2.

- 3) a etapa (2) foi repetida por mais uma vez e obteve-se respectivamente as fases aquosas, F-1, F-2 e F-3 e orgânica F-4
- 4) O tratamento das fases, após a separação, foi semelhante ao item III.2.2.

III.2.5 - Determinações quantitativas

III.2.5.1 - Determinações colorimétricas

Após a eliminação da matéria orgânica, os íons metálicos Co, Ni e Cu foram quantificados por método colorimétrico. Para o cobalto, usamos o método do α -nitroso- β -naftol em solvente orgânico /100/; para o níquel, o método da dimetilglioxima /67/; e para o cobre, o método do dietilditiocarbamato de sódio /68/.

III.2.5.2 - Determinações por espectrofotometria de absorção atômica

Após a destruição da matéria orgânica, foram adicionados 5 ml de HNO_3 1:1. A solução depois de rapidamente aquecida foi transferida para balão volumétrico de 50 ml e o volume completado com água. As leituras eram feitas em seguida em um espectrofotômetro de absorção atômica possuindo como referência uma curva de calibração preparada a partir da solução estoque de cada metal. As condições do instrumento foram acertadas de acordo com as instruções do fabricante (Zeiss ou UNICAM).

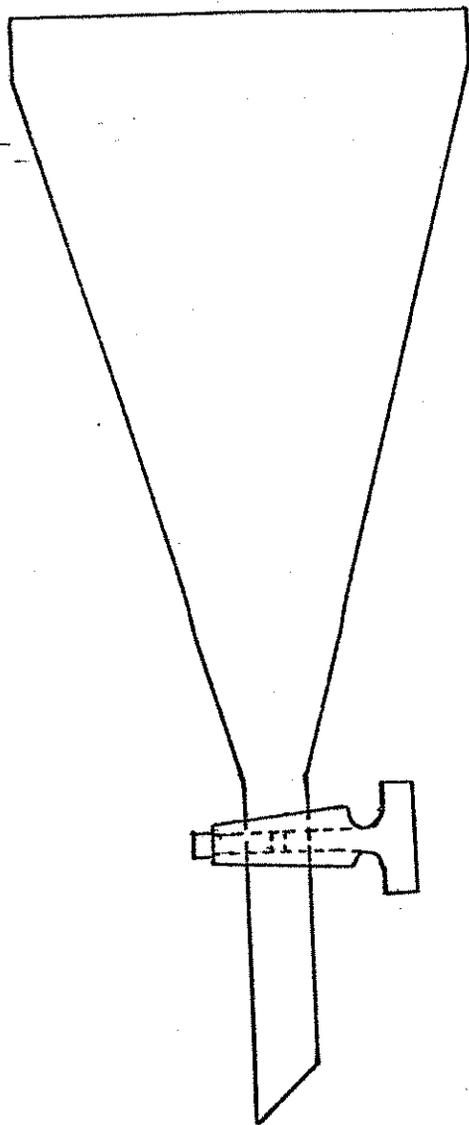


Figura III.1 - Funil de extração
ou funil extrator

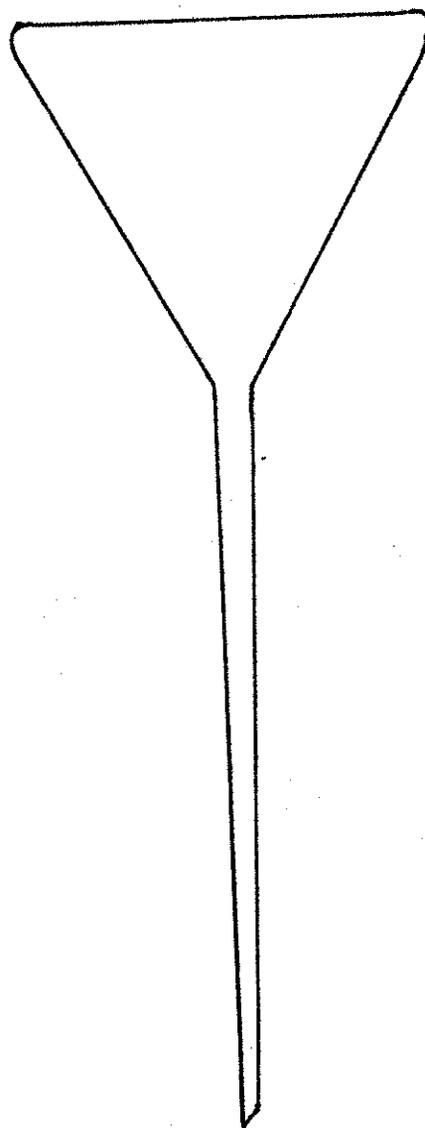


Figura III.2 - Funil de filtra
ção com haste
estreitada.

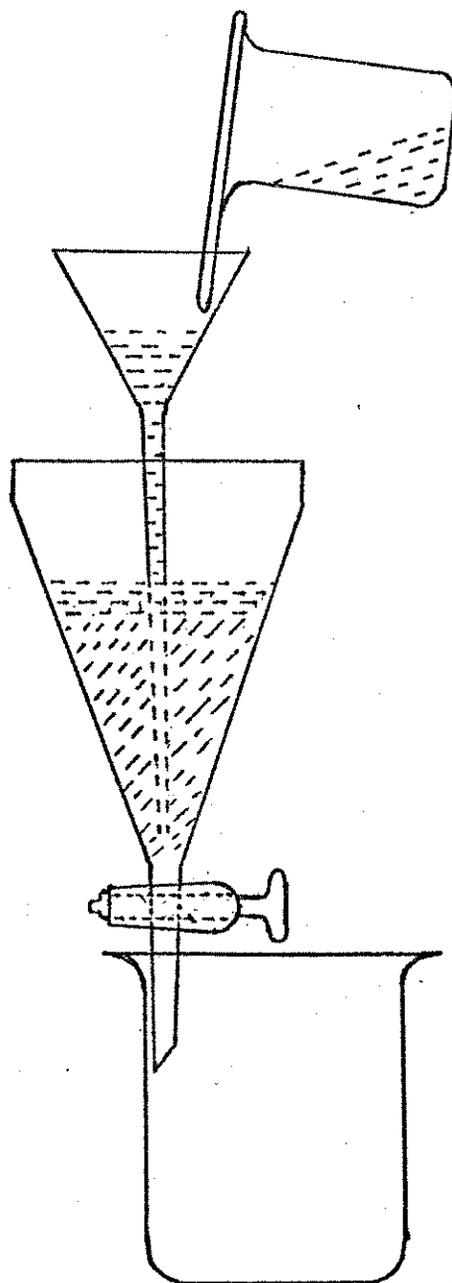


Figura III.3 - Extração FU: esquema de uma separação de fases

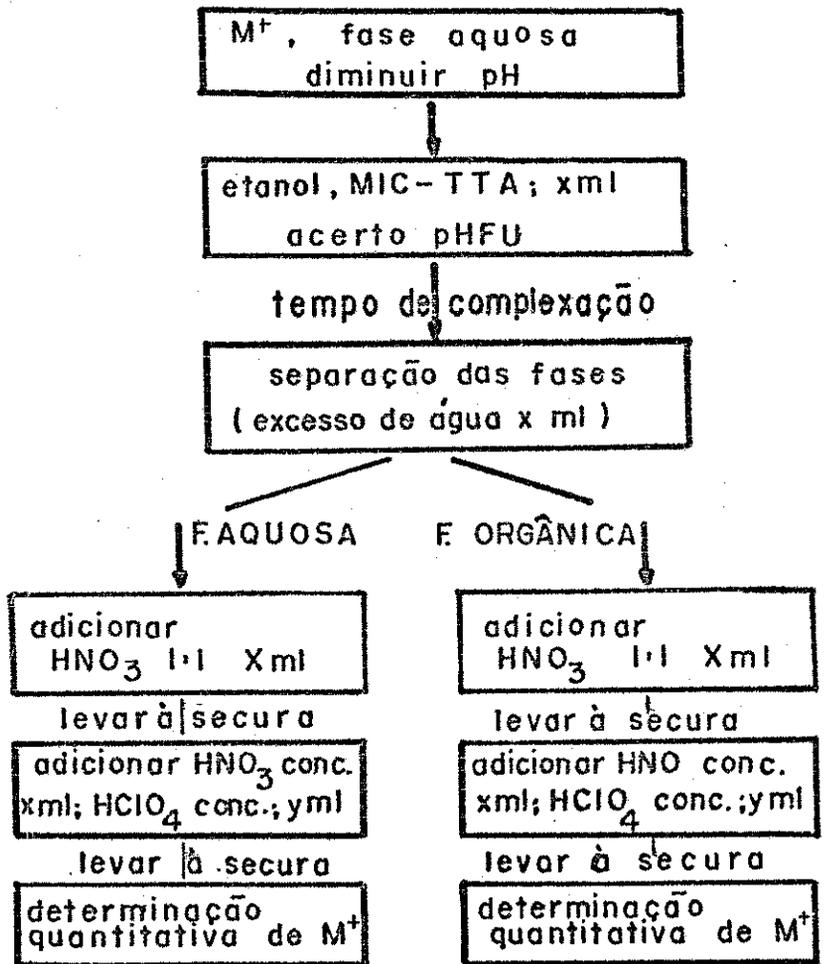


Figura III.4 - Diagrama de blocos: marcha analítica de uma extração por FU.

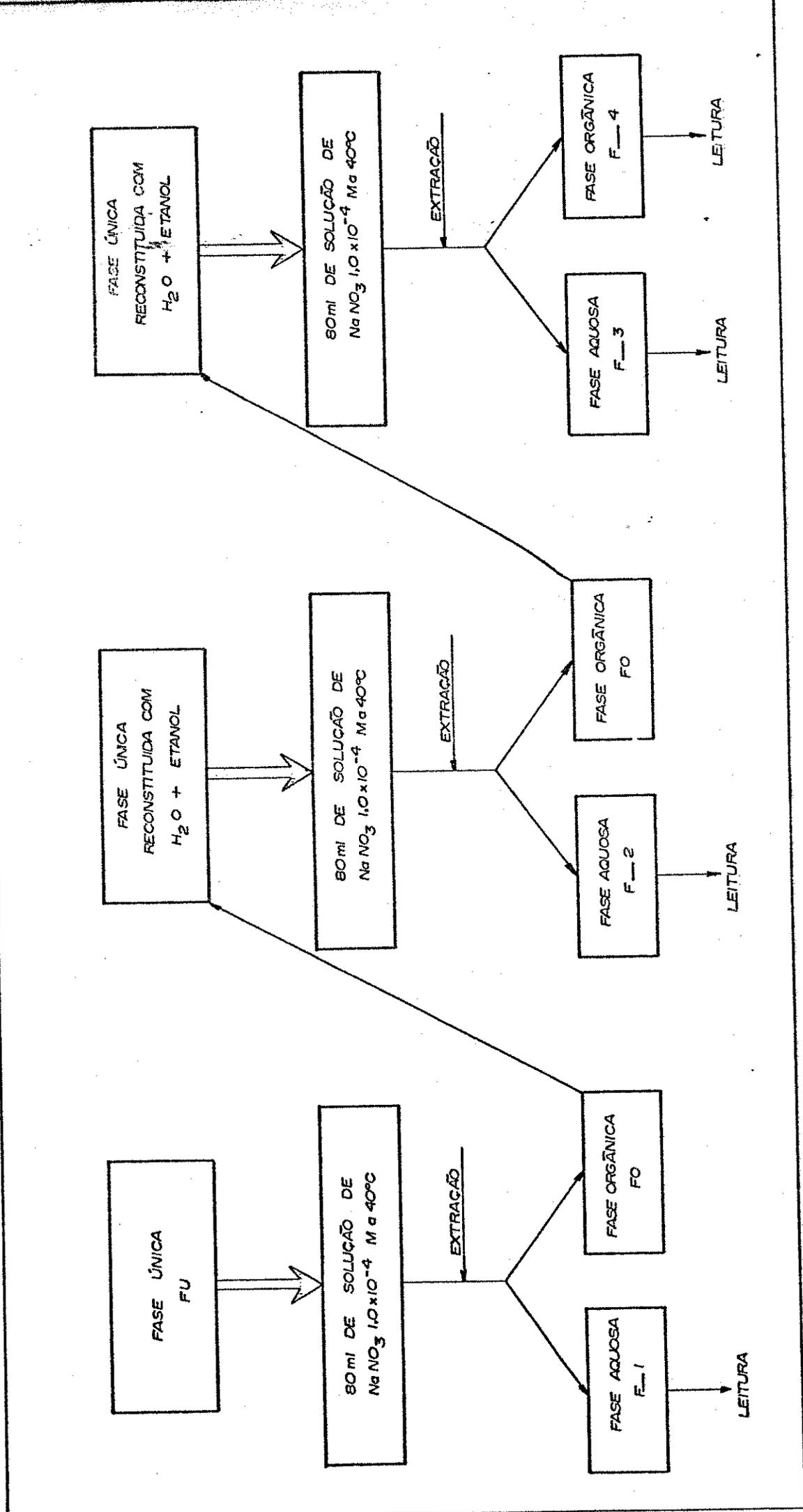


Figura III.5 - Diagrama de blocos de extrações FU sucessivas na fase orgânica

CAPÍTULO IV

RESULTADOS E DISCUSSÃO

IV.1- Estudos preliminares para obtenção das condições necessárias à aplicação da técnica de bloqueio.

Antes de aplicarmos a técnica de bloqueio, como método de separação de íons, realizamos estudos prévios para verificar as condições de extração. O critério que utilizamos para escolher a concentração hidrogeniônica (pHFU), para efetuarmos as extrações durante nosso trabalho, foi escolher um valor de pHFU onde os três íons (Co, Ni e Cu) tivessem suas extrações FU quantitativas (pHFU = 6,4). Este pHFU, foi escolhido baseado nos resultados obtidos por SILVA, J. F. /81/ , que realizou estudos desses íons (fazendo uso do mesmo sistema FU água:etanol:MIC com TTA) os quais são apresentados na figura IV.1. A escolha desse critério deveu-se ao fato de pretendermos, futuramente, usar a concentração do quelante como variável na separação e necessitarmos de, ao mesmo tempo , efetuar essas extrações no pHFU onde os íons apresentem rendimento máximo quando o quelante se encontra em quantidade um pouco menor. Para garantirmos o fundamento dessa escolha, fizemos extrações de Ni também a pHFU 4,1 para verificarmos seu comportamento.

Inicialmente, procuramos saber qual seria a concentração mínima de TTA necessária, para que as extrações desses íons, feitas isoladamente , permanecessem quantitativas . Como já foi dito no item II.4 , ao reduzir-se a concentração do quelante, as curvas de complexação se deslocam para valores de pHFU maiores. Este efeito é muito importante como variável em possíveis separações de íons.

Com base nesta primeira etapa, efetuamos extração de pares de íons, com o intento de verificarmos o compor-

tamento desses íons quando em presença um do outro.

Em seguida, fomos comprovar nossas expectativas, quanto à aplicação da técnica de bloqueio, adicionando excesso do terceiro íon a cada par da etapa anterior.

Convém salientar que, durante nossa discussão, faremos referências às constantes de formação dos íons, admitindo que elas estejam na mesma ordem em que estão as curvas de complexação, ou de extração (figura IV.1 - ordem ascendente das constantes de formação - Co, Pb, Ni, Cu e Fe).

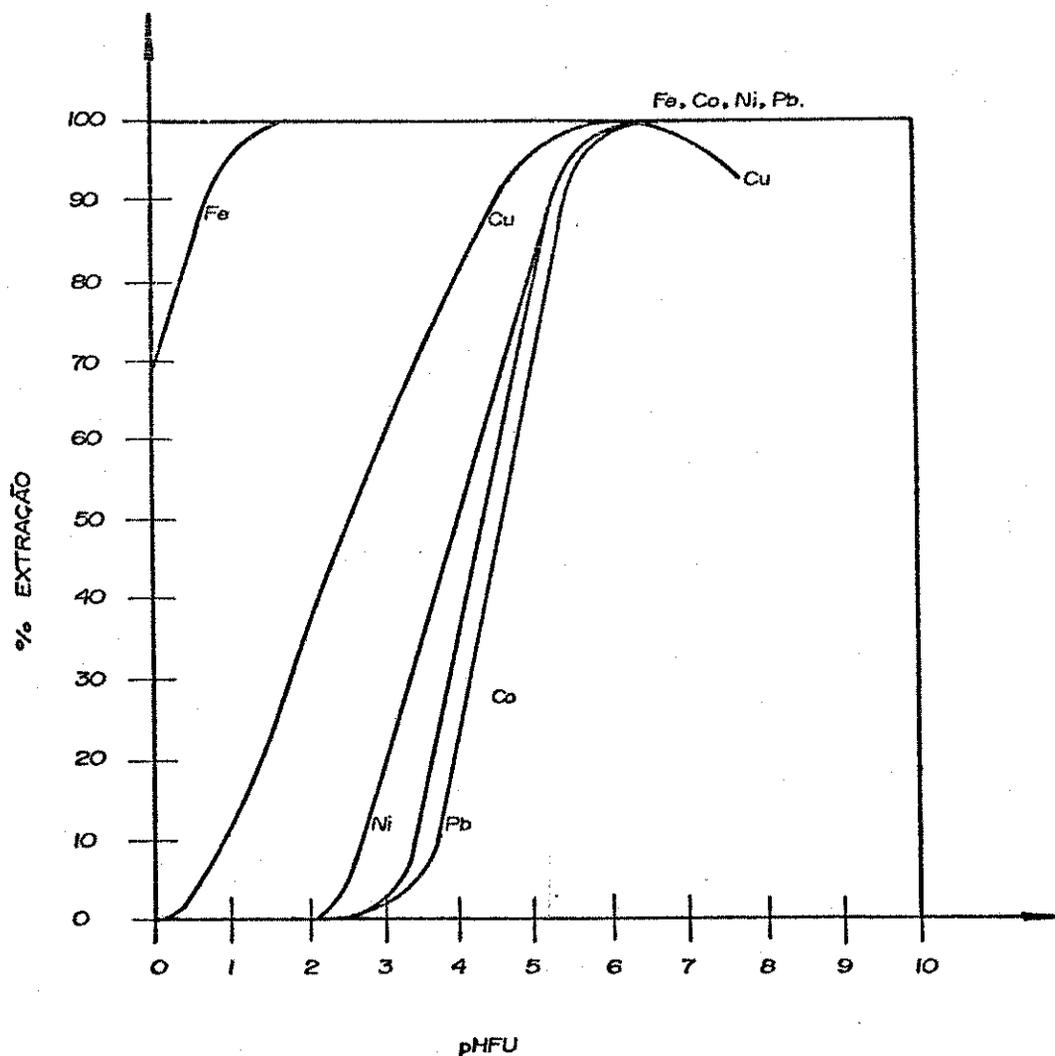


Figura IV.1* - Curvas de extração de Fe, Cu, Co, Ni e Pb

* SILVA, J. F. /94/

IV.1.1 - Efeito da concentração do quelante na extração de Ni-TTA

Para estudarmos a influência da concentração de quelante, realizamos extrações a pHFU 4,1 e 6,4. Apesar de termos maior interesse em verificar o comportamento de Ni a pHFU 6,4, onde Ni é extraído quantitativamente, fizemos extrações com as mesmas concentrações do TTA, na região de pHFU onde a curva de extração (figura IV.1) apresenta uma máxima inclinação. Escolhemos esse pHFU (4,1) para mostrar que a extração de Ni nesta faixa de pHFU (inclinação máxima) não é quantitativa, mesmo quando se utilizam concentrações menores de quelante.

Para a separação de fases, utilizamos água a 40°C e o pHFU foi acertado com solução diluída de NaOH. Os resultados que obtivemos, se encontram na tabela IV.1.

Como era de se esperar, em pHFU 4,1 houve uma variação sensível, nas porcentagens de extração de Ni. Isto vem provar que não é aconselhável trabalhar nesta região de inclinação máxima, devido ao aparecimento de resultados erráticos e também por não haver extração quantitativa em nenhuma das quatro diferentes concentrações de TTA. A diminuição seguida pelo aumento da extração de Ni, a pHFU 4,1, já ocorreu anteriormente nos trabalhos em fase única, como no de

Tabela IV.1

Extração Fu de Níquel

Fase única: (4/15/10(v/v)-água/etanol/MIC)

- volume total da FU: 29 ml

- concentração de Ni: 6,72 µg/ml ($1,14 \times 10^{-4}$ M)

- pHFU: 4,1 e 6,4 ajustado com NaOH diluído.

concentração TTA	%E Ni	
	pHFU=4,1	pHFU=6,4
$1,72 \times 10^{-3}$	45	84
$3,44 \times 10^{-3}$	97	89
$1,03 \times 10^{-2}$	92	100
$1,72 \times 10^{-2}$	59	100

SERON /71/. A faixa de concentração do quelante escolhida , para este estudo, foi arbitrária. Como as extrações deixaram de ser quantitativas, já em concentração de TTA quinze vezes maior que a estequiométrica necessária, achamos desnecessário trabalharmos numa faixa inferior a esta .

IV.1.2 - Efeito da concentração do quelante na extração de Cu-TTA

Diante dos resultados desfavoráveis, que obtive

mos nas extrações de Ni a pHFU 4,1, achamos desaconselhável continuarmos a trabalhar nestas condições. Baseados no mesmo critério utilizado para Ni, realizamos extrações a pHFU 6,4. As condições de extração foram as mesmas do ítem IV.1.1. Na tabela IV.2, apresentamos nossos resultados.

Tabela IV.2

Extração FU de Cobre

Efeito da concentração do quelante

Fase única: (4/15/10 (v/v)-água/etanol/MIC)

- volume total da FU: 29 ml

- concentração de Cu: 6,93 µg/ml ($1,09 \times 10^{-4}$ M)

- pHFU: 6,4 ajustado com NaOH diluído.

Concentração TTA (M)	%E Cu
$1,72 \times 10^{-3}$	99,5
$3,44 \times 10^{-3}$	98
$1,03 \times 10^{-2}$	100
$1,72 \times 10^{-2}$	100

Apesar da pequena variação ocorrida no início (99,5 a 98 %E) até chegar a 100%, podemos dizer que Cu é bem extraído nas várias concentrações de TTA.

IV.1.3- Efeito da concentração do quelante na extração de Co-TTA

Para nossa surpresa, Co se comportou de maneira diferente dos demais íons pois conseguimos extração quantitativa (tabela IV.3) do mesmo, em baixas concentrações, onde Ni e Cu não tiveram rendimento máximo de extração. Em fase única, Co-TTA parece encontrar-se bastante dissociado /51/ e o efeito do deslocamento das curvas de complexação em função do pHFU, quando diminui-se a concentração do quelante, tenderá a ser mais apreciável, para um complexo mais dissociado do que para outro menos dissociado /47/, e como pode-se ver pela tabela IV.3, nada ocorreu.

Tabela IV.3

Extração FU de Cobalto

Efeito da concentração do quelante

Fase única: (4/15/10 (v/v)-água/etanol/MIC)

-volume total da FU: 29 ml

- concentração de Co: 6,79 µg/ml ($1,15 \times 10^{-4}$ M)

- pHFU: 6,4 ajustado com NaOH diluído

Concentração TTA (M)	% E Co
$1,72 \times 10^{-3}$	100
$3,44 \times 10^{-3}$	100
$1,03 \times 10^{-2}$	100
$1,72 \times 10^{-2}$	100

As condições utilizadas nas extrações continuaram as mesmas do ítem IV.1.1 .

Pelos resultados obtidos nas tabelas IV.1, IV.2 e IV.3, verificamos que os íons Co, Ni e Cu , são extraídos quantitativamente quando utilizamos as concentrações de TTA a $1,03 \times 10^{-2}$ M e $1,72 \times 10^{-2}$ M. Apesar de Co ser totalmente extraído em todas as concentrações de TTA, fixamos somente estas duas para prosseguir nossos estudos, e o pHFU igual a 6,4.

IV.1.4- Extração de pares de íons metálicos com TTA em FU

É difícil correlacionar o efeito da concentração do quelante na extração de dois íons, quando estudados separadamente, e quando estão um em presença do outro. Por esse motivo, realizamos extrações de pares de íons metálicos com o propósito de verificarmos uma possível variação que porventura viesse ocorrer. Se as constantes de formação forem diferentes e estando os dois íons presentes , a variação na concentração do quelante não só influenciará diferentemente cada um deles, mas para concentrações baixas teremos o efeito da concentração efetiva presente. Em outras palavras, isto implica dizer que o íon com constante de formação menor, não terá o valor nominal, disponível para sua complexação, mas sim o valor efetivo, descontado do que foi gasto com o outro íon.

EIRAS / 22/ também efetuou este estudo a pHFU e numa concentração de TTA em que a extração é quantitativa para todos os íons metálicos usados, com a diferença de a base utilizada para o acerto do pHFU ser Tea. O autor, entretanto, não obteve extração quantitativa de alguns íons na solução co

quetel, mesmo a concentração de TTA mais elevada ($3,4 \times 10^{-2}$ M em FU). Essas possíveis interferências foram melhor investigadas, por EIRAS, através de várias extrações da solução coquetel. Foi escolhido manganês como íon fixo, variou-se o outro íon para cromo, cobre e chumbo e obteve-se extração quantitativa somente para manganês. Por um processo ainda não conhecido em FU, manganês exerce interferência sobre os metais Cr, Cu e Pb quando das extrações FU no sistema água:etanol : MIC que foi empregado / 25/.

Todas as extrações foram efetuadas nas mesmas condições das extrações FU até aqui utilizadas.

IV.1.4.1- Extração do par Cu-Co com TTA em FU

Efetuamos extrações com duas concentrações de TTA, onde estes íons são extraídos quantitativamente quando estão isolados. A tabela IV.4 apresenta os resultados por nós obtidos.

Realmente houve uma modificação nos resultados de Cu e Co. Isto vem mostrar que de alguma forma, está havendo interferência mútua na extração desses dois íons.

Mudando a água de separação pela solução de NaNO_3 $1,0 \times 10^{-4}$ M a 40°C , utilizando-se uma concentração de TTA $1,03 \times 10^{-2}$ M obtivemos extrações quantitativas, conforme tabela IV.5 .

Esta experiência mostrou que mesmo com a quantidade do par Cu e Co aumentada cerca de quatro vezes, um íon não interferiu na extração do outro.

Tabela IV.4

Extração do par Cu-Co por FU

Fase única:

- volume total: 29 ml
- concentração de Cu: $\mu\text{g/ml}$ ($1,09 \times 10^{-4}$ M)
- concentração de Co: $\mu\text{g/ml}$ ($1,15 \times 10^{-4}$ M)
- pHFU: 6,4 ajustado com NaOH diluído

concentração TTA (M)	%E Cu	%E Co
$1,03 \times 10^{-2}$	95,5	95
$1,72 \times 10^{-2}$	95	95

Tabela IV.5

Extração do par Cu-Co por FU

com TTA $1,03 \times 10^{-2}$ M

Fase única:

- volume total: 29 ml
- concentração de Cu: $27,58 \mu\text{g/ml}$ ($4,34 \times 10^{-4}$ M)
- concentração de Co: $26,66 \mu\text{g/ml}$ ($4,52 \times 10^{-4}$ M)
- pHFU: 6,4 acertado com NaOH diluído

Concentração TTA (M)	%E Cu	%E Co
$1,03 \times 10^{-2}$	100	100

IV.1.4.2- Extração do par Ni-Co com TTA em FU

Prosseguindo nosso estudo, fizemos extrações de Ni-Co na concentração de TTA $1,03 \times 10^{-2}$ M e $1,72 \times 10^{-2}$ M em FU. Um fato interessante ocorreu nesta experiência, pois na concentração de TTA $1,72 \times 10^{-2}$ M, somente Ni não é extraído quantitativamente (tabela IV.6).

Tabela IV.6

Extração do par Ni-Co por FU

Fase única:

- volume total da FU: 29 ml
- concentração de Ni: 6,72 µg/ml ($1,14 \times 10^{-4}$ M)
- concentração de Co: 6,79 µg/ml ($1,15 \times 10^{-4}$ M)
- concentração de TTA: $1,03 \times 10^{-2}$ M e
 $1,72 \times 10^{-2}$ M
- pHFU: 6,4 ajustado com NaOH diluído

concentração TTA (M)	%E Ni	%E Co
$1,03 \times 10^{-2}$	100	100
$1,72 \times 10^{-2}$	95	100

É possível que esta pequena variação de Ni, se deva ao fato de Ni e Co possuírem constantes de formação mais próximas.

IV.1.4.3- Extração do par Ni-Cu com TTA por FU

Também para o par Ni-Cu, realizamos extrações FU: os resultados obtidos se encontram na tabela IV.7. Verificamos que Ni voltou a ter o mesmo comportamento na concentração de TTA $1,72 \times 10^{-2}$ M. É interessante notar que ocorre uma interferência justamente na concentração do quelante mais elevada que trabalhamos. Essa diminuição, um pouco maior, provavelmente é justificada devido ao fato de cobre se complexar mais rapidamente que níquel nesta concentração de TTA, levando-se em conta que as constantes de formação entre Cu e Ni são mais afastadas do que as de Co e Ni.

Tabela IV.7

Extração do par Ni-Cu por FU

Fase única:

- volume total: 29 ml
- concentração de Ni: 6,72 µg/ml ($1,14 \times 10^{-4}$ M)
- concentração de Cu: 6,93 µg/ml ($1,09 \times 10^{-4}$ M)
- concentração de TTA: $1,03 \times 10^{-2}$ M e
 $1,72 \times 10^{-2}$ M
- pHFU: 6,4 ajustado com NaOH diluído

Concentração de TTA (M)	%E Ni	%E Cu
$1,03 \times 10^{-2}$	100	100
$1,72 \times 10^{-2}$	79	100

Analisando os resultados das extrações de pares de metais, podemos ver que as quantidades dos íons extraídos, estão diretamente ligadas às suas constantes de formação. Com esses dados acumulados, acreditamos que estamos prontos para tentarmos aplicar a técnica de bloqueio, para cada par de íons estudados e verificarmos em que condições esta técnica será aplicável.

IV.1.5- Efeito de bloqueio num par de íons com excesso um terceiro

As experiências que idealizamos implica em dosar cada um dos íons do par, na mesma quantidade, com a adição a mais de uma determinada quantidade do terceiro íon. As condições das extrações foram as mesmas das experiências anteriores, ou seja, água de separação a 40°C, adição da FU à água, PHFU 6,4 acertado com NaOH diluído.

IV.1.5.1- Efeito de bloqueio no par Co-Cu com excesso de Ni

Inicialmente fizemos uso de um excesso de Ni nove vezes a quantidade do par Co-Cu para verificar o efeito exercido por esta quantidade adicionada. Os resultados se encontram na tabela IV.8.

É provável que esta quantidade de níquel não tenha sido o suficiente para bloquear um dos íons (Cu ou Co). Uma vez que não houve uma diminuição apreciável nas porcentagens de extração, aplicando este excesso de Ni, achamos por bem repetirmos a experiência, só que adicionando um excesso de Ni cerca de dezenove vezes maior que a massa do par Cu-Co. A título de verificação, daqui em diante dosamos também Ni,

Tabela IV.8

Efeito de bloqueio no par Co-Cu com excesso de Ni

Fase única:

- volume total: 29 ml
- concentração de Cu: 6,93 $\mu\text{g/ml}$ ($1,09 \times 10^{-4} \text{M}$)
- concentração de Co: 6,79 $\mu\text{g/ml}$ ($1,15 \times 10^{-4} \text{M}$)
- concentração de Ni: 121 $\mu\text{g/ml}$ ($2,06 \times 10^{-3} \text{M}$)
- concentração de TTA: $1,03 \times 10^{-2} \text{M}$ e
 $1,72 \times 10^{-2} \text{M}$.

Concentração TTA (M)	%E Cu	%E Co
$1,03 \times 10^{-2}$	95	95
$1,72 \times 10^{-2}$	95	95

para se ter uma idéia da distribuição do mesmo durante a extração. As quantidades de Cu, Co e Ni se encontram na tabela IV.9.

Sem dúvida alguma, esta quantidade de Ni adicionada exerceu uma influência enorme sobre cobalto, pois o mesmo foi pouco extraído, enquanto que cobre permaneceu quase na mesma faixa, quando foi extraído somente em presença de Co.

Um fato interessante aconteceu quando separamos as fases orgânica e aquosa, logo após a extração. Verificamos, depois de um certo tempo, o aparecimento de partículas em suspensão nas fases aquosas, que permaneceu mesmo após termos adicionado cinco mililitros de HNO_3 1:1 e agitarmos. O que pode ter acontecido, é que o Ni estando em grande quantidade te

nha sido hidrolisado. Houve o desaparecimento desse precipitado quando levamos as fases aquosas para secar no banho-maria.

Tabela IV.9

Efeito de bloqueio no par Cu-Co com excesso de Ni

Fase única:

- volume total: 29 ml
- concentração de Cu: 6,93 $\mu\text{g/ml}$ ($1,09 \times 10^{-4}$ M)
- concentração de Co: 6,79 $\mu\text{g/ml}$ ($1,15 \times 10^{-4}$ M)
- concentração de Ni: 255 $\mu\text{g/ml}$ ($4,34 \times 10^{-3}$ M)
- concentração de TTA: $1,03 \times 10^{-2}$ M e
 $1,72 \times 10^{-2}$ M

Concentração TTA (M)	%E Ni	%E Cu	%E Co
$1,03 \times 10^{-2}$	36	92	9
$1,72 \times 10^{-2}$	57	95	16

IV.1.5.2- Efeito de bloqueio no par Ni-Co com excesso de Cu

Para nos garantir da quantidade necessária de Cu para surtir algum efeito nas extrações, adicionamos um excesso cerca de dezenove vezes o volume do par Ni-Co. As concentrações de TTA, a água de separação e a base usada para o acerto do pHFU, foram as mesmas utilizadas no estudo dos pares. Obtivemos os seguintes resultados, tabela IV.10.

Era de se esperar que este fato ocorresse, pois cobre possui constante de formação mais alta que cobalto e

níquel, como podemos verificar na figura IV.1 .

Tabela IV.10

Efeito de bloqueio no par Ni-Co com excesso de Cu

Fase única:

- volume total: 29 ml
- concentração de Ni: 6,72 µg/ml ($1,14 \times 10^{-4}$ M)
- concentração de Co: 6,79 µg/ml ($1,15 \times 10^{-4}$ M)
- concentração de Ni: 263,4 µg/ml ($4,14 \times 10^{-3}$ M)
- concentração de TTA: $1,03 \times 10^{-2}$ M e $1,72 \times 10^{-2}$ M
- pHFU: 6,4 ajustado com NaOH diluído

Concentração (M)	%E Ni	%E Co	%E Cu
$1,03 \times 10^{-2}$	0	0	75
$1,72 \times 10^{-2}$	0	0	86

IV.1.5.3- Efeito de bloqueio no par Ni-Cu com excesso de Co

Para completar nosso estudo sobre o efeito de bloqueio, restou-nos adicionar excesso de Co no par Ni-Cu . Neste caso também usamos um excesso de Co cerca de dezenove vezes o volume de Ni-Cu. Cobre permaneceu extraído quantitativamente, como poder-se-ia esperar, devido ao fato de possuir constante de formação mais alta que níquel e cobalto. Os resultados por nós obtidos se encontram na tabela IV.11..

Tabela IV.11

Efeito de bloqueio no par Ni-Cu com excesso de Co
Fase Única:

- volume total: 29 ml
- concentração de Ni: 6,72 µg/ml ($1,14 \times 10^{-4}$ M)
- concentração de Cu: 6,93 µg/ml ($1,09 \times 10^{-4}$ M)
- concentração de Co: 258,4 µg/ml ($4,38 \times 10^{-3}$ M)
- concentração de TTA: $1,03 \times 10^{-2}$ M e $1,72 \times 10^{-2}$ M
- pHFU; 6,4 ajustado com NaOH diluído

Concentração TTA (M)	%E Ni	%E Cu	%E Co
$1,03 \times 10^{-2}$	67	100	36
$1,72 \times 10^{-2}$	79	100	51

Pelos resultados apresentados nas tabelas IV.9 , IV.10 e IV.11, podemos ver que o par em que a técnica de bloqueio realmente é aplicável, consiste no Cu e Co, utilizando Ni como íon bloqueador. O excesso aplicado para a verificação da técnica, foi o volume máximo que poderíamos adicionar, da nossa solução estoque de níquel 1949 ppm, sem fugirmos da proporção do sistema fase única por nós até aqui utilizado. Já que para este estudo inicial fizemos uso dessa grande quantidade, restava-nos variar esta quantidade adicionada e verificar qual seria o volume ideal de solução de Ni para ocorrer o bloqueio . Chamamos de volume ideal a quantidade de Ni necessária para extrair Cu quantitativamente e deixar todo

cobalto na fase aquosa.

IV.2- Influência da variação das quantidades de Ni na presença de pequena quantidade do par Cu-Co

Ainda fazendo uso das concentrações de TTA a $1,03 \times 10^{-2}$ M e $1,72 \times 10^{-2}$ M, variamos o volume de Ni adicionado e fixamos a quantidade de (cerca de 200 μg de Cu e Co) . Obtivemos os seguintes, tabela IV.12 .

Tabela IV.12

Influência da variação de volume de níquel na presença de pequenas quantidade de Cu-Co

Fase única:

- volume total: 29 ml
- concentração de Cu: 6,93 $\mu\text{g/ml}$ ($1,09 \times 10^{-4}$ M)
- concentração de Co: 6,79 $\mu\text{g/ml}$ ($1,15 \times 10^{-4}$ M)
- concentração de TTA: A = $1,03 \times 10^{-2}$ M
B = $1,72 \times 10^{-2}$ M
- pHFU: 6,4 ajustado com NaOH diluído

Ni adicionado (μg)	Concentração TTA (M)	%E Ni	%E	
			Cu	Co
4483	A	38	95	0
	B	100	100	100
5262	A	47	95	10
	B	86	100	46
5847	A	43	95	10
	B	78	100	75
6627	A	37	95	10
	B	78	100	75

Pode-se notar que na concentração B, os resultados não estão sendo coerentes com o comportamento que se esperaria, por motivo ainda não conhecido. Devido a isto, resolvemos trabalhar daqui em diante, somente na concentração A, ou seja, $1,03 \times 10^{-2}$ M de TTA. Para uma melhor visualização da influência do Ni, continuamos realizando extrações fazendo uso de maiores quantidades de Ni até o volume de dezenove vezes maior que o par Cu-Co. Os resultados que obtivemos, se encontram na tabela IV.13 .

Tabela IV.13

Influência da variação do volume de níquel na presença de pequenas quantidades de Cu-Co

Fase única:

- volume total: 29 ml
- concentração de Cu: 6,93 µg/ml ($1,09 \times 10^{-4}$ M)
- concentração de Co: 6,72 µg/ml ($1,15 \times 10^{-4}$ M)
- concentração de TTA: $1,03 \times 10^{-2}$ M
- pHFU: 6,4 ajustado com NaOH diluído

Ni adicionado (µg)	%E Ni	%E	
		Cu	Co
6432	40	97	19
6627	39,5	96	16
6724	41	95	19
6822	47	91	34
7016	50	97	19,5
7114	40	97	6
7211	40	95	17

Percebe-se uma diminuição seguida de um aumento nas extrações de cobalto. É possível que neste intervalo ocorram certas variações, que não sabemos dizer quais sejam. Apesar disto temos um valor médio nas porcentagens cerca de 16%.

IV.2.1- Efeito salino

Sabemos que, em extração líquido-líquido convencional, o efeito salino é um recurso usado que pode melhorar a eficiência de extração.

É possível que os mesmos efeitos observados na extração convencional ocorram em extração líquido-líquido por fase única, quando a FU passa pelo seio da massa líquida da solução de separação. Foi sugerido /102/ em extração convencional que o sal pode atuar como agente desidratante e ajudar na formação do quelato. Deve-se levar em conta, ainda, que o efeito de eletrólitos na extração de quelatos, tende a ser muito variável, dependendo do reagente do elemento extraído, do solvente e da identidade do sal, provocando uma mudança na constante dielétrica da fase aquosa e na sua força iônica, e como consequência obtêm-se mudanças nas constantes de equilíbrio, de dissociação, de reagente, estabilidade do complexo formado, distribuição do reagente e do complexo extraído /102/.

EIRAS /23/ obteve resultados favoráveis com o possível efeito salino em extração por fase única, utilizando NaNO_3 , dissolvido na água de separação, em duas concentrações.

Aproveitando estes bons resultados, faremos uso nas próximas extrações da solução de NaNO_3 $1,0 \times 10^{-4}$ M a 40°C como separação de fases.

IV.2.1.1- Aplicação do efeito salino na técnica de bloqueio

Com interesse em melhorarmos nossos resultados de extração, introduzimos NaNO_3 na água de separação, afim de verificarmos o tipo de influência que o efeito poderia exercer sobre a técnica de bloqueio. Realizamos experimentos aplicando efeito salino, nas mesmas condições em que foram feitas com água de separação a 40°C e nos estendemos um pouco mais, a fim de observarmos este efeito mais amplamente. Os resultados são encontrados na tabela IV.14..

Uma melhora notável foi verificada quando fizemos a extração do par Cu-Co, pois suas porcentagens de extrações não foram diminuídas, devido a presença de NaNO_3 .

Porém o efeito parece não ter influenciado grandemente na técnica de bloqueio. Um ponto favorável pode ser notado no que diz respeito à extração quantitativa de cobre quando adicionou-se um excesso de Ni até cerca de quinze vezes a quantidade de Cu-Co.

IV.3- Estudo no bloqueio pela variação da quantidade do par Cu-Co na presença de quantidades variadas de Ni

Com o propósito de verificar uma possível mudança nos resultados da técnica de bloqueio, devido à concentração de TTA e à razão TTA/metall, aumentamos a quantidade de Cu-Co à medida que diminuimos a quantidade Ni de maneira que a soma total do número de moles dos três íons, permanecesse o mesmo. A tabela IV.15 apresenta os resultados.

Mesmo com a variação da quantidade do par Cu-Co e Ni, percebe-se que a oscilação dos resultados de cobalto ainda continuam. Provavelmente seja influência da base utili-

Tabela IV.14

Extração Fu de Cu e Co

Aplicação do efeito salino na técnica de bloqueio

Fase única:

- volume total: 29 ml
- concentração de Cu: 6,93 $\mu\text{g/ml}$ ($1,09 \times 10^{-4}$ M)
- concentração de Co: 6,79 $\mu\text{g/ml}$ ($1,15 \times 10^{-4}$ M)
- concentração de TTA: $1,0 \times 10^{-2}$ M
- pHFU: 6,4 ajustado com NaOH diluído

Ni adicionado (μg)	%E Ni	%E	
		Cu	Co
0	-	100	100
975	100	100	100
1949	100	100	100
2924	100	100	25
3898	69	100	25
4483	44	100	15
4873	67	100	25
5262	58	100	0
5457	50	100	19
6432	24	88	0
6822	34	92	19
7406	44	94	18

zada para o acerto do pHFU, ou então, a maneira de se adicionar os reagentes, enfim, os equilíbrios envolvidos são vários e comentaremos com maiores detalhes no item IV.8.

Apesar de toda dificuldade encontrada, para achar

mos a influência básica que ocorria durante a extração, resolvemos procurar fazer um breve estudo cinético da complexação dos três íons, para ver se definíamos os produtos formados com o tempo.

Tabela IV.15

Extração FU de Cu e Co

Estudo da variação da quantidade do par Cu-Co
na presença de quantidades variadas de Ni

Fase única:

- volume total: 29 ml
- concentração de TTA: $1,0 \times 10^{-2}$ M
- pHFU: 6,4 ajustado com NaOH diluído

Cu (μg)	Co (μg)	Ni (μg)	ZE Ni	ZE	
				Cu	Co
201	197	4995	48	100	18
402	394	4592	50	100	0
804	789	3808	73	100	30
1608	1578	2240	60	100	16

IV.4- Estudo cinético na complexação de Co, Ni e Cu por FU

Para realização deste estudo, foram tirados cerca de trinta espectros de absorção óptica na região do visível, com a finalidade de tentar determinar os produtos formados na complexação por FU.

Os tempos em que trabalhamos foram 5 min, 10 min,

30 min , 2 horas e 24 horas, após a preparação da amostra , sempre a pHFU 6,4 . Realizamos este estudo em diversas condições, tais como:

a) acertar o pHFU, com NaOH, esperar o tempo requerido e tirar o espectro de absorção óptica;

b) acertar o pHFU, com NaOH, esperar o tempo requerido, reajustar o pHFU e tirar o espectro de absorção óptica;

c) as espécies Cu, Co, Ni, Cu-Co e Cu-Co-Ni foram todos complexados com TTA 0,030 M em MIC em dois volumes diferentes, para verificar se o aumento dos metais influenciaria os resultados;

d) os espectros de absorção óptica foram obtidos com a referência FU pura, e cela de 1,000 cm de vidro.

Para a mistura Cu-Co-Ni com TTA, na condição a) , obtivemos espectros nos cinco tempos propostos e os mesmos estão na figura IV.2 .

Diante desses resultados, tornou-se difícil tirar alguma conclusão sobre o que está ocorrendo durante a complexação desses íons com TTA. Apenas observa-se que as curvas (a), (b) e (c) possuem comprimento de onda máximo a 370 nm , curva (d) a 363 nm e em (e) 362 nm. Verifica-se também que a forma das curvas (a), (b) e (c) praticamente se conservam, enquanto que (d) e (e) se modificam. Porém estes resultados não nos fornecem dados suficientes para definirmos com exatidão a variação dos compostos que estão sendo formados com o decorrer do tempo.

Para outros metais estudados separadamente e mesmo para o par Cu-Co, os espectros tiveram comportamento análogo, ou seja, ficaram muito próximos um do outro, impossibi-

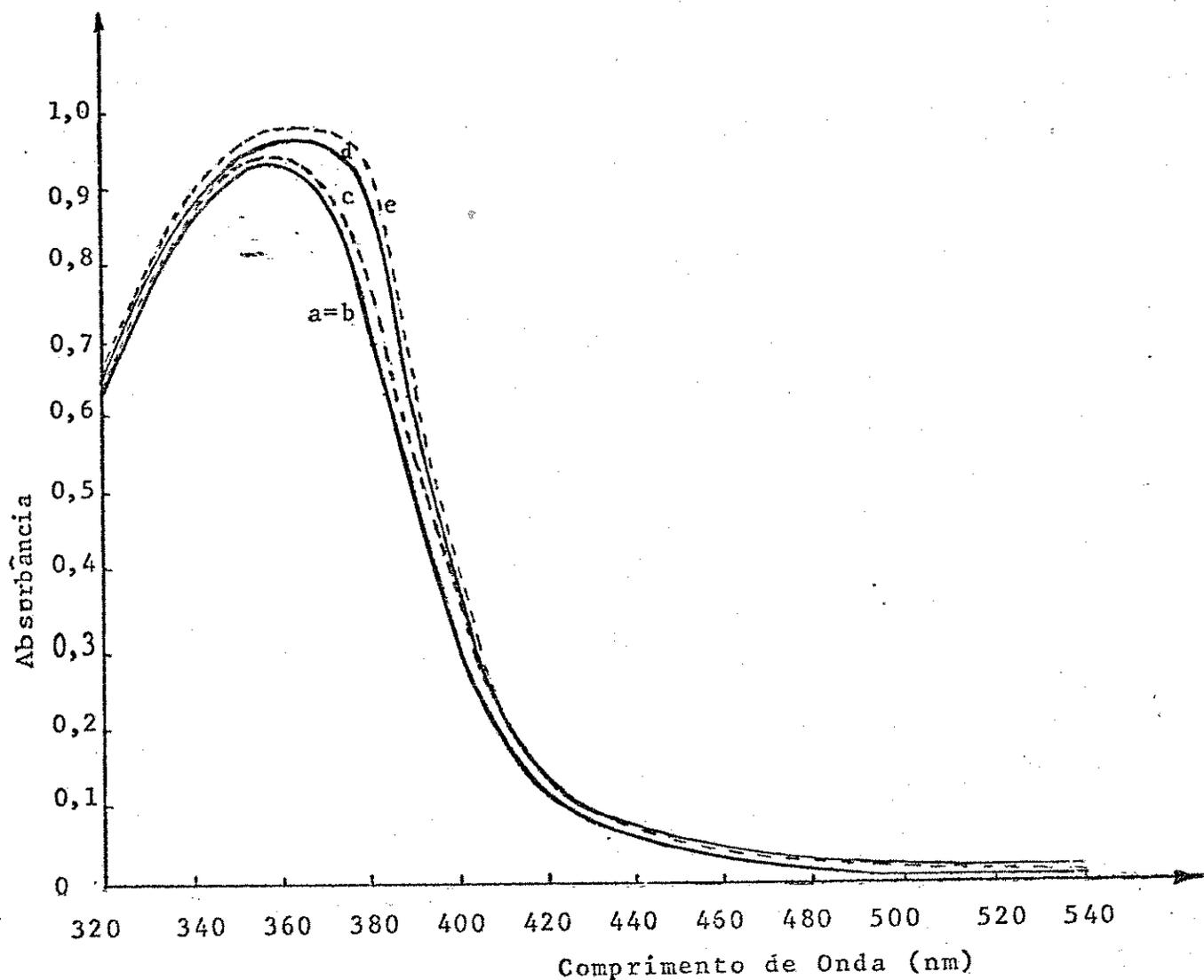


Figura IV.2- Espectros de absorção óptica de Cu-Co-Ni com TTA, em fase única

- concentração de Cu: 8,31 $\mu\text{g/ml}$ ($1,30 \times 10^{-4}$ M)
- concentração de Co 8,16 $\mu\text{g/ml}$ ($1,38 \times 10^{-4}$ M)
- concentração de Ni: 9,27 $\mu\text{g/ml}$ ($1,58 \times 10^{-4}$ M)
- concentração de TTA: $1,0 \times 10^{-2}$ M
- pHFU: 6,4 ajustado com NaOH diluído
- referência: FU pura
- cela: 1,000 cm
- curva a) após 5 minutos
- curva b) após 10 minutos
- curva c) após 30 minutos
- curva d) após 2 horas
- curva e) após 24 horas

litando de definirmos alguma explicação plausível para a variação de extração de cobalto. Apenas nos pareceu, baseados nas formas dos espectros, que realmente existe uma modificação na composição dos quelatos, apesar da mesma ser em pequena escala. Talvez com um estudo mais minucioso, seja possível obter dados suficientes para explicar essas modificações. Como nosso trabalho não estava direcionado a estudos cinéticos, não entramos no mérito da questão.

IV.5- Estudo cinético aplicando técnica de bloqueio

Apesar de não obtermos os resultados satisfatórios através dos espectros de absorção óptica, resolvemos efetuar extrações por FU aplicando a técnica de bloqueio com um tempo de repouso de duas horas, após o ajuste do pHFU. Talvez com este estudo, pudéssemos mostrar que o tempo influenciasse de alguma forma nos resultados. A tabela IV.16 indica o que obtivemos.

Ao compararmos as tabelas IV.15 e IV.16, percebemos uma variação nos resultados menores para Cu, e também a modificação das porcentagens de extração de Co e Ni, provavelmente originadas pela diminuição da concentração hidrogeniônica da solução FU, durante este tempo de repouso. Esta diferença vem nos indicar que, ao efetuarmos extrações imediatamente após o preparo das soluções FU, não estamos em condições de equilíbrio, e existe uma variável ainda fora de controle, envolvendo a cinética das reações.

Tabela IV.16

Extração FU de Cu, Co e Ni

Estudo cinético aplicando técnica de bloqueio

Fase única:

- volume total: 29 ml
- concentração de TTA: $1,00 \times 10^{-2}$ M
- pHFU: 6,4 ajustado com NaOH diluído
- solução de separação: solução de NaNO_3 $1,0 \times 10^{-4}$ M a 40°C .

Cu (μg)	Co (μg)	Ni (μg)	%E Ni	%E	
				Cu	Co
201	197	4883	71	98	18
201	197	4995	77	98	14
201	197	5846	58	100	9
402	394	4592	71	98	21
804	789	3808	68	97	9

IV.6- Técnica de bloqueio com extracões FU sucessivas

O efeito da presença de Ni em diminuir a extração deverá se acentuar a cada extração efetuada.

Para este experimento, inicialmente utilizando uma quantidade de 6432 μg de Ni. A seguir fizemos duas extrações sucessivas depois da inicial e adicionamos a cada uma 3216 μg de Ni.

Os resultados se encontram na tabela IV.17

Tabela IV.17

Extrações sucessivas por FU de Cu e Co
Técnica de bloqueio com extrações FU sucessivas
na fase orgânica

Fase única:

- volume total: 29 ml
- concentração de Cu: 6,93 µg/ml ($1,09 \times 10^{-4}$ M)
- concentração de Co: 6,79 µg/ml ($1,15 \times 10^{-4}$ M)
- concentração de Ni: 443 µg/ml ($7,55 \times 10^{-3}$ M)
- concentração de TTA: $1,0 \times 10^{-2}$ M
- pHFU: 6,4 ajustado com NaOH diluído
- solução de separação: solução de NaNO_3 $1,0 \times 10^{-4}$ M
a 40°C

Extrações	Ni extraído na FA (µg)	%E* Ni	Cu extraído na FA (µg)	%E* Cu	Co extraído na FA (µg)	%E* Co
Inicial	$3,2 \times 10^3$	(70)	190	(95)	6,7	(97)
1ª sucessiva	$3,7 \times 10^3$	(52)	0	(0)	6,7	(96)
2ª sucessiva	$4,1 \times 10^3$	(50)	0	(0)	39,0	(79)
"	0	(0)	0	(0)	154,0	(0)

* Os valores entre parenteses foram calculados, não determinados.

Porém a influência desta técnica não foi muito satisfatória, apesar de Co e Ni terem suas porcentagens de extra

ções reduzidas a zero, Cu foi extraído cerca de apenas 95 %. Acreditamos que a técnica de bloqueio sem o uso das extrações sucessivas, seja o suficiente para separarmos íons metálicos.

IV.7- Efeito da base no acerto do pHFU na aplicação da técnica de bloqueio

EIRAS/24/investigando o efeito de algumas bases, Trietanolamina (Tea), NH_4OH e NaOH , na extração "coquetel" (mistura de dois ou mais íons), verificou consideráveis diferenças nas porcentagens de extração quando variou as mesmas. O uso de Tea mostrou ser mais eficiente que as outras duas /24/. Para o nosso estudo também escolhemos NaOH , Tea e NH_4OH . A tabela IV.18 mostra os resultados por nós obtidos.

a) Níquel

Como pode ser observado, Ni ficou distribuído entre as fases cerca de 50 a 80%. Nosso propósito não era separar Ni de Cu e Co e sim mostrar que o mesmo é eficiente para a técnica de bloqueio no par Cu-Co. Fizemos a dosagem de Ni, para confirmar nossas expectativas quanto a sua distribuição.

b) Cobre

Os resultados das extrações de Cu, não foram muito favoráveis quando fizemos uso da base Tea, pois houve redução nas porcentagens, ao contrário do que EIRAS /21/ obteve, quando efetuou extrações de Cu isoladamente, pois conseguiu aumento de extração devido a Tea. Também houve diminuição nas porcentagens de extração quando utilizamos uma quantidade de níquel 32 vezes maior e a base NaOH . No entanto, quando usamos NH_4OH todas as extrações foram quantitativas.

c) Cobalto

Apesar de obtermos o ponto onde Co não é extraído, utilizando a técnica de bloqueio, com o uso da base NaOH, observamos uma certa irregularidade nos resultados tais como: a) usando um excesso de Ni cerca de 26 vezes maior que Co, obtivemos 0% E; b) aumentando um pouco a razão entre Ni e Co para cerca de 29 vezes, obtivemos 19 %E; e c) com uma quantidade de 32 vezes maior a %E cai de 19% para 0% novamente. É possível que essa irregularidade tenha origem na variação do pHFU durante a extração; na realidade, não sabemos, com certeza, o porquê destes resultados. Com as outras duas bases, isto não ocorre, pois as porcentagens de extração de Co tendem a diminuir à medida que aumentamos a quantidade de Ni. É interessante notar que usando Tea, a %E de Co se mantém quantitativa até à quantidade de Ni adicionada, cerca de 26 vezes a do Co.

Ao compararmos os resultados de extração utilizando as três bases, percebemos que com o uso de Tea e NH_4OH aumentam, principalmente, as porcentagens de extração de Co. O aumento mais acentuado devido a Tea, pode ser explicado pelo fato de que Co-TTA pode formar com a amina Tea um aduto que, sendo mais extraído por fase única, aumenta a porcentagem de extração de Co. Quanto ao aumento devido a NH_4OH , poder-se-ia dizer que, talvez, ocorra a formação de complexos de íons metálicos com a amônia, que interfere na extração FU com TTA.

Se considerarmos que a curva da figura IV.3, permanesse linear após a adição de 5264 μg de Ni e fizermos uma extrapolação, é bastante provável que Co tenha sua %E reduzida a 0%, ao utilizarmos uma massa cerca de 7000 μg de Ni.

Por outro lado, o excesso de Ni adicionado, já se encontra numa quantidade relativamente grande, próxima a estequiométrica, em relação ao TTA possível para a reação. Além disso, a

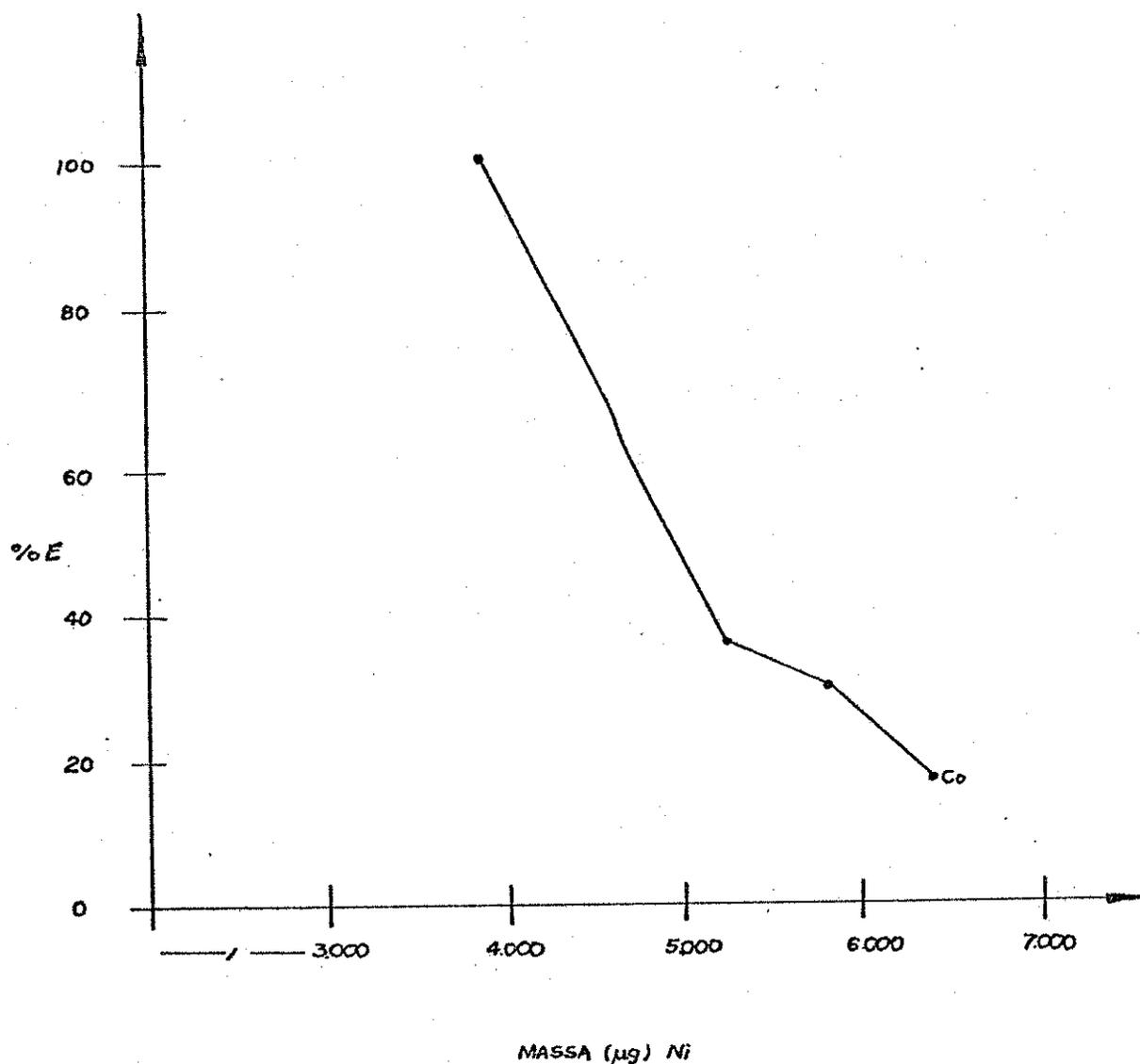


Figura IV.3 - Influência de NH_4OH na extração de Co por FU, aplicando técnica de bloqueio.

Fase única:

- volume total: 29 ml
- concentração de Cu: $6,93 \mu\text{g/ml}$ ($1,09 \times 10^{-4} \text{ M}$)
- concentração de Co: $6,79 \mu\text{g/ml}$ ($1,15 \times 10^{-4} \text{ M}$)
- concentração de TTA: $1,00 \times 10^{-2} \text{ M}$
- pHFU: 6,4 ajustado com NH_4OH

técnica de bloqueio não deve ser aplicável nessas condições limite, pois são muitos os equilíbrios envolvidos e o TTA disponível não seria o suficiente para complexar os três íons e numa amostra real não se poderia trabalhar nessas condições. Deste modo a técnica de bloqueio deixaria de atingir seus objetivos.

Um estudo metódico da técnica de bloqueio, utilizando NH_4OH , demandaria um estudo completo, cercado todas as possíveis variáveis, o que sem dúvida alguma, daria um outro trabalho de tese.

IV.8 - Considerações finais

Neste ítem, avaliamos globalmente nossos resultados, através de gráficos, que sem dúvida, nos fornecem informações mais facilmente visíveis. Para obtê-los, relacionamos a quantidade de Ni adicionada (μg) nas ordenadas e % Extração dos íons nas abcissas.

Inicialmente aplicamos a técnica de bloqueio em Cu-Co, utilizando quantidades variadas de Ni. Neste caso, apresentamos nossos resultados provenientes de extrações, utilizando como solução para a separação de fases, solução de NaNO_3 $1,0 \times 10^{-4}$ M, outras condições deste experimento estão especificados na figura IV.4.

Percebemos claramente pela figura IV.4 que, os três íons (Cu, Co e Ni) de início (quando Ni se encontra até cerca de cinco vezes a quantidade do par Cu-Co), são extraídos quantitativamente. Isto indica que, é necessário uma maior quantidade de Ni para que o efeito de bloqueio se manifeste.

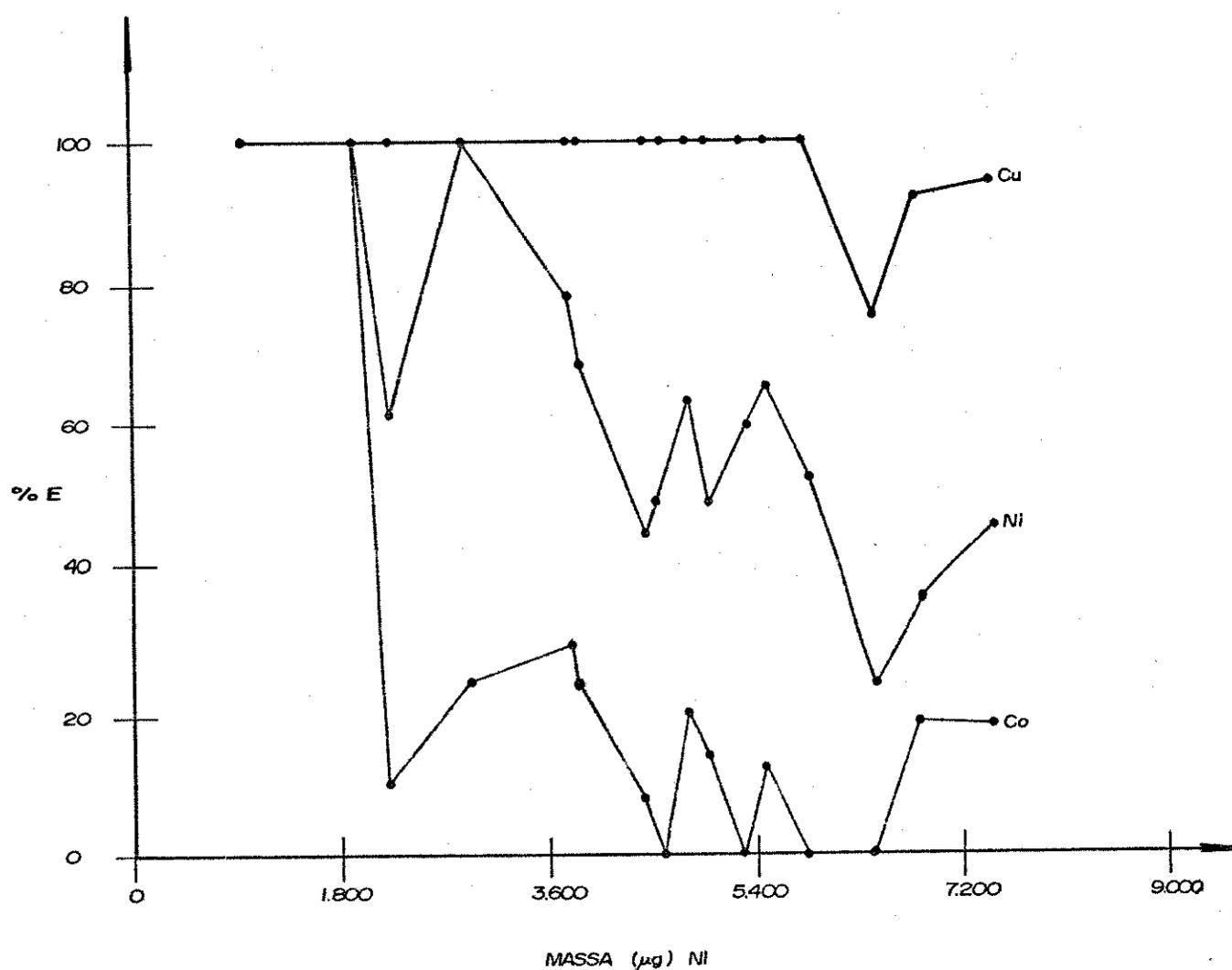


Figura IV.4 - Técnica de bloqueio em Cu-Co utilizando quantidades variadas de Ni.

Fase única:

- volume total: 29 ml
- concentração de Cu: 6,93 µg/ml ($1,09 \times 10^{-4}$ M)
- concentração de Co: 6,79 µg/ml ($1,15 \times 10^{-4}$ M)
- concentração de TTA: $1,00 \times 10^{-2}$ M
- pHFU 6,4 ajustado com NaOH diluído.

Porém, não ocorreu o que esperávamos, ou seja, o aumento da quantidade de Ni, não fez com que diminuísse a % de Extração de Co, pelo contrário, verificamos que os resultados de Co acompanham os de Ni de maneira notável.

É interessante notar, também, que para os pontos obtidos, após a adição de 5847 μg de Ni, todos os três íons tiveram suas porcentagens de extração diminuídas, principalmente Cu que até esta faixa permanecia a 100%.

Efetuamos extrações aplicando técnica de bloqueio, fazendo uso de quantidades variadas de Cu, Co e Ni.

Como já foi discutido anteriormente (item IV.3), nos quatro pontos indicados na figura IV.5, tínhamos praticamente o mesmo número de moles total dos íons Cu, Co e Ni.

Uma das razões que nos levou a efetuar este experimento, foi o fato de querermos verificar se o aumento da quantidade de Cu e Co afetaria os resultados. No entanto, a extração de Co acompanhou os resultados de Ni e a extração de Cu permaneceu a 100%.

Posteriormente, fizemos extrações aplicando a técnica de bloqueio, duas horas após a separação da FU. Os aspectos dos gráficos (figura IV.6) referente a Cu, Co e Ni, sofreram alterações, ou seja, parece ter havido inversão nos resultados. Cu, inicialmente, não teve extrações quantitativas até o ponto onde possuíamos uma quantidade de 4995 μg de Ni, o que é de se estranhar.

Essas irregularidades observadas talvez tenham tido origem na instabilidade dos quelatos, após o preparo da FU. Este tempo, foi significativo para modificar os compostos que estavam se formando.

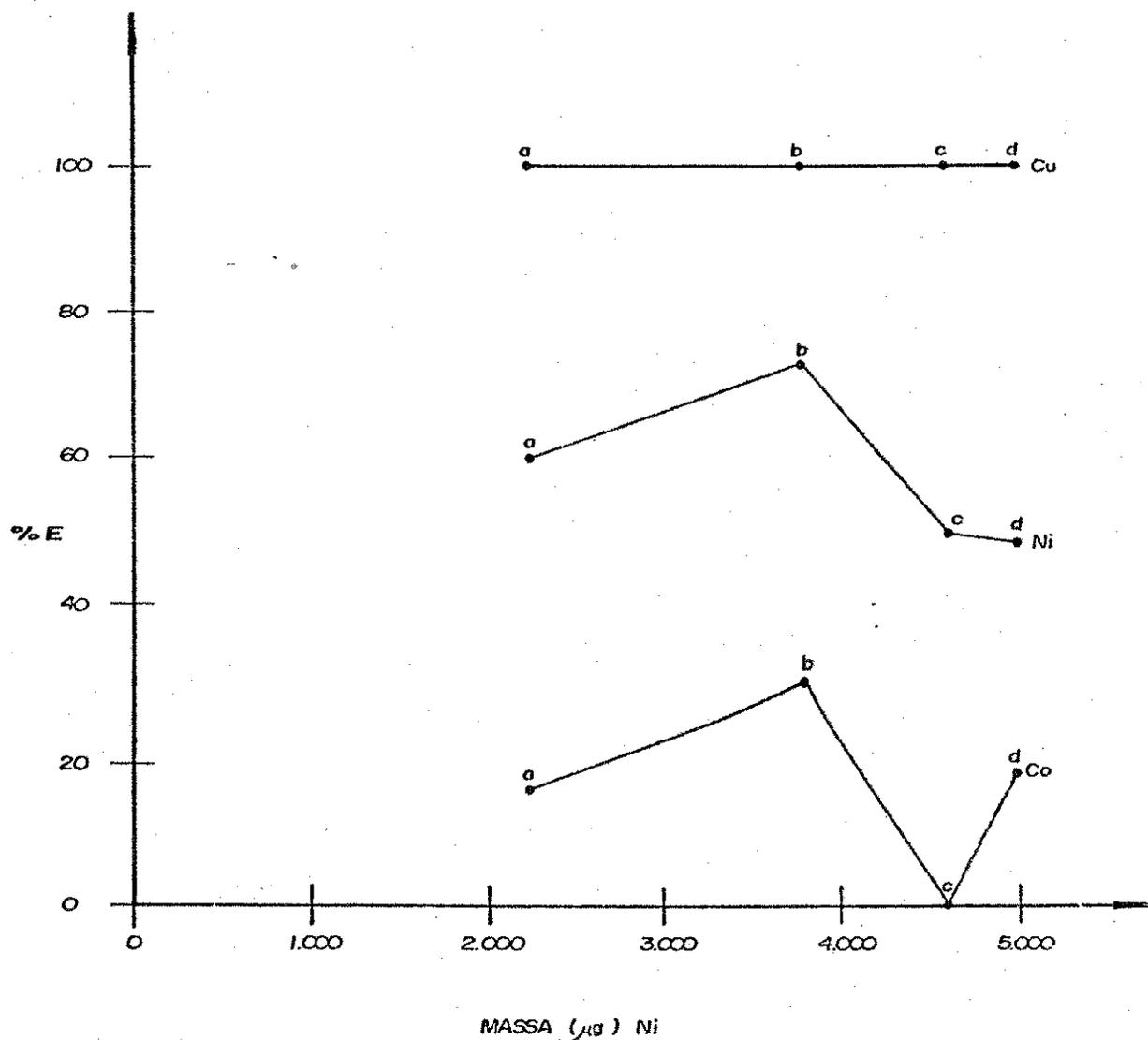


Figura IV.5 - Técnica de bloqueio utilizando quantidades variadas de Cu-Co e Ni.

Fase única:

- volume total: 29 ml
- concentração de TTA: $1,00 \times 10^{-2}$ M
- pHFU: 6,4 ajustado com NaOH diluído
- solução de separação: NaNO_3 $1,0 \times 10^{-4}$ M

Pontos)	conc. Cu	Pontos)	conc. Co	Pontos)	conc. Ni
a)	55,45 µg/ml	a)	54,41 µg/ml	a)	77,24 µg/ml
b)	27,72 µg/ml	b)	27,21 µg/ml	b)	131,31 µg/ml
c)	13,86 µg/ml	c)	13,58 µg/ml	c)	158,34 µg/ml
d)	6,93 µg/ml	d)	6,79 µg/ml	d)	172,24 µg/ml

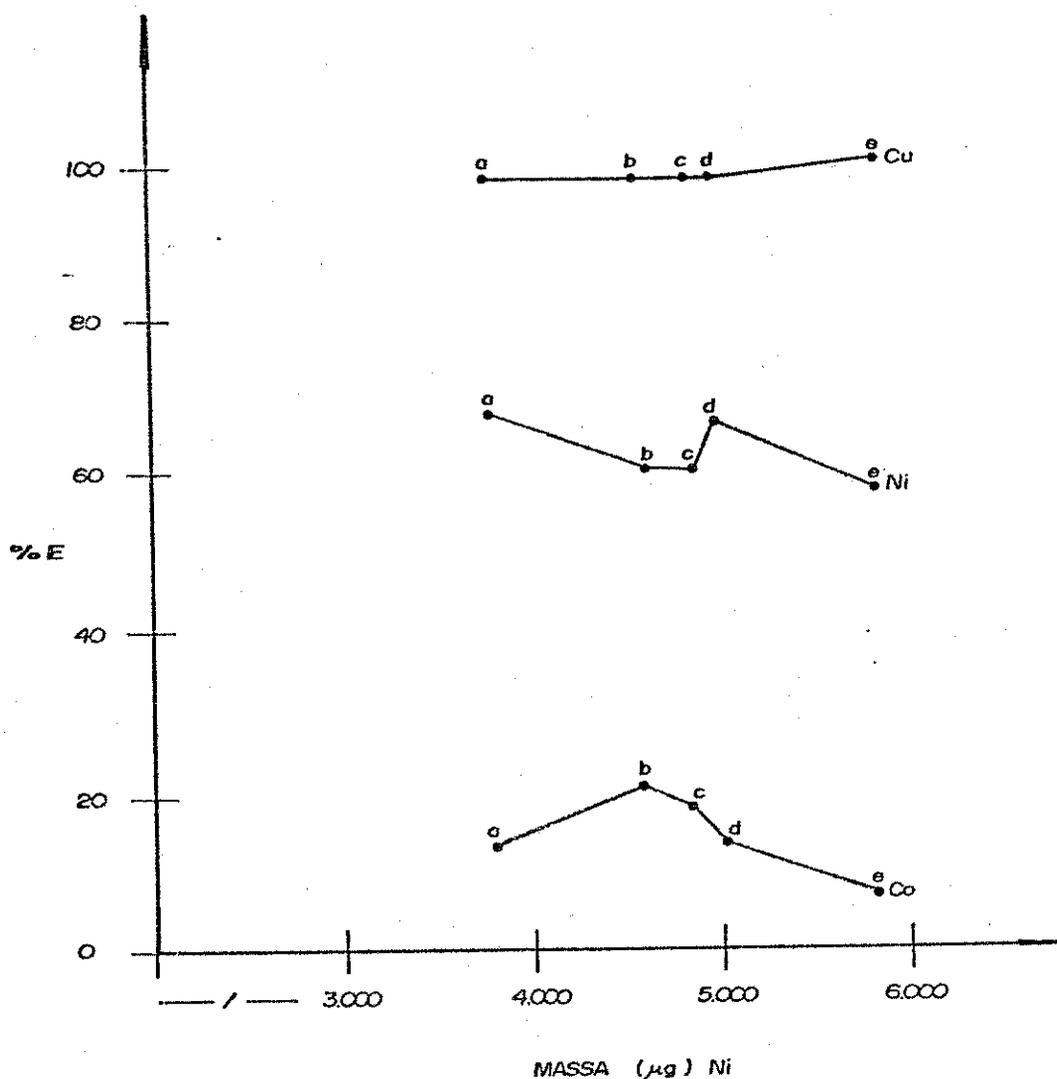


Figura IV. 6 - Estudo cinético aplicando técnica de bloqueio

Fase única:

- volume total : 29 ml
- tempo de repouso: 120 min.
- concentração TTA: $1,00 \times 10^{-2}$ M
- solução de separação: NaNO_3 $1,0 \times 10^{-4}$ M a 40°C
- pHFU: 6,4 ajustado com NaOH diluído

Pontos)	conc. Cu	Pontos)	conc. Co	Pontos)	conc. Ni
a)	27,72 µg/ml	a)	27,21 µg/ml	a)	131,31 µg/ml
b)	13,86 µg/ml	b)	13,58 µg/ml	b)	158,34 µg/ml
c)	6,93 µg/ml	c)	6,79 µg/ml	c)	168,38 µg/ml
d)	6,93 µg/ml	d)	6,79 µg/ml	d)	172,24 µg/ml
e)	6,93 µg/ml	e)	6,79 µg/ml	e)	201,58 µg/ml

Para nos prevenir de que as porcentagens apresentassem variação de uma base para outra, somente devido ao aumento da quantidade de Ni, efetuamos extrações do par Cu-Co com o uso de NaOH, Tea e NH_4OH . Realmente não houve modificação nos resultados, pois continuamos extraindo 100% de Cu e Co com qualquer uma das bases utilizadas.

A figura IV.7 representa nossos resultados quando utilizamos a base NaOH para o acerto do pHFU.

Como já comentamos (item IV.8.1) os resultados de Co acompanham mais ou menos os de Ni, apesar das irregularidades apresentadas pelo Co (ora obtém-se % Extração igual a zero, depois é aumentada para 19% e logo em seguida cai novamente para 0%). Talvez essas variações se façam presente devido à formação de carbonato ou, ainda, pelo fato de ter-se um excesso local de NaOH no momento do acerto do pHFU.

A base Tea não é favorável para ser usada na técnica de bloqueio, devido à grande diferença nos resultados obtidos, quando comparados aos de NaOH. A figura IV.8 mostra claramente essas diferenças.

Como podemos verificar pela figura IV.8, houve inversão quase totalmente incompleta na posição das curvas, fugindo totalmente do comportamento esperado, ou seja, com exceção do último ponto (6429 μg de Ni adicionado), todas as curvas ficaram numa ordem decrescente de extração de Co, Cu e Ni. O que nos surpreendeu, foi o fato de Co ter permanecido a 100% até o ponto em que adicionamos 5264 μg de Ni, sendo que se esperaria que Cu tivesse esse comportamento, no entanto o mesmo teve sua porcentagem reduzida.

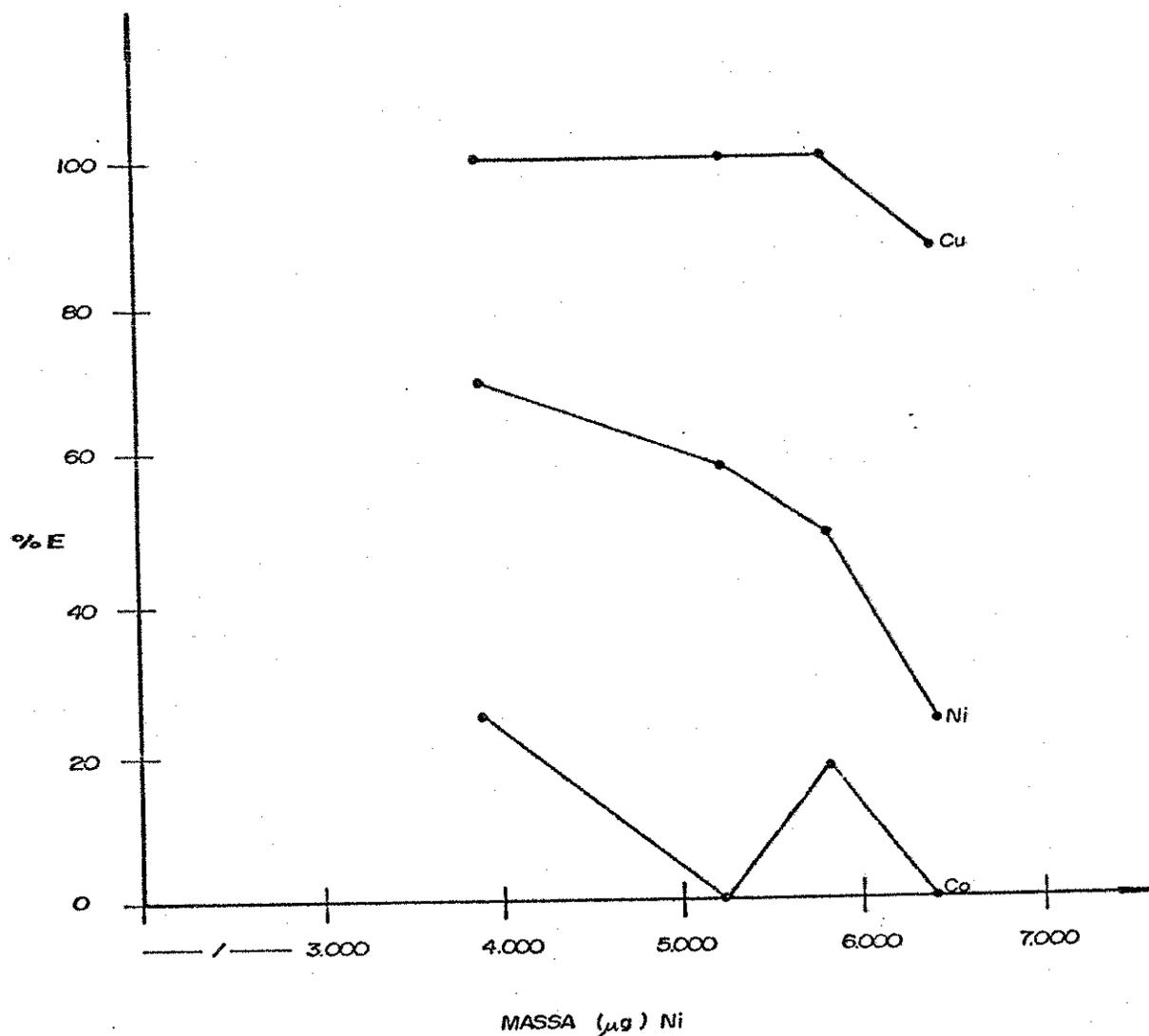


Figura IV.7 - Influência de NaOH na técnica de bloqueio.

Fase única

- volume total: 29 ml
- concentração de Cu: 6,93 µg/ml ($1,09 \times 10^{-4}$ M)
- concentração de Co: 6,79 µg/ml ($1,15 \times 10^{-4}$ M)
- concentração de TTA: $1,00 \times 10^{-2}$ M
- pHFU: 6,4 ajustado com NaOH diluído
- solução de separação: NaNO_3 $1,0 \times 10^{-4}$ M a 40°C

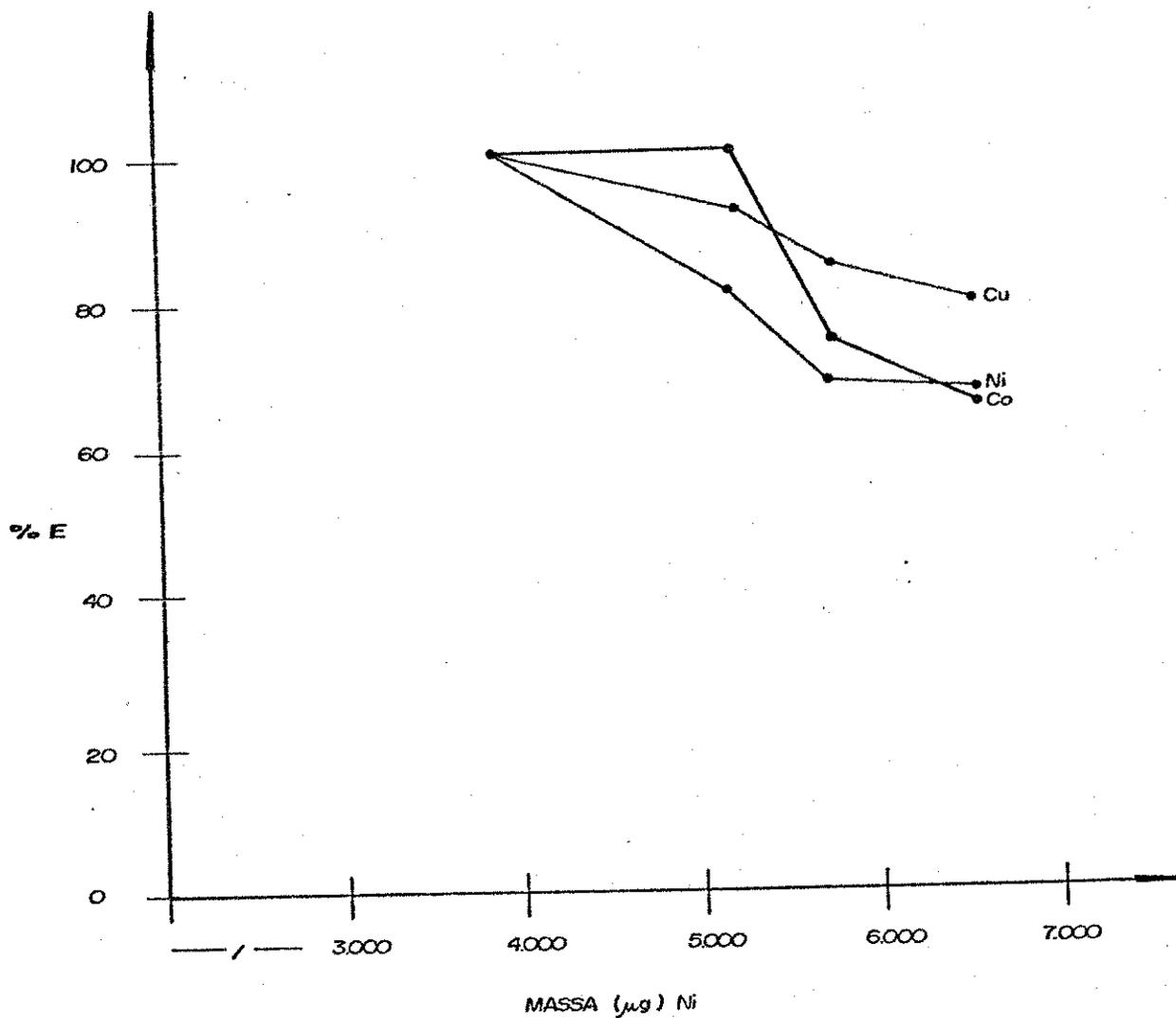


Figura IV.8 - Influência de Tea na técnica de bloqueio

Fase única:

- volume total: 29 ml
- concentração de Cu: 6,93 µg/ml ($1,09 \times 10^{-4}$ M)
- concentração de Co: 6,79 µg/ml ($1,15 \times 10^{-4}$ M)
- concentração de TTA: $1,00 \times 10^{-2}$ M
- pHFU: 6,4 ajustado com Tea diluída
- solução de separação: NaNO_3 $1,0 \times 10^{-4}$ M

Percebe-se que para todos os íons, as curvas continuam decrescendo. Acreditamos que Tea seja um caso a parte, principalmente utilizando-a na técnica de bloqueio, pois é possível que ocorra a formação de aduto entre Tea e Co-TTA, e Tea e Ni-TTA, enquanto que para Cu-TTA isto parece não ocorrer.

Verificamos que o uso de NH_4OH apresenta de início, uma inversão nas posições das curvas de Co e Ni, como é indicado na figura IV.9, indicando, também aqui, um comportamento anômalo.

Para este caso, nos parece haver maior coerência nos resultados de Co: existe, sem dúvida alguma, um decréscimo gradativo nas porcentagens deste íon.

Notamos também que mesmo adicionando 6424 μg de Ni, Cu continua sendo extraído 100%, o que não ocorreu quando usamos NaOH (88 % Extração de Cu) e Tea (81 % Extração de Cu).

Comparando os resultados de Co, utilizando NH_4OH e os obtidos com NaOH, verificamos que NH_4OH apresenta maiores valores nas porcentagens, pelo fato da amônia estar, de alguma forma, complexando Co.

De qualquer maneira, o fato de Co ainda extrair 100 % quando a extração de Ni já cair para 90%, e o fato da curva de Co sugerir um decréscimo assintótico, sugerem uma distribuição de equilíbrios diferente, com relação ao emprego de NaOH e mesmo Tea.

A conclusão é que antes de podermos generalizar a aplicação do efeito de bloqueio, e definir suas variáveis, necessitamos ter em mãos, mais resultados e observações sobre a cinética das diversas reações em fase única.

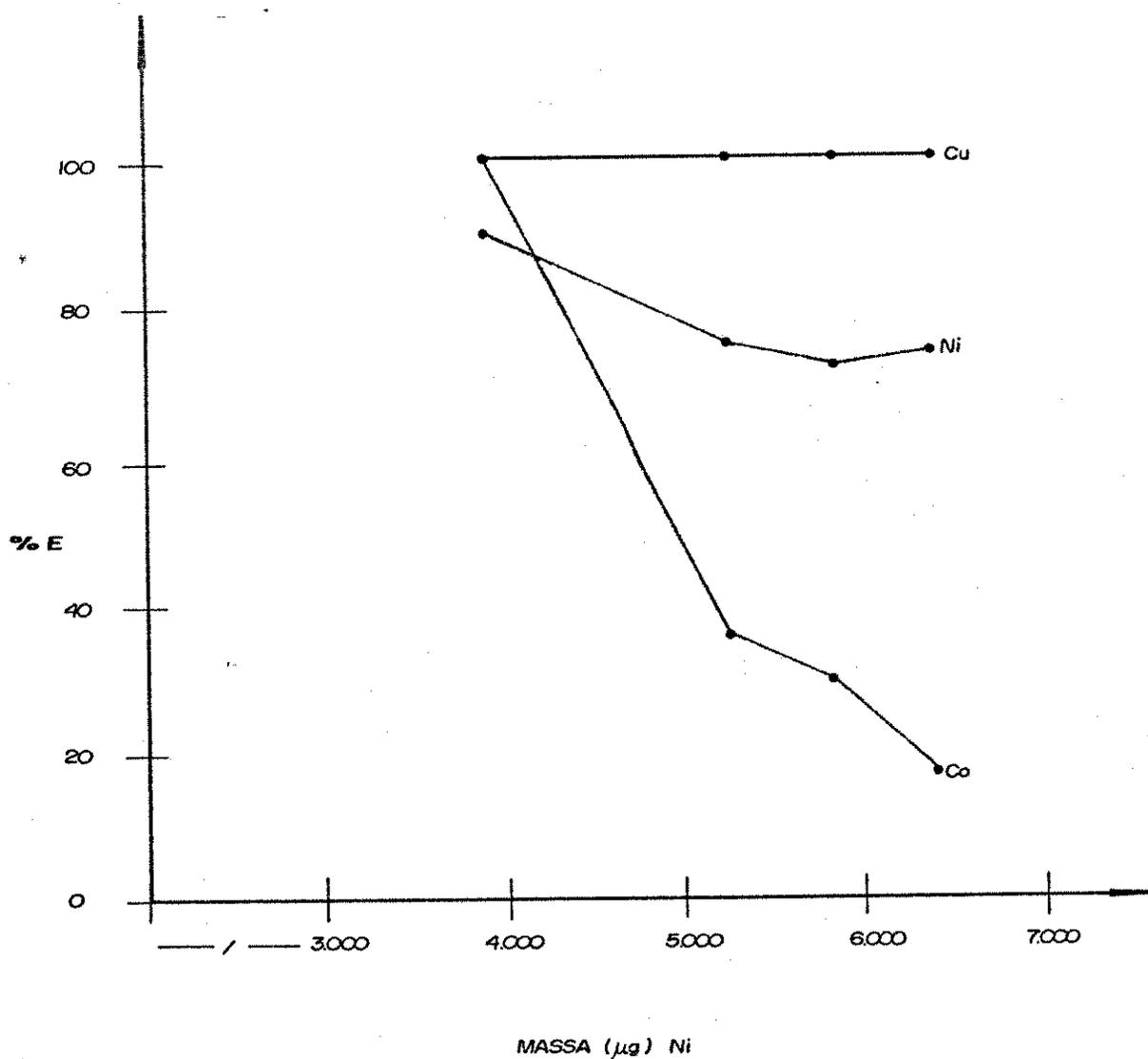


Figura IV.9 - Influência de NH_4OH na técnica de bloqueio.

Fase única:

- volume total: 29 ml
- concentração de Cu: $6,93 \mu\text{g/ml}$ ($1,09 \times 10^{-4} \text{M}$)
- concentração de Co: $6,79 \mu\text{g/ml}$ ($1,15 \times 10^{-4} \text{M}$)
- concentração de TTA: $1,00 \times 10^{-2} \text{M}$
- pHFU: 6,4 ajustado com NH_4OH diluído
- solução de separação: NaNO_3 $1,0 \times 10^{-4} \text{M}$ a 40°C .

O emprego dessa técnica requer evidentemente:

a) reprodutibilidade nas extrações (100% e 0%) para os íons a serem separados;

b) o íon bloqueador não deve estar presente próximo à quantidade estequiométrica necessária, já que nesse caso problemas de hidrólise desse íon (ou de outros, no caso de uma amostra genérica) impedirão a reprodutibilidade nas extrações;

c) o íon bloqueador deve estar dentro de uma faixa de concentração mais ou menos ampla, para aplicação prática em amostras reais.

No presente trabalho observou-se uma série grande de problemas e de variáveis no emprego da técnica de bloqueio, e que servirão de base para trabalhos futuros.

Apesar da irreprodutibilidade dos resultados de extração com NaOH, um bom número com extrações quantitativas de Cu e não extração de Co ocorreu, e mostrou, assim, a existência, em termos qualitativos, do efeito de bloqueio.

Estudos futuros, com outros grupos de metais, deverão esclarecer os vários resultados intrigantes observados no presente trabalho que, acima de tudo, investiga e define os parâmetros para um estudo sistemático da técnica de bloqueio em fase única.

CAPÍTULO V

CONCLUSÕES

O efeito de bloqueio existe; é possível manter-se a extração de um íon em 100% e reduzir a zero a extração de outro, pela adição de um íon bloqueador. Em todas as experiências a extração de Ni apresentou valores intermediários entre as extrações de Cu e Co, indicando que, efetivamente a constante de formação desse íon, com TTA em FU deve encontrar-se entre as de Cu e Co.

O efeito de bloqueio com o emprego de NaOH apresenta uma grande variação nos resultados, provavelmente devido a problemas cinéticos entre as diversas reações, envolvendo notadamente o Ni, presente em excesso.

Variando-se as quantidades relativas dos três íons não alterou o efeito de bloqueio, o que indica que o processo poderá ser empregado em amostras onde as quantidades relativas dos dois íons a serem separados variem entre valores apreciáveis.

O presente estudo inicial, confirmando a validade da técnica de bloqueio, indica que estudos com outros pares de metais, difíceis de serem separados, deverão apresentar um campo de pesquisa bastante frutífero e promissor.

CAPÍTULO VI

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 01 - AKAIWA, H., KAWAMOTO, H. and ABE, M. ; "Extraction and spectrophotometric determination of copper (II) with 2-thenoyltrifluoroacetone" ; *Bull. of the Chem. Soc. of Japan* 44 ; 117-120; (1971).
- 02 - AKAIWA, H. and KAWAMOTO, H. ; "Selectivity in the synergistic extraction of cobalt (II) and nickel (II) with a mixture of 2-thenoyltrifluoroacetone and pyridines bases" ; *Anal. Chem. Acta* , 48;438-441 ; (1969).
- 03 - AKAZA, I. ; " The liquid-liquid extraction of alkaline earth metals with 2-thenoyltrifluoroacetone" ; *Bull. Chem. Soc. Japan*, 39 ; 971-980 ; (1966).
- 04 - ALIMARIN, J. P. and ZOLOTOV, Y. A. ; "The influence of the nature of the organic solvent on the extraction of chelate compounds" ; *Talanta*, 9 ; 891-899 ; (1962)
- 05 - BARD, A. J.; "*Equilibrio Químico*" ; Harper & Publishers Inc. ; New York ; 2 e 153 ; (1966)
- 06 - BELCHER, R., MARTIN, R. J., STEPHEN, W.I., HENDERSON, D. E., KAMALIZAD, A. and UDEN, P. C.; "Gas chromatography of divalent transition metal chelates" ; *Anal. Chem.*, 45 ; 1197-1203 ; (1973)
- 07 - BERG, E. W. and McINTYRE, R. T. ; "Paper chromatography of metal 2-thenoyltrifluoroacetone chelates" ; *Anal. Chem.*, 26 ; 813-814 ; (1954)

- 08 - BERGER, S. A. ; "Solvent extraction of copper (II) with chlorendic acid" ; *Talanta*, 23 ; 475-477 ; (1976).
- 09 - BOLOMEY, R. A. and WISH, L.; *Atomic Energy Commission Report*, ; ORNL ; 136 ; (1948)
- 10 - BOLOMEY, B. R. and WISH, L.; "Thenoyltrifluoroacetone as a complexing agent for the isolation and purification of carrier-free radioberyllium" ; *Journal Am. Chem. Society*, 72 ; 4483-4486 ; (1950)
- 11 - CALVIN, M. and ZEBROSKI, E. L.; *Atomic Energy Commission Report* ; BC-42 ; (1947)
- 12 - COOK, E. H. & TAFT, R. W. "Concerning the behavior of aqueous thenoyltrifluoroacetone"; *J. Amer. Chem. Soc.*; 74 ; 6103-6104 ; (1952)
- 13 - CROWTHER, P. & MOORE, F. L.; "Liquid-liquid extraction of cesium with 2-thenoyltrifluoroacetone" ; *Anal. Chem.* , 13 ; 2081-2085 ; (1963)
- 14 - DE, A. K. & KHOPKAR, S. M. ; "Thenoyltrifluoroacetone as a colorimetric reagent"; *Chem. Industr. june 27*; 854; (1959)
- 15 - DE, A. K., KHOPKAR, S. M. and CHALMERS, R. A.; "*Solvent Extraction of Metals*"; London, Van Nostrand Reinhold Company; (1970)

- 16 - _____, *ibid.*, p. 2
- 17 - _____, *ibid.*, p. 56-57
- 18 - _____, *ibid.*, p. 59
- 19 - DE, A. K. and RAHAMAN, S. ; "Rapid extraction of nickel with 2-treonyltrifluoroacetone spectrophotometric determination in the organic phase" ; *Anal. Chem. Acta.* 27 ; 591-594; (1962).
- 20 - 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 e tenoiltrifluoroacetona*". Campinas-SP (Tese de Mestrado - Instituto de Química - UNICAMP). 1982
- 21 - _____, *ibid.*, p. 73-74
- 22 - _____, *ibid.*, p. 84-87
- 23 - _____, *ibid.*, p. 71
- 24 - _____, *ibid.*, p. 81-82
- 25 - _____, *ibid.*, p. 77-80
- 26 - EVERSON, R. J. & PARKER, H. E.; "3-Heptanone vs. 4-methyl-2-Pentanone as extracting solvents in atomic spectrophotometry"; *Anal. Chem.* , 46 ; 2040-2042; (1974)

- 27 - HODGMAN, C. C.; "Handbook of Chemistry and Physics;
42 nd Ed. ; Cleveland, Ohio; The Chemical Rubber Pu-
blishing, Co., 1720 ; 1960-1961
- 28 - IRVING, H. M. N. H. & EDGINGTON, D. N.; "Synergic effect
ts in solvent extraction-VII. Divalent cobalt, zinc
and copper".; *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 27; 1359-1367 ;
(1965)
- 29 - JACKSON, W. M. and GLEASON, G. I.; "Distribution studies
of radium and other metallic elements between the-
noyltrifluoroacetone in methylisobutylketone and a-
queous solution".; *Anal. Chem.*, 45; 2125-2129; (1973)
- 30 - KAWAMOTO, H. and AKAIWA, H.; "Synergistic effect of py-
ridine bases on the solvent extraction of nickel (II)
with 2-thenoyltrifluoroacetone".; *J. Inorg. Nucl.*
Chem., 31; 1141-1148; (1969)
- 31 - KHOPKAR, S. M. & DE, A. K.; "Rapid extraction of
Iron(III) with 2-thenoyltrifluoroacetone. Direct co-
lorimetric determination in the organic phase"; *Anal.*
Chim. Acta., 22 ; 223-228; (1960)
- 32 - LAITINEN, H. A. and HARRIS, W. E.; "Chemical Analysis";
2nd Ed.; Mc Graw - Hill Book Company; 25 ; (1975)

- 33 - MAJUMDAR, S. K. & DE, A. K.; "Thenoyltrifluoroacetone as a reagent for Cobalt"; *Z. Anal. Chemi.*, 177; 97-100; (1960)
- 34 - MANZANO, M. F. F. L.; "Extração líquido-líquido por fase única. Estudo do comportamento de Cr, Mn, Fe, Co, Ni e Cu no sistema água-acetona-benzeno com acetilacetona"; Campinas-SP.; (Tese de Mestrado - Instituto de Química - UNICAMP); 1978
- 35 - _____, *ibid.*, p. 43-46
- 36 - _____, *ibid.*, p. 33-35
- 37 - MARTINS, J. W.; "Extração líquido-líquido por fase única. Estudo da separação no sistema Fe-Cu-Co com tenoiltrifluoroacetona e água-acetona-ciclohexano (ou benzeno)".; Campinas-SP.; (Tese de Doutorado - Instituto de Química - UNICAMP); 1974
- 38 - _____, *ibid.*, p. 9-13
- 39 - _____, *ibid.*, p. 46-48
- 40 - _____, *ibid.*, p. 95-102
- 41 - _____, *ibid.*, p. 79-81
- 42 - _____, *ibid.*, p.134-138

- 43 - _____, *ibid.*, p. 33-42
- 44 - _____, *ibid.*, p. 64-70
- 45 - _____, *ibid.*, p. 105-107
- 46 - _____, *ibid.*, p. 43-49
- 47 - _____, *ibid.*, p. 114-117
- 48 - _____, *ibid.*, p. 120-122
- 49 - _____, *ibid.*, p. 123-128
- 50 - _____, *ibid.*, p. 81-82
- 51 - _____, *ibid.*, p. 118-119
- 52 - _____, *ibid.*, p. 67
- 53 - _____, *ibid.*, p. 65
- 54 - _____, *ibid.*, p. 65-69
- 55 - MILLER, J. M.; *"Separation Methods in Chemical Analysis"*;
John Wiley & Sons; New York; 8 ; (1974)

- 56 - MOORE, F. L. ; "Metals analysis with thenoyltrifluoroacetone".; In: Symposium on solvent extraction in the analysis of metals. Special Technical Publication n^o 238, ASTM; 13-26 (1958)
- 57 - MORRISON, G. H. and FREISER, H.; "Solvent extraction in analytical chemistry".; New York, John Wiley & Sons, Inc.; (1957)
- 58 - _____, *ibid.*, p. 10-12
- 59 - _____, *ibid.*, p. 107-108
- 60 - MURATA, K. and IKEDA, S.; "Extraction of molybdenum(VI) by propylenecarbonate".; *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 32 ; 267-275; (1970)
- 61 - _____, "Homogenous liquid-liquid extraction method"; *Japan Analyst (Bunseki Kagaku)*, 18 ; 1137 (1969)
- 62 - MURATA, K., YOKOYAMA, Y. and IKEDA, S.; "Homogenous liquid-liquid extraction method. Extraction of Iron(III) thenoyltrifluoroacetone by propylene carbonate"; *Anal. Chem.*, 44 ; 805-810 ; (1972)
- 63 - POLKANZER, A. ;. & FOREMAN, B. M.; "A summary of TTA extraction coefficients"; *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 16 ; 323-336; (1961)

- 64 - RAINS, T. C., FERGUSON, M. & HOUSE, H. P.; "Separation of macro quantities of thorium with 2- thenoyltrifluoroacetone"; *Anal. Chem.*, 33 ; 1645-1647; (1961)
- 65 - REID, J. C. and CALVIN, M.; U. S. At. Energy Comm. Rept. MDDC; 1408; (1947)
- 66 - SANDELL, E. B.; "*Colorimetric Determination of Traces of Metals*"; Revised and enlarged ; Minneapolis, Minnesota; 2nd Ed.; (1950)
- 67 - _____, *ibid.*, p. 470-474
- 68 - _____, *ibid.*, p. 304-311
- 69 - 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.; (Tese de Mestrado - Instituto de Química - UNICAMP); (1981)
- 70 - _____, *ibid.*, p. 52-55
- 71 - _____, *ibid.*, p. 69-72
- 72 - SCHWARZENBACH, G. e IRVING, H.; "*Complexometric Titration*"; Methren e Co. Ltda London; Interscience Inc. New York; 78; (1960)

- 73 - SIGGIA, S. and HANNA, J. G.; "Analysis of three components systems containing two mutually immiscible components"; *Anal. Chem.* 21 ; 1086-1089; (1949)
- 74 --SILVA, J.; "Extração líquido-líquido por fase única de Fe, Cu e estudo do sinergismo para Co, Ni, Zn e U . Sistema água-acetona-benzeno com tenoiltrifluoroacetona e fosfato de tri-n-butila"; Campinas-SP.; (Tese de Mestrado - Instituto de Química - UNICAMP); (1978)
- 75 - _____, *ibid.*, p. 103-105
- 76 - _____, *ibid.*, p. 106
- 77 - _____, *ibid.*, p.111-116
- 78 - _____, *ibid.*, p. 117
- 79 - _____, *ibid.*, p. 28-29
- 80 - 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.; (Tese de Mestrado - Instituto de Química -UNICAMP);(1978)
- 81 - _____, *ibid.*, p. 54
- 82 - _____, *ibid.*, p. 68-117

- 83 - _____, *ibid.*, p. 47-60
- 84 - _____, *ibid.*, p. 63-67
- 85 - _____, *ibid.*, p. 53-54
- 86 - _____, *ibid.*, p. 47-60
- 87 - _____, *ibid.*, p. 111-114
- 88 - _____, *ibid.*, p. 114-119
- 89 - _____, *ibid.*, p. 101-103
- 90 - _____, *ibid.*, p. 110
- 91 - _____, *ibid.*, p. 91-94
- 92 - _____, *ibid.*, p. 127
- 93 - _____, *ibid.*, p. 91-100
- 94 - _____, *ibid.*, p. 130
- 95 - _____, *ibid.*, p. 93
- 96 - _____, *ibid.*, p. 94
- 97 - _____, *ibid.*, p. 113

- 98 - _____, *ibid.*, p. 51
- 99 - _____, *ibid.*, p. 55
- 100 - SNELL, F. D. and SNELL, C. T. ; "*Colorimetric Methods of Analysis*"; Volume II; D. Van Nostrand Company , Inc.; Toronto; 3rd Ed. ; 365-366; (1967)
- 101 - ZEBROSKI, E. L.; "*Chelates chemistry of thenoyltrifluoroacetone and acetylacetone and hydrolysis phenomena of thenoyltrifluoroacetone*" ; (Thesis University of California), Report AEC ; BC-63 ; (1947)
- 102 - ZOLOTOV, Y. A.; "*Extraction of Chelates Compounds*" ; London, An Arbor H. S. Publ. ; 48-53 ; (1970)