

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA

ORIENTADOR: Prof. Dr. Walter Martins

"Este exemplar corresponde à redação final da Tese defendida por Angelo Capri Neto e aprovado pela Comissão Julgadora."

Campinas, 16 de novembro de 1987.



Prof. Dr. Walter Martins

**EXTRAÇÃO POR FASE ÚNICA. AÇÃO DE DIFERENTES
BASES SOBRE A ENOLIZAÇÃO DA TENOILTRIFLUO-
ROACETONA (TTA) E A CONSEQUENTE VARIAÇÃO NA
EXTRAÇÃO DE NI. SISTEMA AGUA-ETANOL-METILI-
SOBUTILCETONA (OU CICLOHEXANO).**

ANGELO CAPRI NETO - TESE DE MESTRADO

CAMPINAS

1987

**UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL**

A meus pais e ao meu irmão,
pelo amor, carinho e dedicação
durante toda a minha vida.

A Maria, por seu amor,
por sua ajuda e compreensão
e por ser a pessoa maravilhosa
que é.

AGRADECIMENTOS

- à CAPES, CNPq, FAPESP E UNICAMP pelas bolsas de estudo concedidas durante a realização deste trabalho;
- ao INSTITUTO DE QUÍMICA da UNICAMP, pelas facilidades concedidas para a realização deste trabalho;
- aos professores, funcionários e colegas do Instituto de Química da UNICAMP, que direta ou indiretamente colaboraram no decorrer deste trabalho, em especial aos amigos Paulo e Iraídes;
- em especial ao Prof. Dr. Marco Aurélio DePaoli, pelo uso do espectrofotômetro SPECTRONIC 2000;
- à Eliane, pelos desenhos;
- à todos os amigos que não são citados nominalmente, mas que muito contribuíram para a conclusão deste trabalho com o seu incentivo;
- em especial ao amigo πDRON, pelo apoio e incentivo durante a nossa convivência no Mocó;
- ao Prof. Dr. Walter Martins, agradeço de maneira especial pela orientação e amizade durante a realização deste trabalho.

INDICE

SUMARIO.....	x1
ABSTRACT	x11
NOTAÇÃO E DEFINIÇÃO DE TERMOS	x111

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	001
------------------------------	-----

CAPÍTULO II

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	010
II.1 - Sistemas de extração homogêneo	010
II.2 - Extração por fase única	011
II.3 - O sistema água-etanol-metilisobutilcetona	013
II.3.1 - O consolute	014
II.3.2 - O solvente extrator	014
II.3.3 - O agente quelante	015
II.4 - O efeito de base sobre a complexação em fase única	018
II.4.1 - O "efeito Tea"	021

CAPÍTULO III

PARTE EXPERIMENTAL	027
III.A - Material, instrumental	027
III.B - Reagentes	028
III.C - Preparação das soluções	028
III.D - Metodologia	028
III.D.1 - Medidas de pHFU	028
III.D.2 - Curvas de extração por FU	029
III.D.3 - Titulações em fase única	032
III.D.4 - Estudo espectroscópico em fase única	033
III.D.5 - Curvas de complexação em fase única	033

CAPÍTULO IV

UMA NOVA METODOLOGIA DE TRABALHO	034
IV.1 - Uma nova metodologia para a determinação de metais em ex- trações por fase única	034

CAPÍTULO V

RESULTADOS E DISCUSSÃO	042
V.A - Introdução	042
V.B - As extrações em fase única	047
V.B.1 - Estudo de hidrólise e extração sem o agente quelante	055
V.B.2 - Extrações com TTA e excesso de Tea	057
V.B.3 - Extrações com mistura de bases e estudo cinético.....	060
V.B.4 - Adição do metal após a formação da fase única ..	065
V.B.5 - Efeito da adição de nitrato de sódio à água de separação	066
V.B.6 - Ajuste de pH _{FU} com solução alcoólica de base ...	069
V.C - Curvas de complexação de Níquel em fase única	073
V.D - Titulações potenciométricas e condutométricas em FU	092
V.E - Espectros de soluções FU na região do visível e UV	106
V.E.1 - Espectros do complexo Metal-TTA	106
V.E.2 - Espectros de TTA em fase única	112
V.E.3 - Espectros de TTA no sistema água-etanol-ciclohexano	121

CAPÍTULO VI

UMA REDISCUSSÃO DOS RESULTADOS OBTIDOS	133
--	-----

CAPÍTULO VII

CONCLUSÕES	139
------------------	-----

APÊNDICES

APÊNDICE A	141
APÊNDICE B	158
APÊNDICE C	163

TABELAS

I.1 - Extração de Eu e I.a. Efeito de Tea na porcentagem de extração	007
II.1 - Extração de Mn com TTA por FU	024
IV.1 - Curvas de calibração para determinação direta - fase aquosa	037

IV.2	- Curva de calibração para determinação direta - fase orgânica	038
IV.3	- Influência do pHFU na curva de calibração de Ni	039
V.1	- Extração FU de Cu-TTA, usando amônia ou Tea para o ajuste de pHFU	048
V.2	- Extração FU de Ni-TTA, usando amônia ou Tea para o ajuste de pHFU	051
V.3	- Extração FU de Ni-TTA, usando NaOH, Mea e Dea para o ajuste de pHFU	053
V.4	- Basicidade das aminas em solução aquosa a 25°C	054
V.5	- Extração de Ni com TTA em presença de Tea neutralizada (bases Tea e NH ₄ OH)	058
V.6	- Extrações com mistura de bases e estudo cinético	061
V.7	- Extrações com misturas de bases (amônia e Tea)	064
V.8	- Adição do Metal após a formação da fase única	066
V.9	- Efeito da adição de NaNO ₃ à água de separação	068
V.10	- Ajuste de pHFU com solução alcoólica de base	070
V.11	- Composição da fase única	071
V.C.1	- Absorbância de soluções FU brancos	078
V.C.2	- Curvas de complexação de Ni com TTA obtidos com Tea e hidróxido de amônio	080
V.C.3	- Curvas de complexação de Ni com TTA obtidos com Dea, hidróxido e acetato de sódio	081
V.C.4	- Curva de complexação de Níquel com TTA obtida com Tea (soluções aquosa e alcoólica)	088
V.D.1	- Titulação FU de ácido nítrico com Tea	098
V.D.2	- Comparação entre os métodos condutométricos e potenciométricos de determinação do ponto de equivalência	104

V.E.1 - Absorbância de TTA em 335 nm em função de pHFU	117
V.F.2 - Composição da fase única. Sistema água-etanol-ciclohexano	123

FIGURAS

I.1 - Curva de extração de um metal M com TTA. Escala 1	004
I.2 - Curva de extração de um metal M com TTA. Escala 2	005
II.1 - Diagrama de blocos. Extração convencional e por FU ...	012
II.2 - Formas enol, ceto e ceto-hidrato do TTA	016
II.3 - Quelatos metálicos do íon enolato	017
II.4 - Curvas de complexação de Ferro com TTA em FU	019
II.5 - Curvas de complexação de Ferro com TTA em FU	020
II.6 - Curvas de complexação de Mn-TTA em FU	023
II.7 - Curvas de extração de Cobre com TTA por FU	026
III.1 - Esquema de uma separação de fases	030
V.1 - Curvas de extração de Cu-TTA. Efeito da adição de Tea	049
V.C.1 - Espectros de TTA e de Ni-TTA em FU	075
V.C.2 - Curvas de complexação de Ni com TTA obtidas com Tea e hidróxido de amônio	082
V.C.3 - Curvas de complexação de Ni com TTA obtidas com Dea, hidróxido e acetato de sódio	084
V.C.4 - Curvas de complexação de Ni com TTA obtido com Tea (soluções aquosa e alcoólica)	090
V.D.1 - Curva de titulação condutométrica de FU com água	096

V.D.2 - Curvas de titulação potenciométricas de soluções FU com NaOH - pHFU vs N° de moles de base	100
V.D.3 - Curvas de titulação potenciométricas de soluções FU com Tea - pHFU vs N° de moles de base	102
V.E.1 - Absorbância de TTA em função de pHFU e da base empregada (335 nm)	118
V.E.2 - Espectro de Tea em meio aquoso	125
V.E.3 - Espectro de Tea em fase única	126
V.E.4 - Espectros de TTA em fase única (pHFU 1,0)	128
V.E.5 - Espectros de TTA em fase única (pHFU 3,0)	129
V.E.6 - Espectros de TTA em fase única (pHFU 5,4)	130

SUMÁRIO

TÍTULO: Extração por fase única. Ação de diferentes bases sobre a enolização da tenoiltrifluoroacetona (TTA) e a consequente variação na extração de Ni. Sistema água-etanol-metilisobutilcetona (ou ciclohexano).

ALUNO: Angelo Capri Neto.

ORIENTADOR: José Walter Martins.

ENDEREÇO: Instituto de Química - UNICAMP

Caixa Postal 6154 - 13081 - Campinas - SP

Em extrações por fase única, o emprego de bases diversas para o ajuste da acidez da fase única, influencia fortemente a quantidade do íon metálico extraído. O presente trabalho investiga de que modo diferentes bases podem afetar a extração, mantendo a acidez constante (medida pela escala de trabalho de pHFU).

O efeito varia para diversos íons metálicos. Assim, Cu é menos influenciado do que Ni quando hidróxido de amônio é trocado por trietanolamina (Tea).

Em pHFU 3,0 a porcentagem de extração de Ni aumenta de cerca de 5% (NaOH) para respectivamente: 23% (amônia), 31% (monoetanolamina, Mea), 41% (dietanolamina, Dea) e 49% (Tea).

Estuda-se a complexação de Ni na fase única com tenoiltrifluoroacetona (TTA) com o emprego de diversas bases: NaOH, amônia, acetato de sódio, Mea, Dea e Tea. Os resultados mostram que mesmo antes da extração, a quantidade complexada também varia com a base empregada, aumentando com o decréscimo da basicidade.

Titulações potenciométricas e condutométricas com NaOH e Tea, em soluções FU ácidas, tanto puras como em presença de Ni, TTA, ou ambos, mostram-se inconclusivas na explicação do efeito diverso das duas bases.

Espectros do quelato Ni-TTA, com o uso de NaOH ou de Tea, não evidenciam a formação de aduto na presença desta última.

Por outro lado, espectros de TTA em soluções FU tratadas com NaOH e com Tea mostram uma diferença acentuada: para uma mesma acidez, a enolização de TTA é maior em presença de Tea, dessa forma aumentando a concentração da espécie ativa disponível para a complexação do íon metálico.

Apresenta-se uma proposta de mecanismo pelo qual uma base mais fraca aumenta a enolização de TTA.

ABSTRACT

TITLE: Single-Phase extraction. The action of diverse bases on the enolization of thenoyltrifluoroacetone (TTA) and resultant variation of Ni extraction. System: water-ethanol-methylisobutylketone (or cyclohexano)

AUTHOR: Angelo Capri Neto

ADVISER: Walter Martins

ADDRESS: Instituto de Química - UNICAMP

Caixa Postal 6154 - 13081 - Campinas - SP

In single-phase extractions the use of diverse bases for the adjustment of acidity of the single-phase solution strongly influences the amount of the metal ion that is extracted. The present work investigates in which way different bases may affect the extent of extraction, maintaining the same acidity (as measured by the pH working scale of pHSP).

Metal ions are affected differently. Thus, Cu is less influenced than Ni when ammonium hidroxide is changed to triethanolamine (TEA).

Ni at pHSP 3.0 has its percentage of extraction increased from ca. 5% (NaOH) to, respectively; 23% (ammonia); 31% (monoethanolamine, MEA); 41% (diethanolamine, DEA); and 49% (TEA).

The complexation of Ni with thenoyltrifluoroacetate (TTA) in the single-phase solution is studied with the use of several bases: NaOH, ammonia, sodium acetate, MEA, DEA and TEA. The results show that even before the extraction, the extent of complexation also changes with the base employed, increasing as the order of basicity decreases.

Potenciometric and conductometric titrations of acid SP solutions with NaOH and TEA, either pure or with the addition of Ni, of TTA and of both Ni and TTA, were inconclusive as to why the two bases act differently on the complexation.

Spectra of the chelate of Ni-TTA, with the use of either NaOH or TEA, did not show evidence for adduct formation in the presence of the latter.

On the other hand, spectra of TTA in single-phase solutions treated with NaOH and with TEA show a marked difference: for the same acidity, TEA enolizes TTA much earlier than NaOH, thus increasing the concentration of the active species at hand for the complexation of the metal ion.

A tentative mechanism as to why weaker bases increase the enolization of TTA is presented.

NOTAÇÃO E DEFINIÇÃO DE TERMOS

Solução em

fase única: por definição neste trabalho, uma solução líquida ternária, 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 do 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 eletrodo combinado de vidro, relativa às soluções em fase única.

Fase orgânica (FO):

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

Fase aquo-

sa (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 do solvente orgânico extrator; o termo será empregado em analogia ao termo fase aquosa da extração convencional.

Água (ou

solução)

de sepa-

ração:

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

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

Mea, Dea e

Tea:

mono, di e trietanolamina.

TTA:

tenoiltrifluoroacetona.

CAPÍTULO I: INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

Há alguns anos, a extração líquido-líquido por fase única vem sendo estudada por vários autores como uma técnica analítica para a separação e determinação de íons metálicos /05, 24, 38, 47/. Dos sistemas testados até agora, o formado por água, etanol, metilisobutilcetona (MIC) e tetratrilfluoroacetona (TTA), como agente complexante, tem se mostrado o mais eficiente e, por isso, o mais utilizado /02, 05, 38, 47/. Uma apresentação sobre o que é exatamente esse tipo de extração, e sobre esse sistema em particular, será vista no início do próximo capítulo (Revisão Bibliográfica).

O fato é que, ao longo desses trabalhos, vários fenômenos (ou efeitos) têm sido relatados, alguns comuns à extração convencional (como o efeito dos solventes, por exemplo), e outros conhecidos somente em sistemas de fase única (como o efeito de bloqueio /02/). Justamente um desses últimos é que tornou-se objeto de estudos deste trabalho. Antes de nos referirmos a ele, entretanto, precisamos analisar alguns itens sobre como são feitos os estudos em sistemas FU.

Em extração convencional é comum a construção das chamadas "curvas de extração", que consistem em plotar-se os valores da porcentagem de extração obtida em função do pH da solução aquosa que compõe o sistema. A intenção é conhecer-se o valor de pH onde um determinado íon metálico seja extraído e outro não (ou só parcialmente), de modo a se obter um método de separação ou de enriquecimento de um metal em relação ao outro.

Na extração por fase única tem sido feito mais ou menos o mesmo, mas com algumas diferenças importantes. A primeira delas é que em sistemas FU não existe uma fase aquosa, pelo menos até a separação de fases. Isso implica que a medida de "pH" perde o seu significado, já que é definida para soluções aquosas. Para substituí-la, MARTINS propôs uma escala arbitrária (e meramente operacional) de acidez, a qual denominou escala de pHFU /28/.

Essa escala, assim como a de pH, pode ser lida diretamente em um pHmetro (utilizando-se um eletrodo de vidro) que seja previamente calibrado com soluções tampão aquosas, o que a torna extremamente conveniente. Ao contrário da primeira, entretanto, não é (e nem pode ser) diretamente relacionada com a concentração hidrogeniônica do meio ($\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$), uma vez que nenhum estudo a respeito foi feito. Desse modo, o valor que é lido de pHFU pode mudar com a alteração dos componentes da FU, mesmo que se tenha uma mesma concentração de íons hidrogênio no meio. Isso deve ser levado em consideração caso se deseje comparar curvas de extração obtidas em sistemas diferentes.

De qualquer forma, MARTINS /25/ (trabalhando no sistema água-acetona-benzeno) mostrou que a escala é operacional, reproduzível e coerente, isto é, diminui o valor lido com a adição de ácido e aumenta com a adição de base. Além disso, não é afetada pela presença de outros eletrólitos na solução. Em um trabalho posterior, SILVA /48/ mostrou que isso também é válido para o sistema água-etanol-MIC, com o qual vamos trabalhar.

Quando estudava a extração FU de Cromio, Manganês, Cobre e Chumbo, EIRAS /05/ notou que a porcentagem de extração poderia

variar conforme utilizava uma ou outra base para ajustar o pHFU. Esse fenômeno foi notado também por AMORIM /02/, quando estudava o efeito de bloqueio em fase única, e aproveitado e aplicado por REIS /40/, que estudou a separação de terras raras. Os três autores trabalharam no sistema água-etanol-MIC, e verificaram que a extração aumentava significativamente em algumas faixas de pHFU, quando substituíam o hidróxido de sódio ou amônio pela base orgânica Trietanolamina (Tea). Além disso, a própria forma das curvas muda: com o uso da base orgânica as curvas ficam bem mais verticalizadas. A esse fenômeno demos o nome de "efeito Tea".

Do que foi exposto acima, uma primeira dúvida pode ser levantada: o efeito não poderia estar relacionado apenas com a leitura da escala de pHFU? Isto é, não poderia estar acontecendo que bases diversas ocasionassem, em fase única, respostas diversas do eletrodo de vidro para uma mesma concentração hidrogeniônica? Afinal, como dissemos, a escala de pHFU é arbitrária, de trabalho, e normalmente os testes que são feitos visam muito mais verificar a sua reprodutibilidade e consistência do que uma possível resposta a outros íons que não o hidrogênio (ou sua forma solvatada). Essa possibilidade no entanto pode ser refutada com base nos resultados de dois dos trabalhos citados acima.

Em primeiro lugar, aceitar-se que o "efeito Tea" envolva apenas problemas relacionados com a leitura na escala de pHFU, é o mesmo que dizer que as curvas de complexação e extração são as mesmas para as diversas bases. A diferença estaria somente na sua apresentação, o que seria muito mais perceptível na forma de gráfico do que de tabela. Para exemplificar o que queremos dizer

vamos tomar uma curva de extração imaginária de um metal qualquer M, e plotá-la nos gráficos mostrados na figuras 1.1 e 1.2. A única diferença entre os dois está na escala de pHFU, que na figura 1.2 é exatamente a metade da outra.

FIGURA 1.1 - Curva de extração de um Metal M com TTA. Escala 1.

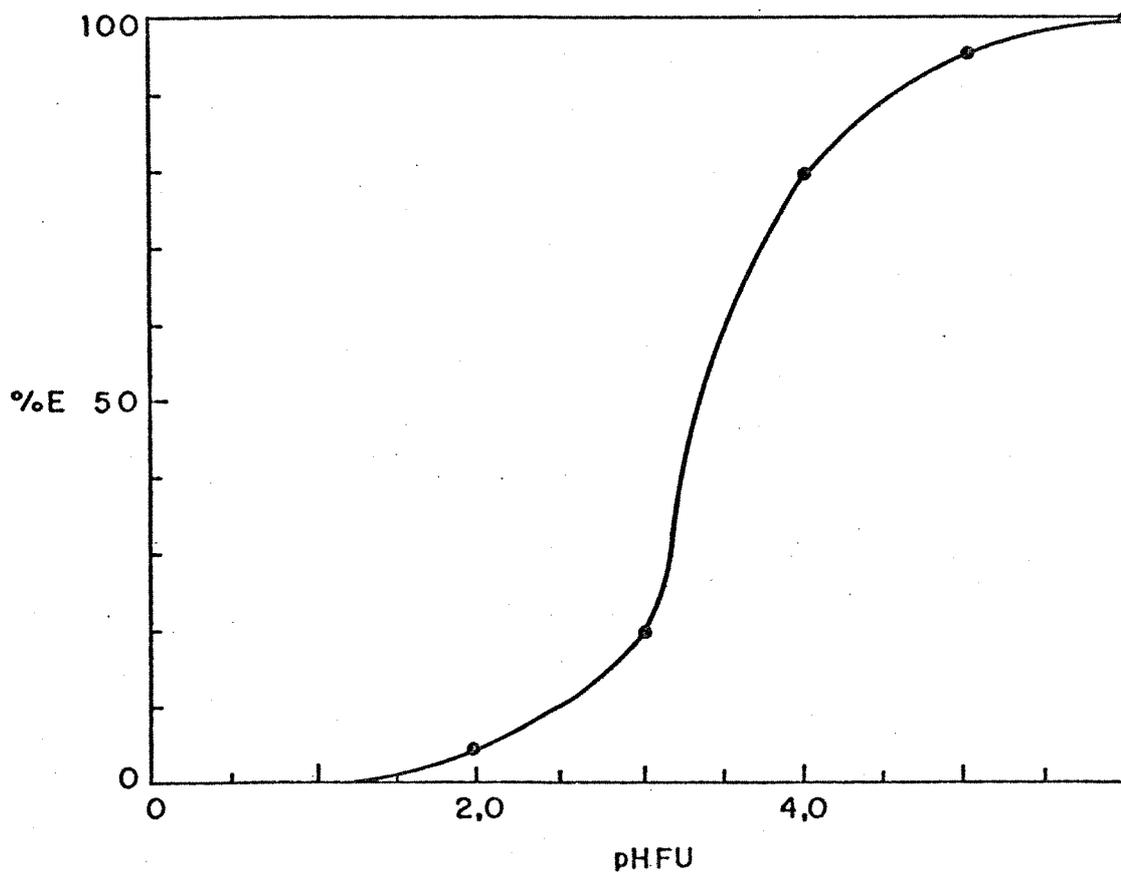
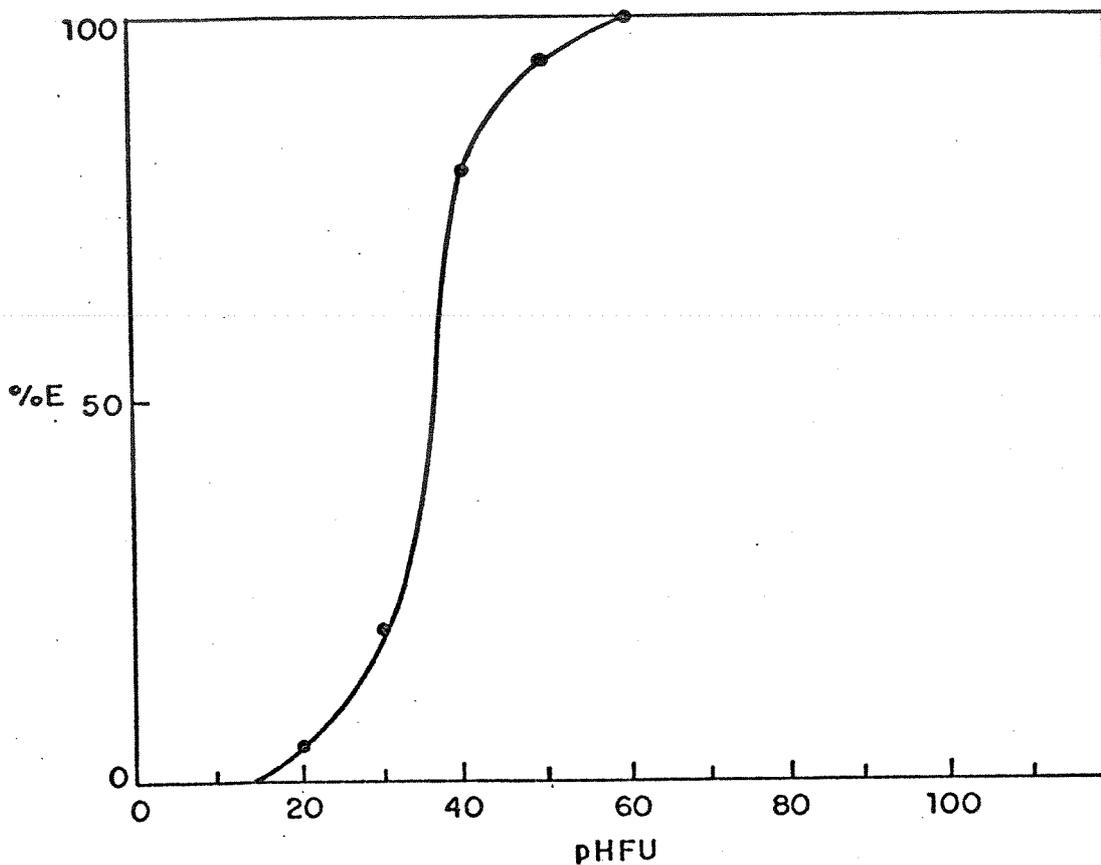


FIGURA 1.2 - Curva de extração de um Metal M com TTA. Escala 2.



Vamos supor ainda que, no primeiro caso, a resposta do eletrodo coincide exatamente com a concentração hidrogeniônica do meio. Isto é, quando o pHmetro dá uma leitura de 2,0, a concentração de íons hidrogênio em fase única é exatamente 0,01 M. que no segundo, na mesma situação, o pHmetro dê uma leitura de 1,0. Neste caso, para uma mesma leitura na escala do aparelho, a acidez real do meio é diferente. Ao plotarmos os valores lidos nos gráficos, teríamos a impressão de que a curva no segundo caso está mais verticalizada. Este mesmo efeito pode ser obtido v

sualmente ao sobrepormos a figura I.2 à I.1, sem alterarmos as respectivas escalas. Apesar de ser a mesma curva, teríamos a impressão de que no segundo caso a extração ocorre em valores de pHFU bem menores.

Ora, os resultados obtidos por EIRAS /05/ mostram que Cromio e Manganês não extraem totalmente com o uso de hidróxido de amônio mas o fazem com Tea, embora isso não seja suficiente para descartar a possibilidade aventada. Isso significa que não somente a curva muda (ou aparentemente muda) de posição, mas que uma reação que antes não se dava agora se dá. No entanto isso pode ser explicado por uma possível complexação da base com o metal, e uma extração conjunta dos quelatos formados. Só que esse outro efeito não excluiria a possível influência na escala de pHFU, ou seja, os dois fatos poderiam estar acontecendo ao mesmo tempo.

Por outro lado, os resultados obtidos por REIS /38/ são mais conclusivos neste ponto. Se a única alteração provocada pela base estivesse na resposta do eletrodo (ou seja, na escala lida), então um possível valor de equivalência entre as duas escalas poderia ser obtido simplesmente através da porcentagem de extração. Ou seja: se para dois metais A e B, com uma base 1 as porcentagens de extração forem E_a' e E_b' , e, analogamente, para uma base 2 forem E_a'' e E_b'' , então ao extrairmos conjuntamente os metais com uma base e com outra podemos ter:

- a) se a diferença existente for devido a erro na leitura de pHFU, independentemente da escala tem-se:

$$(E_a'/E_a'') = (E_b'/E_b'').$$

b) se a diferença for no efeito da base, e não na leitura de pHFU:

$$(E_a'/E_a'') \neq (E_b'/E_b'')$$

É exatamente esse segundo caso que os resultados mostram. Do trabalho de REIS /41, 42/ tiramos os resultados apresentados na tabela 1.1. Através dela podemos verificar que a Tea não tem influência sobre a extração de Lantânio em pHFU 2,35 (mas tem em um pHFU um pouco mais alto), e aumenta aproximadamente 30% a extração do Európio em relação ao NaOH.

TABELA 1.1 - Extração de Eu e La. Efeito de Tea na % de extração.

- Concentração do Eu: $2,72 \times 10^{-4}$ M - Volume da FU: 14,5 ml
- Concentração do La: $2,98 \times 10^{-4}$ M
- Concentração do TTA: $1,72 \times 10^{-2}$ M - pHFU de extração: 2,35

METAL	BASE	% EXTRAÇÃO
EURÓPIO	NaOH	63
	Tea	94
LANTÂNIO	NaOH	13
	Tea	13

Esses resultados, além de mostrar que o "efeito Tea" existe devido a outros fatores que não a simples mudança na escala de pHFU, permitiram ao autor desenvolver um método de enriquecimento de Eu em relação a La. Partindo da mesma massa para os dois metais, e após quatro extrações sucessivas em pHFU 2,35, o autor conseguiu um índice de pureza de 99,95% para Európio, coisa que seria impossível com o uso de NaOH e com o mesmo número de extrações /43/.

Esses resultados, mais os obtidos por EIRAS /05/, nos mostram que o "efeito Tea" pode ter uma grande aplicação nas extrações feitas pela técnica de fase única. A verticalização das curvas auxilia em muito a obtenção de métodos analíticos de separação ou enriquecimento de um metal em relação a outro que seja extraído em valores de pHFU próximos.

Uma vez provado que o efeito não é meramente operacional, é razoável supormos que existe algum tipo de interação (ou reação) química entre a base orgânica e um ou vários componentes da fase única. O principal objetivo deste trabalho é determinar quais são essas interações, suas causas e conseqüências, e descobrir se ocorrem exclusivamente com a Tea ou também com outras bases orgânicas. Esse tipo de conhecimento pode fornecer subsídios para futuros estudos sobre extrações por FU, quer na procura de novos métodos ou na otimização dos já existentes.

Este trabalho será apresentado da seguinte maneira: neste primeiro capítulo (CAPÍTULO I) apresentamos uma introdução e os objetivos propostos.

No capítulo II apresentaremos uma revisão bibliográfica.

No capítulo III, a parte experimental, contendo a descrição dos materiais, reagentes e metodologia empregados.

No capítulo IV, a descrição do desenvolvimento de um método alternativo para a determinação de metais por espectrofotometria de absorção atômica, e os resultados obtidos com esse método.

No capítulo V, apresentaremos os resultados obtidos e uma detalhada discussão sobre os mesmos. Escolhemos a ordem cronológica para a apresentação dos resultados pois acreditamos que, desta forma, será mais fácil a compreensão do porque de cada experiência realizada.

No capítulo VI propomos um mecanismo para explicar o "efeito Tea", e uma rediscussão dos resultados obtidos em função dessa proposição.

No capítulo VII, apresentaremos as nossas conclusões.

O trabalho contém, ainda, três apêndices: no apêndice A apresentaremos uma discussão sobre as causas da variação na posição dos picos dos espectros do complexo $Ni(TTA)_2$ em função da concentração das espécies envolvidas. No apêndice B, apresentaremos os espectros deste complexo em função do pHFU do meio. No apêndice C, finalmente, apresentaremos as tabelas dos resultados obtidos durante as titulações potenciométricas e condutométricas em fase única.

CAPÍTULO II: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

II.1 - Sistemas de extração homogêneo.

No início da década de 70, MURATA e colaboradores /32/ descreveram um procedimento de extração baseado na total miscibilidade de duas fases, uma orgânica e uma aquosa, a temperatura elevada, e da posterior separação novamente em duas fases líquidas imiscíveis quando a mistura é resfriada à temperatura ambiente. Os autores demonstraram que Molibdênio /33/ e Ferro /34/ podem ser extraídos, utilizando carbonato de propileno como solvente extrator e TTA como agente complexante. O carbonato de propileno é totalmente miscível com água, ou soluções aquosas diluídas de eletrólitos, a temperaturas superiores a 73°C.

Trabalhando com o mesmo sistema, HONG e colaboradores estudaram o comportamento de vários íons metálicos com relação à extração /15/. Conseguiram uma baixa extração para Níquel e Zinco, e quantitativa para Ferro e Cobre. Os autores chamam a atenção para a potencialidade desta nova técnica, onde os sistemas de extração convencionais se mostrarem inadequados.

UDEN e colaboradores /53/ utilizaram duas técnicas distintas para a separação de um sistema líquido homogêneo ternário, composto de água, etanol e benzeno: a adição de água ou a lenta evaporação, até que o excesso de água presente provocasse a separação de fases. Esse sistema tinha por objetivo a obtenção de quelatos metálicos na fase orgânica, para posterior separação por cromatografia gasosa.

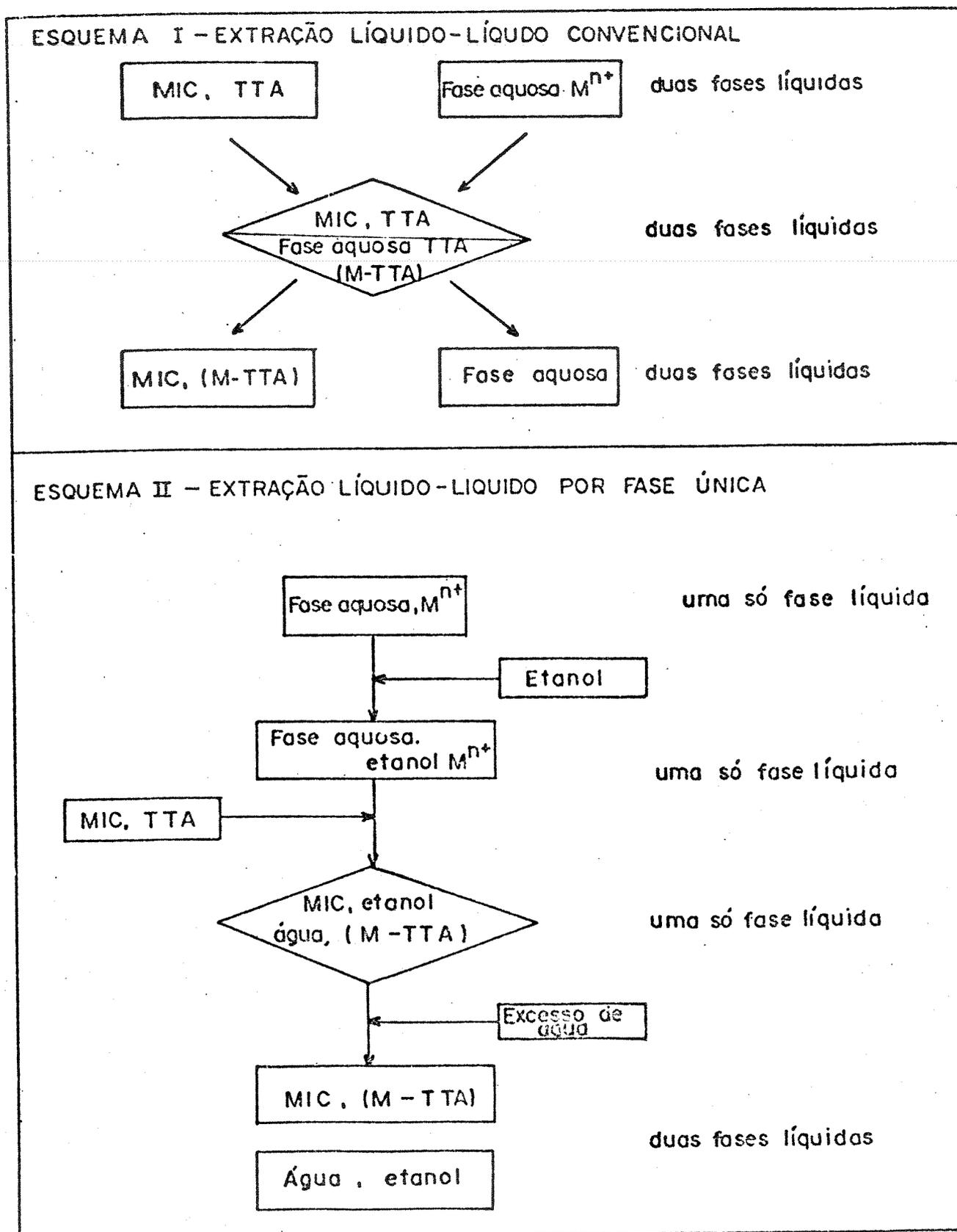
11.2 - Extração por Fase Única.

MARTINS /24/ propôs uma nova técnica de extração por solventes, com o intuito de obter a separação de íons metálicos. Essa técnica consiste em se tomar um determinado volume de solução aquosa (onde está presente o íon metálico), um solvente orgânico extrator, imiscível em água e que contém o agente complexante, e um terceiro líquido orgânico que seja miscível em todas as proporções tanto com a água como com o outro solvente, o qual foi denominado consoluto. Quando presentes em determinadas proporções, esses três solventes levam o sistema, a pressão e temperatura constantes, a um ponto de total miscibilidade, formando uma única fase líquida homogênea - a fase única. Nesse ponto, várias reações podem ocorrer no sistema, como a dissociação de ácidos, bases e sais (orgânicos e inorgânicos), ou a complexação de íons metálicos pelo agente quelante.

A adição de um excesso de água ao sistema (ou do solvente extrator), rompe o equilíbrio presente, obtendo-se duas fases líquidas: uma aquosa, contendo a maior parte do consoluto, e outra essencialmente orgânica, contendo o complexo metálico extraído.

A principal diferença entre a extração líquido-líquido convencional e a extração por fase única é que enquanto nesta última tem-se, durante quase todo o processo, uma única fase líquida, na primeira tem-se duas fases durante todo o tempo. No diagrama de blocos da figura 11.1, mostramos os esquemas ilustrativos dos dois processos.

FIGURA II.1 - Diagrama de blocos. Extração convencional e por FU.



MARTINS /24/ estudou a separação de Fe, Cu e Co, utilizando o sistema água-acetona-ciclohexano (ou benzeno), com tetratrilfluoroacetona (TTA) como agente complexante, demonstrando a viabilidade desta nova técnica para a extração e separação de íons metálicos. Além disso, criou uma interessante linha de pesquisa, seguida por vários outros autores que estudaram sistemas semelhantes, variando os parâmetros importantes, como o solvente extrator, consoluto, agente complexante, concentração hidrogeniônica do meio, entre outros /02, 05, 19, 46, 47/.

11.3 - O sistema água-etanol-metilisobutilcetona.

Esse sistema foi estudado primeiramente por SILVA /47/, sendo o segundo estudo sobre a fase única. Assim como o primeiro /24/, tem um caráter fundamentalmente exploratório, procurando melhores combinações entre o solvente orgânico extrator e o consoluto.

Em uma primeira fase, SILVA /47/ testou a viabilidade do sistema, a melhor relação em volume entre os três solventes empregados, bem como o volume e temperatura da água de separação.

Em seguida, obteve as curvas de complexação e extração de Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II) e Pb(II), utilizando TTA como agente quelante. Em meio fracamente alcalino, todos esses metais são extraídos rápida e quantitativamente. Em meio moderadamente ácido, foi possível separar Fe(III) de grandes quantidades de Cobalto, Níquel e Chumbo, separações essas normalmente não conseguidas por extração convencional.

Devido aos bons resultados obtidos, esse sistema foi utilizado por outros autores, para a extração de Cr(III) e Mn(II) /05/, de terras raras /38/ e o estudo da técnica de bloqueio em fase única /02/. Como também utilizaremos esse sistema, vamos examinar mais detalhadamente os elementos que o compõem, bem como algumas de suas propriedades como solvente.

II.3.1 - O consolutos.

SILVA /47/ escolheu o etanol como consolutos para esse sistema porque queria uma alternativa para a acetona, utilizada anteriormente por MARTINS /24/. Assim como esta última, apresenta total solubilidade em água, de modo que após a separação das fases (com um excesso de água), a fase orgânica fica com praticamente o mesmo volume inicial, o que é uma vantagem em se tratando de fase única. Além disso, requer um volume relativamente pequeno para levar o sistema à total miscibilidade, é fácil de obter e de baixo custo.

O etanol já foi utilizado como consolutos em outros sistemas FU, como água-etanol-alcool amílico /19/ e água-etanol-clorofórmio /46/, com os mesmos bons resultados.

II.3.2 - O solvente extrator.

Metilisobutilcetona (MIC), ou hexona, são nomes da 4-metil-2-pentanona, um solvente orgânico polar parcialmente solúvel em água (2,15 ml/100 ml de água) /13/.

Devido à sua polaridade, pode participar do mecanismo de extração, com o átomo de oxigênio da carbonila agindo como um doador coordenante /03/. Esse mesmo efeito pode facilitar a extração de quelatos polares.

Quando é utilizada a técnica de absorção atômica, o emprego de MIC diretamente na chama aumenta a emissividade em até mil vezes em relação a uma solução aquosa /12, 37/. Esse efeito é de grande valia, principalmente quando a sensibilidade da análise é um fator importante, tanto em extração convencional como por fase única.

11.3.3 - O agente quelante.

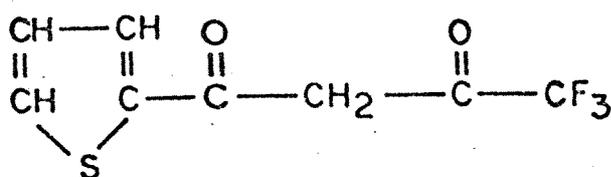
TTA (2-tenoiltrifluoroacetona) foi sintetizado inicialmente por REID e CALVIN /36/, com o objetivo de obterem quelantes de alta eficiência em extrações de íons metálicos. Pode existir nas três formas mostradas na figura 11.2 /54/.

ZEBROSKI /54/ estudou detalhadamente o comportamento destas três espécies em água e em solventes orgânicos.

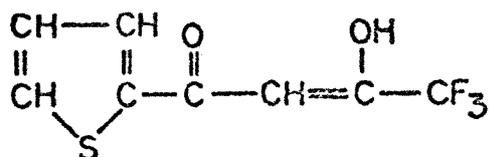
Em benzeno, 95 % do TTA está na forma enol, e em soluções aquosas ácidas diluídas, a 25 graus centígrados, 1,6 % se encontra na forma enol e o restante na forma ceto-hidrato. Em altos valores de pH, TTA é convertido no íon enolato. Se durante o

ajuste da acidez o pH da solução ultrapassar 9, entretanto, a velocidade de ruptura do quelante (em acetiltiofeno e ácido trifluoroacético) torna-se maior do que a velocidade de enolização /52/. Por outro lado, soluções estáveis do íon enolato em altos valores de pH podem ser preparadas dissolvendo-se o composto anidro em soluções básicas tamponadas.

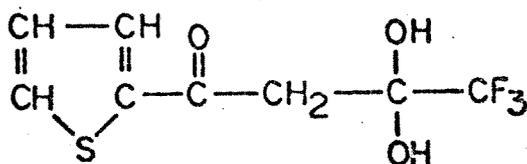
FIGURA II.2 - Formas enol, ceto e ceto-hidrato do TTA.



CETO



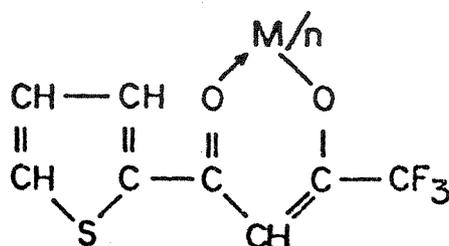
ENOL



CETO-HIDRATO

O grupo trifluorometil torna a forma enol relativamente ácida, de forma a obter-se o quelato metálico (figura 11.3) em valores de pH bastante baixos.

FIGURA 11.3 - Quelatos metálicos do íon enolato.



onde n = carga do íon metálico.

O grupo tenoil, por outro lado, torna essa espécie pouco solúvel em água, de modo que possa ser facilmente extraída em solventes orgânicos, como benzeno, xileno e metilisobutilcetona /35/.

Alguns metais, como Fe, Pd, Zr e Hf, podem ser extraídos por TTA em soluções ácidas (pH abaixo de 3) /30/. Já em valores mais altos de pH (entre 3 e 5), esse quelante apresenta pouca se-

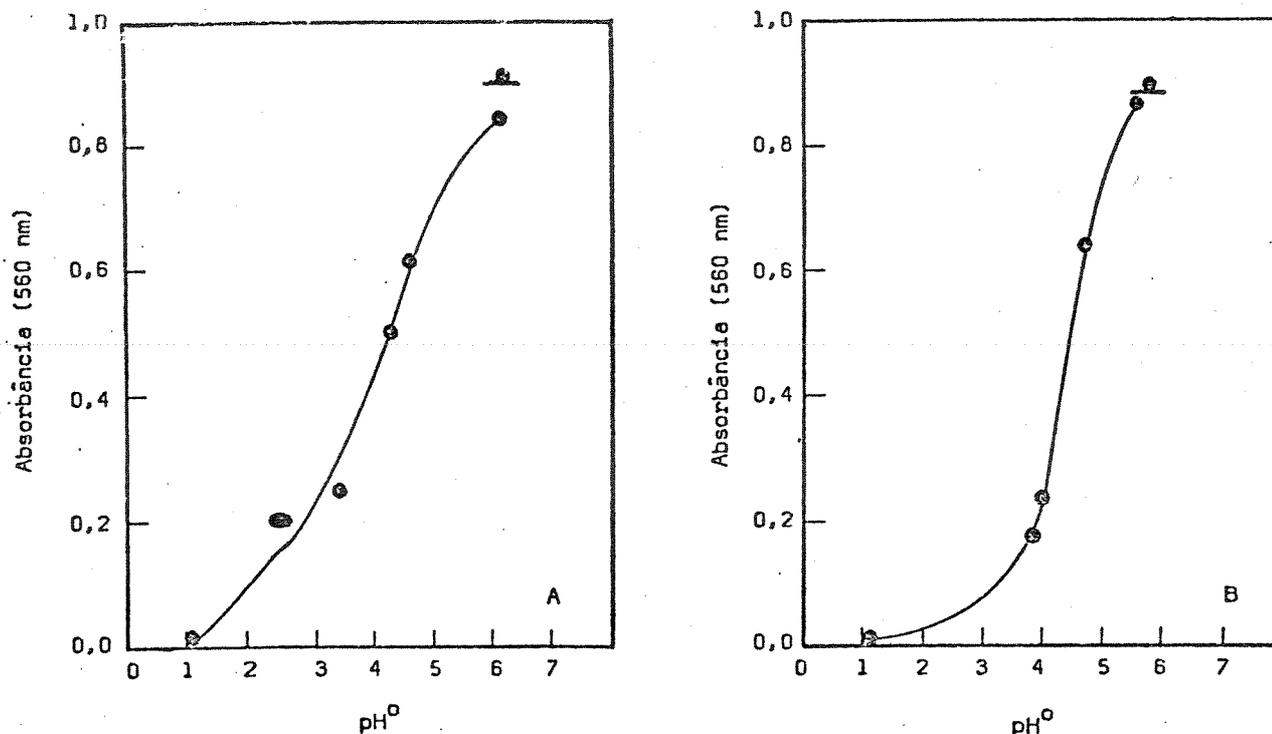
letividade, de modo que um grande número de metais passa a ser extraído /31/.

Em extrações por fase única, TTA apresenta um comportamento semelhante, tendo sido utilizado na maior parte dos trabalhos com essa técnica realizados até o momento /05, 24, 47/. Dos metais estudados até agora, somente Ferro pode ser quantitativamente extraído em soluções ácidas /24, 47/. Com a diminuição da acidez, um número maior de metais, como Co, Cu, Ni, Mn, Cr, Pb, e algumas terras raras (Eu, Pr, La, Y, Gd) podem ser quantitativamente extraídos /05, 38, 47/. Mesmo com essa falta de seletividade (em relação à acidez), a separação entre alguns íons (como Ferro dos demais, ou Cobre de Cobalto) pode ser conseguida através de extrações sucessivas /24, 47/, ou da utilização da técnica de bloqueio /02/.

11.4 - O efeito de base sobre a complexação em Fase única.

MARTINS /26/, quando estudou a complexação de Ferro com TTA em fase única (sistema água-acetona-ciclohexano), foi quem primeiro observou as mudanças que ocorrem nas curvas de complexação e extração quando se varia a base utilizada no ajuste de acidez. As curvas, reproduzidas na figura II.4, foram obtidas pela leitura da absorvância de várias soluções em pHFU diferentes (não são, portanto, titulações espectrofométricas). No caso, podemos observar o efeito de se elevar o pHFU com duas bases diferentes.

FIGURA II.4 - Curvas de complexação de Ferro com TTA em FU.



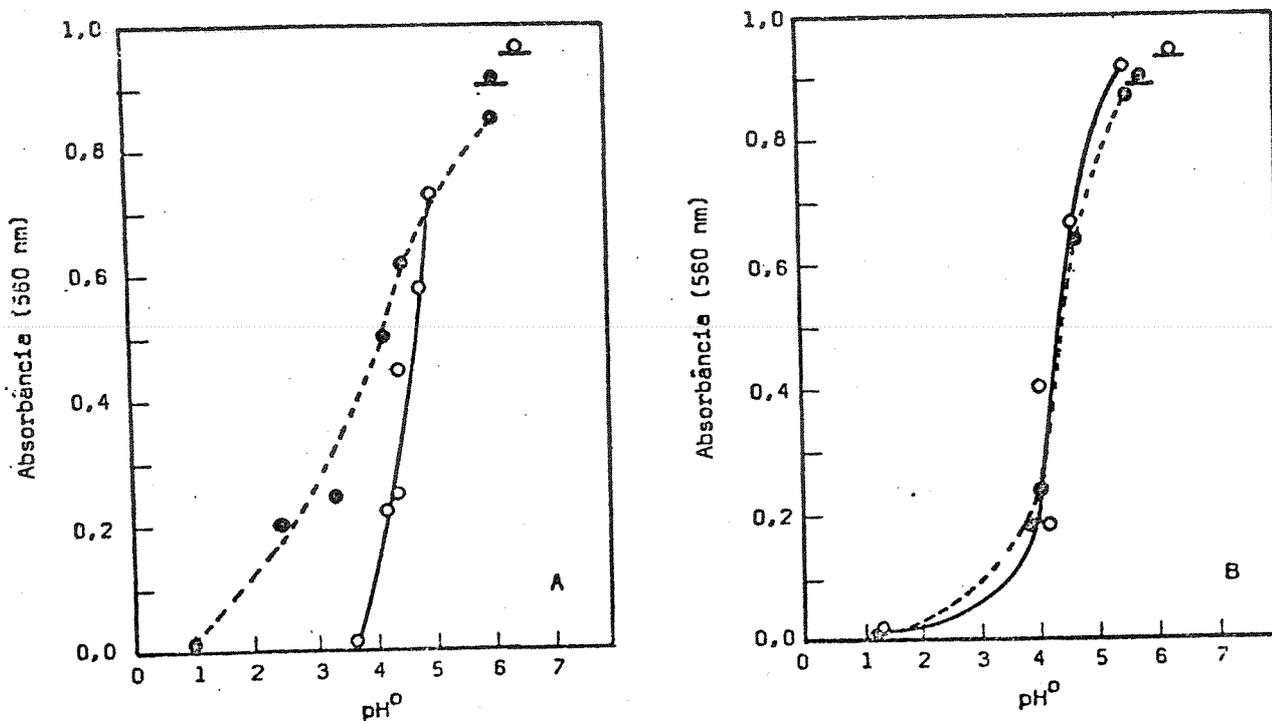
Sistema: água-acetona-ciclohexano (10/25/100).

Curva A: adição de solução aquosa de hidróxido de amônio 0,10 M.

Curva B: adição de solução aquosa de Bórax 0,10 M.

A comparação entre as curvas mostra que com o uso de amônia a complexação é maior em valores de pH_{FU} mais baixos (principalmente entre 2 e 4). O autor sugeriu que esse comportamento poderia ser devido a efeitos cinéticos. E para verificar essa hipótese, fez medidas em tempos diferentes. A figura II.5 reapresenta as curvas da figura II.4 (em pontilhado), e as leituras feitas nas mesmas soluções cerca de 12 horas depois (traço contínuo).

FIGURA II.5 - Curvas de complexação de Ferro com TTA em FU.



Sistema: água-acetona-ciclohexano (10/25/100).

Curva A: adição de solução aquosa de NH_4OH 0,10 M.

Curva B: adição de solução aquosa de bórax 0,10 M.

A curva neutralizada com hidróxido de amônio sofre acentuada mudança de posição, deixando inclusive de apresentar curvatura em seu início. A obtida com bórax tem seus pontos variando muito pouco, tendo no geral a mesma forma e posição. Este resultados, se por um lado comprovam a existência de um efeito cinético, por outro mostram que esse efeito depende da base empregada. As curvas com bórax mostram que o sistema pouco variou (já estando próximo do equilíbrio); e que com a amônia as curvas variam bastante chegando, após 12 horas, próxima à curva de acerto com bórax.

MARTINS /27/ estudou também a complexação de Cobalto com TTA, no mesmo sistema FU. Foram feitas titulações espectrofotométricas com hidróxido de amônio e bórax, não observando diferença entre as duas curvas, em contraste ao que ocorreu com Ferro. Esse resultado mostra que o efeito de base depende, também, do metal empregado, ou que pode ser função da faixa de pHFU em que o metal apresenta complexação.

11.4.1 - O "efeito Tea".

Ao estudar a extração de Manganês por FU (sistema água-etanol-MIC), EIRAS /07/ deparou com o problema de hidrólise. Quando tentou obter a curva de complexação de Mn-TTA (ajustando o pHFU com NaOH), observou o aparecimento de flóculos escuros de Manganês hidrolisado na solução. Notou também que essa hidrólise (chegando à precipitação) é função não só do pHFU como também do tempo em que a solução fica em repouso. O autor acompanhou o aparecimento do precipitado durante 120 minutos. Na faixa de pHFU de zero a quatro não ocorre precipitação durante o tempo de observação. De 4 até 7, a precipitação ocorre em intervalos de tempo cada vez menores, e entre 7 e 7,5 é imediata.

Apesar desse problema o autor obteve a curva de complexação, notando o máximo de absorbância em pHFU 5,2, e que esse valor se mantinha estável nos primeiros dez minutos após o ajuste de pHFU. A partir desse tempo a absorbância começa a cair, indicando que o complexo Mn-TTA está sendo destruído pela reação de

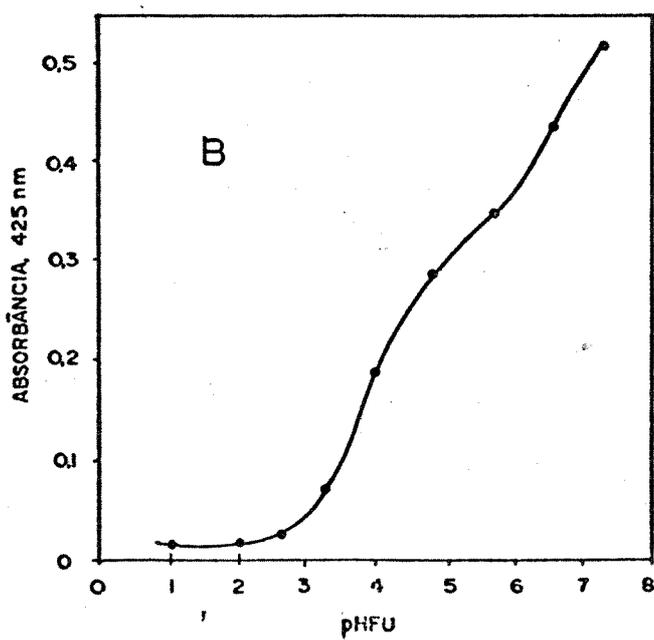
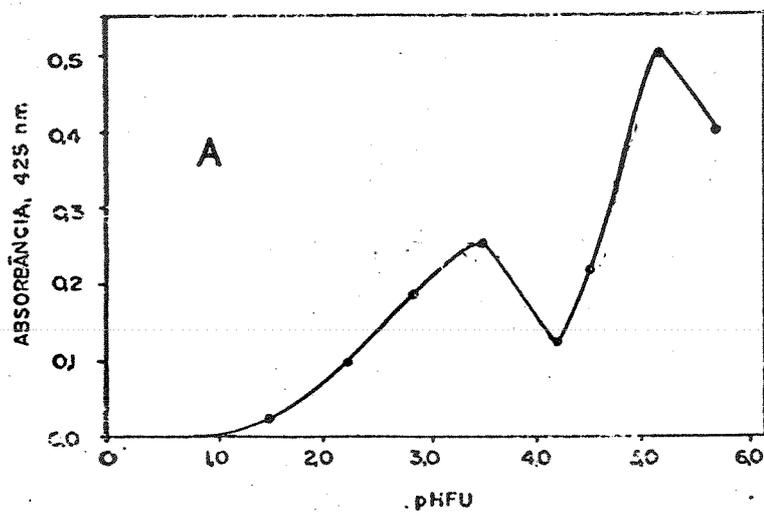
hidrólise. A partir de 25 minutos o precipitado de Manganês hidrolisado já pode ser visto a olho nú. Além disso, a curva apresenta uma forma totalmente diversa das obtidas anteriormente em trabalhos sobre Fase única /24, 47/.

Numa tentativa de evitar a hidrólise do metal, o autor substituiu o hidróxido de sódio pela amina terciária trietanolamina (Tea) para o ajuste de acidez. Esta base orgânica é utilizada, em extração convencional, como agente mascarante do Manganês /4/. Os testes realizados, entretanto, mostram que o complexo verde esmeralda de Mn-Tea não se forma em Fase única, pelo menos nas faixas de pHFU e concentração de amina utilizadas. Desse modo, além de (aparentemente) não interferir na formação do complexo Mn-TTA, a trietanolamina ainda evita a hidrólise do metal.

Na figura 11.6 apresentamos as curvas de complexação de Manganês com TTA obtidas por EIRAS, com NaOH e com Tea. A da soda mostra uma estranha descontinuidade entre pHFU 4 e 5. A partir de 5,2 (máximo de absorbância), ocorre uma queda significativa, evidenciando a competição da hidrólise pelo metal. Na curva obtida com Tea, por outro lado, nota-se uma lombada em pHFU 5, sugerindo a existência de mais de uma espécie em solução /06/.

Em uma outra etapa do trabalho, EIRAS tentou obter a curva de extração de Mn-TTA por FU /08/. Quando empregou NaOH para o ajuste de acidez, obteve os resultados mostrados na tabela 11.1.

FIGURA 11.6 - Curvas de complexação de Mn-TTA em FU.



Curva A: ajuste com NaOH

Curva B: ajuste com Tea

TABELA II.1 - Extração de Manganês com TTA por FU.

- Concentração de Mn: $1,2 \times 10^{-4}$ M Ajuste de pHFU: NaOH
 - Concentração de TTA: $1,7 \times 10^{-2}$ M

pHFU	% EXTRAÇÃO
0,8	0,0
2,5	0,0
3,5	Mn hidrolisado na interface

Estes resultados mostram que até pHFU 2,5, nenhuma extração é conseguida, o que é totalmente discordante do que indica a curva de complexação. De pHFU 3,5 para cima a complexação ocorre normalmente e, no entanto durante a separação de fases aparece Manganês hidrolisado na interface do sistema.

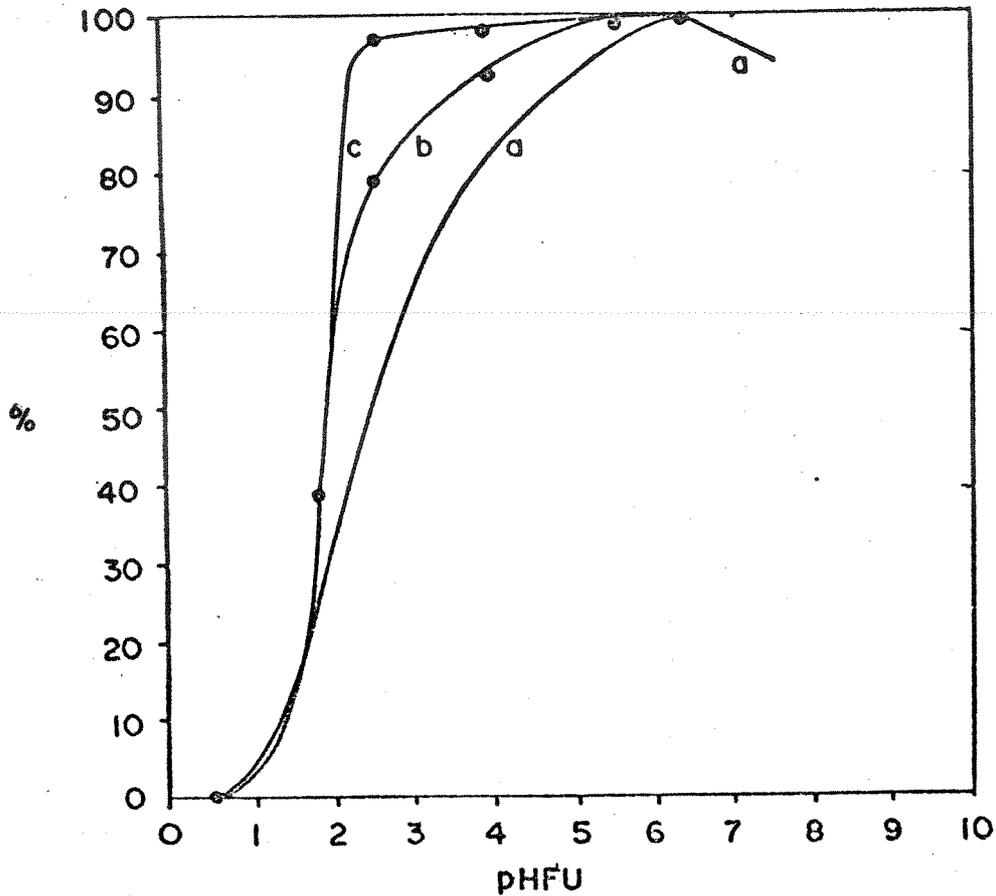
Substituindo-se NaOH por Tea a hidrólise é evitada e, entre pHFU 5,5 e 7,5, a extração é quantitativa. Um teste preliminar mostrou que, nas mesmas condições, somente 0,9% do Manganês pode ser extraído quando se substitui TTA por uma concentração equivalente de Tea /09/. Isso mostra que não é um complexo do tipo Mn-Tea que está sendo extraído, e sugere que a base tem um efeito de evitar a hidrólise do metal, ou evitar a destruição do complexo Mn-TTA durante o processo de separação de fases, ou ainda ambos os efeitos.

Estudando a extração de Cr-TTA pelo mesmo sistema, EIRAS /10/ observou os mesmos efeitos quando se usa NaOH ou Tea. Nesse caso a extração quantitativa do metal é conseguida com o uso de Tea (combinada com uma maior concentração do agente quelante), ou mudando-se outras variáveis do sistema, como o pH da água de separação por exemplo.

Extendendo esse estudo a Cobre e Chumbo, o autor verificou que, além de aumentar a porcentagem de extração em uma determinada faixa de pHFU, o uso de Tea (comparado aqui com hidróxido de amônio) ainda promove uma mudança na posição da curva de extração, tornando-a mais vertical. Esse segundo efeito é de grande importância sob o ponto de vista analítico, onde se procura a separação de íons metálicos. Na figura 11.7 apresentamos as curvas obtidas por SILVA /47/ e EIRAS /11/ em extrações de Cobre com TTA, utilizando hidróxido de amônio e Tea, que exemplificam bem os dois efeitos observados.

Esses mesmos efeitos foram observados por REIS /40/ quando utilizou Tea para ajustar o pHFU em extrações de Európio, Lantânio e Praseodímio por fase única (sistema água-etanol-MIC). O autor utilizou o efeito de verticalização das curvas proporcionado pela base orgânica, associado à técnica de extrações sucessivas, para conseguir o enriquecimento de um íon em relação a outro. O resultado mais expressivo foi obtido com o par Európio-Lantânio: partindo de concentrações iguais, e após quatro extrações sucessivas, obtem-se o enriquecimento de Európio com uma pureza de 99,95% /43/.

FIGURA 11.7 - Curvas de extração de Cobre com TTA por FU.



- Volume de FU: 29 ml

- Curva a: concentração de Cu - $2,7 \times 10^{-4} M$
 concentração de TTA - $3,4 \times 10^{-2} M$
 pHFU ajustado com NH_4OH /47/

- Curva b: concentração de Cu - $1,1 \times 10^{-4} M$
 concentração de TTA - $1,7 \times 10^{-2} M$
 pHFU ajustado com NH_4OH /05/

- Curva c: concentração de Cu - $1,1 \times 10^{-4} M$
 concentração de TTA - $1,7 \times 10^{-2} M$
 pHFU ajustado com Tea /05/

CAPÍTULO III: PARTE EXPERIMENTAL

III.A - Material, instrumental:

Fizemos as medidas de pH e p_HFU com pHmetro marca METROHM, modelo E512, utilizando um eletrodo de vidro combinado.

Fizemos as determinações dos íons metálicos por espectrofotometria de absorção atômica, utilizando um espectrofotômetro ZEISS FMD-3.

Obtivemos os espectros de absorção óptica através de um espectrofotômetro de duplo feixe, marca BAUSCH E LOMB, modelo SPECTRONIC 2000. Utilizamos celas de vidro de 1,0 e 0,2 cm, e de quartzo de 1,0 cm de caminho óptico.

Fizemos as medidas de absorbância em comprimento de onda fixo (para as curvas de complexação) através de um espectrofotômetro de feixe simples ZEISS PMQ-11.

Obtivemos os valores de condutância em fase única através de um condutímetro BRIDGE modelo RC 16B2.

Usamos, para as medidas volumétricas de precisão, uma microbureta marca METROHM, com ponteiros de 0,5000 e 5,000 ml.

Para a adição ou transferência de soluções utilizamos pipetas volumétricas calibradas, buretas ou provetas.

Para pesagem utilizamos uma balança analítica METTLER modelo H54AR.

III.B - Reagentes:

Todos os reagentes que utilizamos são de grau analítico. A trietanolamina (CARLO ERBA) e o TTA (CARLO ERBA e ALDRICH) não sofreram purificação anterior.

Fizemos provas em branco com todos os solventes e reagentes utilizados, sendo que nenhum deles apresentou contaminação dos íons metálicos estudados.

III.C - Preparação das soluções:

Preparamos a solução estoque de Níquel atacando 2,0490 gramas de Níquel metálico (MERCK) com 20 ml de ácido nítrico concentrado, aquecendo até a dissolução total. Adicionamos mais 10 ml do ácido e elevamos o volume a 1000 ml. Essa solução tem 2049 microgramas do metal por mililitro.

III.D - Metodologia:

III.D.1 - Medidas de pHFU:

Fizemos as medidas de pH e pHFU sempre após a calibração do pHmetro com soluções aquosas de biftalato de potássio 0,05M e de bórax 0,01M (pH=4,0 e 9,2 a 25 graus centígrados, respectivamente, ou de acordo com a temperatura)

III.D.2 - Curvas de extração por FU:

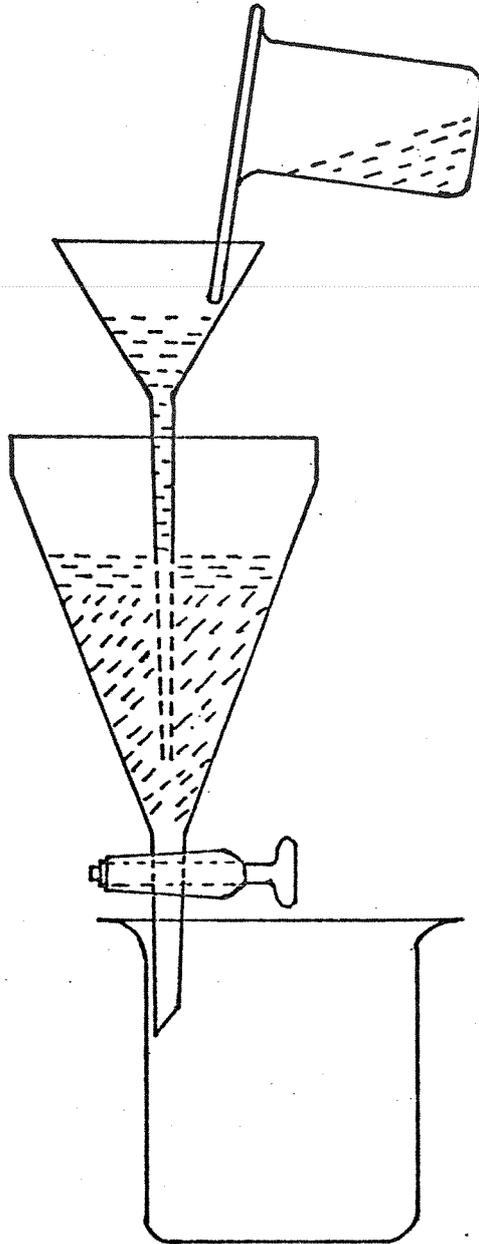
Preparamos as soluções FU que seriam usadas nas extrações da seguinte maneira: a 1,8 ml de água deionizada adicionamos 5 gotas de ácido nítrico concentrado, X ml de solução estoque do metal (medidos com microbureta), 7,5 ml de etanol e 5,0 ml de uma solução de TTA em MIC. Em seguida ajustamos o pHFU da solução no valor desejado.

Nas extrações, após ajustarmos o pHFU, adicionamos a solução FU a 40 ml de água deionizada (a 40 graus centígrados), contida em um funil de extração, através de um funil de filtração de haste alongada (FIG. III-1), imerso no seio da massa líquida.

Notamos que, tanto a vazão do funil quanto a altura em que está imerso na água, são importantes para a reprodutibilidade das extrações. Utilizamos em todas as extrações um funil de filtração com haste de 15,9 cm, e que leva 25 segundos para escoar 29 ml de FU em um funil de extração contendo 80 ml de água (montagem como na FIG. III.1).

Após a separação de fases, que é imediata, escorremos as fases orgânica e aquosa para bequeres de 250 ml. As gotículas do solvente orgânico, que ficam aderidas nas paredes do funil de extração, são lavadas com etanol, e escorridas para o bequer que contém a fase orgânica. A esse bequer adicionamos, ainda, 5 ml de ácido nítrico 1:1, aproximadamente 40 ml de etanol, e 50 ml de água. A fase aquosa, adicionamos os mesmos 5 ml de ácido e 50 ml de etanol.

FIGURA III.1 - Esquema de uma separação de fases.



A partir daí, as duas fases sofrem o mesmo tratamento: em primeiro lugar levamos à secura em banho-maria. A seguir destruímos a matéria orgânica adicionando 5 ml de ácido nítrico e 1 ml de perclórico concentrados, e levando novamente à secura em chapa quente. Caso reste alguma matéria orgânica, esse tratamento é repetido.

Ao resíduo, adicionamos 5 ml de ácido nítrico 1:1, aquecemos ligeiramente, transferimos para balões volumétricos de 50 ml e completamos o volume. Em seguida fazemos a determinação do íon metálico por absorção atômica. A curva de calibração é obtida através de diluições apropriadas da solução estoque do metal.

III.D.3 - Titulações em fase única:

Para as titulações potenciométricas e condutométricas, preparamos soluções FU com a seguinte composição;

- 10,0 ml de água deionizada;
- 25 gotas de ácido nítrico concentrado;
- 37,5 ml de etanol;
- 25,0 ml de MIC.

Essas soluções são proporcionais às utilizadas nas curvas de complexação e extração, com um volume cinco vezes maior. Esse aumento foi necessário devido ao tamanho das celas encamisadas de que dispunhamos.

Conseguimos a termostatização fazendo a água passar primeiro por uma serpentina imersa no gelo, de modo que a sua temperatura caísse abaixo de 25 graus centígrados (a temperatura ambiente variava, na época dos experimentos, entre 27 e 35 graus), e depois estabilizando nesse valor em um banho termostatizado, que dispõe de uma bomba e uma resistência controlada para o aquecimento. A água é então bombeada através da camisa da cela e retorna ao banho, de modo a tornar o sistema fechado. Com esse sistema a temperatura da solução é atingida rapidamente e mantém-se no valor desejado. Efetuamos todas as titulações à 25 graus centígrados, com agitação magnética.

As soluções das bases usadas nessas titulações foram padronizadas com solução padrão de HCl, sendo o ponto de equivalência determinado com o uso de fenolftaleína para NaOH, e alaranjado de metila para Tea.

III.D.4 - Estudo espectroscópico em fase única.

Durante os estudos espectroscópicos em FU preparamos diversas soluções, variando desde a massa do metal até a própria composição da fase única. Por isso, preferimos deixar a descrição dessas soluções para o capítulo RESULTADOS E DISCUSSÃO, onde serão discutidos detalhadamente os motivos de tais mudanças. Acreditamos que, dessa maneira, será facilitada a compreensão por parte do leitor.

III.D.5 - Curvas de complexação em fase única.

Deixaremos também para o capítulo REULTADOS E DISCUSSÃO a descrição das soluções utilizadas nas curvas de complexação, pelo mesmo motivo apresentado no ítem anterior.

CAPÍTULO IV: UMA NOVA METODOLOGIA DE TRABALHO

IV.1 - Uma nova metodologia para a determinação de metais em extracções por fase única

Uma das principais vantagens da extração por fase única, em relação à convencional, é a sua rapidez. Realmente, entre a preparação da solução FU, ajuste do pHFU e extração gastamos um tempo geralmente inferior a 10 minutos.

Após a extração é necessária a quantificação do metal, e aí podem ocorrer duas possibilidades distintas: a primeira é no caso de métodos já amplamente testados, nos quais a análise é feita somente em uma das fases. Mas isso é ainda futuro no caso da fase única.

No atual estágio de desenvolvimento, essa técnica exige um tratamento analítico mais detalhado. Por isso, torna-se imprescindível o cálculo do balanço de massa entre as fases orgânica e aquosas, para cada experiência realizada.

O método de análise utilizado até o momento já foi descrito no ítem III.D.1. Requer um trabalhoso e demorado tratamento das fases (secagem e destruição da matéria orgânica) até chegar à determinação propriamente dita (que pode ser por absorção atômica ou qualquer outro método). Para agilizar essa parte do processo, estamos propondo uma nova metodologia que permita a determinação dos metais diretamente nas fases orgânica e aquosa. Esse método

deveria, em princípio, substituir satisfatoriamente o demorado tratamento de fases, permitir o cálculo do balanço de massa e servir de base para futuros desenvolvimentos, com vistas a aplicações em processos de laboratório ou industriais rotineiros.

Escolhemos a absorção atômica como técnica de determinação por ser rápida, sofrer pouca interferência de outros metais e já a estarmos usando em nossas experiências. Desse modo teríamos uma série de curvas para a comparação entre os dois métodos.

O nosso problema consistia, basicamente, em conseguirmos uma curva padrão que fosse compatível com soluções tão diferentes como as fases orgânica e aquosa oriundas da extração. Lembremos que uma consiste basicamente de uma mistura de água e etanol, e a outra de MIC, ou seja, são matrizes completamente diversas. Optamos, então, pela construção de duas curvas de calibração, uma para a fase orgânica e outra para a aquosa.

Após várias tentativas, chegamos ao seguinte procedimento: preparamos várias soluções FU com 2,0/5,0/7,5 ml de água, solução de TTA em MIC e etanol, respectivamente. Ajustamos o pHFU no valor desejado (com Tea ou hidróxido de amônio) e separamos com 40 ml de água a 40 graus centígrados. Escorremos a fase aquosa para um balão volumétrico de 100 ml e adicionamos 10 gotas de ácido nítrico. Escoamos a fase orgânica para balão volumétrico de 50 ml e adicionamos 5 gotas de ácido nítrico. Após o resfriamento das soluções, adicionamos uma quantidade "X" de solução estoque do metal (Níquel) e completamos o volume, com água para a fase aquosa e etanol para a orgânica. Em outras palavras, fizemos uma série de extrações em branco e adicionamos quantidades conhecidas

do metal após a separação de fases. Isso permite uma perfeita identidade entre as soluções das curvas de calibração e extração.

Em seguida fizemos a determinação por absorção atômica. Para termos idéia da estabilidade das curvas com relação ao tempo, fizemos leituras duas horas após a extração (tempo necessário para o resfriamento das soluções), e depois de 24 hs e de 7 dias. Os resultados são apresentados nas tabelas IV.1 e IV.2.

Os coeficientes de correlação obtidos para a tabela IV.1 (fase aquosa) são de 0,9998 para o dia da extração, 0,9994 para 24 horas e 0,9983 para 7 dias. Esses resultados são compatíveis com os obtidos com soluções aquosas.

Os coeficientes para a tabela IV.2 são 0,9984 para a primeira leitura, 0,9994 após 24 hs e 0,9980 para a de 7 dias. Esses valores revelam uma acentuada perda de linearidade em relação à fase aquosa. Devemos levar em consideração, entretanto, que para a mesma faixa de concentração, ou seja, de zero até quatro ppm, as curvas da fase orgânica têm um coeficiente de correlação igual a 1,000.

Por outro lado, para uma mesma concentração do metal as soluções orgânicas dão valores de absorbância duas vezes maiores do que as aquosas. Isso significa que a sensibilidade do método praticamente dobra com o uso do solvente orgânico.

TABELA IV.1 - Curva de calibração para deteterninação direta
FASE AQUOSA.

CONCENTRAÇÃO DO NÍQUEL ($\mu\text{g/ml}$)	ABSORBÂNCIA		
	2 Hs	24 Hs	7 DIAS
1.0	19	22	20
2.0	51	56	62
3.0	79	82	90
4.0	109	113	124
ÁGUA	ZERO	ZERO	ZERO
SOL. BCO	-10	-7	-9
coef. corr.	0,9998	0,9994	0,9983
coef. linear	0,0	0,2	0,8
coef. angular	29,8	30,0	33,6

Esses resultados nos permitem afirmar que a perda da linearidade não se deve a interferências do método, mas a limitações da própria técnica empregada. O que queremos dizer é que ao atingir valores de absorvância acima de 200, a curva de calibração perde a linearidade, independentemente do solvente que esteja sendo usado (isso evidentemente é válido para este metal e aparelho). O que acontece é que o uso do solvente orgânico faz esse valor ser atingido com menores concentrações do metal.

TABELA IV.2 - Curva de calibração para determinação direta
FASE ORGÂNICA

CONCENTRAÇÃO DO NÍQUEL (µg/ml)	ABSORBÂNCIA		
	2 Hs	24 Hs	7 DIAS
2.0	111	107	116
4.0	224	214	229
6.0	317	307	326
8.0	406	402	412
ETANOL	ZERO	ZERO	ZERO
SOL. BCO	ZERO	ZERO	ZERO
coef. corr.	0,9984	0,9994	0,9980
coef. linear	8,0	5,2	9,8
coef. angular	50,9	50,2	51,7

Um outro ponto importante para as nossas experiências é a influência que o PHFU de extração exerce sobre a curva de calibração. Para testarmos esse efeito fizemos extrações em vários valores de PHFU, adicionamos a mesma quantidade de metal nas fases orgânicas e aquosas e fizemos a determinação. Os resultados estão na tabela IV.3.

TABELA IV.3 - Influência do pHFU na curva de calibração de Níquel.

pHFU	ABSORBANCIA	
	FASE ORG.	FASE AQ.
1,0	285	70
3,0	283	70
5,0	290	69

Na fase aquosa o erro relativo entre as determinações é de 1,5%. Na fase orgânica o erro máximo (entre 283 e 290 de abs.) é de 2,4%. É importante ressaltarmos que, no caso da fase orgânica, os valores de absorvância são relativamente altos. E nesse caso o aparelho apresenta normalmente variações maiores entre as leituras, mesmo quando feitas na mesma solução.

Notamos também que mesmo na fase orgânica não existe uma tendência de acréscimo ou decréscimo da absorvância com o pHFU. O que parece existir é uma variação normal em torno de um valor médio. Por isso podemos afirmar que o pHFU de extração não tem influência significativa na construção da curva de calibração. Isso é muito importante pois com uma só curva de calibração poderemos determinar toda a curva de extração.

A fim de simplificar ainda mais a construção dessas curvas, testamos um procedimento alternativo. Esse procedimento consiste na preparação de uma única solução FU da seguinte maneira: a 20 ml de água deionizada, adicionamos 2,0 ml de ácido nítrico concentrado, 75 ml de etanol e 50 ml de solução de TTA em MIC, e ajustamos o pHFU com a base adequada. Dessa solução tomamos alíquotas de 14,5 ml (medidas em bureta), separamos as fases, adicionamos ácido, a solução estoque do metal e completamos o volume exatamente como no procedimento anterior. As curvas obtidas com essas soluções são equivalentes às do método anterior, ou seja, apresentaram boa linearidade até 4,0 ppm e alta sensibilidade para a fase orgânica. Em uma dessas curvas conseguimos aumentar para até 6,0 ppm a linearidade da fase orgânica (coeficiente de correlação de 0,9993) somente com mudanças nas condições do aparelho, como corrente da lâmpada, vazão de ar e acetileno e fenda.

Tentamos ainda estender esse método à análise do Cobre, mas surgiram problemas com hidrólise e falta de linearidade da curva na fase aquosa. E a curva da fase orgânica apresentou uma interferência que faz com que tenha um coeficiente linear muito alto (a reta não passa pela origem). Como estávamos trabalhando praticamente só com o Níquel, não nos aprofundamos no estudo das causas desse efeito.

Acreditamos que o desenvolvimento desse método possa trazer uma boa contribuição aos estudos sobre extrações por fase única. Ele tem como vantagem a grande economia de tempo em relação ao método até agora utilizado (redução de 20 para 2 horas no tempo de análise), e a maior sensibilidade na curva da fase orgânica.

tempo de análise), e a maior sensibilidade na curva da fase orgânica. Podemos citar como desvantagem o maior consumo de MIC, etanol e, principalmente, TTA que é um reagente caro. Por outro lado, gasta menos ácido nítrico e não consome ácido perclórico (que também é caro). Esses fatores limitaram o seu uso neste trabalho e também um maior desenvolvimento (foge do objetivo principal da tese). No caso de construção de curvas de extração completas, ou de análises industriais, onde um grande número de amostras podem ser medidas com a mesma curva de calibração (como em controle de qualidade, por exemplo), as vantagens devem superar amplamente as desvantagens. Mesmo porque no caso de análises de rotina, onde o método empregado já foi devidamente testado, não será necessário o balanço de massa, e pode ser feita em somente uma das fases.

CAPÍTULO V: RESULTADOS E DISCUSSÃO

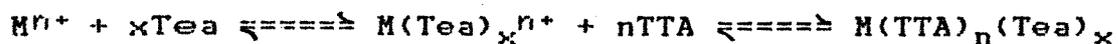
V.A - Introdução.

Antes de iniciarmos a parte experimental, procuramos formular algumas hipóteses sobre as razões que levam à ocorrência do fenômeno. Chegamos às quatro possibilidades seguintes, que iriam orientar as experiências realizadas em laboratório.

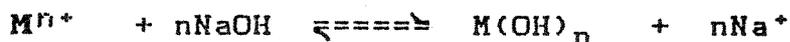
1 - A Tea EVITANDO A HIDRÓLISE: a Tea reage com o metal, evitando a hidrólise deste e, posteriormente, libera-o para a reação com o TTA.



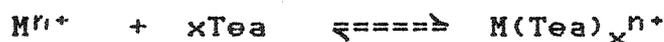
2 - A FORMAÇÃO DE ADUTO: a Tea forma um aduto com o metal e o TTA, do tipo: Tea-M(TTA)_n onde n é a carga do íon metálico.



3 - A HIDRÓLISE DO METAL: a Tea não tem influência sobre o equilíbrio da extração, exceto para controle de pHFU. Nesse caso, o hidróxido de amônio ou de sódio é que agiriam como inibidores da extração.



4 - A Tea COMO AGENTE EXTRATOR: a Tea forma um complexo com o metal que é extraído juntamente com o quelato M-TTA.



Vamos examinar mais detalhadamente essas quatro possibilidades.

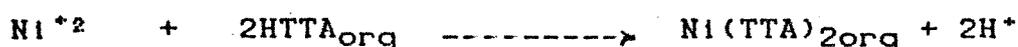
Estudos sobre extração convencional de tório (YR₃) por solventes (benzeno, clorofórmio e MIC), realizados por SCHWEITZER e McCARTY /44/, indicam que, para valores de pH abaixo de quatro, a espécie YR₃ predomina na fase orgânica e a espécie Y⁺³ é dominante na fase aquosa.

Para extrações efetuadas em pH acima de quatro, a espécie dominante na fase orgânica é a mesma, mas em fase aquosa predomina a espécie Y(OH)⁺². O mesmo artigo mostra que a adição de n-butilamina ao sistema, em uma faixa de pH onde a hidrólise é um fator importante, provoca importantes alterações: altera não somente a curva de extração para valores de pH mais baixos, como também a inclinação da curva log D versus pH muda de 2 para 3, onde D é igual ao coeficiente de distribuição do metal entre as fases orgânica e aquosa. Isso é equivalente à mudança da espécie predominante em fase aquosa do íon hidratado Y(OH)⁺² para o íon livre Y⁺³. A explicação do fenômeno, sugerida pelos autores, é a de que a n-butilamina (B) pode competir com sucesso com a hidroxila pelo metal para formar um complexo aquoso do tipo YB_n, que é quebrado no momento da extração. Um comportamento semelhante, com respeito à mudança de inclinação da curva, foi notado

quando fluoreto (que é um bom agente complexante) foi adicionado à fase aquosa /44/.

Esse comportamento é, se não similar, pelo menos análogo ao que encontramos em fase única, mesmo se considerarmos que não temos uma fase aquosa nesse sistema. Esses fatos vêm corroborar a validade da hipótese número 1.

Por outro lado, estudos cinéticos de extrações sinérgicas de Níquel (II) e Cobalto (II) com TTA foram feitos por AKAIWA, KAWAMOTO e ISHII /01/. Utilizando benzeno como solvente extrator e bases piridínicas como ligantes neutros, Ni é extraído sinérgicamente de acordo com as seguintes equações:



onde x varia de zero a dois e o índice "org" se refere à fase orgânica.

Os autores sugerem que a perda da primeira molécula de água coordenada com o íon metálico é o passo determinante da velocidade de reação. Sugerem ainda que um ligante neutro (no caso, piridina) age como um "acelerador sinérgico da velocidade de ligação" da primeira molécula de TTA.

Da mesma forma, poderíamos ter na fase única um comportamento semelhante em relação à Tea, com a formação de um aduto do tipo $\text{Ni}(\text{TTA})_{2\text{Tea}_x}$. Ou ainda a base agindo como um "acelerador

nergístico" da velocidade de formação do complexo $Ni(TTA)_2$. Esse artigo corrobora a validade da hipótese número dois.

Nossa terceira hipótese é a de que hidróxido de sódio (ou de amônio) está agindo como inibidor da extração. Isso poderia estar ocorrendo devido à hidrólise do metal, do TTA ou de ambos.

Vamos considerar a situação mais detidamente, no instante exato em que uma gota da solução usada para o ajuste de pHFU entra em contato com a solução FU. Antes dessa gota ser dispersa pela agitação temos, localizadamente, uma quantidade relativamente grande de água e uma alta concentração de base. Esse fato é confirmado pela grande variação (aproximadamente duas unidades) lida na escala do pHmetro, quando a gota é adicionada.

Ja foi demonstrado, em soluções aquosas, que esse súbito aumento de pH, que ocorre durante a adição de uma base forte, provoca a clivagem do TTA em ácido trifluoroacético e acetiltiofeno /54/. Da mesma maneira, isso poderia estar ocorrendo na fase única. Nesse caso, quanto mais forte a base, podemos esperar um maior efeito de clivagem, o que estaria de acôrdo com os dados conhecidos até então.

Essas mesmas considerações podem ser feitas em relação à hidrólise do metal. Em ambos os casos, o resultado seria uma diminuição na porcentagem de extração.

Por fim nossa última hipótese, que é a extração pura e simples de um complexo metal-Tea. Esta nos pareceu, a princípio,

a menos provável, já que esse complexo deveria possuir a carga do íon metálico e, desse modo, ter uma forte tendência a ficar na fase aquosa. Por outro lado poderia se formar um complexo do tipo associação iônica (Metal+Tea+ânion), que poderia ser extraído (ou mesmo arrastado) durante a separação de fases, já que este é um processo dinâmico e bastante rápido.

Posteriormente dados experimentais nos sugeriram uma outra hipótese, relacionada com uma possível interação da Tea diretamente com o agente quelante, da qual falaremos a partir do item que trata das titulações potenciométricas e condutométricas neste capítulo.

Com esses pontos em mente, começamos a fazer as experiências que se seguem.

V.B - As extrações em fase única.

Ao iniciarmos estes estudos, o primeiro passo dado foi no sentido de tentar fixar o maior número possível de variáveis do sistema FU, tais como o metal, a concentração do metal e do TTA, pHFU, temperatura e volume da água de separação. Escolhemos o sistema água-etanol-MIC por ser o mais bem estudado até o momento /02, 05, 38, 47/, e o que apresentou os melhores resultados.

A seguir limitamos uma faixa relativamente estreita de pHFU (de 2,0 à 4,0), por ser justamente nessa região que o "efeito Tea" apareceu com maior intensidade para os vários metais estudados /02, 05, 38/.

Finalmente escolhemos Cobre para estes primeiros testes, por ter sido estudado em vários sistemas FU /05, 23, 24, 46/, sendo que em pelo menos um deles /05/ o "efeito Tea" foi observado. Além disso, Cobre não apresenta maiores problemas de hidrólise ou cinéticos (no sistema e faixa de pHFU escolhidos), e pode ser facilmente determinado por espectrofotometria de absorção atômica.

Fizemos então as primeiras extrações utilizando hidróxido de amônia e Tea para o ajuste de pHFU. Os resultados são apresentados na tabela V.I.

TABELA V.1 - Extração FU de Cu-TTA, usando amônia ou Tea para o ajuste de pHFU.

- Volume da FU: 14,5 ml

- Conc.de Cobre: $4,3 \times 10^{-4} M$

- Massa de Cobre: 400 μg

- Conc. do TTA: $1,8 \times 10^{-2} M$

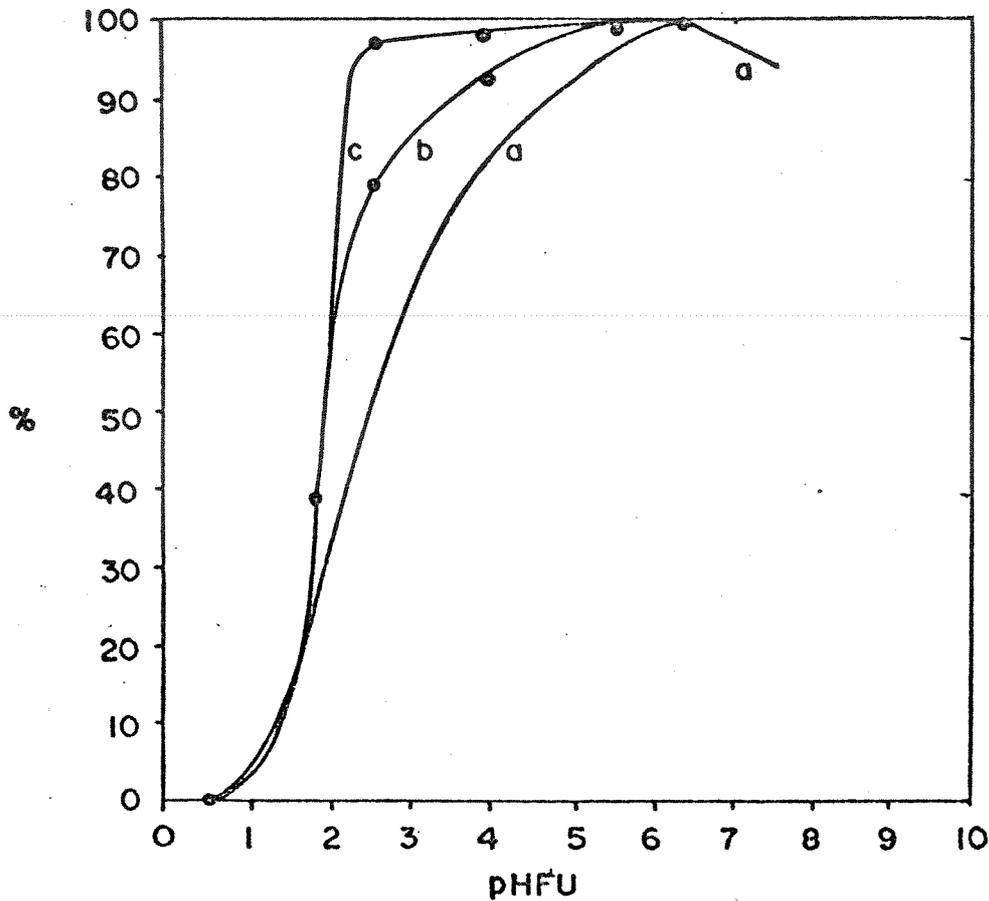
- Relação molar TTA/Metal: 41,9

pHFU	BASE	% EXTRAÇÃO
2,0	NH ₄ OH	71
	Tea	75
3,0	NH ₄ OH	88
	Tea	90
4,0	NH ₄ OH	93
	Tea	89

É importante ressaltarmos que os valores desta e das demais tabelas de extração apresentadas neste trabalho são médias de pelo menos duas extrações feitas em paralelo, exceto quando indicação em contrário.

A pequena diferença nas extrações, quando usamos uma ou outra base, não confirmam os resultados obtidos por EIRAS /11/, os quais reproduzimos na figura V.1 para efeito de comparação.

FIGURA V.1 -- Curvas de extração de Cu-TTA: efeito da adição de Tea.



- Volume de FU: 29 ml

- Curva a¹: concentração de Cu - $2,7 \times 10^{-4} M$
 concentração de TTA - $3,4 \times 10^{-2} M$
 pHFU ajustado com NH_4OH /47/

- Curva b²: concentração de Cu - $1,1 \times 10^{-4} M$
 concentração de TTA - $1,7 \times 10^{-2} M$
 pHFU ajustado com NH_4OH /05/

- Curva c²: concentração de Cu - $1,1 \times 10^{-4} M$
 concentração de TTA - $1,7 \times 10^{-2} M$
 pHFU ajustado com Tea /05/

É possível analisar e justificar essas diferenças examinando-se algumas peculiaridades da fase única. Em primeiro lugar, lembramos que a técnica é bastante recente, ainda em estudos, e que para um mesmo sistema algumas modificações são frequentemente introduzidas na própria metodologia de trabalho. Essas modificações, embora as vezes bastante sutis, resultam muitas vezes em valores de extrações mais altos nos sucessivos trabalhos apresentados. Pontos que pareciam não ser variáveis, ou pelo menos variáveis importantes (como tamanho do funil de separação, comprimento de sua haste, tempo de escoamento, etc.), são hoje objeto de estrito controle. Além disso, a faixa intermediária da curva de extração, na qual estamos trabalhando, é justamente a mais sensível a esses fatores. Também já foi demonstrado que não só a relação molar metal/TTA, como a massa do metal adicionado tem influência na curva de extração /39/.

Todos esses fatores têm pouca influência nas faixas de maior interesse analítico, ou seja, onde a extração é de zero ou 100 %, de modo que não apresentaram problemas nos trabalhos anteriores. Nesses extremos da curva os resultados são facilmente reproduzíveis.

Dado a pequena variação observada na porcentagem de extração de Cu, achamos que seria mais interessante procurarmos um outro metal que apresentasse o "efeito Tea" com a nossa metodologia de trabalho, do que buscar reproduzir exatamente os resultados apresentados em outros trabalhos.

Fizemos portanto extrações com Níquel, que apresenta basicamente as mesmas vantagens do Cobre, mas tem sua curva de ex-

tração deslocada para valores de pHFU mais altos /50/. Os resultados são apresentados na tabela V.2.

TABELA V.2 - Extração FU de Ni-TTA, usando amônia ou Tea para o ajuste de pHFU.

- Volume da FU: 14,5 ml
- Concentração de Níquel: $4,7 \times 10^{-4}$ M
- Concentração do TTA: $1,8 \times 10^{-2}$ M
- Relação molar TTA/Metal: 38,3
- Massa do Níquel: 400 µg

pHFU	% EXTRAÇÃO	
	NH ₄ OH	Tea
2,0	ZERO	4
3,0	23*	49
4,0	69	80**

* média de seis extrações

** somente uma extração

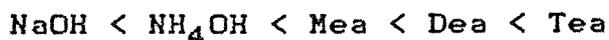
Neste caso, observamos uma diferença apreciável na porcentagem de extração quando usamos uma ou outra base. Notamos

bém que o uso da Tea provoca uma sensível melhora na reprodutibilidade das extrações.

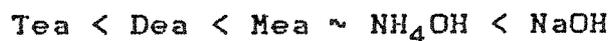
Essas primeiras experiências sugerem que o "efeito Tea" realmente "parece" surgir em uma determinada faixa de pHFU (de 2 a 4), mas a sua intensidade depende da faixa em que extrai o metal, ou seja, da natureza do metal. Além disso, ele já é notado na complexação, devido à maior intensidade da coloração da solução FU. Isso é importante, pois estabelece a ocorrência de pelo menos um efeito antes da separação de fases, que é um processo rápido e dinâmico (não equilíbrio) e, portanto, de reprodutibilidade e estudo mais difíceis.

Em seguida procuramos verificar se o fenômeno ocorre exclusivamente com Tea, ou se ocorre também com outras bases orgânicas. Para isso fizemos extrações utilizando monoetanolamina (Mea), dietanolamina (Dea) e hidróxido de sódio. Os resultados estão na tabela V.3, na qual reproduzimos os dados da tabela V.2, a fim de facilitar a comparação dos resultados.

A tabela V.3 mostra que, notadamente em pHFU 3,0, a extração aumenta na seguinte ordem:



A tabela seguinte (V.4), mostra a basicidade dessas aminas em solução aquosa. Temos assim a seguinte ordem na força das bases:



Ou seja, com o uso da base mais fraca é que obtemos a maior extração e vice-versa, em uma ordem crescente praticamente perfeita. Devemos considerar, porém, que os valores de pK_b são válidos para soluções aquosas, e que uma vez colocados em fase única eles podem mudar.

TABELA V.3 - Extração FU de Ni-TTA, usando NaOH, Mea e Dea para o ajuste de pHFU.

- Volume da FU: 14,5 ml
- Conc. de TTA: $1,8 \times 10^{-2} M$
- Massa de Níquel: 400 μg
- Conc. de Níquel: $4,7 \times 10^{-4} M$
- Relação molar TTA/Metal: 38,3

pHFU	% EXTRAÇÃO				
	NaOH	NH ₄ OH	Mea	Dea	Tea
2,0	ZERO	ZERO	2	6	4
3,0	5	23	31	41	49
4,0	45	69	71	74	80
5,0	78	--	--	--	--
6,0	94	---	--	--	--

TABELA V.4 -- Basicidade das aminas em sol. aquosa a 25°C /22/.

BASE	Kb	pKb
Amônia	$1,68 \times 10^{-5}$	4,78
Etanolamina	$3,15 \times 10^{-5}$	4,50*
Dietanolamina	$7,64 \times 10^{-6}$	5,12
Trietanolamina	$5,78 \times 10^{-7}$	6,24

* Em uma outra referência /21/ encontramos o valor de 4,75 para o pKb dessa amina.

De qualquer forma, é razoável supormos que mesmo havendo uma variação numérica no valor de Kb, a ordem de força das bases não será alterada. Isso pode ser verificado experimentalmente: quando utilizamos solução de Tea (1 M) para o ajuste de acidez, o pHFU não ultrapassa o valor de 8,0. Já com o uso de hidróxido de amônio, o pHFU chega facilmente acima desse valor. E com o uso de NaOH, valores maiores que 10,0 são atingidos facilmente.

Esta peculiar ordem das bases, no que se refere à eficiência da extração, é realmente interessante mas não muito esclarecedora até o momento. Nossas experiências subsequentes, entretanto, iriam mostrar que ela é, até certo ponto, bastante lógica. Voltaremos a nos referir a ela mais a frente, no capítulo VI.

V.B.1 - Estudo de hidrólise e extração sem o agente quelante.

Ja foi demonstrado por outros autores /05, 24/ que alguns metais são facilmente hidrolisáveis em fase única. A extensão da hidrólise depende principalmente da natureza do metal, mas também da composição da FU, presença ou não de um agente quelante e tempo decorrido entre o ajuste de pHFU e a separação de fases.

Como dissemos no início deste capítulo, nenhum problema de hidrólise foi relatado para o Níquel em trabalhos anteriores. Mas nesses trabalhos sempre existiu a presença de um agente quelante, e o tempo entre a preparação e extração geralmente não ultrapassava os cinco minutos. Para nossas próximas experiências necessitávamos verificar até que ponto a hidrólise não ocorre. Preparamos, portanto, uma solução FU contendo 400 microgramas do metal, mas sem o agente quelante, e aumentamos gradualmente o pH-FU na faixa de um a 7,5, tanto com Tea como com hidróxido de amônio. Em nenhum dos casos observamos precipitação ou turvação da solução, características da hidrólise o metal, mesmo após quatro horas de repouso (para as soluções em pHFU = 7,5). Guardamos essas soluções em frascos com tampa de pressão e, após 48 horas, apresentavam-se totalmente turvas. Isso mostra que apesar de uma cinética bastante lenta, a hidrólise ocorre. Desse modo, limitamos todas as nossas experiências a um prazo de espera máximo de duas horas.

Nosso passo seguinte foi o de verificar a validade da nossa quarta hipótese inicial, ou seja, a da formação e extração de um complexo Metal-Tea.

Trabalhos encontrados na literatura mostram que é possível preparar e identificar complexos de Tea com vários metais de transição, Níquel inclusive /04, 45/.

Por outro lado, com o nosso método de trabalho gastamos aproximadamente dois mililitros de uma solução 1 M de Tea para o ajuste de pHFU. Somados aos 14,5 ml da solução FU, temos uma concentração final de Tea de 0,12 M para $4,13 \times 10^{-4}$ M do metal, ou seja, uma relação molar Tea/Metal de 290/1. Essa proporção é, inclusive, bem maior do que a TTA/Metal (38/1) utilizada para uma extração de 100%.

Fizemos então uma série de extrações de Níquel, sem o agente quelante TTA, ajustando o pHFU na faixa de 3,0 a 6,0 com Tea. Em nenhuma delas conseguimos obter qualquer extração do metal.

Fizemos outra experiência: neutralizamos 2,0 ml de solução aquosa de Tea 1 M (pH = 7,0) com algumas gotas de ácido nítrico concentrado. Chamaremos essa solução de "solução HTea" para diferenciá-la da usada no ajuste de pHFU. Utilizamos essa solução para a formação da FU (no lugar da água deionizada normalmente utilizada), e procedemos novamente à extração na ausência de TTA, ajustando o pHFU com Tea. Desse modo a relação molar Tea/Metal dobrou, passando a ser de 580/1. Novamente não houve extração, permanecendo o Níquel na fase aquosa.

Estas experiências mostram que mesmo havendo a formação do complexo Tea-Metal em FU, ele não pode ser extraído por esse método. Existe até a possibilidade de, a partir de uma certa concentração, a Tea presente dificultar a extração, competindo com o agente quelante pelo metal.

V.B.2 - Extrações com TTA e excesso de Tea.

Uma vez determinado que o complexo Metal-Tea não é extraído, precisávamos saber se o aumento na porcentagem de extração é proporcional à quantidade de Tea presente na fase única. Fizemos então uma nova série de extrações adicionando quantidades crescentes de Tea às soluções.

Preparamos essas soluções substituindo total, ou parcialmente, a água usada na formação da FU pela "solução HTea" descrita no item anterior. Em todos os casos, mantivemos constante o volume total (2,0 ml) da "parte aquosa" da fase única.

Após a preparação das soluções, ajustamos o pHFU em 3,0, com hidróxido de amônio ou Tea, e efetuamos as extrações. Os resultados estão na tabela V.5.

TABELA V.5 -- Extração de Ni com TTA em presença de Tea neutralizada (bases Tea e hidróxido de amônio)

- Volume da FU: 14,5 ml
 - Conc.do Ni: $4,7 \times 10^{-2}$ M
 - Massa do Níquel: 400 μ g
 - Conc.do TTA: $1,8 \times 10^{-2}$ M
 - Relação molar TTA/Ni: 38,3
 - pHFU = 3,0

VOL.DE HTea AD.(ml)	VOL.DE AGUA AD. (ml)	BASE	REL. MOLAR Tea/Metal	% EXTRAÇÃO
0,0	2,0	NH ₄ OH	ZERO	23
		Tea	294	49
0,5	1,5	NH ₄ OH	73	19
		Tea	367	29
1,0	1,0	NH ₄ OH	146	19
		Tea	440	34
1,5	0,5	NH ₄ OH	220	23
		Tea	514	24
2,0	0,0	NH ₄ OH	294	19
		Tea	588	29

OBS: HTea = solução aquosa de Tea (1 M) neutralizada a pH = 7,0

Note-se que nesta tabela os valores para a relação molar Tea/Metal são sempre muito maiores quando usamos a Tea para o ajuste de acidez, já que estamos considerando a quantidade total de Tea adicionada, ou seja, a colocada inicialmente na solução HTea mais a adicionada para o ajuste de pHFU. Como são necessários aproximadamente dois mililitros da solução da base para atingir $\text{pHFU} = 3,0$ (partindo de $\text{pHFU} = 1,0$), em todos os pontos da tabela existe uma quantidade constante a mais de Tea quando usamos essa base, e é essa a diferença que aparece no cálculo da relação molar.

Os números dessa tabela nos surpreenderam bastante, já que baseados em nossas hipóteses iniciais, esperávamos que a porcentagem de extração aumentasse ou se mantivesse constante, mas não que diminuísse e de forma acentuada como aconteceu com o emprego de Tea como base.

Em princípio isso poderia ser explicado pela formação de um complexo iônico Metal-Tea, o que impediria a sua extração pelo TTA. E o fato do efeito ter sido bem maior quando do uso de Tea para o ajuste de acidez seria também lógico, já que esta base estaria presente em muito maior quantidade. Mas, nesse caso, quanto maior a quantidade de base adicionada, maior deveria ser o efeito, e isso não ocorre. A diminuição na extração é praticamente constante quando usamos hidróxido de amônia (de 23 para 19%), e varia de modo mais significativo (e aleatório) com a Tea (de 48 para 24%).

V.B.3 - Extrações com misturas de bases e estudo cinético.

Para melhor compreendermos o "efeito Tea" restam algumas questões que não foram esclarecidas pelas experiências realizadas até o momento. Por exemplo: as experiências mostram que a quantidade de base adicionada não é responsável pelo aumento da extração. Mas será que faixa de pHFU em que ela é adicionada é importante para o aparecimento do fenômeno?

No início desse capítulo nos referimos a um trabalho de SCHWEITZER e McCARTY /44/, que mostra o efeito da adição de um ligante neutro sobre a extração convencional de Ytrio por TTA, principalmente em pH acima de quatro, onde a hidrólise é mais importante. Procuramos averiguar se ocorre um efeito desse tipo em fase única da seguinte maneira: preparamos várias soluções FU para a extração, elevando o pHFU de 1,0 até 1,5 com uma das bases (hidróxido de amônia ou Tea) e deste valor até 3,0 com a outra. Dessa forma teríamos a adição de Tea em duas faixas de pHFU diferentes. A comparação dos resultados poderia nos dar uma indicação da existência ou não de um problema de hidrólise do metal.

Um segundo ponto a se verificar é se existe algum efeito cinético envolvido. Como já dissemos, o tempo decorrido entre o ajuste de pHFU e a extração foi sempre inferior a cinco minutos. Mas já foi demonstrado que, em alguns casos, a cinética de reação e hidrólise tem um papel importante em extrações por FU /05/. A questão que se coloca aqui é o que aconteceria se transcorresse um tempo maior entre o ajuste de pHFU e a separação de fases. Para responde-la, fizemos uma série de extrações com soluções FU

120 minutos após o ajuste de pHFU. Os resultados destas duas experiências são apresentados na tabela V.6.

TABELA V.6 -- Extrações com mistura de bases e estudo cinético.

- Volume da FU: 14,5 ml
- Concentração do Níquel: $4,7 \times 10^{-4} M$
- Concentração do TTA: $1,8 \times 10^{-2} M$
- Relação molar TTA/Metal: 38,3
- Massa do Níquel: 400 μg

BASE		TEMPO	% EXTRAÇÃO
pHFU 1,0 à 1,5	pHFU 1,5 à 3,1	(min.)	
NH ₄ OH	NH ₄ OH	< 5	20
		120	21
Tea	Tea	< 5	48
		120	46
NH ₄ OH	Tea	< 5	28
		120	34
Tea	NH ₄ OH	< 5	37
		120	34

A análise dessa tabela mostra que não existe um efeito cinético (nessa faixa de tempo) quando usamos somente uma das bases em toda a faixa de pHFU (1,0 à 3,0). Mesmo a diferença de 3 pontos percentuais, no caso da Tea, é muito pequena para apontar um efeito desse tipo.

Quando empregamos as duas bases acontecem duas coisas: em primeiro lugar, as quantidades extraídas são intermediárias em relação às bases puras. E quando começamos o ajuste com Tea (pHFU entre 1,0 e 1,5), mais metal é extraído do que quando usamos hidróxido de amônia (37 contra 28 %). Isso poderia, em princípio, indicar um maior efeito da Tea nessa faixa de pHFU. Não podemos esquecer, entretanto, que elevar o pHFU de 1,0 até 1,5 requer uma quantidade de base cerca de duas vezes maior do que a necessária para ir de um e meio até três. Isso significa que quando temos uma extração maior, temos também mais Tea presente.

O segundo ponto é o fato das extrações efetuadas após duas horas terem a mesma eficiência, não importando qual base foi adicionada primeiro. Isso mostra que a complexação do metal continua ocorrendo com o tempo quando usamos primeiro amônia (a extração sobe de 28 para 34%), e há uma descomplexação quando usamos primeiro Tea (desce de 37 para 34%). Podemos afirmar isso com segurança, pois nesses casos especificamente as extrações em paralelo apresentaram diferenças entre si sempre inferiores a dois pontos percentuais. Estranhamente isso não ocorre quando usamos somente uma das bases, como já vimos.

Dessas experiências podemos concluir que o "efeito Tea" não se deve à cinética de reação. O pequeno efeito notado quando

da mistura das bases, mesmo se fosse observado quando usamos apenas uma delas, não poderia explicar a diferença de mais de 25% nas extrações com bases puras.

Por outro lado, elas dão uma indicação de que, pelo menos em um primeiro momento, a quantidade de Tea adicionada é importante para a extração, o que aparentemente contradiz as experiências anteriores. Surge então uma nova pergunta: será que apesar da quantidade de Tea presente em fase única não ser importante, a forma como ela é adicionada o é? Ou, de outra maneira, será que a quantidade de Tea presente na *solução de ajuste de pHFU* é importante? Nesse caso, todo (ou quase todo) "efeito Tea" ocorreria no instante em que estamos ajustando o pHFU.

Para responder a essa questão, fizemos uma nova série de extrações ajustando o pHFU com misturas de bases, mas adicionadas simultaneamente. Usamos para o ajuste da acidez soluções aquosas que continham uma mistura das duas bases (hidróxido de amônio e Tea). Essas soluções foram preparadas por mistura (em várias proporções) das soluções das duas bases (1 M) usadas normalmente. Os resultados são apresentados na tabela V.7.

Os resultados mostram claramente que a porcentagem de extração aumenta efetivamente com o aumento da quantidade de Tea. Com até 80% de Tea, a extração permanece praticamente inalterada, mas daí para frente ela vai diminuindo progressivamente com a diminuição desta base. Mostra também que o efeito não é sinérgico, ou seja, ele é praticamente linear com a quantidade de base adicionada.

TABELA V.7 - Extrações com misturas de bases (amônia e Tea).

- Volume da FU: 14,5 ml
- Concentração do Níquel: $4,7 \times 10^{-4}$ M
- Concentração do TTA: $1,8 \times 10^{-2}$ M
- Relação molar TTA/Metal: 38,3
- Massa do metal: 400 μ g
- pHFU de extração: 3,1

RELAÇÃO Tea(1M)/NH ₄ OH(1M) vol./vol. (em %)	% EXTRAÇÃO
100/ZERO	48 *
80/20	47 **
60/40	34
40/60	30
20/80	28
ZERO/100	21

* Média de três extrações; ** Média de quatro extrações.

A mais importante conclusão que podemos tirar destas experiências é a de que praticamente toda a diferença ocorre no momento do ajuste da acidez, independentemente de outros fatores que possam influir durante o tempo em que a fase única fica em repouso, ou durante a separação de fases.

V.B.4 - Adição do metal após a formação de fase única.

A confirmação de que o fenômeno ocorre principalmente durante a adição da base realça a possibilidade de estar havendo a hidrólise do metal, já que localmente temos uma grande concentração da base (é a nossa hipótese número 3). O que aconteceria então se o metal fosse adicionado após a formação da fase única e o ajuste de pHFU? Nesse caso a hidrólise deveria ocorrer (se ocorresse) com menor intensidade e as diferenças nas extrações diminuiriam ou mesmo desapareceriam.

Fizemos essa experiência preparando soluções sem o metal e ajustando o pHFU em 5,0. A seguir adicionamos a solução estoque do metal que, sendo ácida, fez com que o pHFU diminuísse para aproximadamente 3. Os resultados das extrações dessas soluções estão na tabela V.8.

Novamente não aconteceu o que poderíamos esperar. A porcentagem de extração diminuiu com as duas bases, mas ainda aparece uma acentuada diferença entre elas. E novamente a experiência serviu para nos mostrar o que provavelmente não é responsável pela ocorrência do fenômeno (no caso, a hidrólise do metal), mas não nos permite uma conclusão do porque ele acontece.

TABELA V.8 - Adição do metal após a formação da fase única.

- Volume da fase única: 14,5 ml
- Concentração do Níquel: $4,7 \times 10^{-4} M$
- Concentração do TTA: $1,8 \times 10^{-2} M$
- Relação molar TTA/Metal: 38,3
- Massa do Níquel: 400 μg

BASE	pHFU		% EXTRAÇÃO
	(inicial)	(final)	
Tea	5,0	2,8	23
NH ₄ OH	5,0	2,9	14

pHFU inicial: antes da adição do metal
pHFU final: após a adição do metal

V.B.5. - Efeito da adição de nitrato de sódio à água de separação.

Antes de passarmos às curvas de complexação, queríamos verificar o efeito da separação de fases no nosso sistema. Sabemos que o efeito salino, encontrado na extração convencional, também pode ser utilizado em fase única. Nesse caso o sal é adicionado à água de separação e, mesmo em baixas concentrações, pode aumentar a porcentagem de extração /05/ e estabilizar a extra-

ção na faixa intermediária de pHFU, evidenciado pela menor discrepância entre as extrações em paralelo /38/.

Fizemos um estudo desse efeito através de extrações, nas quais adicionamos quantidades crescentes de nitrato de sódio à água de separação. Nessas experiências ajustamos o pHFU em 3,0 com solução aquosa de Tea. Os resultados estão na tabela V.9.

Nessa tabela preferimos apresentar as extrações em paralelo, pois em alguns casos houve uma diferença razoável entre elas. Esse fato é bastante interessante, já que os trabalhos da literatura indicam exatamente o contrário. De qualquer forma, esses trabalhos se referem a outros metais e, além disso, as diferenças não apareceram em todas as concentrações do sal.

Com relação à extração em si, notamos que para as concentrações mais altas do sal não ocorrem mudanças em relação à água pura (e também não há grande diferença entre as paralelas). Quando utilizamos $1 \times 10^{-4} M$ do sal, notamos um sensível aumento na quantidade de metal extraído e também aparece a maior diferença entre as paralelas.

Com a diminuição da concentração do sal, a quantidade de metal extraído também tende a voltar ao nível "normal" (da água pura), e as paralelas a se aproximarem. De qualquer forma, a precisão desses resultados não nos permitem maiores comentários sobre o efeito salino. Apenas nos confirmam a sua existência (no nosso sistema), e que existe um ponto em que é máximo, mas não é uma função linear da concentração do sal.

TABELA V.9 -- Efeito da adição de NaNO_3 à água de separação

- Volume da FU: 14,5 ml
- Concentração do Níquel: $4,7 \times 10^{-4} \text{M}$
- Concentração do TTA: $1,8 \times 10^{-2} \text{M}$
- Relação molar TTA/Metal: 38,3
- pHFU de extração: 3,1 (ajustado com Tea)

Concentração de NaNO_3 (moles/litro)	% EXTRAÇÃO	% EXTRAÇÃO MÉDIA
1	47	49
	50	
4×10^{-2}	48	49
	50	
1×10^{-4}	56	60
	63	
4×10^{-6}	49	46
	42	
1×10^{-8}	53	55
	56	

V.B.6 - Ajuste de pHFU com solução alcoólica de base.

Até o momento descobrimos com certeza que o "efeito Tea" ocorre, pelo menos em grande parte, no momento do ajuste de pHFU. Isso significa que a interação entre a solução aquosa da base e a solução FU deve ter influência sobre esse efeito. Se acontece a hidrólise do metal nesse momento, por exemplo, a relativamente grande quantidade de água adicionada deve agravar o problema. O que aconteceria se mudássemos a solução de ajuste para uma solução alcoólica? Fizemos a experiência e os resultados são apresentados na tabela V.10.

Como estávamos trabalhando nessa época com a adição de nitrato de sódio à água de separação, fizemos essas experiências separando as fases com uma solução $10^{-4}M$ do sal.

Observando os resultados, verificamos que a porcentagem de extração aumenta significativamente tanto com o uso de Tea como de amônia, e há ainda uma acentuada diferença entre elas. Isso significa que a experiência não acrescenta nenhum conhecimento novo ao "efeito Tea", mas mostra um outro totalmente novo, que não foi relatado em nenhum trabalho sobre fase única até o momento.

TABELA V.10 -- Ajuste de pHFU com solução alcoólica de base.

- Volume da FU: 14,5 ml
- Concentração do Níquel: $4,7 \times 10^{-4} M$
- Concentração do TTA: $1,8 \times 10^{-2} M$
- Relação molar TTA/Metal: 38,3
- pHFU de extração: 3,1

SOL. ALCOÓLICA DE BASE (1 M)	% EXTRAÇÃO	% EXTRAÇÃO MÉDIA
Tea	74	72
	70	
NH ₄ OH	43	46
	49	

Esses resultados nos fizeram pensar em como a composição da fase única estaria agindo sobre os equilíbrios envolvidos na extração. Sim porque há uma grande variação na composição da FU após o ajuste da acidez, como mostramos na tabela V.11. Nela estamos assumindo que o volume total da solução FU é igual à soma dos volumes das soluções que entram na sua composição. E que são adicionados aproximadamente dois mililitros de solução aquosa de base (de Tea ou amônia) para elevarmos o pHFU de 1,0 até 3,0. Com

a solução alcoólica gastamos mais ou menos o dobro disso no caso da Tea, e cerca de quatro vezes mais quando usamos amônia. Considerando que todas as soluções são 1 M, essa diferença de volumes também é surpreendente.

TABELA V.11 - Composição da fase única.

COMPONENTE	F.MOLAR			
	inicial	ajuste aq.	ajuste alc.	
			Tea	NH ₄ OH
AGUA	0,40	0,57	0,35	0,31
ETANOL	0,46	0,33	0,52	0,57
MIC	0,14	0,10	0,13	0,11

Faltam ainda respostas para questões fundamentais para compreendermos o que acontece na fase única. Até o momento estamos pensando na fase única apenas como um solvente, mas talvez ela possa ser melhor descrita como uma mistura de solventes. Isso poderia implicar, por exemplo, que o metal estaria sendo solvatado não exatamente pela FU, mas preferencialmente pela água contida na FU, o mesmo acontecendo com as outras substâncias, dependendo da sua maior ou menor afinidade com um dos solventes que compõe a solução.

Esse efeito merece um estudo mais aprofundado, mas que foge aos objetivos deste trabalho. Ele mostra que a metodologia com que trabalhamos ainda não está otimizada, podendo ser melhorada em muito.

Nesse momento já começávamos a imaginar que um só efeito não seria suficiente para explicar todos os resultados obtidos. O mais provável seria que um conjunto de fatos estivesse acontecendo ao mesmo tempo, e que a esses fenômenos interligados estávamos chamando simplesmente de "efeito Tea".

Uma coisa porém estava ficando clara: fosse qual fosse esse conjunto de efeitos, nós precisávamos obter uma maneira de estudá-los separadamente, ou melhor, procurar um meio de isolar o mais possível os "efeitos Tea" e, aí sim, achar as suas causas. Uma boa maneira de fazermos isso seria estudá-lo através de curvas de complexação em fase única. Dessa forma, poderíamos evitar pelo menos os fenômenos que ocorrem durante a separação de fases, dos quais sabemos muito pouco também. E foi o que fizemos em seguida.

V.C - Curvas de complexação do Níquel em fase única.

Uma das principais diferenças entre as técnicas de extração convencional e por fase única é que nesta última tanto o metal como o agente quelante estão solubilizados na mesma fase líquida. Como o TTA forma complexos coloridos com a maioria dos metais de transição /05, 24, 47/, a reação de complexação em função da acidez pode ser seguida através de medidas de pHFU e da absorbância da solução na região do visível do espectro. Essa característica permite, entre outras coisas, que possamos construir não só as curvas de extração, mas também curvas de complexação do metal em função do pHFU da solução.

Embora MANZANO /23/ tenha demonstrado que a complexação de um metal em fase única não implica necessariamente na sua extração posterior, as curvas obtidas por SILVA para a complexação /49/ e extração /50/ do Níquel no sistema água-etanol-MIC são bastante semelhantes. Isso significa que poderíamos estudar o "efeito Tea" através das curvas de complexação em função do pHFU e da base utilizada, de modo análogo ao que fizemos com as extrações. Com isso teríamos imediatamente duas vantagens: primeiramente estaríamos isolando o fenômeno que nos interessava de outros que poderiam ocorrer durante a separação de fases. Lembramos que, até esse momento, todas as experiências realizadas indicavam que o efeito ocorre antes da separação de fases. Além disso, teríamos também uma substancial economia de tempo nas experiências, uma vez que a parte mais demorada de todo o processo de extração por fase única vem depois da separação de fases.

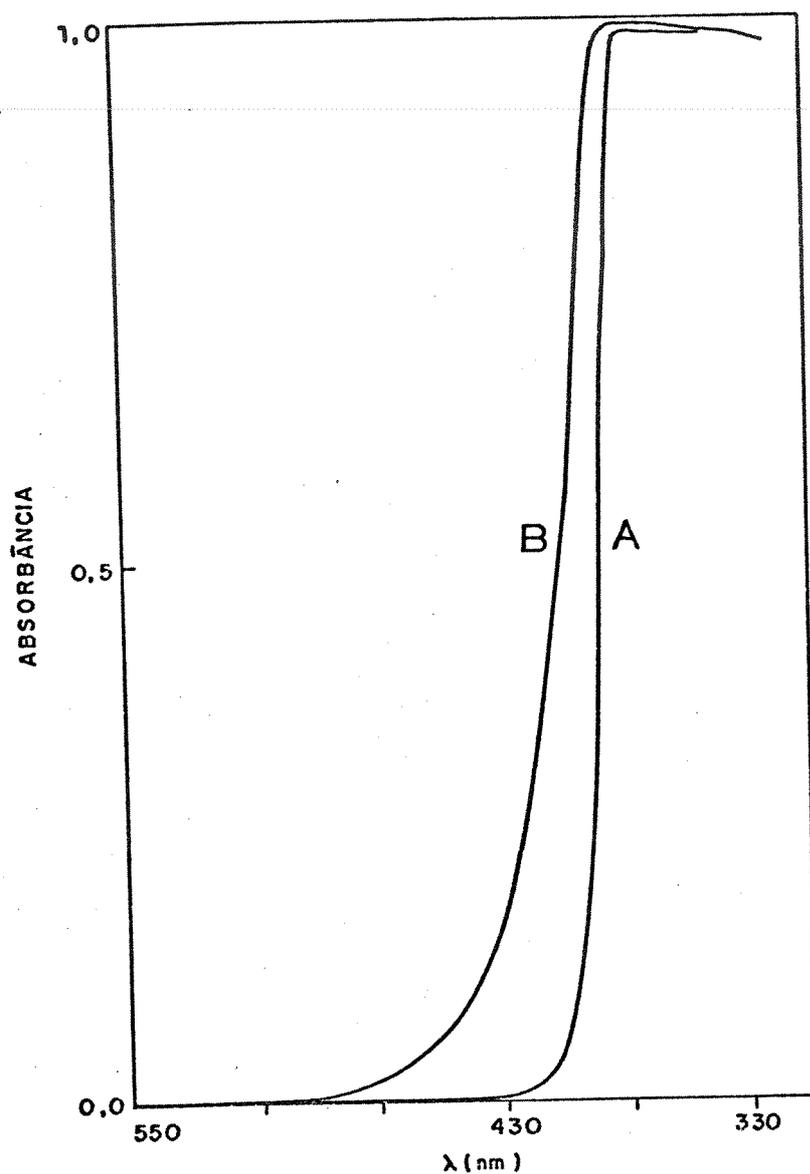
A primeira coisa que precisávamos determinar antes de construir as curvas era em que comprimento de onda faríamos as medidas. Normalmente, medidas desse tipo são feitas no ponto onde a absorbância da espécie de interesse é máxima, de modo que o nosso primeiro passo foi obter um espectro do quelato na região do visível e ultravioleta. Esse espectro, obtido usando uma solução "branco" em relação ao metal como referência, apresentou um pico de absorbância em 394 nm. Mais tarde descobriríamos que esse pico na verdade não é devido à máxima absorção do quelato, mas a uma característica do método que estávamos utilizando para obtê-lo. Como esse fato não teve influência sobre as experiências que se seguiram, deixamos para apresentá-lo, assim como as explicações cabíveis, no apêndice A.

O fato é que em 394 nm TTA também absorve de maneira intensa, podendo causar interferências na construção das curvas de complexação de duas maneiras: devido a um desbalanceamento que ocorre entre a quantidade do quelante presente na amostra e na referência (devido ao consumo do reagente para formar o quelato), ou devido à mudanças no equilíbrio entre as formas enol e ceto-hidrato do composto. Esses dois fatores são função da acidez do meio, e as curvas que queríamos construir eram justamente em função do pHFU das soluções.

Para contornarmos esse problema tiramos mais dois espectros, um de TTA e outro do complexo, usando como referência uma solução FU pura, que apresentamos na figura V.C.1. Por eles podemos observar que a absorção de TTA vai até aproximadamente 420 nm, enquanto que a do complexo chega a 470 nm. Isso nos levou a

fazermos as medidas em 420 nm, onde teríamos uma sensibilidade relativamente baixa, mas em compensação não teríamos a interferência do TTA.

FIGURA V.C.1 - Espectros de TTA e de Ni-TTA em FU.



VOLUME DA FU: 14,5 ml - CURVA A: $1,8 \times 10^{-2} M$ de TTA
CELA: 1,0 cm (de vidro) - CURVA B: $1,8 \times 10^{-2} M$ de TTA e
pHFU: 6,0 $4,7 \times 10^{-4} M$ de Ni

Para compensar a menor sensibilidade, nós preparamos as soluções FU com o dobro da quantidade de metal que era utilizada nas extrações. Poderíamos ter aumentado a concentração de TTA mas, nesse caso, estaríamos aumentando justamente a quantidade do composto interferente das nossas medidas. Com isso, temos que tomar um certo cuidado quando fizermos comparações entre as curvas de extração e de complexação, uma vez que a relação molar TTA/Metal é um fator importante em sistemas de extrações (tanto convencional como por FU).

Já mostramos que as soluções FU podem permanecer até duas horas em repouso antes da separação de fases sem que isso afete as extrações. Isso porém não era suficiente para nos garantir que o mesmo iria acontecer com a absorbância das soluções. E no caso da complexação, o tempo de manuseio das amostras seria necessariamente maior do que nas extrações. Por isso, era imperativo que fizéssemos um novo teste sobre a cinética das reações em FU.

Esse teste consistiu em prepararmos duas soluções FU, ajustar os pHFU em 3 e 6,5 e medirmos suas absorbâncias e pHFU de 10 em 10 minutos durante uma hora e meia (usando soluções FU puras como referência). O teste estava programado para duas horas, mas como as soluções não sofreram absolutamente nenhuma alteração nos primeiros 90 minutos resolvemos interromper a experiência nesse ponto. Guardamos as soluções em frascos escuros providos de tampa de pressão e, cinco dias após, repetimos as medidas. Essas últimas medidas foram idênticas às primeiras, o que indica que soluções FU com TTA são bastante estáveis quanto a absorbância.

De posse desses resultados, começamos a construir as curvas propriamente ditas. Para evitar termos que preparar muitas soluções branco, resolvemos usar como referência fase única pura. Não esperávamos ter interferências, uma vez que o complexo deveria ser a única espécie que absorve nesse comprimento de onda (vide espectros na figura V.C.1). Em todo o caso, preparamos algumas soluções branco, ajustamos o pHFU em determinados valores e medimos suas absorbâncias contra FU pura. Os resultados estão na tabela V.C.1.

Podemos verificar por essa tabela que na faixa de maior interesse para o nosso trabalho (pHFU entre 2,0 e 4,0), a variação de absorbância com o pHFU das soluções branco é mínima para todas as bases testadas. Em soluções mais básicas começam a aparecer absorções um pouco maiores em alguns casos. Um fato a se destacar é a maior absorção da solução contendo Dietanolamina (Dea) em relação às outras. De qualquer modo, a variação dessa absorção na faixa de pHFU entre 2 e 4 também é mínima. Esse ponto é importante pois nas próximas tabelas e nos gráficos aparecem as medidas feitas contra FU pura, e no caso de comparações essas absorções devem ser levadas em conta.

TABELA V.C.1 -- Absorbância de soluções FU brancos.

- Volume da FU: 14,5 ml
- Concentração de TTA: $1,8 \times 10^{-2}$ M
- Referência: FU pura

pHFU	BASE	ABSORBANCIA
2,0	Tea	0,000
	NH ₄ OH	0,004
	NaAc	0,004
	NaOH	0,005
	Dea	0,017
5,0	Tea	0,004
	NH ₄ OH	0,008
	NaAc	--#--
	NaOH	--#--
	Dea	0,015
6,5	Tea	0,022
	NH ₄ OH	0,012
	NaAc	0,012
	NaOH	0,006
	Dea	0,025

Nesse estudo de complexação, incluímos o acetato de sódio como reagente utilizado para controle de acidez, porque queríamos fazer uma experiência com outra molécula orgânica que não fosse uma amina, e que tivesse poucas possibilidades de formar um complexo (ou um aduto) com o metal. Tentamos também ajustar a acidez com Bórax, mas não conseguimos devido à sua baixa solubilidade neste sistema. Com isso teríamos um reagente inorgânico que não libera íons hidroxila na solução, e portanto deveria dificultar a hidrólise do metal ou a destruição do agente quelante, caso fosse um desses o responsável pelo "efeito Tea".

Apresentamos na tabela V.C.2 os resultados obtidos com o uso de Tea e hidróxido de amônio. E na tabela V.C.3, os obtidos com hidróxido e acetato de sódio, e Dietanolamina.

TABELA V.C.2 - Curvas de complexação de Níquel com TTA obtidas com Tea e hidróxido de amônio.

- Volume de FU: 14,5 ml
- Concentração do Níquel: $9,4 \times 10^{-4} M$
- Concentração do TTA: $1,8 \times 10^{-2} M$
- Referência: FU pura

pHFU	ABSORBÂNCIA	
	Tea	NH ₄ OH
1,0	0,010	0,008
2,0	0,050	0,013
2,5	0,038	0,020
3,0	0,092	0,052
3,5	0,105	0,098
4,0	0,135	0,136
4,5	0,166	0,160
5,0	0,183	0,190
6,0	0,360	0,350
6,5	0,290	0,300

TABELA V.C.3 -- Curvas de complexação de Níquel com TTA obtidas com Dea, hidróxido e acetato de sódio.

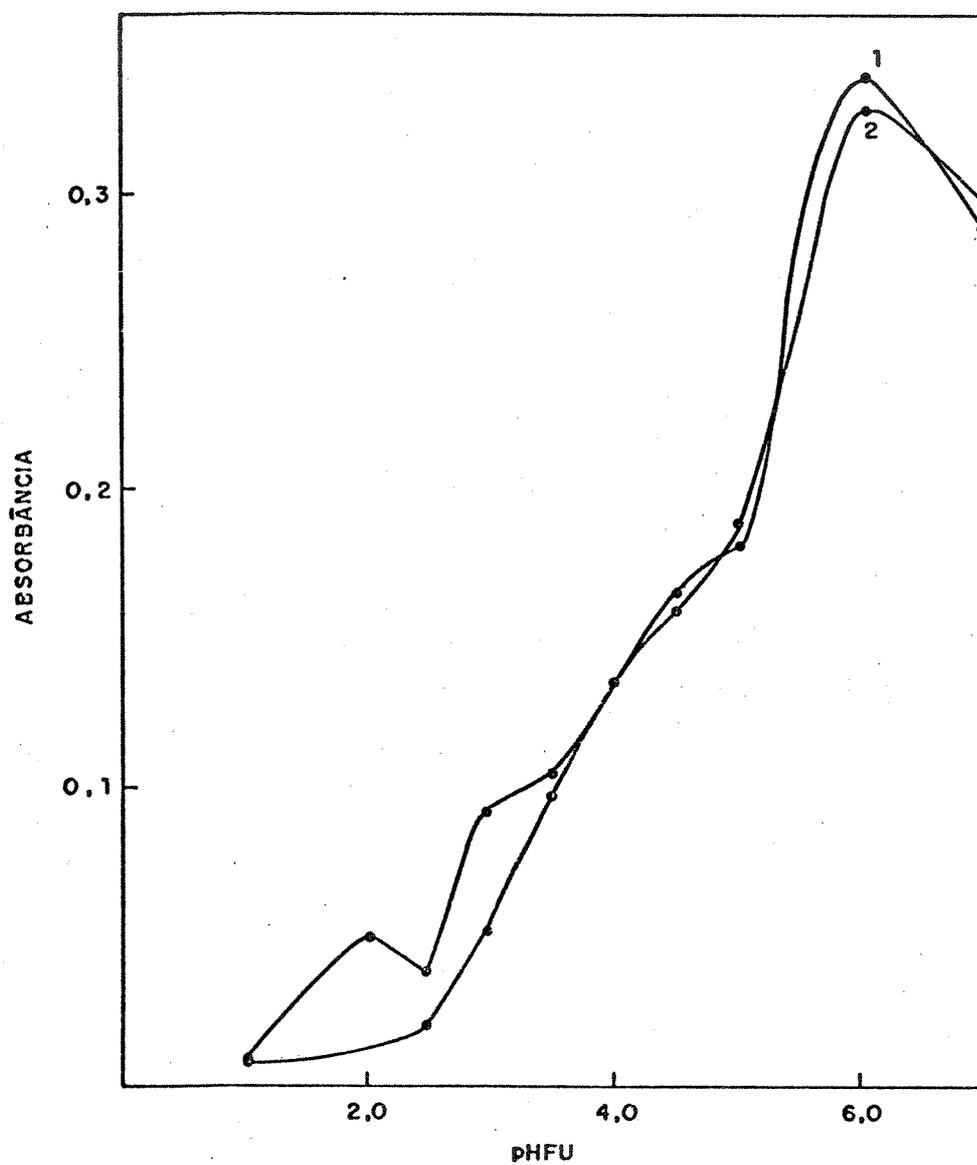
- Volume de FU: 14,5 ml
- Concentração do Níquel: $9,4 \times 10^{-4}$ M
- Concentração do TTA: $1,8 \times 10^{-2}$ M
- Referência: FU pura

pHFU	ABSORBANCIA		
	Dea	NaAc	NaOH
1,0	0,008	0,004	0,000
2,0	0,020	0,012	0,006
3,0	0,077	0,058	0,018
4,0	0,203	0,135	0,072
5,0	0,233	0,195	0,159
6,0	0,305	0,295	0,203
6,5	0,345	0,295	0,211

Para uma melhor visualização dos resultados, plotamos os valores das tabelas acima (tabelas V.C.2 e 3) em gráficos de absorbância versus pHFU. As curvas obtidas com Tea e amônio estão na figura V.C.2.

FIGURA V.C.2 -- Curvas de complexação do Níquel com TTA obtidas com Tea e hidróxido de amônio.

- Volume de FU: 14,5 ml
 - Concentração do Níquel: $9,4 \times 10^{-4} M$
 - Concentração do TTA: $1,8 \times 10^{-2} M$
 - Referência: FU pura
- 1 - Tea
2 - NH_4OH



A observação da figura V.C.2 mostra claramente que na faixa de pHFU entre 2 e 4 a complexação ocorre de maneira mais intensa quando usamos a Tea. Acima desse valor, as duas curvas são praticamente iguais, o que está de acordo com os resultados obtidos com as extrações.

Uma outra coisa que pode ser notada é que, no caso da Tea, já existe uma certa complexação do metal entre pHFU 1 e 2, mas não existe extração. Isso poderia ser explicado, nesse caso, pela maior concentração do metal nestas experiências, mas veremos mais para frente que mesmo com uma quantidade bem menor do metal a complexação continua ocorrendo.

Uma outra observação que pode ser feita é que existe um estranho ponto de descontinuidade na curva da Tea: em pHFU 2,5 a complexação é menor do que em 2,0. Esse efeito não ocorre com o uso da amônia, e não foi observado antes porque praticamente não existe extração abaixo desse valor. E mesmo que houvesse não podemos afirmar que a descontinuidade continuaria ocorrendo. Como dissemos anteriormente, o que acontece na complexação não precisa necessariamente ocorrer na extração, e essas são provas de que isso acontece no nosso sistema.

Observando a região das curvas compreendidas entre pHFU 4 e 5, notamos que existe uma espécie de "ombro". Isso pode indicar a presença de mais de uma espécie absorvendo. Essa outra espécie poderia ser um aduto do tipo TTA-metal-Tea, que era uma das possibilidades que estávamos investigando. Mas isso não explicaria o efeito Tea por dois motivos: primeiro porque aparece também na curva da amônia, e segundo porque está acima da faixa de pHFU onde o efeito é encontrado.

FIGURA V.C.3 - Curvas de complexação do Níquel com TTA obtidas com Dea, hidróxido e acetato de sódio.

-- Volume de FU: 14,5 ml

-- Concentração do Níquel: $9,4 \times 10^{-4} M$

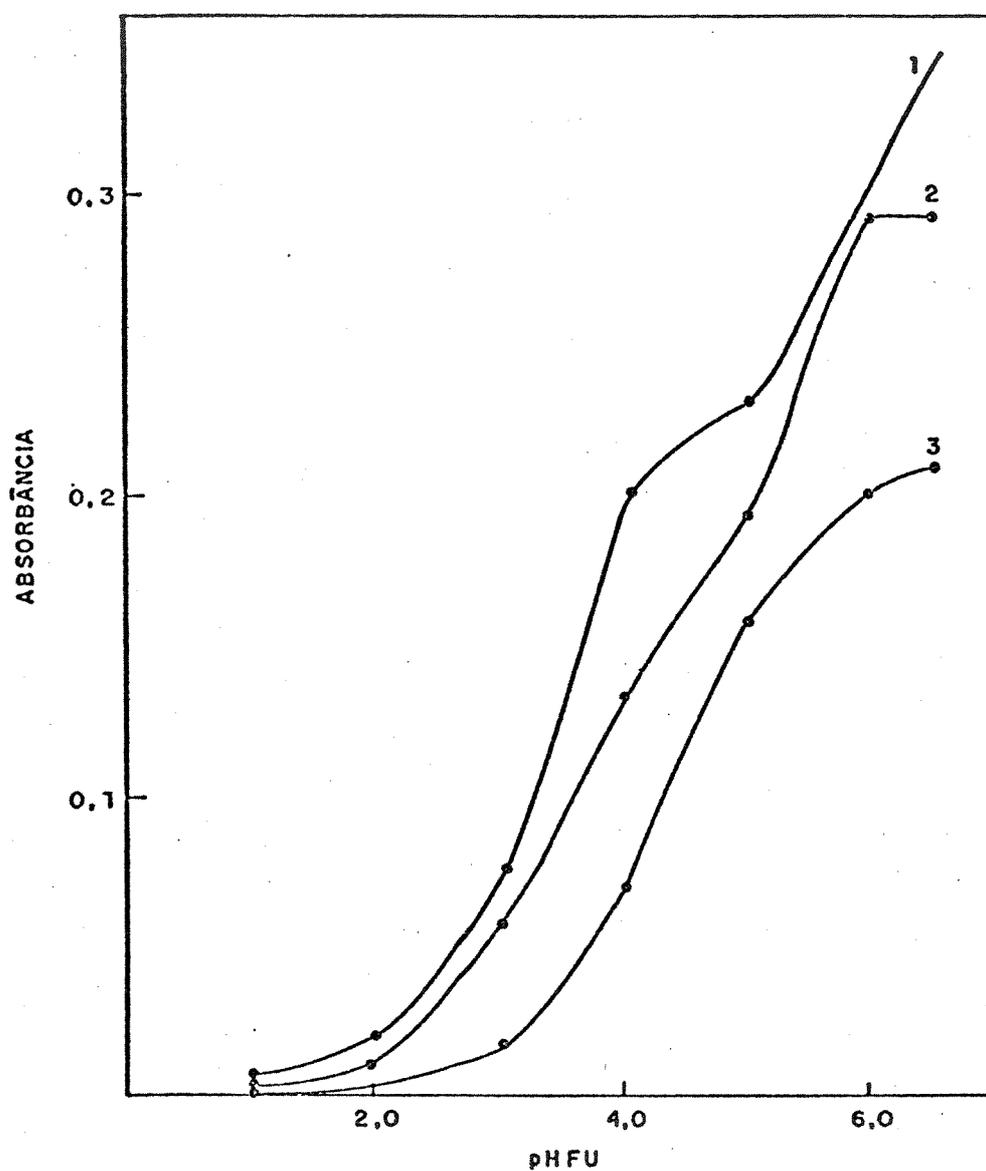
-- Concentração do TTA: $1,8 \times 10^{-2} M$

- Referência: FU pura

1 - Dea;

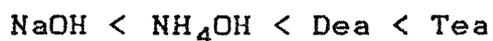
2 - NaAc;

3 - NaOH;



Esta última figura mostra dois pontos importantes. Em primeiro lugar, o ombro que aparece nas curvas da Tea e amônia aparece também para a Dea e o acetato de sódio, mas não na curva do NaOH. Se esse ombro significa realmente a presença de uma outra espécie absorvendo, então todas as bases tem uma interação de maior ou menor grau com o quelato formado, com excessão de NaOH.

O segundo ponto está relacionado com a variação na absorção com relação às diversas bases para um mesmo pHFU. Vamos tomar como exemplo os valores encontrados em pHFU 3,0, onde temos a seguinte ordem de complexação:



Essa ordem coincide exatamente com a de extração. Caso isso aconteça em toda a faixa de pHFU, poderíamos prever como seriam as extrações através das curvas de complexação, que são bem mais fáceis de serem construídas. Não poderíamos prever exatamente o valor numérico da extração, mas saberíamos se mudando de uma para outra base a quantidade extraída aumentaria ou não.

Por esse linha de raciocínio, podemos ter detectado um outro efeito na fase única. Examinando as curvas entre pHFU 4,0 e 5,0, podemos constatar que as absorbâncias são muito maiores quando usamos a Dea. Se fizermos uma analogia com o caso da Tea na faixa de 2,0 a 4,0, poderíamos estar descobrindo um "efeito Dea" em uma região um pouco menos ácida.

Na verdade a coisa não é tão simples assim: se tomarmos o valor máximo de absorbância lido (0,36 em pHFU 6,0, da curva da

Tea) como 100% de complexação, então no mesmo pHFU a complexação obtida com o uso de NaOH deveria ser de aproximadamente 55%, e nós conseguimos extrair 94% do metal com essa base e nesse pHFU. Mesmo se considerarmos que a relação molar TTA/Metal é desfavorável no caso da complexação (usamos 800 microgramas do metal contra 400 na extração), a diferença ainda é muito grande. Trabalhando neste mesmo sistema, SILVA conseguiu extrair mais de 80% do Níquel (400 microgramas) com uma concentração de TTA cinco vezes menor do que a que estamos utilizando /51/.

Podemos sugerir duas explicações para esses fatos. A primeira é que o metal não está sendo complexado em fase única e, por algum mecanismo desconhecido, a reação ocorre durante a separação de fases permitindo a extração. Isso é muito pouco provável mas não impossível, pois já foi verificado que a adição de eletrólitos à água de separação faz com que a porcentagem de extração aumente significativamente. A segunda baseia-se na hipótese de que o ombro que aparece nas curvas significa realmente a presença de outra espécie. Nesse caso, a absorbância lida é uma soma das absorbâncias das duas espécies, e a relação que isso tem com a extração vai depender de como esse segundo composto a está influenciando.

De qualquer forma, a prova de que não podemos relacionar diretamente a influência da base na complexação e na extração surge ao examinarmos os valores conseguidos em pHFU 4,0. Nesse caso, a absorção da curva da Dea é bem maior do que a da Tea (0,203 contra 0,135), e a porcentagem de extração é maior com esta última.

As dúvidas que surgiram quanto à influência da relação molar TTA/Metal sobre a complexação nos levaram a mais um teste. Preparamos uma série de soluções FU com o dobro do volume das que utilizamos até agora (29 contra 14,5 ml). Desse modo nós dobramos a massa do agente quelante, mas mantendo a mesma concentração. A vantagem de mantermos a concentração constante é que não aumentamos a possibilidade de interferência desse composto nas medidas (lembramos que o seu espectro vai até 420 nm, e que fazemos as medidas justamente nesse comprimento de onda). Adicionamos 400 microgramas de Níquel (a mesma quantidade usada nas extrações) e construímos uma nova curva de complexação. A relação molar, que é de 19 nas demais curvas, passa a 62.

Aproveitamos essa experiência para fazer ainda um outro teste. Preparamos uma solução como o descrito acima, mas ajustamos o pHFU com uma solução de Tea 1 M em etanol (construímos a curva com solução aquosa de Tea). Queríamos com isso verificar se o incremento que essa modificação provoca na porcentagem de extração (que vamos chamar de "efeito do solvente" para facilitar) ocorre também na complexação. Os resultados estão na tabela V.C.4 e na figura V.C.4.

Como era de se esperar, os valores de absorbância diminuíram bastante, mas a forma da curva permaneceu aproximadamente a mesma.

TABELA V.C.4. - Curva de complexação de Níquel com TTA obtida com Tea (soluções aquosas e alcoólica).

- Volume de FU: 29,0 ml - Conc. do TTA: $1,8 \times 10^{-2}$ M
 - Conc. do Níquel: $2,9 \times 10^{-4}$ M - Referência: FU pura

pHFU	ABSORBÂNCIA
Bco 2,0	0,006
Bco 5,0	0,008
2,0	0,013
2,5	0,010
3,0	0,014
3,0 *	0,025
3,5	0,024
4,0	0,042
4,5	0,046
5,0	0,050

Bco 2,0 e 5,0: são soluções "branco" em relação ao metal;

* - pHFU ajustado com uma solução alcoólica de Tea (1 M);

O único ponto que mostra uma variação importante está em pHFU 3,0: enquanto na curva anterior a absorbância deste ponto é quase o dobro da registrada em 2,0 (figura V.C.2), nesta os dois pontos têm praticamente o mesmo valor (figura V.C.4). Isso causa uma certa deformidade na curva anterior, justamente na região onde acontecem as maiores diferenças nas extrações. O ponto de descontinuidade em pHFU 2,5 permaneceu, mostrando que não é a variação nas condições experimentais que o causa.

Uma outra constatação importante é que o ajuste de pHFU com a solução alcoólica da base tem uma influência direta já na complexação do metal, o que está evidenciado pela diferença nas absorbâncias das duas soluções de pHFU 3,0.

É importante ressaltarmos que não fizemos um controle rigoroso do volume final das soluções, que podem variar conforme a quantidade de solução de base adicionada para ajustar o pHFU. Isso pode ocasionar uma certa diferença na concentração final do quelato e, portanto, no valor de absorbância. Mas para as soluções aquosas essa diferença de volume é relativamente pequena, de modo que os resultados obtidos são suficientemente precisos para as medidas semi-quantitativas que estamos fazendo.

Quando usamos a solução alcoólica, entretanto, precisamos aproximadamente do dobro do volume em relação à aquosa (vide item V.B.6). Nós não estamos levando em consideração esses fatos quando comparamos as absorbâncias das duas soluções de pHFU 3,0, mas se fizéssemos a correção de volume a diferença aumentaria ainda mais, de modo que as nossas conclusões não seriam alteradas.

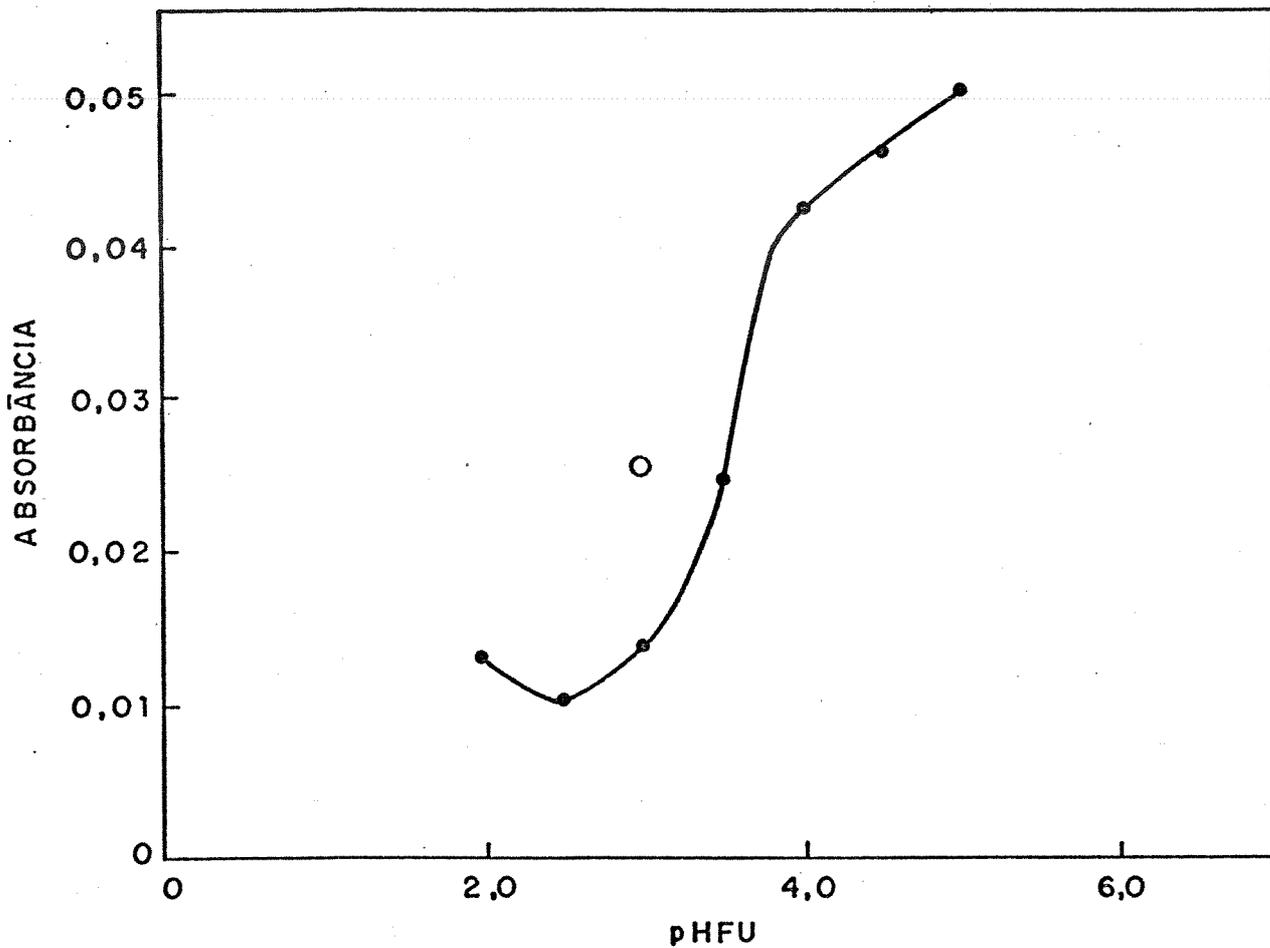
FIGURA V.C.4 - Curva de complexação de Níquel com TTA obtida com Tea (soluções aquosa e alcóolica).

- Volume de FU: 29,0 ml

- Conc. do TTA: $1,8 \times 10^{-2} M$

- Conc. do Níquel: $2,9 \times 10^{-4} M$

- Referência: FU pura



o: pHFU ajustado com solução alcóolica de Tea (1 M).

Esse estudo sobre a complexação em fase única nos forneceram algumas informações valiosas sobre o sistema, como a confirmação de que tanto o "efeito Tea" como o "efeito de solvente" acontecem (pelo menos em parte) antes da separação de fases. Mostrou a possível existência de uma segunda espécie absorvendo em uma região do espectro onde somente o quelato deveria absorver, e que esse composto não está presente quando usamos uma base forte puramente inorgânica (leia-se NaOH). Isso tem uma certa lógica se levarmos em consideração que essa é a única base que não tem nenhuma possibilidade de coordenar-se com o metal.

Mostrou, além disso, que a relação molar TTA/metál tem alguma influência sobre a forma da curva de complexação, e indicou a possibilidade de existir um "efeito Dea" semelhante ao que estamos estudando, que deve aparecer em uma faixa de pHFU menos ácida.

Mas o que esse estudo não indicou foi porque o uso da Trietanolamina faz aumentar a quantidade de metal extraído. De fato, nenhuma das nossas hipóteses iniciais pode ser descartada pelos resultados obtidos nessa fase. As respostas que procurávamos estavam ainda em outra parte, e para achá-las teríamos que enveredar por novos caminhos que nos levassem à solução do problema. Um desses caminhos poderia ser a titulação potenciométrica em soluções FU. E foi por ele que nós começamos uma nova série de experiências, que serão descritas em seguida.

V.D - Titulações potenciométricas e condutométricas em fase única.

No estudo inicial sobre extrações por fase única (no sistema água-acetona-benzeno ou ciclohexano), MARTINS /24/ tituló os ácidos nítrico, perclórico e clorídrico com hidróxido de amônio, e mostrou que, nos dois sistemas, as curvas de titulação desta base tem um comportamento típico de base forte, ao contrário do que acontece em soluções aquosas.

Trabalhando no sistema água-etanol-MIC, SILVA /47/ tituló o ácido perclórico com hidróxido de sódio e amônio, e também as curvas de amônia tiveram um comportamento de base forte.

Esses resultados nos levaram a estudar o comportamento da Tea em fase única. Na tabela V.4 vemos que o pKB de Tea é 6,24, o que indica que ser ela uma base relativamente fraca em meio aquoso. Em fase única, entretanto, ela poderia exibir um comportamento diferente.

Uma vez que esse estudo necessitaria de medidas um pouco mais precisas de pHFU e condutância, resolvemos fazer as experiências sob condições controladas de temperatura. Queríamos, além disso, manter as soluções com a composição o mais próximo possível das que utilizamos nas extrações, que era o nosso parâmetro básico de comparações. A única alteração que fizemos nas soluções foi com relação ao volume total: dispunhamos somente de uma cela encamisada (necessária para a termostatização), e o volume de 14,4 ml não era suficiente para fazermos as leituras. A

preparação das soluções é descrita no capítulo III (PARTE EXPERIMENTAL).

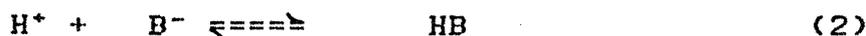
Na maior parte das experiências com extrações nós utilizamos o hidróxido de amônio para a comparação com a Tea. A partir destas experiências, começamos utilizar o NaOH. Essa modificação se deve a dois motivos: em primeiro lugar, as diferenças entre as bases orgânica e inorgânica são maiores quando utilizamos o hidróxido de sódio, e isso poderia facilitar o estudo através de outras técnicas que não a complexação ou extração, como nesse caso. Além disso, as curvas de complexação sugerem que o hidróxido de amônio pode causar uma certa "parcela" do que estávamos chamando de "efeito Tea".

O segundo (e mais forte) motivo, deve-se a uma nova hipótese que surgiu nessa época, que é a da possibilidade de uma interação da Tea diretamente com o TTA, deslocando o equilíbrio entre as formas ceto-hidrato e íon enolato deste último.

Em fase única ocorrem uma série de reações, de associação, dissociação, complexação, neutralização, entre outras. Essas reações, em geral, consomem ou liberam íons em solução. Temos, por exemplo, a dissociação do agente quelante:



ou a neutralização do ácido:



onde B é uma base qualquer.

Esta segunda reação (2) tem influência direta sobre a primeira (1), pois desloca o equilíbrio químico para a direita. Nesse caso, bases diferentes poderiam agir de modo diferente sobre estas reações. Se a Tea pudesse, por exemplo, deslocar o equilíbrio da primeira reação não somente pelo consumo dos íons hidrogênio, mas também através de uma interação com o agente quelante, haveria a possibilidade da liberação de íons TTA em valores de pHFU mais baixos, facilitando a complexação. Essa interação poderia acontecer através do par de elétrons disponível no átomo de Nitrogênio da base.

Por essa linha de raciocínio a di, a monoetanolamina, e até mesmo o hidróxido de amônio poderiam ter esse tipo de interação, em maior ou menor grau. A única base já estudada que dificilmente teria esse comportamento era justamente o NaOH.

A idéia básica, ao iniciarmos esse estudo, era de procurarmos diferenças nas curvas de neutralização do ácido quando usamos uma ou outra base, diferenças estas que poderiam nos indicar reações paralelas acontecendo concomitantemente com a de neutralização. A simples leitura do pHFU da solução não seria suficiente para esse propósito, já que o eletrodo combinado de vidro responde somente a íons hidrogênio. As medidas de condutância, por outro lado, sofrem influência de todos os íons presentes na solução, de modo que poderia nos fornecer valiosas informações complementares.

É importante salientarmos que a presença de outros íons geralmente tem menor influência sobre titulações condutométricas do tipo ácido-base, devido principalmente à grande diferença de

mobilitade entre esses íons e a hidroxila e o íon hidrogênio. Isso acontece, entretanto, em soluções aquosas e, em fase única, onde nem mesmo a dissociação dos compostos iônicos está bem estabelecida, a situação poderia ser diferente.

Um outro ponto importante é a variação na composição da fase única durante a titulação. Nós usamos soluções aquosas de base como titulante e isso altera de forma significativa a relação molar entre os componentes da FU. Essa alteração provoca modificações importantes nas curvas de extração e complexação (vide ítem V.B.6 e figura V.C.4), de forma que seria razoável supormos que influenciaria também as medidas de pHFU e condutância.

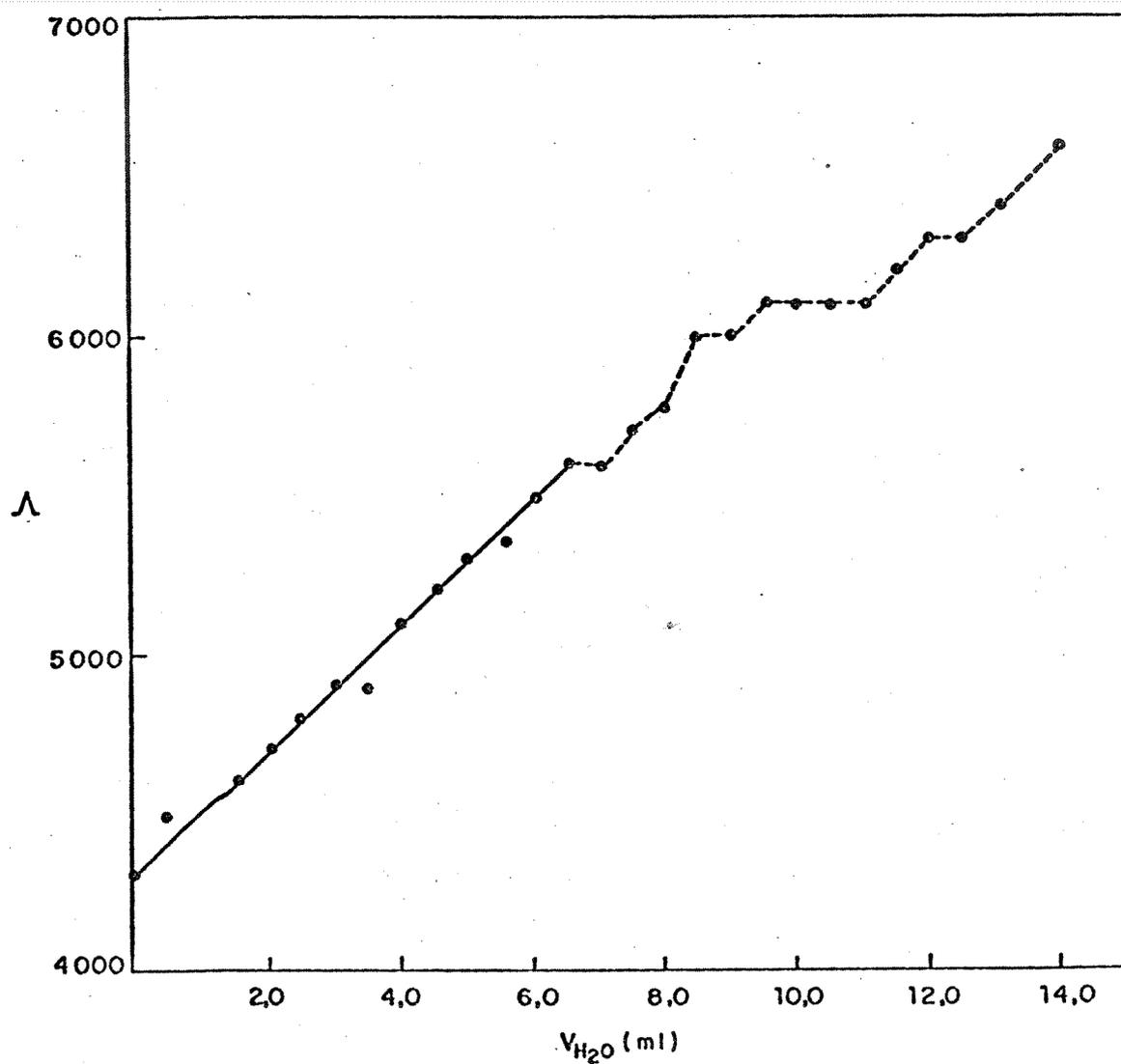
Para esclarecer este último ponto, titulamos também uma solução FU ácida com água deionizada, medindo o pHFU e a condutância. Na figura V.D.1, apresentamos o gráfico de condutância vs volume de água adicionada.

A grande variação da condutância observada pode ter duas explicações: a primeira é que o ácido não está, inicialmente, totalmente dissociado em fase única, e a adição da água aumenta o seu grau de dissociação. Essa hipótese é corroborada pela variação do pHFU durante a titulação, que passa de 1,00 inicialmente para 1,20. Se levarmos em conta somente o efeito da diluição (e supondo que é válida alguma equação do tipo $\text{pHFU} = -\log [\text{H}^+]$), o pHFU deveria chegar até 1,08. Além disso, a adição da água aumenta consideravelmente a constante dielétrica do meio, o que favorece a dissociação iônica.

FIGURA V.D.1 - Curva de titulação condutométrica de FU com água.

- Volume da FU: 72,5 ml;

- Volume de ácido nítrico conc. adicionado: 25 gotas



Como dissemos anteriormente, entretanto, a relação entre a concentração hidrogeniônica do meio e o valor de pHFU lido no pHmetro não foi determinada para soluções FU. Por isso podemos aventar uma outra hipótese: a adição de água pode estar simplesmente aumentando a mobilidade dos íons presentes na solução, de modo a provocar uma resposta maior nos eletrodos. Essa hipótese explicaria também porque a variação é muito menor nas medidas de pHFU do que nas de condutância, já que estas últimas são bem mais sensíveis a esse tipo de efeito. Não nos aprofundamos no estudo das causas deste comportamento e, até onde sabemos, qualquer uma destas hipóteses pode estar ocorrendo, ou ainda as duas, já que não são excludentes.

Apesar do efeito da diluição das soluções nas medidas, achamos que valeria a pena continuarmos com as titulações. Na verdade estávamos, a priori, apenas procurando diferenças entre as curvas, e não precisaríamos reproduzir exatamente o ponto de equivalência. Se os primeiros testes fossem satisfatórios, poderíamos procurar minimizar esta interferência com um maior rigor na preparação das soluções e com uma série de provas em branco.

Pelo mesmo motivo, não nos preocupamos em adicionar inicialmente exatamente a mesma quantidade ácido nas várias soluções preparadas. Tomamos apenas o cuidado de usar sempre o mesmo conta gotas, que tem uma vazão de aproximadamente 30 gotas por mililitro. Esse é o método que utilizamos na construção das curvas de extração e complexação, de modo que as titulações serviriam também para testar a sua reprodutibilidade. Fizemos esse teste titulando três soluções FU contendo 25 gotas de ácido (preparadas co-

mo descrito no CAP(TULO III) com soluções aquosas padronizadas de Tea. Na tabela V.D.1, apresentamos o número de moles de base necessário para atingir o ponto de equivalência e a concentração do ácido (em fase única) para cada uma destas soluções. Nestas e em todas as demais titulações nós determinamos o ponto de equivalência através do método da segunda derivada.

TABELA V.D.1 - Titulação em FU de ácido nítrico com Tea.

- Volume de FU: 72,5 ml;

- Volume de ácido nítrico conc. adicionado: 25 gotas;

SOLUÇÃO FU	Nº DE MOLES DE Tea ($\times 10^3$)	CONC. MOLAR DE HNO_3
1	7,69 *	0,106
2	7,95 **	0,110
3	7,21 **	0,099

* Solução aquosa de Tea 0,93 Molar

** Solução aquosa de Tea 1,09 Molar

Os resultados mostram que a adição do ácido com o conta gotas oferece uma reprodutibilidade apenas razoável, uma vez que

o maior erro relativo (entre as soluções número dois e três) chega a 9,3%.

Em seguida titulamos a seguinte série de soluções FU, com NaOH:

- 1 - FU
- 2 - FU + TTA
- 3 - FU + Níquel
- 4 - FU + TTA + Níquel

E mais uma outra série idêntica a esta, substituindo NaOH por Tea. Em todos os casos, adicionamos as 25 gotas do ácido antes dos demais reagentes.

Na figura V.D.2, apresentamos as curvas de pHFU vs Nº de moles de base adicionado obtidas com a soda. Preferimos plotar o número de moles em lugar do volume porque utilizamos soluções com concentrações diferentes para as várias titulações.

As quatro curvas têm a forma típica de uma titulação de ácido forte com base forte em meio aquoso. A diferença entre elas está na quantidade de base necessária para atingir o ponto de equivalência. As curvas Nº 1 e 2 (FU pura e FU + TTA) são praticamente iguais, mostrando que o agente quelante não tem influência sobre este tipo de medida.

Na curva Nº 3 (FU + Níquel) necessitamos de uma maior quantidade de base para atingir o ponto de equivalência. Isso já era esperado, pois a solução estoque do metal está em meio nítrico 1 M. Nós adicionamos exatamente 2,17 ml dessa solução (4000 microgramas do metal), de modo que aproximadamente 0,002 moles do ácido foram acrescentados às 25 gotas iniciais.

FIGURA V.D.2 - Curvas de titulação potenciométricas de FU com NaOH - pHFU vs N° de Moles da base.

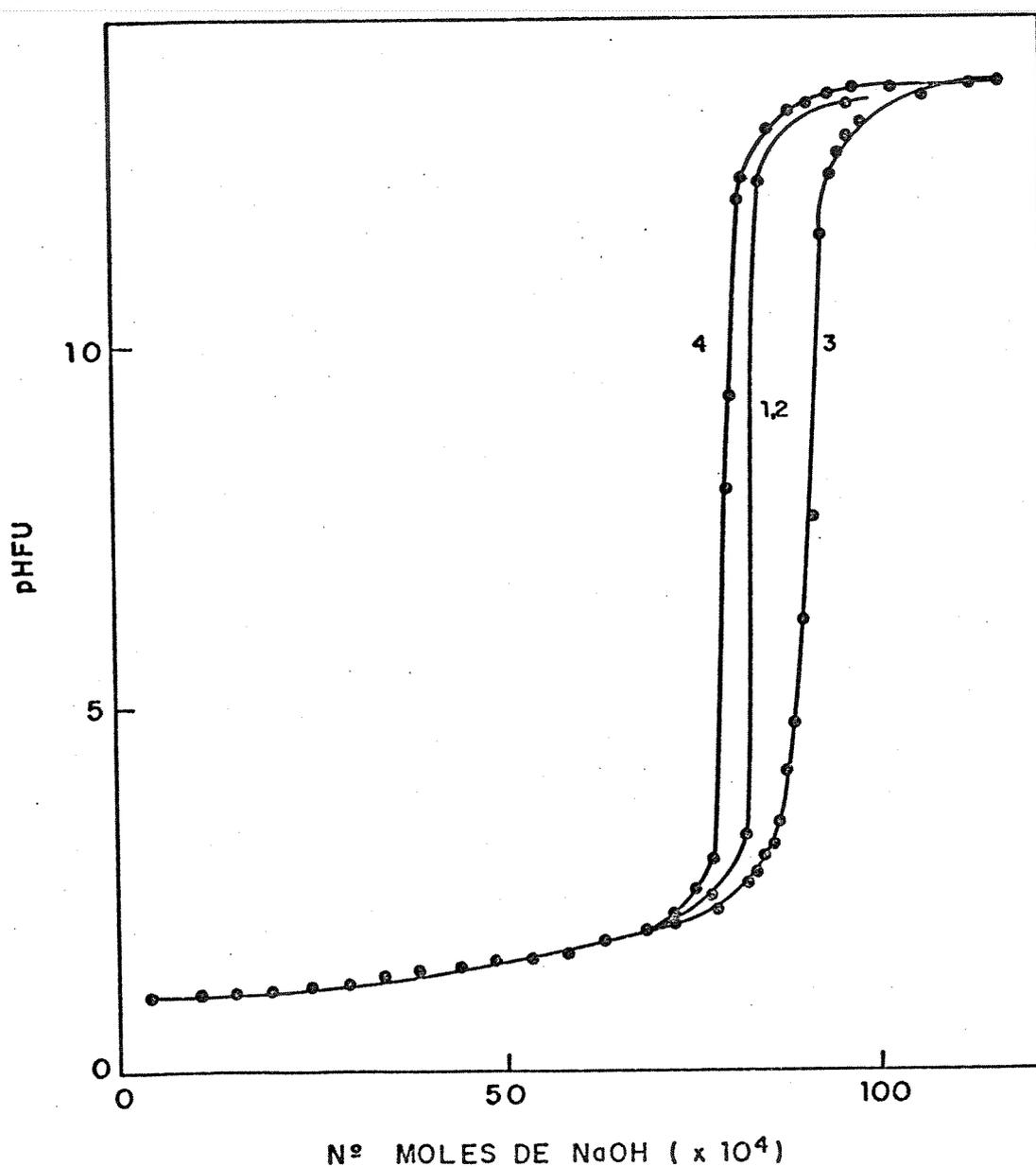
-- Volume de FU: 72,5 ml Conc. do NaOH: 0,87 M (curvas 1 e 2)

-- Curva 1: FU 0,98 M (curvas 3 e 4)

2: FU + TTA

3: FU + Ni Conc. do metal: $4,7 \times 10^{-4} M$

4: FU + TTA + Ni Conc. do TTA: $1,8 \times 10^{-2} M$



A curva Nº 4 (FU + Níquel + TTA) é a que atinge o ponto de equivalência com a menor quantidade de base. Esse resultado é bastante estranho, pois adicionamos a mesma quantidade de ácido que na Nº 3.

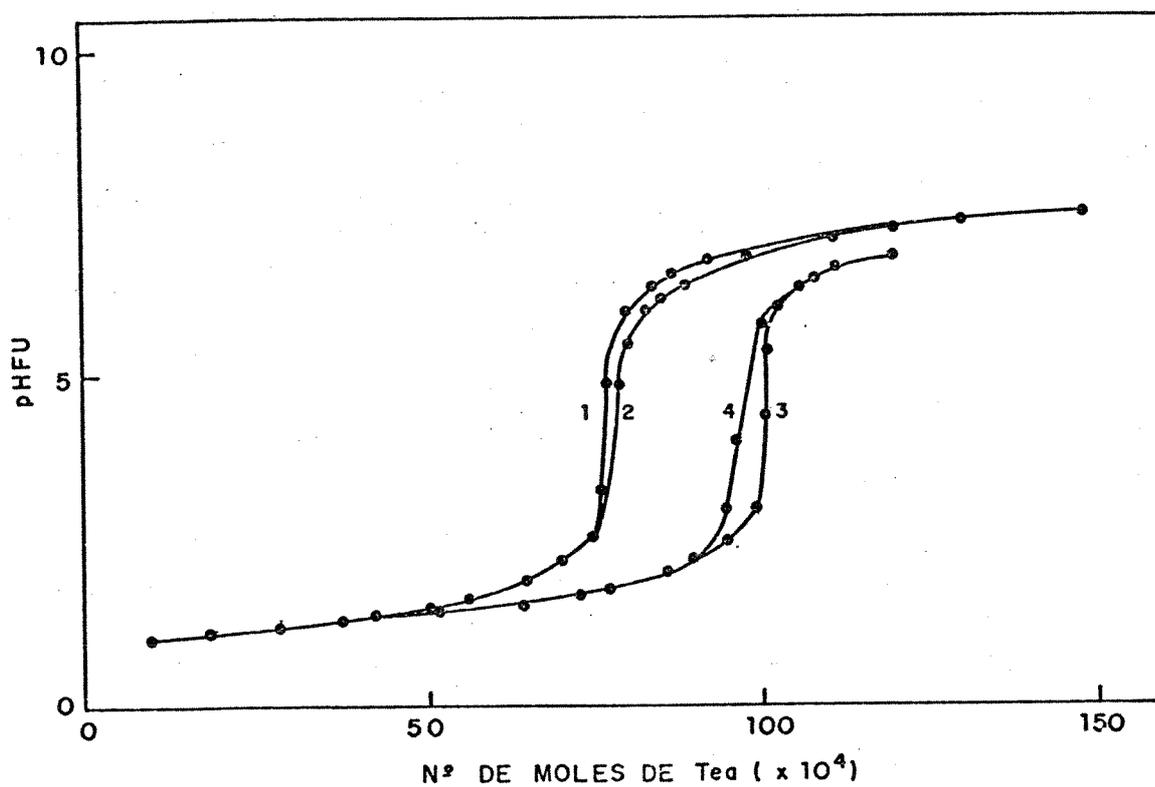
Esse resultado pode ser devido a um erro experimental, já que a titulação não foi repetida, embora fosse difícil acontecer um erro desta magnitude. A maior possibilidade de erro ocorre, sem dúvida, durante a contagem das 25 gotas iniciais do ácido, uma vez que adicionamos a solução estoque do metal com microbureta. Se tomarmos como referência as titulações das soluções Nº 1 e 2, e supondo que a reação ácido-base seja completa, verificamos que nas 25 gotas iniciais existem aproximadamente 82×10^{-4} moles do ácido. Isso dá pouco mais de 3×10^{-4} moles de ácido por gota. Ora, a diferença entre os pontos de equivalência das curvas 3 e 4 é de aproximadamente 12×10^{-4} moles, o que equivaleria à quantidade contida em de cerca de quatro gotas.

De qualquer forma, o uso do conta-gotas gera uma imprecisão razoavelmente grande nos resultados, como mostram as titulações apresentadas na tabela V.D.1. O que estávamos procurando, na verdade, eram alterações na forma da curva quando adicionamos TTA ou o Metal, e isso não ocorreu.

Na figura V.D.3, apresentamos as curvas que obtivemos usando soluções de Tea. Elas tem a forma típica de uma titulação ácido forte - base fraca.

FIGURA V.D.3 - Curvas de titulação potenciométricas de FU com Tea
- pHFU vs N° de Moles da base.

- Volume de FU: 72,5 ml Conc. da Tea: 0,93 M (curvas 1 e 2)
-- Curva 1: FU 1,09 M (curvas 3 e 4)
2: FU + TTA
3: FU + Ni Conc. do metal: $4,7 \times 10^{-4} M$
4: FU + TTA + Ni Conc. do TTA: $1,8 \times 10^{-2} M$



Nestes casos as curvas sem a presença do Metal (números 1 e 2) são praticamente coincidentes entre si, o mesmo acontecendo com as outras duas (Nº 3 e Nº 4). As diferenças entre as curvas com ou sem o Níquel correspondem, aproximadamente, à quantidade de ácido a mais que introduzimos com a solução estoque do Metal. Novamente não notamos diferenças nas formas das curvas.

Esses resultados nos levaram a procurar a confirmação dos pontos de equivalência através de uma outra técnica. Na tabela V.D.2, mostramos uma comparação entre os resultados obtidos dessas medidas potenciométricas e das medidas condutométricas que fizemos para as mesmas titulações.

Queremos salientar que é ainda mais difícil tirarmos conclusões das medidas condutométricas do que das potenciométricas, devido à dupla influência da diluição nos resultados: por um lado, diminuindo a condutância através da diluição dos eletrólitos, e por outro aumentando-a significativamente devido (provavelmente) ao aumento da constante dielétrica do meio. Para que esses resultados possam ser analisados apresentaremos todas as tabelas das titulações no apêndice F.

Quanto aos pontos de equivalência, no entanto, pudemos determiná-los com bastante facilidade, devido à grande diferença na inclinação das retas antes e depois do ponto.

TABELA V.D.2 - Comparação entre os métodos condutométricos e potenciométricos de determinação do ponto de equivalência.

- Volume de FU: 72,5 ml;
- Volume de ácido nítrico conc. adicionado: 25 gotas;

SOLUÇÃO	Nº MOLES NaOH ($\times 10^3$)		Nº MOLES Tea ($\times 10^3$)	
	COND.	POTENC.	COND.	POTENC.
1-FU	8,2	8,3	7,7	7,7
2-FU+TTA	8,3	8,2	7,8	7,8
3-FU+NI	8,0	8,1	9,9	9,9
4-FU+TTA+NI	8,8	9,2	9,5	9,8

Obs: Obtivemos os pontos de equivalência através do método da segunda derivada nas titulações potenciométricas, e através do método gráfico nas condutométricas.

Esses resultados não nos permitem tirar maiores indicações sobre o "efeito Tea", mas nos forneceram algumas informações importantes sobre a solução FU em si. Das curvas potenciométricas, observamos o comportamento típico de base fraca da Tea, embora os nossos resultados não tenham precisão suficiente para podermos avaliar o valor do K_b da base. Já o hidróxido de sódio tem

um comportamento típico da base forte mas, pelo mesmo motivo, não podemos determinar até que ponto ela está dissociada em FU.

A principal informação que podemos tirar das curvas de titulação condutométricas é a importância da adição da água (durante o ajuste do pHFU) ao sistema FU. A grande variação que podemos observar na condutância da solução pode nos ajudar a explicar, por exemplo, porque o acerto de pHFU com uma solução alcoólica de base tem uma influência tão grande na complexação e extração do Metal. Esse outro efeito requer, obviamente, um estudo muito mais longo e pormenorizado, e estes testes iniciais mostram que a condutometria pode ser um método bastante eficiente para esse trabalho. Mais para frente, no capítulo VI, veremos que a dissociação iônica em fase única tem uma grande importância também no "efeito Tea".

De qualquer forma, até essa altura do trabalho nós não conseguíamos reunir informações suficientes que sugerisse onde se encontra a causa e como se produz o "efeito Tea". Achamos então que seria válida a tentativa de buscarmos essas explicações através de uma outra técnica: a espectroscopia. E é desse assunto que tratamos no próximo item.

V.E - Espectros de soluções FU na região do visível e UV.

V.E.1 - Espectros do complexo Metal-TTA.

Uma das maneiras possíveis para estudarmos a formação de um aduto metal-TTA-Tea, ou de um complexo metal-Tea era procurarmos suas bandas de absorção na região do visível ou ultravioleta.

A possibilidade de um estudo através de espectros de infravermelho foi imediatamente descartada, pois praticamente todos os componentes da FU apresentam bandas nessa região. Abaixo de 400 nm (região do UV), temos uma forte absorção do TTA e, um pouco mais abaixo ainda, também o MIC absorve, mas esperávamos poder compensar essa interferência utilizando uma solução FU branco como referência. Esse expediente poderia nos dar margem suficiente para detectarmos possíveis diferenças no espectro do quelato $\text{Ni}(\text{TTA})_2$ (que tem banda de absorção até acima de 420 nm) quando usamos Tea ou outras bases para o ajuste de pHFU. E, no nosso caso, não seria necessário um profundo estudo desses espectros, já que apenas a constatação da formação do aduto seria suficiente para o trabalho a que nos propunhamos. Em seguida poderíamos procurar esse mesmo aduto na fase orgânica após a extração e teríamos o problema resolvido. O decorrer dos acontecimentos viria mostrar que a coisa não era tão simples assim.

Os primeiros testes em um dos aparelhos do Instituto (espectrofotômetro de duplo feixe, marca CARL ZEISS modelo DMR21) mostrou que poderíamos varrer a faixa entre 800 e 250 nm, sem que

houvesse saturação do detector devido à alta absorvidade molar do TTA. Tiramos então uma série de espectros, começando com FU pura e adicionando um componente de cada vez (ácidos, bases, TTA, etc.), a fim de verificarmos quais apresentavam absorção e em que faixa. A simples pesquisa bibliográfica não foi de grande ajuda, já que praticamente não existem estudos espectroscópicos em fase única, e os dados coletados em outros solventes poderiam apresentar diferenças importantes em relação à FU. Mais tarde descobrimos um sério problema com o aparelho, que viria inutilizar todo esse trabalho. Esta história está devidamente explicada no apêndice A.

Passamos então a utilizar um outro aparelho, o SPECTRONIC 2000, e descobrimos que agora não mais poderíamos tirar os espectros com as soluções FU na mesma concentração que era usada para as extrações. Essa outra história também está esclarecida no apêndice A, e recomendamos a sua leitura antes de prosseguir.

Esse fato é importante pois nos obrigou a fazermos diluições relativamente grandes nas soluções de estudo e, como demonstramos em itens anteriores, isso altera de modo significativo o comportamento das extrações. De qualquer modo, como esses espectros são de soluções preparadas da mesma maneira, podem ser comparados entre si, o que é suficiente para os nossos propósitos.

Uma vez que determinamos o porquê da mudança de posição dos picos dos espectros, procuramos contornar esse problema através de diluições adequadas das soluções. Após uma série de testes, chegamos à conclusão de que seria necessária uma diluição da

ordem de 100 vezes para atingirmos uma faixa de concentrações onde a lei de Beer é obedecida, tanto pelo TTA quanto pelo complexo formado. Nesses testes pudemos observar, também, que pequenas variações na concentração de TTA (causadas pelo ajuste de pHFU, por exemplo) provoca um desbalanceamento entre a amostra e a referência, que é crítico nessa faixa de concentrações.

Para diluirmos igualmente as soluções da amostra e referência e ainda mantermos a relação molar TTA/Metal inalterada, procedemos da seguinte maneira:

1 - Preparamos a uma solução FU com a composição:

- 2,0 ml de água deionizada;
- 5 gotas de ácido nítrico concentrado;
- adicionamos a solução estoque do metal;
- 7,5 ml de etanol;
- 5,0 ml de solução de TTA em MIC (0,05 M);
- ajustamos o pHFU em 1,5 com a base apropriada;

2 - Preparamos uma solução branco em relação ao metal da mesma maneira, que serviria de referência.

3 - Tomamos uma alíquota de 1,0 ml dessas soluções e diluimos a 100 ml com FU pura (a mesma solução para amostra e referência), que teve o pHFU previamente ajustado.

Com soluções preparadas dessa maneira fizemos vários testes variando as concentrações e o tamanho da cela, que mostra-

ram que a lei de Beer é obedecida e os picos aparecem sempre no mesmo lugar.

Nosso próximo passo foi o estudo dos motivos que levam ao aparecimento da região de absorvância negativa nos espectros de $\text{Ni}(\text{TTA})_2$ em soluções FU ácidas. Mostramos esse efeito através dos espectros A.VI e A.VII, contidos no apêndice A.

Essa absorção negativa significa, em termos físicos, que a solução contendo a amostra está deixando passar mais luz do que a referência. E pode significar, em termos químicos, que estamos observando o consumo do TTA presente na amostra antes da formação do quelato $\text{Ni}(\text{TTA})_2$, o que pode estar ocorrendo segundo a reação:



Se esse composto não absorve nessa faixa de comprimento de onda (ou absorve muito pouco), o consumo do TTA pode ser suficiente para provocar o desbalanceamento entre amostra e referência, causando o pico negativo no espectro. E se isso for verdade, estamos diante de uma grande arma para o estudo de complexação em fase única. Além disso, pelo menos em extração convencional, a ligação da primeira molécula de TTA é apontado como passo determinante na velocidade de complexação (e extração) do metal /01/.

Se isso realmente está ocorrendo, então a constante de equilíbrio dessa reação deve ser função do pHFU da solução e, conseqüentemente, a intensidade da absorção também. Por outro lado, se para um mesmo pHFU houver uma variação da intensidade da

banda com a mudança da base, então podemos supor que uma das bases está agindo como uma espécie de catalisador dessa reação e, conseqüentemente, da extração em si.

Ainda nessa linha de raciocínio, uma diminuição no pHFU da solução poderia levar a uma situação em que as diferenças desapareceriam, pelo simples motivo de que a reação deixaria de ocorrer. Antes disso, entretanto, era de se esperar que a diferença entre elas aumentassem significativamente, uma vez que em valores de pHFU mais baixos a influência da Tea sobre a complexação deveria ser maior.

Com esses pontos em mente, tiramos os espectros apresentados no apêndice B, ajustando o pHFU com hidróxido de sódio ou Tea.

A análise desses espectros mostra que, nos dois casos, a absorção é menor quanto menor o pHFU, como esperávamos. E que, para o mesmo pHFU, a absorção é sempre menor com o uso de NaOH, ou seja, exatamente o contrário do que esperávamos.

O que está acontecendo, na verdade, é que o pico do quelato $\text{Ni}(\text{TTA})_2$ está mascarando a região do espectro onde a absorção é negativa. Desse modo, a absorção é menor quanto menos desse quelato temos em solução e isso acontece justamente quando utilizamos a soda. É isso o que estamos observando nos espectros, ou seja, a diminuição da absorção referente ao quelato, o que não nos ajuda muito uma vez que este é apenas mais um modo de confirmar o efeito da base sobre a complexação.

Novamente aqui temos um comportamento interessante, mas que não traz nenhuma contribuição expressiva no sentido de escla-

recer o "efeito Tea". Por outro lado, sugeriu-nos uma outra idéia: se podemos acompanhar a reação de complexação através da espectroscopia, poderíamos também verificar a influência da base sobre as reações de equilíbrio do TTA pelo mesmo método. No próximo ítem vamos verificar essa possibilidade.

V.E.2 - Espectros de TTA em fase única.

Como vimos no capítulo II, o agente quelante TTA pode existir nas formas CETO, CETO-HIDRATO e ENOL, podendo transformar-se de uma para outra dependendo das condições em que é preparado, solvente utilizado e acidez, entre outros.

REID e CALVIN /36/ prepararam e caracterizaram a Tenonitri-fluoroacetona, e observaram que soluções aquosas desse composto contem aproximadamente 1,6% da forma enol. Em benzeno, o TTA está aproximadamente 95% na forma enol.

KING e REAS /16/ estudaram a distribuição do TTA entre benzeno e água e observaram que a fase sólida em equilíbrio com a solução aquosa do TTA tem o peso equivalente correspondente a um monohidrato (forma ceto-hidrato). Uma solução de benzeno dessa substância tem de 3 a 4% da forma enol.

O espectro de absorção do TTA obtido por ZEBROSKI /55/ é essencialmente constante na faixa de pH de 1 a 4. Esse espectro, de uma solução aquosa contendo H_3PO_4 $10^{-3}M$, $3,52 \times 10^{-5}M$ de TTA e medido em cela de 2 cm a $25^\circ C$, apresentou picos em 266,5 nm e 292 nm.

Por outro lado, os espectros obtidos na faixa de pH de 4 a 9 exibem uma banda com seu pico em 338 nm /56/. Se a solução é preparada pela adição de base à solução de TTA a altura do pico em 338 nm, que é atribuída ao íon enolato, é variável devido à ruptura de parte do composto em acetiltiofeno e ácido trifluoroacético /54/. A adição de uma solução de TTA (inicialmente de pH 1 a 4) a um tampão conveniente dá melhores resultados. A concentra-

ção do íon enolato em vários valores de pH, quando medida pela altura relativa do pico em 338 nm, concordam aproximadamente com os calculados para a concentração de um ácido fraco de pK 6,2. A proporção é menor do que a calculada, entretanto, porque a hidrólise do íon ocorre em uma apreciável extensão enquanto a medida está sendo feita /54/.

Esses fatos mostram o quanto esse composto é sensível ao meio que o cerca, e que a concentração da forma enol é extremamente variável em função do solvente empregado e da sua própria composição inicial. Isso é extremamente importante em química analítica, uma vez que os quelatos metálicos são formados através da reação com essa forma do composto.

A questão que colocamos aqui é como se comporta o agente quelante na solução FU, e se a Tea tem alguma influência no equilíbrio entre as três formas possíveis do composto. Fizemos esse estudo através de espectros de TTA na região do ultravioleta, comparando os resultados com o trabalho de ZEBROSKI.

Preparamos uma série de soluções FU contendo 2,0/7,5/5,0 ml de água/etanol/MIC, respectivamente, e adicionamos 0,1000 ml de uma solução 0,01 M de TTA em MIC. Em seguida ajustamos o pHFU no valor desejado com NaOH ou Tea. Preparamos uma outra série de soluções exatamente da mesma maneira mas sem TTA, que serviriam de brancos. Os espectros dessas soluções, tirados contra uma solução FU pura, estão no apêndice B.

Existem algumas diferenças importantes entre o nosso trabalho e o de ZEBROSKI que queremos ressaltar: em primeiro lugar, o autor estudou o comportamento do quelante em solventes or-

gânicos ou em água, tomando todas as precauções para que não houvesse mistura desses solventes em cada experiência realizada. Nós fizemos justamente o contrário, isto é, misturamos três solventes para formar a FU. Isso significa que as comparações feitas entre os dois trabalhos devem sempre levar em conta o possível efeito do solvente sobre a altura dos picos.

Em segundo lugar, ZEBROSKI constatou uma apreciável velocidade de hidrólise do composto na faixa de pH entre 4 e 9. Nós não fizemos um estudo cinético mais profundo sobre isso, mas podemos afirmar com certa segurança que a hidrólise não ocorre da mesma maneira em fase única. Em primeiro lugar porque não constatamos efeitos cinéticos quando fizemos as curvas de extração ou as de complexação, pelo menos até 120 minutos após a preparação das soluções, e obtivemos todos os espectros dentro desse limite de tempo. Mas isso não constitui uma prova conclusiva, já que o metal presente naqueles casos poderia estar competindo com o íon hidroxila pelo agente quelante, evitando conseqüentemente a hidrólise. Fizemos então um teste, que consistia em tirar toda uma série de espectros e, logo após, repetir o primeiro. Em nenhum caso houve variação com o tempo.

A observação dos espectros mostra claramente as limitações impostas por esse sistema FU aos estudos espectroscópicos. A alta absorção do MIC e do ácido nítrico impede a obtenção do espectro em comprimentos de onda menores do que 320 nm. Isso limita drasticamente os estudos, uma vez que os picos referentes à forma cetohidrato do composto aparecem em 266,5 e 292 nm para soluções ácidas diluídas /55/. Em heptano, os picos aparecem em 263 e 288 nm /57/.

Um fato notável é que as soluções branco também absorvem nessa faixa. Essa absorção não é devido à Tea pois as soluções ajustadas com NaOH também absorvem, e o ácido nítrico, pelo menos em água, só começa a absorver abaixo de 310 nm. Todos os outros componentes estão presentes também na referência (FU pura). Uma explicação plausível para essa absorção seria a diferença que existe entre a fração molar dos solventes da amostra (solução branco) e referência (FU pura). Isso acontece devido ao ajuste do pHFU do branco, que é feito com solução aquosa de base e, como vimos no item V.B.6, a adição dessa solução altera significativamente a composição da FU. É interessante notar ainda que os espectros das soluções branco sofrem uma maior variação entre pHFU 1,0 e 3,0. Acontece que é justamente nessa faixa de acidez que utilizamos a maior parte da solução da base. Entre pHFU 3,0 e 7,0, o aumento de pHFU é bem mais rápido, de modo que utilizamos somente algumas gotas da solução de base.

Com a adição da base, entretanto, estamos diminuindo a quantidade relativa do MIC, ou seja, justamente do componente que apresenta uma alta absorção nessa região do espectro. Desse modo, a absorção do branco deveria ser menor do que a da FU pura, e não maior, como acontece. A determinação das causas dessa absorção exigiria um estudo mais profundo do sistema, que nós não fizemos por fugir dos objetivos específicos deste trabalho.

De qualquer forma o nosso principal objetivo é determinar se a mudança de base altera de alguma forma o equilíbrio entre as formas íon enolato e ceto-hidrato do quelante. Isso significa que devemos procurar as diferenças no pico desse íon, que

aparece em 338 nm /56/. E essas diferenças aparecem claramente nos espectros.

Enquanto em água o espectro é essencialmente constante na faixa de 1 a 4 /56/, para depois aumentar o pico de 338 nm de forma contínua com a elevação do pH, em fase única ele apresenta um comportamento bastante estranho. Quando usamos NaOH para o ajuste de pHFU, a absorção em 335 nm diminui entre pHFU 1 e 2, para praticamente desaparecer entre 2 e 5, e reaparecer daí até 8 de forma crescente e novamente diminuir em pHFU 10,7. Só trabalhos futuros esclarecerão esse comportamento.

Quando usamos a Tea, a absorção em 335 nm diminui um pouco entre 1 e 2, para depois aumentar de forma praticamente contínua até pHFU 6,2. Esses resultados são apresentados na tabela V.E.1, onde aparecem as absorbâncias de TTA em 335 nm, já descontada a absorbância da solução branco.

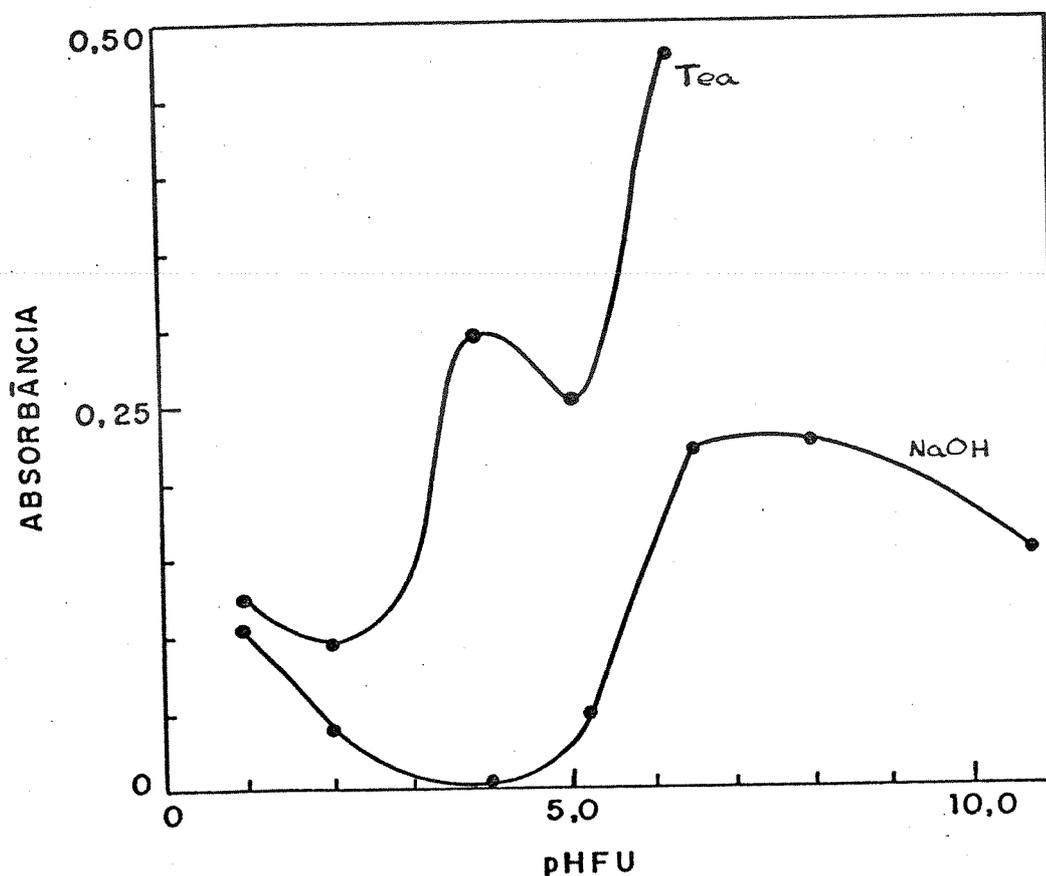
Para melhor visualização, colocamos os resultados dessa tabela em gráficos de absorbância vs pHFU, que apresentamos na figura V.E.1. Por esses gráficos fica claro que na faixa de pHFU entre 2,0 e 4,0, a quantidade de íon enolato presente é bem maior quando usamos Tea. E é nessa faixa, onde começa a complexação do Níquel, que a presença do íon promove um aumento importante na porcentagem de extração. A partir de um certo valor de pHFU (acima de 4,0), o íon enolato começa a aparecer também quando usamos NaOH, de modo que a extração começa a ocorrer. Coincidentemente, é também acima de pH 4 que o íon enolato aparece nas soluções aquosas estudadas por ZEBROSKI /56/. O autor utilizou soluções tampão de bicarbonato de sódio, NaOH e ácido perclórico para ajustar o pH. E não empregou bases orgânicas no seu trabalho.

TABELA V.E.1 - Absorbância de TTA em 335 nm em função de pHFU

pHFU	ABSORBANCIA (335 nm)	
	Tea	NaOH
1,0	0,126	0,106
2,0	0,095	0,038
3,0	0,137	0,007
4,0	0,299	0,004
5,0	0,254	--#--
5,2	--#--	0,050
6,2	0,482	--#--
6,5	--#--	0,173
8,0	--#--	0,177
10,7	--#--	0,156

Por essa linha de raciocínio, Níquel só deveria começar a ser extraído em pHFU acima de 4 quando usamos o NaOH, já que é somente acima desse valor que temos a presença do íon enolato. E isso não acontece, como pode ser verificado na tabela V.3. Nela vemos que nesse pHFU 45% do metal é extraído com o uso da soda.

FIGURA V.E.1 - Absorbância de TTA em função de pHFU e da base empregada (335 nm).



Este aparente paradoxo pode ser explicado por dois motivos: em primeiro lugar nós não podemos afirmar que não existe o íon enolato em pHFU menor do que 4. A única coisa que podemos dizer é que não encontramos evidências da sua existência através desses espectros. Isso não significa que o íon não possa ser encontrado através de um outro método, ou ainda que ele possa aparecer nos espectros em soluções mais concentradas (lembramos que as soluções utilizadas nas extrações são aproximadamente mil vezes mais concentradas). Para comprovar a não existência do íon

teríamos que provar que todo o TTA presente está em uma outra forma (ceto ou ceto-hidrato), coisa que não podemos fazer. O que podemos afirmar com certeza é que, comparativamente, existe uma quantidade muito maior desse íon quando utilizamos Tea.

Em segundo lugar, a extração (ou complexação) não depende somente do agente quelante, mas também da composição da fase única e da natureza do metal. A prova disso está nas extrações de Cobre, onde as diferenças quando mudamos de Tea para hidróxido de amônio são mínimas (vide tabela V.1).

De qualquer modo, somente esses espectros não esclareceram totalmente o modo como a Tea influencia a extração. Como dissemos anteriormente, o sistema FU em si já constitui um obstáculo para esse tipo de estudo. O fato de não podermos obter o espectro por inteiro somado ao fato de que a região estudada (em 335 nm) não apresenta um pico propriamente dito, mas somente uma banda de absorção, nos levam a algumas dúvidas. Será que estamos realmente estudando a absorbância do íon enolato? Muitos fenômenos não comuns ao meio aquoso aparecem em fase única, principalmente em espectroscopia (vide apêndice A), de modo não podemos estar totalmente seguros quanto a esses picos, apesar da concordância nos comprimentos de onda entre o nosso trabalho e o de ZEBROSKI, e dos cuidados que tomamos na parte experimental. Esses cuidados consistem basicamente em manter o composto dentro de uma faixa de concentração em que a lei de Beer é válida. Mas nada podemos fazer quanto à concentração do MIC, que tem uma alta absorção nessa faixa de comprimentos de onda, e que é o principal responsável pela interrupção do espectro em 322 nm.

Desse modo, as diversas afirmações que fizemos acima poderiam não estar totalmente corretas. Tornou-se para nós imperativo obtermos a confirmação desses resultados, mesmo que para isso fosse necessário uma mudança total do sistema FU utilizado. A essa altura precisávamos somente uma confirmação das diferenças de comportamento do TTA quando do uso de uma ou outra base, sem nos preocuparmos em manter o sistema próximo ao utilizado nas extrações, ou seja, se o mesmo comportamento se apresentasse em outro sistema, isso seria devido apenas a ação da base sobre o TTA. Por isso repetimos alguns desses espectros, utilizando o sistema água-etanol-ciclohexano, que tem a grande vantagem de apresentar todos os componentes transparentes na faixa de comprimentos de onda que nos interessava. Apresentamos o resultado obtido no próximo item.

V.E.3 -- Espectros de TTA no sistema água-etanol-ciclohexano.

Iniciamente vamos fazer algumas considerações sobre a escolha deste sistema FU em particular. Como dissemos no ítem anterior, a essa altura do trabalho procurávamos apenas uma confirmação do efeito da base sobre o comportamento do TTA que encontramos no sistema água-etanol-MIC. Desse modo poderíamos, em princípio, escolher qualquer sistema de solventes que fosse adequado a esses propósitos. A escolha do sistema água-etanol-ciclohexano deveu-se basicamente a três motivos: em primeiro lugar, a substituição do MIC pelo ciclohexano permite que a faixa de varredura do espectro, que não passava dos 322 nm, pudesse ser estendida até aproximadamente 210 nm. Isso nos permite obter o espectro completo do agente quelante e compará-lo com os dados de literatura.

Em segundo lugar queríamos continuar o estudo dentro de um sistema ternário, já que todos os efeitos de base observados até o momento ocorreram dentro deste tipo de sistema. E pelo que sabemos até o momento, o comportamento do TTA varia bastante em função do meio, seja ele aquoso, orgânico ou uma mistura dos dois.

Finalmente, a substituição somente do solvente orgânico permite uma certa identidade com o sistema anterior (onde todos os efeitos foram observados), já que a água e o consolutos são os mesmos.

O primeiro problema que encontramos ao escolher esse sistema foi o de que ele ainda não havia sido estudado. A única

informação que tínhamos nesse sentido nos foi fornecida por LEYGUE /20/, que estudava nesse momento o comportamento de vários sistemas FU através de titulações condutométricas. LEYGUE não construiu o diagrama de fases desse sistema, mas nos forneceu a composição de um ponto de opalescência obtido em uma de suas titulações. O ponto de opalescência pode ser considerado como a "fronteira" entre a fase única e a separação do sistema em duas fases distintas (orgânica e aquosa).

De posse dessa informação, fizemos uma série de experiências variando principalmente a quantidade do consolutado adicionado ao sistema, e chegamos à seguinte composição para a FU: 6,0/25,5/1,0 ml de água, etanol e ciclohexano, respectivamente. Essa composição foi suficiente para solubilizar todos os componentes de interesse, e ainda permitir o ajuste de pHFU com solução aquosa de base sem que houvesse a separação de fases ou turbidez. Na tabela V.E.2 apresentamos a relação molar entre os componentes desse sistema.

Nessa tabela a coluna "F.MOLAR/inicial" refere-se à composição da fase única antes do ajuste de pHFU, e a coluna "F.MOLAR/ajuste aq." indica como fica a composição do sistema após o ajuste da acidez com aproximadamente 2 ml de uma solução aquosa de base 1M. Queremos novamente ressaltar que essa composição não foi estudada e otimizada para aplicações em extrações, mas que funcionou perfeitamente para os propósitos deste trabalho.

TABELA V.E.2 - Composição da fase única.

Sistema água-etanol-ciclohexano.

COMPONENTE	F. MOLAR inicial	F. MOLAR ajuste aq.
ÁGUA	0,42	0,49
ETANOL	0,56	0,49
CICLOHEXANO	0,01	0,01

Os primeiros testes com esse sistema nos mostraram que era possível fazer uma varredura no espectro na faixa de 400 até 200 nm. Com isso poderíamos observar todos os picos referentes às diversas formas do TTA.

Antes, porém, precisávamos verificar o comportamento do ácido e da base empregados nessa faixa de comprimentos de onda. O ácido nítrico apresenta uma forte banda de absorção a partir de 310 nm, o que nos levou a substituí-lo pelo HCl, que é transparente nessa região.

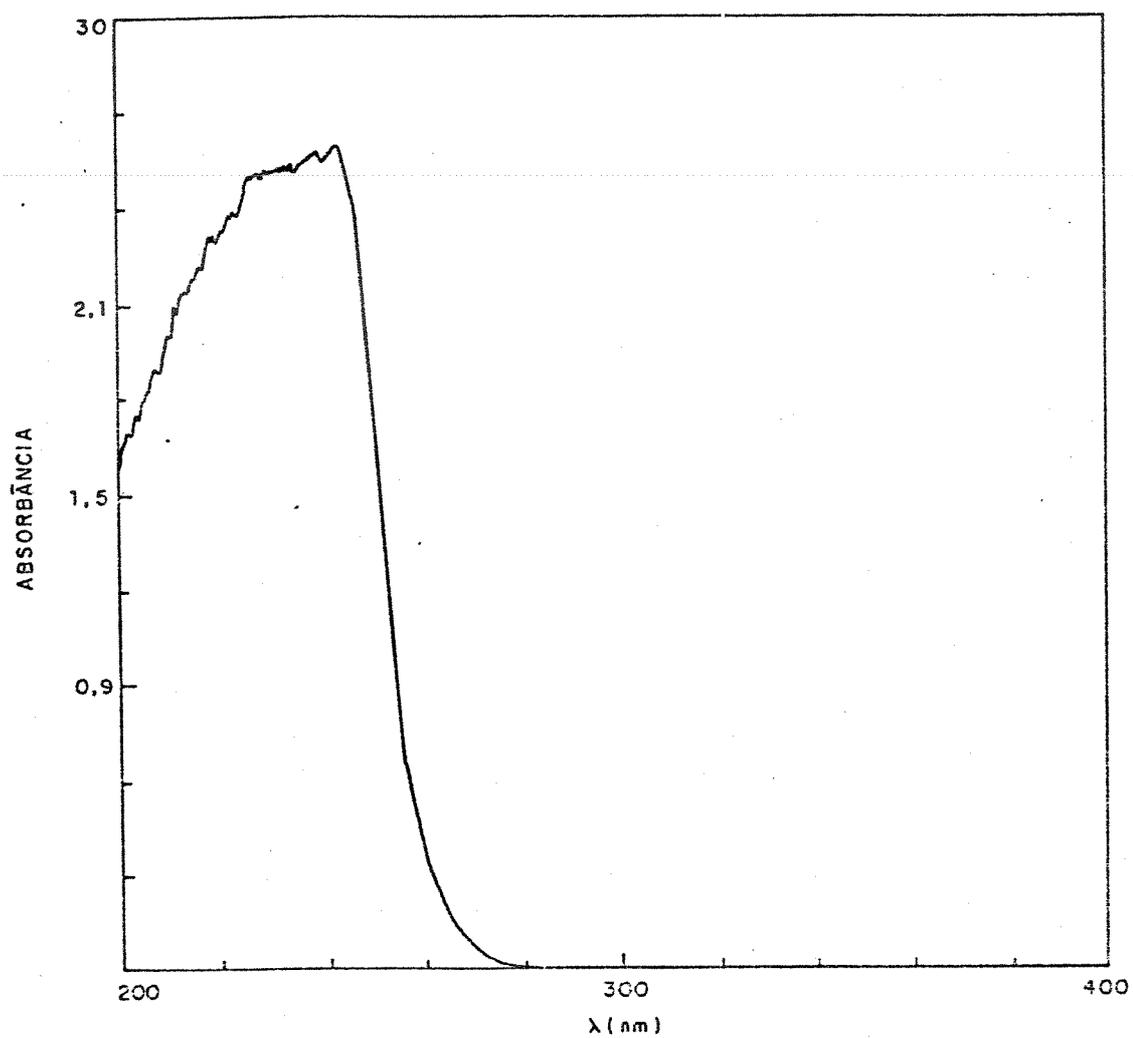
Na figura V.E.2, apresentamos o espectro de uma solução aquosa de Tea 1 M, tirado contra água pura. Apresenta um forte pico que começa em 275 nm e atinge o máximo em 243 nm. Essa absorção poderia nos causar problemas, já que o TTA apresenta um pico em 266,5 nm /55/. Entretanto devemos levar em consideração dois fatores: em primeiro lugar, tiramos esse espectro em solução

aquosa, e poderia haver uma mudança tanto na intensidade quanto na posição da banda quando passássemos ao sistema FU. Em segundo lugar, em fase única a concentração da base seria bem menor (da ordem de 10 vezes menos), de modo que a interferência deveria também diminuir. Realmente o espectro de uma solução FU em $\text{pHFU} = 5$ (ajustado com Tea), utilizando etanol como referência, mostra que a absorção da base começa apenas em 230 nm (figura V.E.3).

De posse desses resultados passamos a obter os espectros do TTA, em função do pHFU e da base utilizada. Para uma melhor reprodutibilidade na preparação das soluções, utilizamos o seguinte procedimento: preparamos inicialmente uma grande quantidade de solução FU na proporção 6,0/25,5/1,0 ml de água, etanol e ciclohexano, respectivamente, e acidulamos até $\text{pHFU} 0,8$ com HCl concentrado. Dessa solução tomamos alíquotas de 14,5 ml (medidas com bureta), adicionamos 0,1000 ml de uma solução 0,01 molar de TTA em ciclohexano (medidas com microbureta), e ajustamos o pHFU no valor desejado com solução aquosa de Tea ou NaOH. A cada valor de pHFU preparamos uma solução "branco" (sem TTA) exatamente da mesma maneira, que serviria de referência para a obtenção dos espectros.

Nas figuras V.E.4,5 e 6 mostramos uma montagem desses espectros, sobrepondo os obtidos com Tea e NaOH para um mesmo pHFU . Desse modo acreditamos que estamos facilitando a comparação dos resultados obtidos.

FIGURA V.E.2 - Espectro de Tea em meio aquoso.

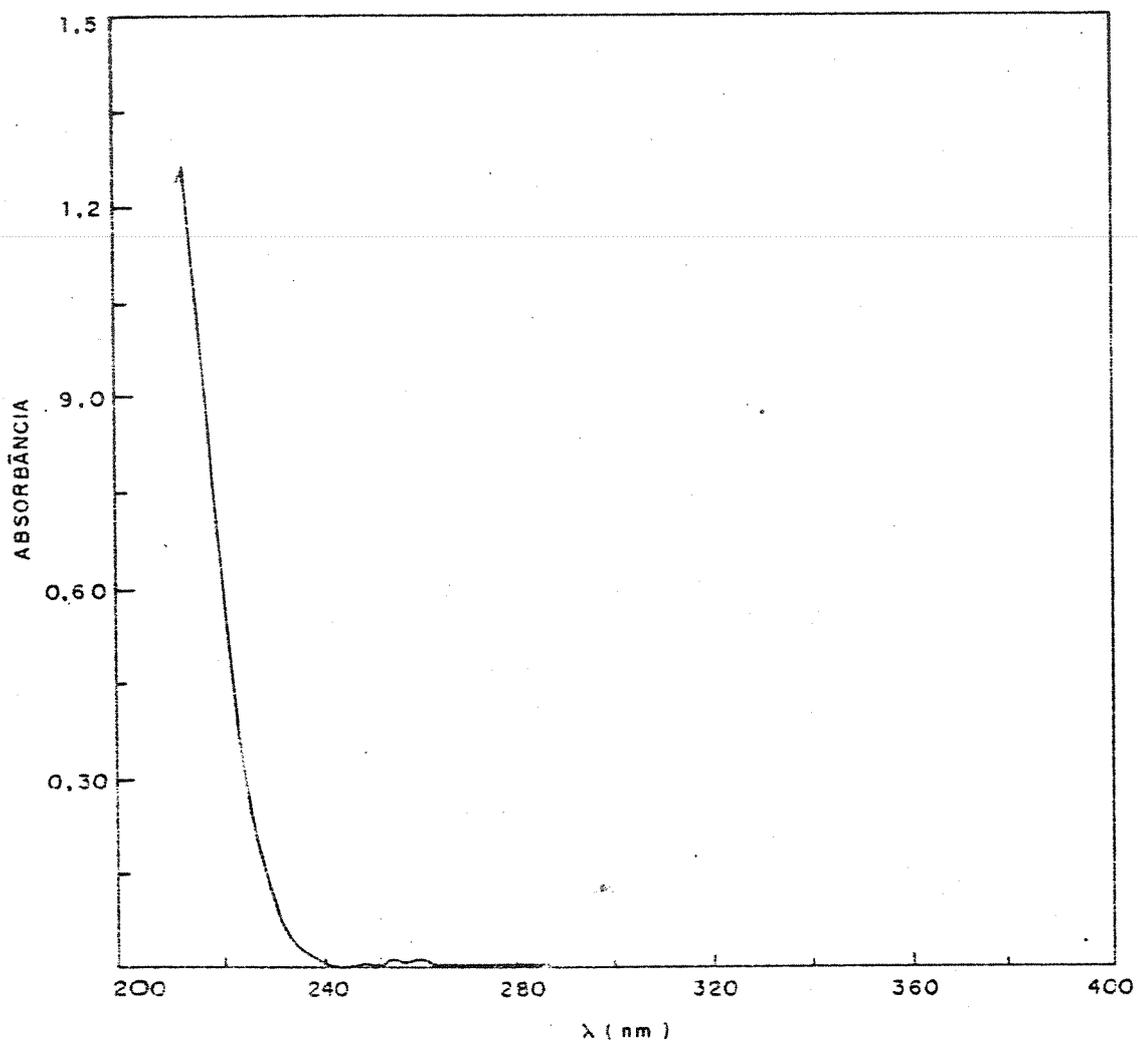


CONC. DE Tea: 1 M (sol. aquosa)

CELA: 1 cm (de quartzo)

REFERÊNCIA: água deionizada

FIGURA V.E.3 - Espectro de Tea em fase única.



VOL. DA FU: 14,5 ml

CELA: 1,0 cm (de quartzo)

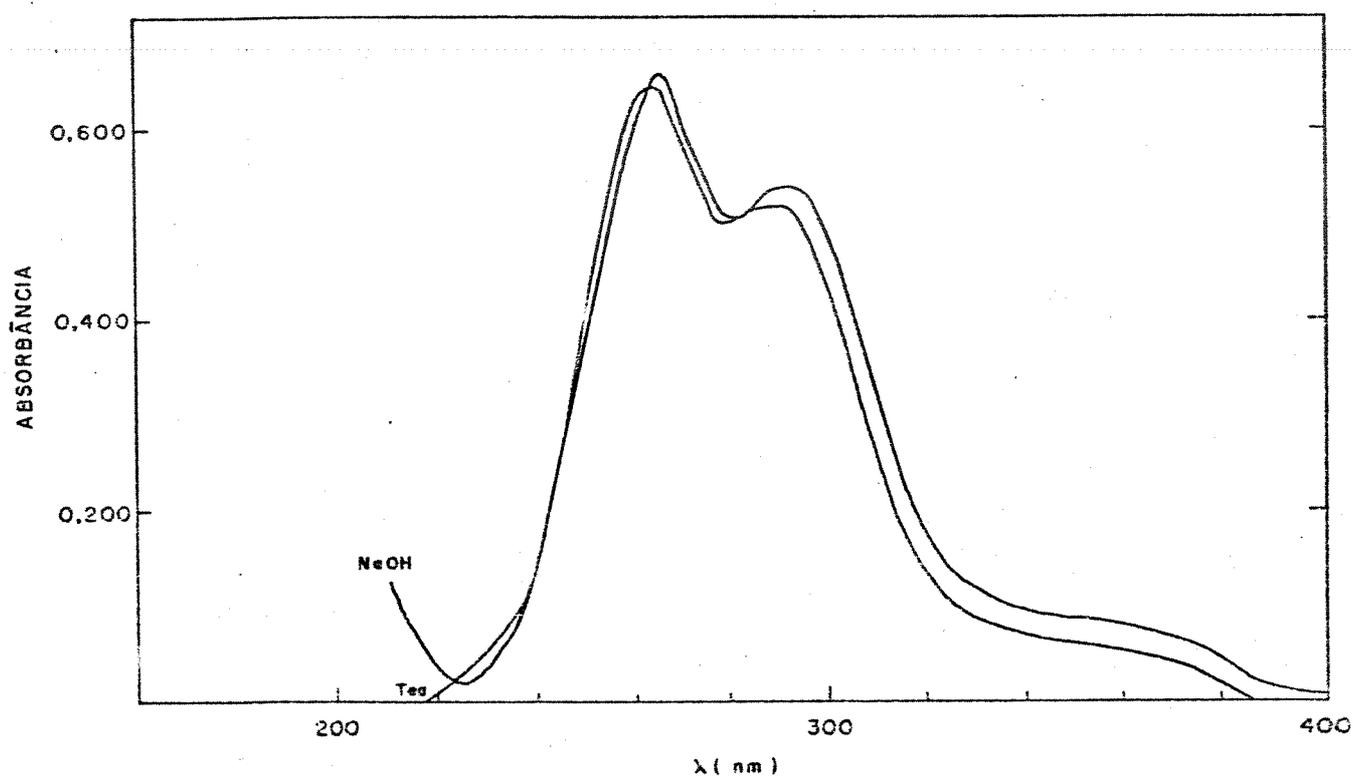
pHFU: 5,0 (ajustado com Tea)

REFERÊNCIA: etanol

Vamos analisar, inicialmente, os espectros obtidos em pHFU 1,0 (figura V.E.4). Os picos aparecem em 262 e 289 nm quando utilizamos a soda e em 265 e 292 nm com Tea. ZEBROSKI obteve um espectro semelhante para a forma ceto-hidrato desse composto, com picos em 266,5 e 292 nm em solução aquosa ácida (meio perclórico) /55/, e 263 e 288 nm para a mesma espécie em heptano /57/. Essa variação é atribuída pelo autor ao "efeito do solvente" /57/. A comparação desses resultados nos permite afirmar que nessa fase única e nesse pHFU o TTA encontra-se na forma ceto-hidrato.

A atribuição das pequenas diferenças encontradas nos picos ao "efeito do solvente" como foi feita por ZEBROSKI, torna-se um pouco mais complicada no nosso caso. Isso porque nós não mudamos o solvente, mas apenas a base utilizada. A possibilidade de estar ocorrendo uma variação, devido à diferença de diluição da fase única quando do ajuste de pHFU, também não se sustenta uma vez que nas soluções de pHFU mais altos (3,0 e 5,4) os picos aparecem nas mesmas posições quando ajustados com Tea, ou seja, se o efeito fosse devido à diluição ele apareceria também em pHFU mais alto. Quando usamos NaOH, os picos passam para 259 e 254 nm, mantendo-se nessa posição nos dois valores de pHFU (figuras V.. 5 e 6). Não procuramos maiores explicações para esse efeito, mas devemos salientar que não estamos no mesmo caso dos picos dos complexos metal-TTA, que se deslocavam conforme a diluição (vide item V.E.1 e apêndice A). Naquele caso, tínhamos o problema da alta absorção da referência, e neste a referência é praticamente transparente na faixa de comprimentos de onda estudada.

FIGURA V.E.4 - Espectros de TTA em fase única.



VOLUME DA FU: 14,4 ml

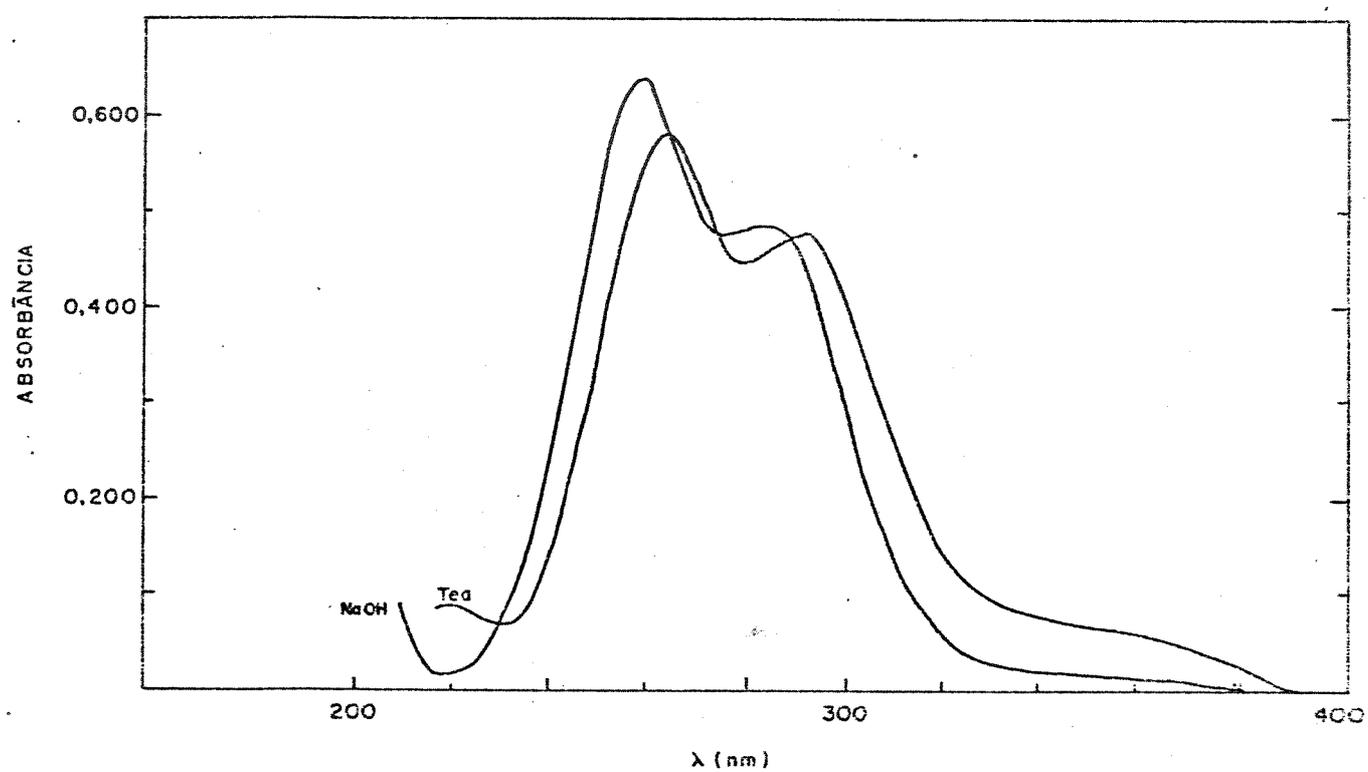
- CELA: 1,0 cm (de quartzo)

CONC. DE TTA: $6,8 \times 10^{-5} M$

- REFERÊNCIA: FU branco

pHFU: 1,0

FIGURA V.E.5 - Espectros de TTA em fase única.



VOLUME DA FU: 14,4 ml

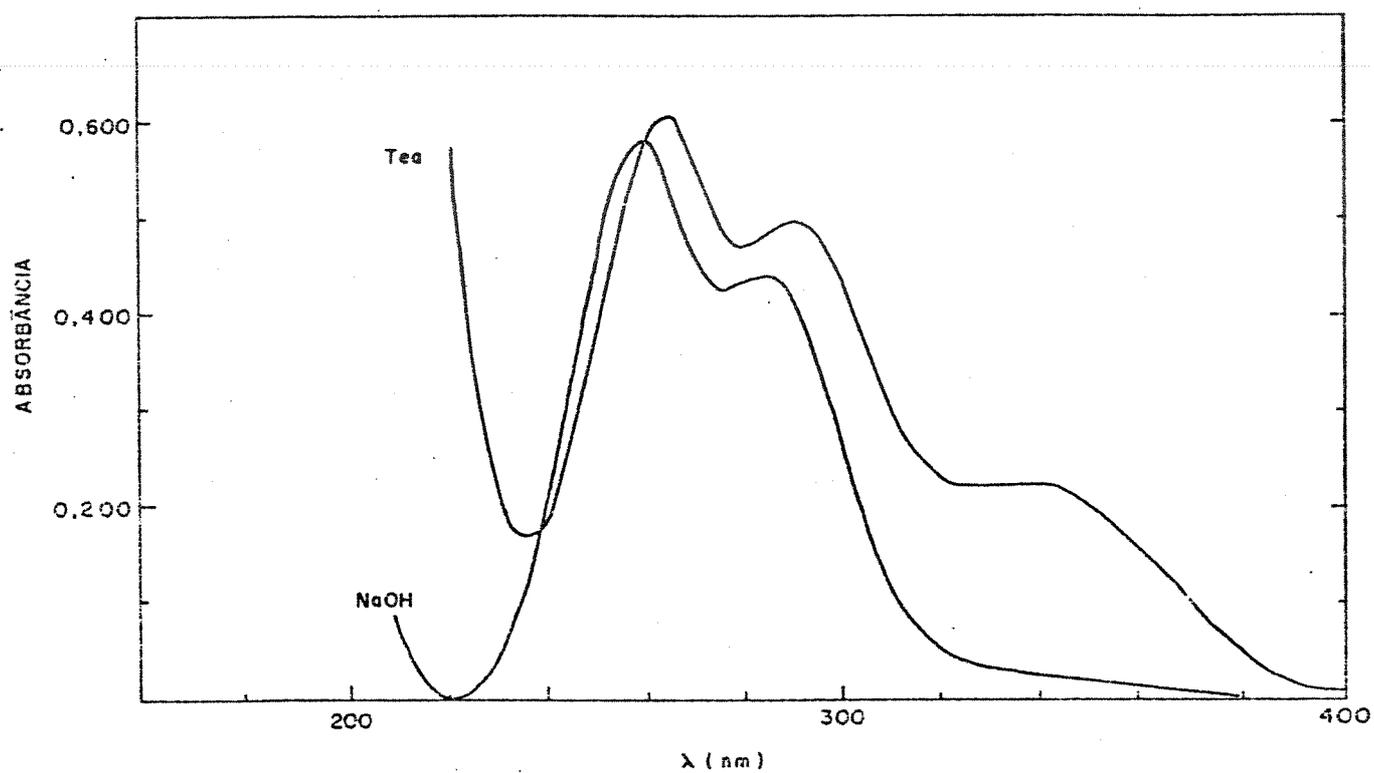
- CELA: 1,0 cm (de quartzo)

CONC. DE TTA: $6,8 \times 10^{-5} M$

- REFERÊNCIA: FU branco

pHFU: 3,0

FIGURA V.E.6 - Espectros de TTA em fase única.



VOLUME DA FU: 14,4 ml

- CELA: 1,0 cm (de quartzo)

CONC. DE TTA: $6,8 \times 10^{-5} M$

- REFERÊNCIA: FU branco

pHFU: 5,4

Tambem não estamos dando grande ênfase às alturas relativas dos picos, pelo menos nessa região do espectro, mesmo sabendo que isso poderia nos dar algumas informações importantes. Isso porque nós não fizemos um controle rigoroso da diluição das soluções quando ajustamos o pHFU, de modo que não podemos afirmar com segurança se a variação na altura do pico é devida à variação da concentração total do TTA presente, ou da variação na concentração da espécie ceto-hidrato (que estaria sendo transformada no íon enolato).

De qualquer forma, o nosso maior interesse se concentrava na região de 338 nm, onde deveria aparecer o pico referente ao íon enolato. Nesse comprimento de onda observamos, em pHFU 1,0 (figura V.E.4), que os espectros obtidos com o uso de Tea ou NaOH são semelhantes, com o aparecimento de um largo "ombro" mas que não define um pico de absorvância. A pequena diferença na altura desse ombro entre os dois espectros se mantém praticamente constante por toda a faixa de absorção, de modo que valem aqui as considerações sobre as diluições feitas acima.

Em pHFU 3,0, o ombro permanece praticamente igual quando usamos Tea, mas desaparece quando usamos a soda (figura V.E.5). Esse resultado já mostra uma diferença clara entre as duas bases, e confirmam os resultados obtidos no sistema água-etanol-metil-sobutilcetona, quando a absorção em 335 nm praticamente desaparece entre pHFU 3,0 e 4,0 quando usamos hidróxido de sódio.

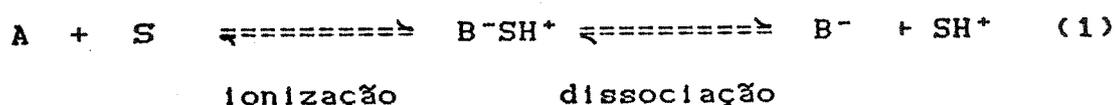
Em pHFU 5,4, ainda não aparecem picos quando usamos NaOH, mas quando usamos Tea surge um pico em 338 nm, que pode seguramente ser atribuído ao íon enolato (figura V.E.6).

Com esses resultados podemos afirmar, agora com segurança, que a Trietanolamina (e muito provavelmente outras bases orgânicas também) está influenciando no equilíbrio entre as formas cetohidrato e íon enolato do TTA em fase única. Quantitativamente essa influência pode variar em função do meio, mas qualitativamente ela pode ser observada nos dois sistemas estudados. A variação desse equilíbrio evidentemente apresenta uma influência direta na complexação e extração de metais por fase única.

CAPÍTULO VI: UMA REDISCUSSÃO DOS RESULTADOS OBTIDOS

Antes de apresentarmos as nossas conclusões achamos que seria conveniente fazermos uma breve discussão dos resultados obtidos. Neste capítulo vamos propor um mecanismo para explicar o "efeito Tea", e reanalisarmos cada experiência em função dessa proposição.

Seja A um ácido qualquer e B a sua base conjugada (segundo a definição de Bronsted-Lowry); o equilíbrio ácido-base em um solvente S pode ser descrito nas duas etapas seguintes:



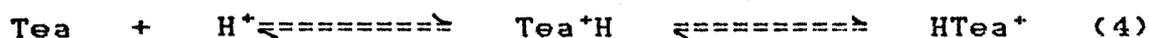
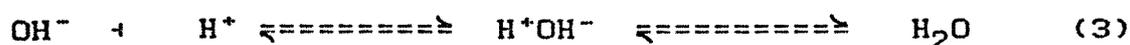
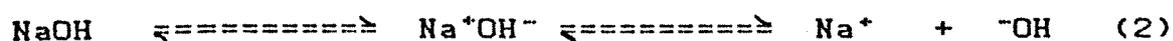
Para bases fortes, o equilíbrio é geralmente representado sem a etapa de ionização. Em solventes de alta constante dielétrica a dissociação é completa, mas em solventes com uma constante baixa essa distinção é importante /17/.

Qualitativamente, o efeito da constante dielétrica de um solvente é evidente se considerarmos o equilíbrio acima. O ácido A a sua base conjugada B diferem por um próton e, portanto, por uma unidade de carga. Se A é uma molécula neutra e B um ânion monovalente, a reação (1) envolve não somente a transferência de próton, mas a separação de cargas. A reação vai ser favorecida por um solvente de alta constante dielétrica, no qual o trabalho para a separação de cargas é mínimo. Por outro lado, se A é um

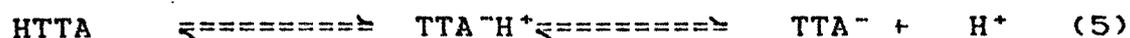
cátion e B uma molécula neutra, a reação não envolve separação de cargas, e a constante de equilíbrio vai ser independente da constante dielétrica /18/.

Além da constante dielétrica, as propriedades doadora e acceptora de prótons (isto é, as propriedades ácidas e básicas) e a constante de autoprotólise do solvente são importantes na determinação do comportamento ácido-base de solutos /18/.

Na fase única não temos um solvente, mas uma mistura de três solventes, o que complica de maneira acentuada uma análise mais profunda do equilíbrio ácido-base nesse meio. As duas etapas mostradas na reação (1), entretanto, continuam válidas e podemos escrever os equilíbrios de Tea e NaOH da seguinte maneira:

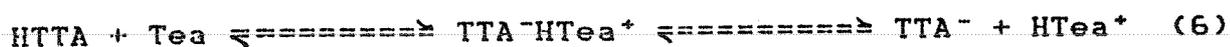


Da mesma maneira podemos escrever a reação de equilíbrio do agente quelante segundo a equação:



A elevação de pHFU causada pelas reações (3) e (4) deslocam o equilíbrio do agente quelante (equação 5) no sentido da formação do íon enolato.

Para um mesmo valor de pH_{FU}, a concentração de íons hidrogênio da solução é a mesma, independente da base utilizada no ajuste da acidez. Os espectros de TTA em FU mostram, por outro lado, que existe uma quantidade maior da espécie íon enolato quando usamos a Tea. Isso poderia ser explicado por uma reação entre a base e o agente quelante, segundo a equação:



Essa reação descreve um mecanismo alternativo de formação do íon enolato, e pode explicar as diferenças encontradas na complexação e extração de íons metálicos quando usamos uma ou outra base.

Vamos reexaminar agora, de forma resumida, os resultados que obtivemos em cada uma das experiências de extrações realizadas para verificarmos até que ponto eles são concordantes com esse mecanismo.

1 - Extrações com Cobre: existe uma pequena diferença entre as curvas obtidas com Tea ou amônia, o que confirma que a maior ou menor influência da base na extração depende também da natureza do metal. Um metal que possui uma maior afinidade com o agente quelante (constante de formação maior) deve ser extraído em pH_{FU} menor. Dessa forma, a complexação (e extração) do metal se dá em uma faixa de pH_{FU} onde a interação entre a Tea e o agente quelante (equação 6) não é muito significativa.

2 - Extrações com Níquel: nesse caso a extração do metal ocorre em uma faixa de pHFU mais alta, onde a interação entre a base e o agente quelante cresce de importância.

3 - A ordem de força das bases: no capítulo anterior verificamos que quanto menor a força da base, maior a extração conseguida. Como dissemos naquele capítulo, é preciso cuidado com essa comparação, pois os valores de pKB de que dispomos foram obtidos em solução aquosa. As titulações potenciométricas, entretanto, mostram que a Tea se comporta como base fraca e o NaOH como base forte. Por isso vamos supor que a ordem de basicidade não se altera em FU. Não podemos mostrar que isso efetivamente acontece, mas podemos dizer que se acontece está de acordo com o mecanismo proposto.

A Tea sendo a base mais fraca tem uma tendência maior a ficar na sua forma livre (não protonada) em solução. Essa é, precisamente, a forma que reage com o agente quelante segundo a equação (6).

4 - Extrações com excesso de Tea neutralizada: o excesso de Tea inibe a extração do metal. Isso provavelmente acontece porque adicionamos o excesso da base através de uma solução aquosa neutralizada, ou seja, que contém uma grande quantidade da espécie protonada da base. Desse modo estamos deslocando o equilíbrio da equação (6) no sentido da formação da espécie ceto hidrato do agente quelante.

5 - Adição do Metal após a formação da FU: nessa experiência a porcentagem de extração caiu tanto com o uso de amônia como com Tea, embora ainda exista uma diferença acentuada entre os dois casos. Isso mostra que o "efeito Tea" é mais sentido com a presença do Metal, uma vez que este ajuda a deslocar o equilíbrio do TTA através do consumo da espécie íon enolato.

Após o ajuste de acidez não acontece a grande variação de pHFU que ocorre localmente quando cai a gota da solução de base. Durante essa variação poderia ocorrer uma maior complexação do Metal, no caso de estar presente, e a formação de uma maior quantidade do íon enolato através da reação (6). Com a adição do Metal após o ajuste de pHFU ocorre o inverso: a solução ácida do Metal vai se dispersando pela agitação da solução FU até atingir a homogenização, de forma que em momento algum o pHFU da solução ultrapassa o valor inicial do ajuste.

6 - Ajuste de pHFU com solução alcoólica de base: nesse caso a porcentagem de extração aumentou significativamente tanto para a amônia como para a Tea.

Nas experiências com titulações verificamos que a adição de água à fase única faz com que a condutância da solução aumente bastante. Ao trocarmos a água por etanol, estamos dificultando ainda mais a separação de cargas na solução, ou seja, a dissociação das espécies carregadas. Se por um lado isso desloca o equilíbrio da equação (6) no sentido da formação do ceto-hidrato, também desloca o equilíbrio da reação (4), deixando mais Tea não protonada em solução e, portanto, livre para reagir com TTA. Além

disso, a variação na composição da solução FU mexe com os outros dois fatores que têm influência direta no comportamento ácido-base dos solutos, ou seja, as propriedades ácidas e básicas do solvente e a constante de autoprotólise. Com os resultados de que dispomos não podemos saber de que forma e o quanto esses dois fatores influenciam o comportamento dos solutos.

Como podemos ver, as várias experiências com extrações corroboram a validade do mecanismo proposto. Não podemos descartar, contudo, a possibilidade de uma interação entre a base e o Metal, ou a formação de um aduto.

Com isso podemos afirmar que o chamado "efeito Tea" é causado pela ação da base sobre o agente quelante. Existem, entretanto, outros efeitos acontecendo simultaneamente a ele em FU, e os resultados observados nas extrações são devidos, na verdade, a uma somatória desses efeitos, que acontecem desde a formação da FU até a separação de fases. Neste trabalho determinamos a causa de um deles, deixando para futuros estudos a determinação das causas dos outros.

CAPITULO VII - CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos concluímos que o objetivo deste trabalho foi alcançado.

O estudo sobre as causas do "efeito Tea" que relatamos neste trabalho mostram que:

- A Trietanolamina tem o efeito, em FU, de deslocar o equilíbrio entre as formas ceto-hidrato e íon enolato do TTA em uma determinada faixa de pHFU. Essa interação é responsável pelo "efeito Tea";
- O uso de uma solução alcoólica de base (em substituição à aquosa) promove um aumento significativo na porcentagem de extração de Níquel;
- É possível estudar através da condutometria o comportamento de eletrólitos em FU, em função da variação na composição da FU;
- Existe a indicação de um efeito semelhante ao "efeito Tea" causado pela Dietanolamina em uma faixa de pHFU mais alta;
- Este trabalho abre novas linhas de pesquisa em extração por FU. A descoberta do mecanismo da ação da Tea

sobre o TTA indica que isso pode acontecer também em extrações convencionais, onde o efeito não foi relatado.

APÊNDICE A: ESPECTROS DE NI-TTA EM FU

Começamos os nossos estudos espectroscópicos em FU utilizando um espectrofotômetro ZEISS, tipo DMR-21. Queríamos verificar a possibilidade da formação de um aduto do tipo Metal-Taa-TTA através de possíveis bandas de absorção deste na região do visível ou UV, ou ainda de modificações nas bandas referentes ao complexo Metal-TTA.

O maior problema nesse tipo de estudo é a grande quantidade de substâncias presentes que absorvem na mesma região, como o MIC, o agente quelante e, em comprimentos de onda menores (abaixo de 310 nm), até mesmo o ácido nítrico. Desses, o mais crítico era sem dúvida o TTA, já que possui uma altíssima absortividade molar. Some-se a isso o fato de que todas essas substâncias estão presentes em muito maior quantidade do que o complexo, e teremos um quadro pouco animador com relação ao êxito da experiência. Além disso queríamos manter a solução FU com o menor número de modificações possíveis em relação às usadas nas extrações, já que pequenas alterações têm grande influência na extração, como já foi visto.

Após uma série preliminar de testes, verificamos que poderíamos obter o espectro do complexo Metal-TTA se usássemos como referência uma solução FU branco em relação ao metal. As soluções foram preparadas da mesma maneira como o eram para as extrações, tendo como única diferença a quantidade de metal adicionada, que foi dobrada para termos uma maior concentração de quelato presen-

te. Ajustamos o pHFU em 6,5 pela mesma razão, pois aí teríamos praticamente todo o metal complexado.

Com essas soluções pudemos, nesse aparelho, varrer todos os comprimentos de onda na faixa de 800 até 340 nm, e obtivemos o espectro A.I, que apresenta um pico em 395 nm (com 0,855 de absorbância), devido ao complexo metal-TTA. A partir daí, poderíamos estudar o comportamento desse complexo em relação às diversas bases usadas no ajuste de pHFU. Mas nesse momento o aparelho quebrou, e fomos obrigados a continuar os estudos em um outro, marca BAUSCH E LOMB, tipo SPECTRONIC 2000.

A primeira coisa que fizemos com esse novo aparelho foi repetir o espectro anterior, para conferir a compatibilidade dos dois aparelhos. Obtivemos então o espectro A.II, que apresenta o mesmo pico em 396 nm, mas com duas diferenças fundamentais: a primeira é que o valor de absorbância é muito maior nesse segundo caso (2,111 contra 0,855), o que já indica uma diferença importante entre os dois aparelhos, e que o primeiro se encontrava avariado. Em segundo lugar, o espectro A.II está interrompido em 390 nm (cortando o pico de absorbância), com o aparelho acusando falta de luz no detector. Isso quer dizer que a solução branco, usada como referência, tem uma absorção tão alta a partir desse comprimento de onda que impede a passagem de luz suficiente para a sensibilidade do detector. Desse modo o aparelho não detecta mais a luz vinda através da referência e pára a varredura.

Isso nos obrigou a diluir as soluções a fim de aumentar a faixa de varredura. Nossa primeira tentativa foi com uma diluição na razão de 1:5 (com solução FU pura), tanto para a amostra

como para a referência. Com essas novas soluções obtivemos o espectro A.III. O aparelho conseguiu chegar até 360 nm, o que prova que o problema é devido à alta absorção do TTA, *mas o pico também abaixou para 374 nm*, uma diferença de mais de 20 nm em relação à solução original!

Poderíamos admitir que a solução FU, devido às suas características especiais como solvente, pudesse ter uma forte influência sobre a absorção do complexo, e que pequenas variações na sua composição podem agir sobre a estrutura desse complexo, de modo a deslocar o pico de absorância. O que achávamos difícil de acreditar era que uma variação tão pequena na composição, como a provocada pela diluição, pudesse provocar uma diferença tão grande nos valores de absorbância.

Em todo o caso, preparamos uma outra solução com uma concentração de TTA cinco vezes menor do que as anteriores, utilizando uma solução de TTA 0,01 M em MIC na formação de fase única, em vez da 0,05 M normalmente usada. Com ela obtivemos o espectro A.IV.

A análise desse espectro mostra que os resultados obtidos são realmente diferentes quando diluimos uma solução, ou a preparamos com uma concentração menor do TTA. Neste último caso o aparelho não passou de 382 nm (contra 360 do outro), e o pico de absorbância ficou em 386 nm contra 374 do A.III, valor este, aliás, diferente de todos os outros obtidos até o momento.

Até esse momento tínhamos um conjunto de espectros muito interessante, mas também estranho. E resultados mais estranhos ainda surgiram com as próximas experiências.

Resolvemos tirar um novo espectro da solução anterior (A.IV) sem mexer na sua composição, mas mudando o tamanho da cela de absorvância. Utilizamos então uma cela de 0,2 cm de caminho óptico, em vez da de 1,0 cm usada em todas as experiências anteriores. O resultado é o espectro A.V.

A análise desse espectro mostra imediatamente que o ponto máximo em que chega o aparelho passa de 382 para 362 nm. E também que o pico de absorvância vai de 386 para 370 nm. É importante frisarmos que os espectros A.IV e A.V são da mesma solução, e não de soluções iguais preparadas separadamente, e foram tirados um em seguida ao outro, mudando apenas o tamanho da cela utilizada. E ainda tem mais.

Em nossos estudos preliminares com o DMR-21, tínhamos obtido o espectro A.VI. Neste, a solução FU teve o pHFU ajustado em 3,0 (com hidróxido de sódio), aparecendo o começo do pico do complexo metal-TTA (em 400 nm) para, em seguida, surgir uma banda de absorção negativa (entre 394 e 355 nm).

Ao mudarmos de aparelho tiramos o mesmo espectro, mas com a solução diluída de 1:100 (espectro A.VII). Os motivos dessa diluição estão explicados mais à frente, neste mesmo apêndice. O fato é que, além da esperada diminuição na altura dos picos, e da mudança do comprimento de onda onde aparecem, eles se inverteram, ou seja, o pico do complexo aparece antes da faixa onde a absorção é negativa, enquanto no outro aparelho ele aparecia depois. Se esse decréscimo de absorção for devido ao consumo do TTA na amostra, então o complexo está absorvendo em comprimentos de onda menores do que o agente quelante.

Essa última mudança é extremamente importante, já que pode afetar de modo significativo os próximos estudos sobre fase única. Até o momento as curvas de complexação são construídas a partir de medidas de absorção em valores de comprimento de onda acima de 400 nm (a maioria dos complexos com metais de transição têm bandas de absorção acima desse valor), justamente para se evitar a interferência do TTA. Esses últimos espectros porém, indicam que, dependendo da concentração das espécies, a banda de absorção do TTA pode aparecer em comprimentos de onda maiores do que a do próprio complexo.

Para tentarmos explicar esses resultados, precisamos levar em consideração dois fatores: em primeiro lugar não estamos medindo a absorbância do complexo metal-TTA diretamente, mas a diferença entre essa absorbância e a do TTA puro contido na referência. Além disso, estamos trabalhando em uma faixa de concentrações onde a lei de Beer certamente não é seguida. A prova disso é que o máximo de absorbância atingido no espectro A.IV é de 1,116, e para a mesma solução mas com um caminho óptico cinco vezes menor, o máximo é de 0,936, ou seja, uma diferença de apenas 20 % (espectro A.V).

Com esses pontos em mente, vamos demonstrar que o pico que observamos é uma função da concentração dos componentes da FU, que absorvem nessa região (principalmente o TTA e o complexo), e do comprimento de onda, pelo menos na faixa de concentração onde a lei de Beer não é obedecida.

Seja M^{n+} um íon metálico, HQ um agente quelante e MQ_n o complexo formado segundo a reação:



E seja C_m = concentração do metal adicionado;

C_q = concentração inicial do agente quelante;

C_s = concentração do quelante no equilíbrio;

C_c = concentração do complexo formado;

Vamos supor agora que tanto o agente quelante como o complexo formado absorvem em uma determinada faixa de comprimento de onda, sendo que a absorbância do complexo (A_c) é muito maior do que a do quelante (A_q), e que todo o metal presente está complexado.

Vamos admitir ainda que os dois compostos estão em uma faixa de concentração em que é válida a lei de Beer. Na cela da referência temos a absorção devido ao quelante apenas (A_q), e na da amostra temos a absorção do complexo (A_c) mais a do quelante que não foi utilizado na reação com o metal (A_s).

Podemos expressar a concentração do quelante no equilíbrio em função da concentração do complexo formado:

$$\text{Massa } HQ_e = \text{Massa } HQ_i - n(\text{mol } HQ/\text{mol } MQ_n)\text{Massa } MQ_n \quad (1)$$

Dividindo pelo volume V (o mesmo para a amostra e referência)

$$C_s = C_q - n(\text{mol } HQ/\text{mol } MQ_n)C_c \quad (2)$$

seja $n(\text{mol } HQ/\text{mol } MQ_n) = K \quad (3)$

a equação (2) fica:

$$C_s = C_q - KC_c \quad (4)$$

Quando lemos a absorbância da amostra (A_a) e da referência (A_r) contra a água, com cela de 1 cm de caminho óptico, a lei de Beer pode ser escrita da seguinte maneira:

$$A_a = a_c C_c + a_q C_s \quad (5)$$

$$A_r = a_q C_q \quad (6)$$

onde a_c e a_q são, respectivamente, as absorptividades molares do complexo e do agente quelante.

Quando lemos a amostra contra a referência, a absorbância observada (A_o) é a diferença entre A_a e A_r .

$$A_o = A_a - A_r = a_c C_c + a_q C_s - a_q C_q \quad (7)$$

Substituindo (4) em (7) temos:

$$A_o = a_c C_c + a_q (C_q - KC_c) - a_q C_q \quad (8)$$

Normalmente a concentração do quelante é muito maior do que a do complexo, de modo que a equação (8) reduz-se a:

$$A_o = a_c C_c \quad (9)$$

Nesse caso, a absorbância observada (A_o) deve-se somente ao complexo formado.

No nosso caso, entretanto, temos que considerar que a concentração do quelante não é tão maior do que a do complexo formado, de modo que o segundo termo da equação (8) não pode mais ser aproximado para $(a_q C_q)$. Rearranjando esta equação e colocando a concentração do complexo em evidência temos:

$$A_0 = C_c (a_c - K a_q) \quad (10)$$

Já que a absorvidade molar é função do comprimento de onda λ , podemos derivar a equação (10), obtendo o seguinte:

$$\delta A_0 / \delta \lambda = C_c (a_c' - K a_q') \quad (11)$$

E obtemos a absorção máxima quando esta derivada for igual a zero, de modo que:

$$C_c (a_c' - K a_q') = 0 \quad (12)$$

o que implica em:

$$a_c' = K a_q' \quad (13)$$

Vemos, pois, que quando a lei de Beer é válida para os componentes a absorbância máxima não depende da concentração dos mesmos na solução, mas somente de suas absorvidades molares.

Por outro lado sabemos que a lei de Beer tem sua validade limitada a soluções diluídas. De acordo com a teoria da dispersão da luz, a absorvidade molar não é simplesmente "a" como estamos escrevendo, mas a quantidade $a \lambda^n / (n + 2)$, que é uma constante, essencialmente independente da concentração. Como o índice

de refração (n) geralmente aumenta com a concentração, "a" tem que aumentar também se a expressão $akn/(n+2)$ permanece constante /29/. Acima de um certo valor de concentração X , "a" passa a ser função também da concentração da espécie absorvente. No nosso caso, tanto o complexo quanto o agente quelante estão acima desse valor, como já demonstramos através das diluições. Nesse caso a absorvidade molar já não é mais função somente do comprimento de onda λ , mas também da concentração das espécies, e a lei de Beer pode ser expressa da seguinte maneira (para cada λ):

$$A = (f(\lambda, C))C \quad (14)$$

Substituindo (14) em (10) temos:

$$A_0 = C_c([f(\lambda, C_c)] - [Kf(\lambda, C_q)]) \quad (15)$$

E derivando em relação a λ obtemos:

$$(\delta A_0 / \delta \lambda)_c = C_c([f'(\lambda, C_c)] - [K(f'(\lambda, C_q))]) \quad (16)$$

Igualando a zero:

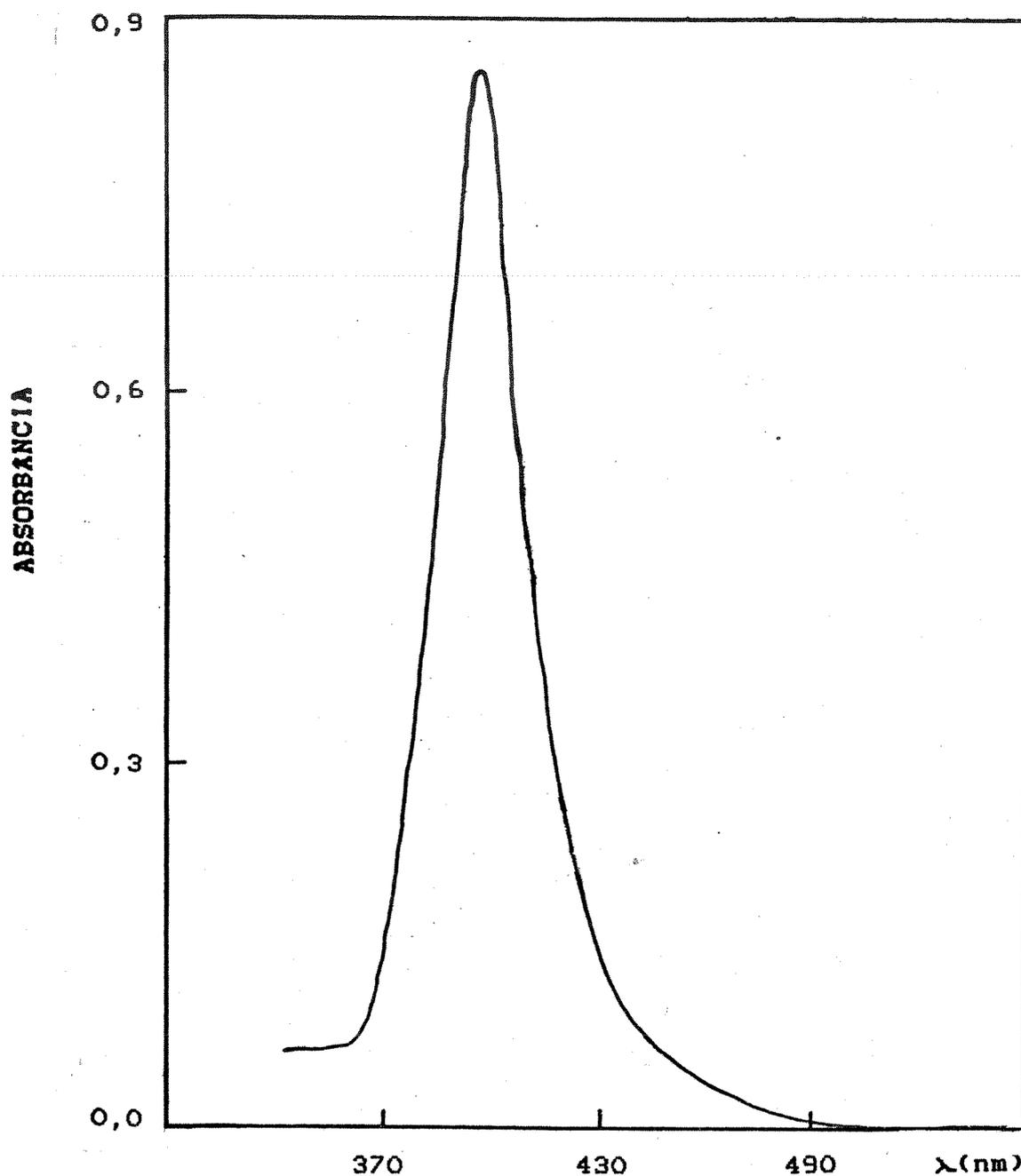
$$f'(\lambda, C_c) = K(f'(\lambda, C_q)) \quad (17)$$

E agora a absorbância máxima é uma função da concentração das espécies que absorvem.

Esse é precisamente o nosso caso e explica porque os picos dos espectros mudam de posição conforme a concentração das espécies envolvidas. Explica também a variação segundo a cela utilizada pois, do ponto de vista prático, o aparelho não distingue se o que está variando é a concentração ou o caminho óptico percorrido. A prova disso pode ser obtida substituindo-se a concentração pelo tamanho da cela nas equações acima (ou seja, utilizar a equação de Lambert em vez da de Beer), de modo que obteremos uma equação final em que a absorbância máxima será função do comprimento da cela (mantendo a concentração constante).

Baseados nesses resultados diluímos as soluções até o ponto em que a lei de Beer é obedecida, e então pudemos prosseguir com os nossos estudos.

ESPECTRO A. I



VOLUME DA FU: 14,5 ml

CONC. DE TTA: $1,8 \times 10^{-2} M$

CONC. DE Ni: $9,4 \times 10^{-4} M$

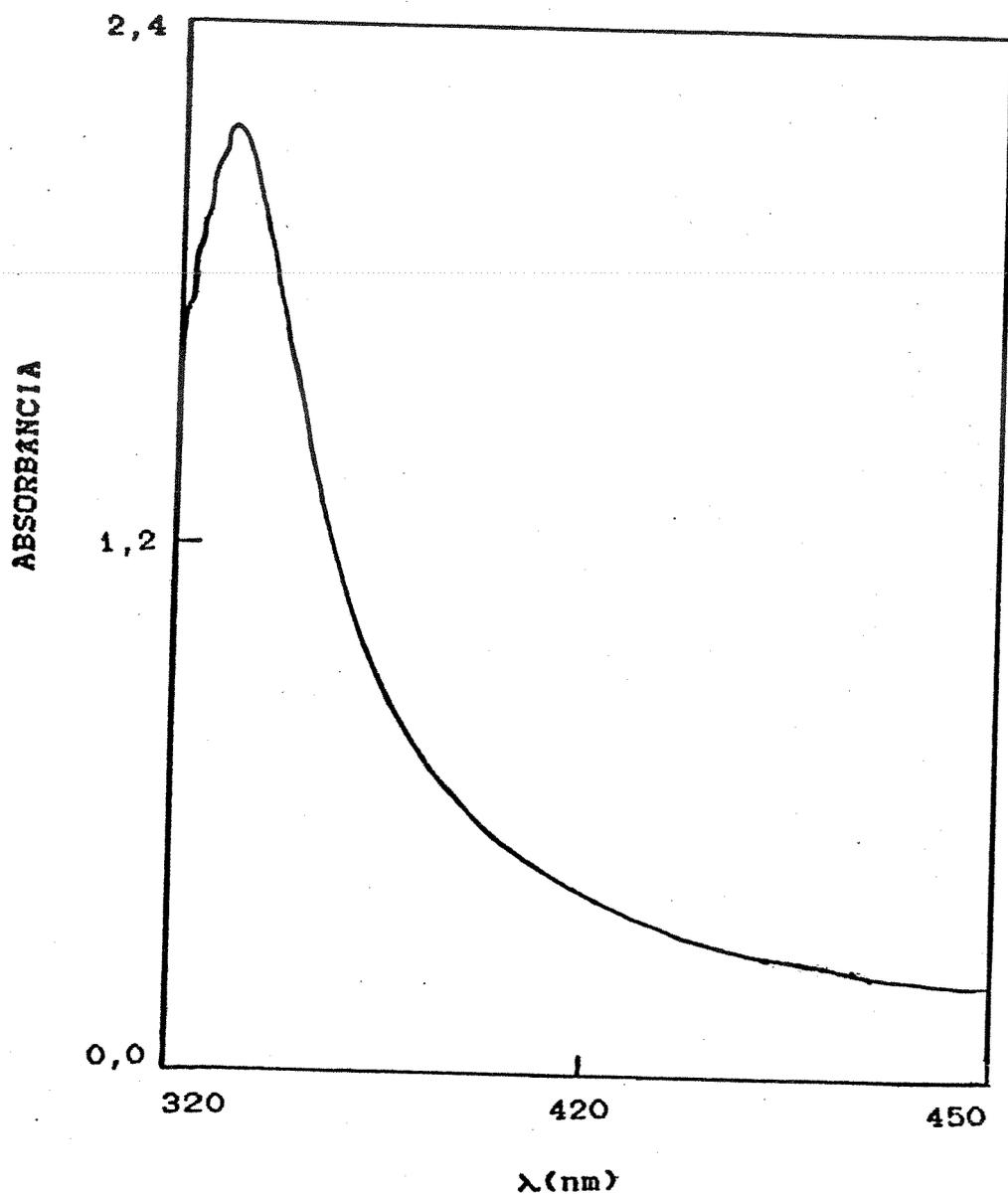
pHFU: 6,0 (ajustado com Tea)

- CELA: 1 cm (de vidro)

- PICO: 395 nm; 0,855 Abs

- REFERÊNCIA: FU branco

ESPECTRO A.11



VOLUME DA FU: 14,5 ml

CONC. DE TTA: $1,8 \times 10^{-2} M$

CONC. DE NI: $9,4 \times 10^{-4} M$

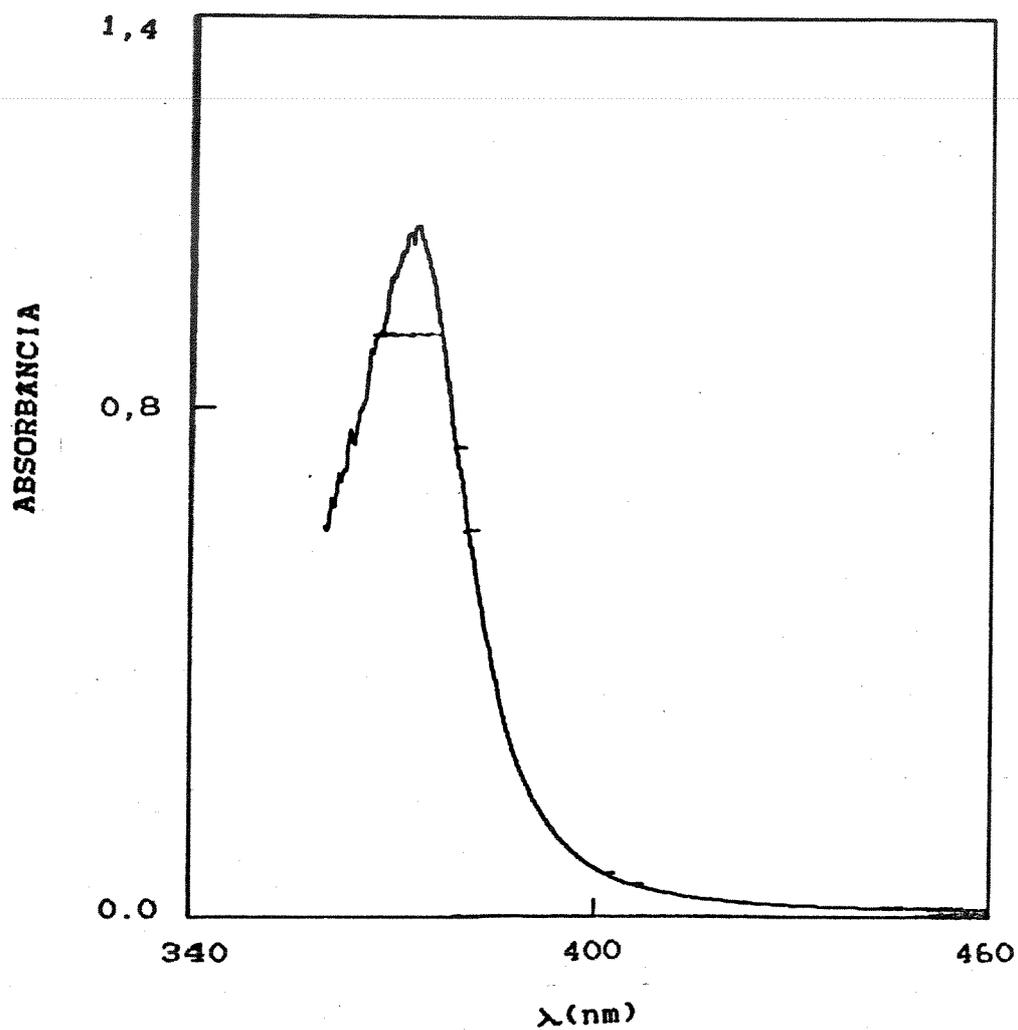
pHFU: 6,0 (ajustado com Tea)

- CELA: 1 cm (de vidro)

- PICO: 393,6 nm; 2,111 Abs

- REFERÊNCIA: FU branco

ESPECTRO A.111



VOLUME DA FU: 14,5 ml

CONC. DE TTA: $3,6 \times 10^{-3} M$

CONC. DE N1: $9,4 \times 10^{-4} M$

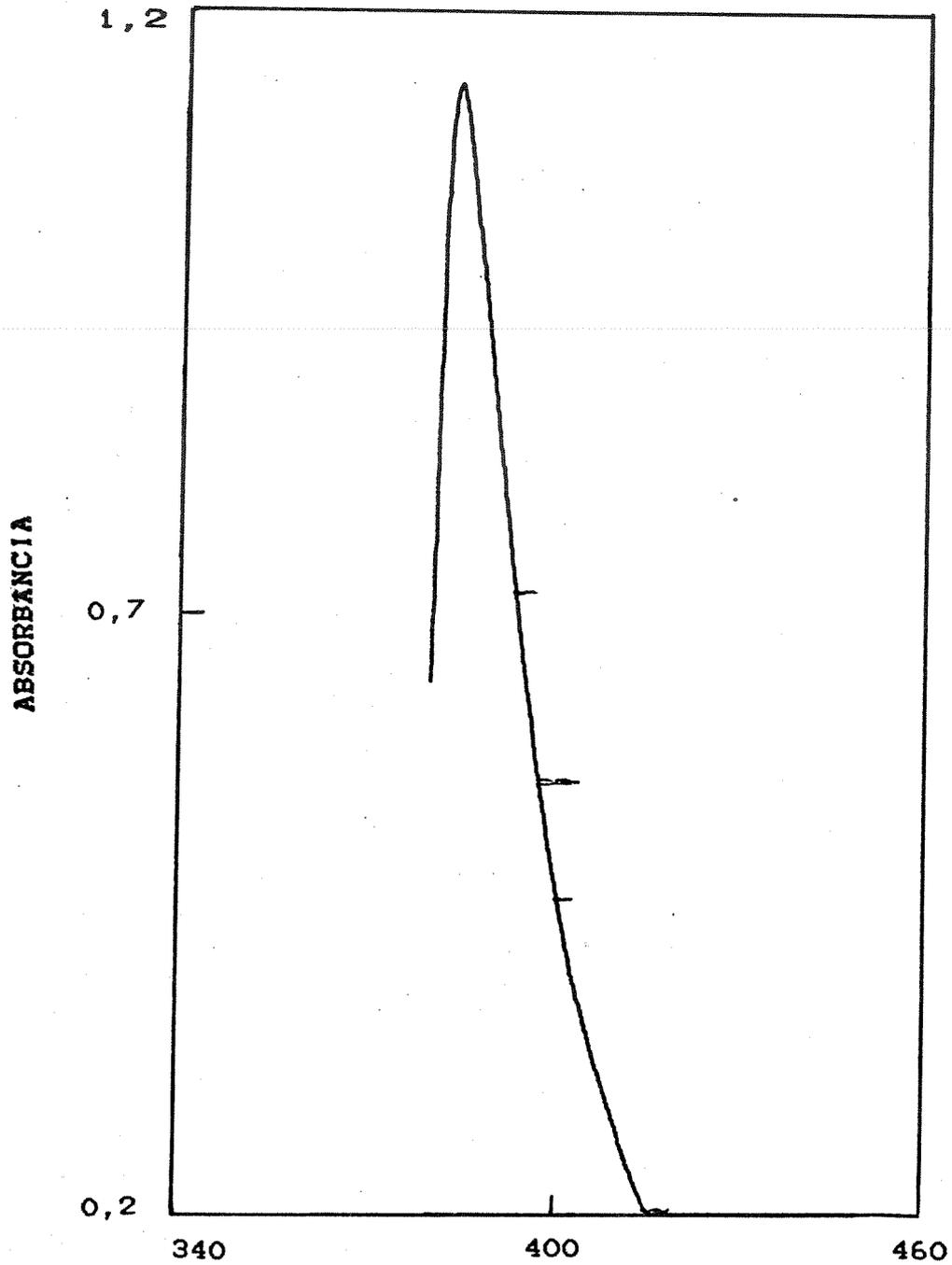
pHFU: 6,0 (ajustado com Tea)

- CELA: 1 cm (de vidro)

- PICO: 374,5 nm; 1,117 Abs

- REFERÊNCIA: FU branco

ESPECTRO A. IV



VOLUME DA FU: 14,5 ml

CONC. DE TTA: $3,6 \times 10^{-3} M$ CONC. DE NI: $9,4 \times 10^{-4} M$

pHFU: 6,0 (ajustado com Tea)

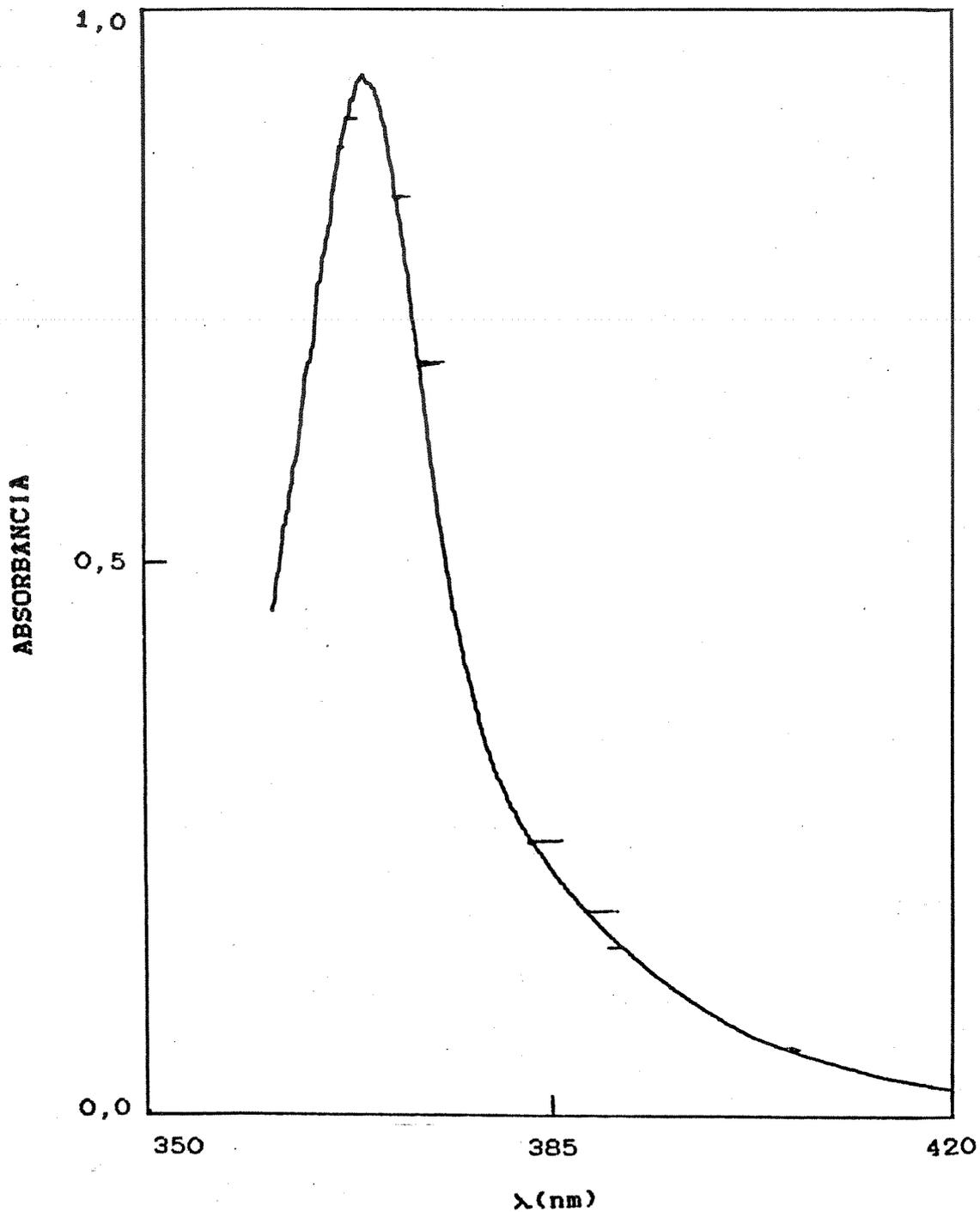
λ(nm)

CELA: 1 cm (de vidro)

- PICO: 386,4 nm; 1,116 Abs

- REFERÊNCIA: FU branco

ESPECTRO A.V



VOLUME DA FU: 14,5 ml

CONC. DE TTA: $3,6 \times 10^{-3} M$

CONC. DE Ni: $9,4 \times 10^{-4} M$

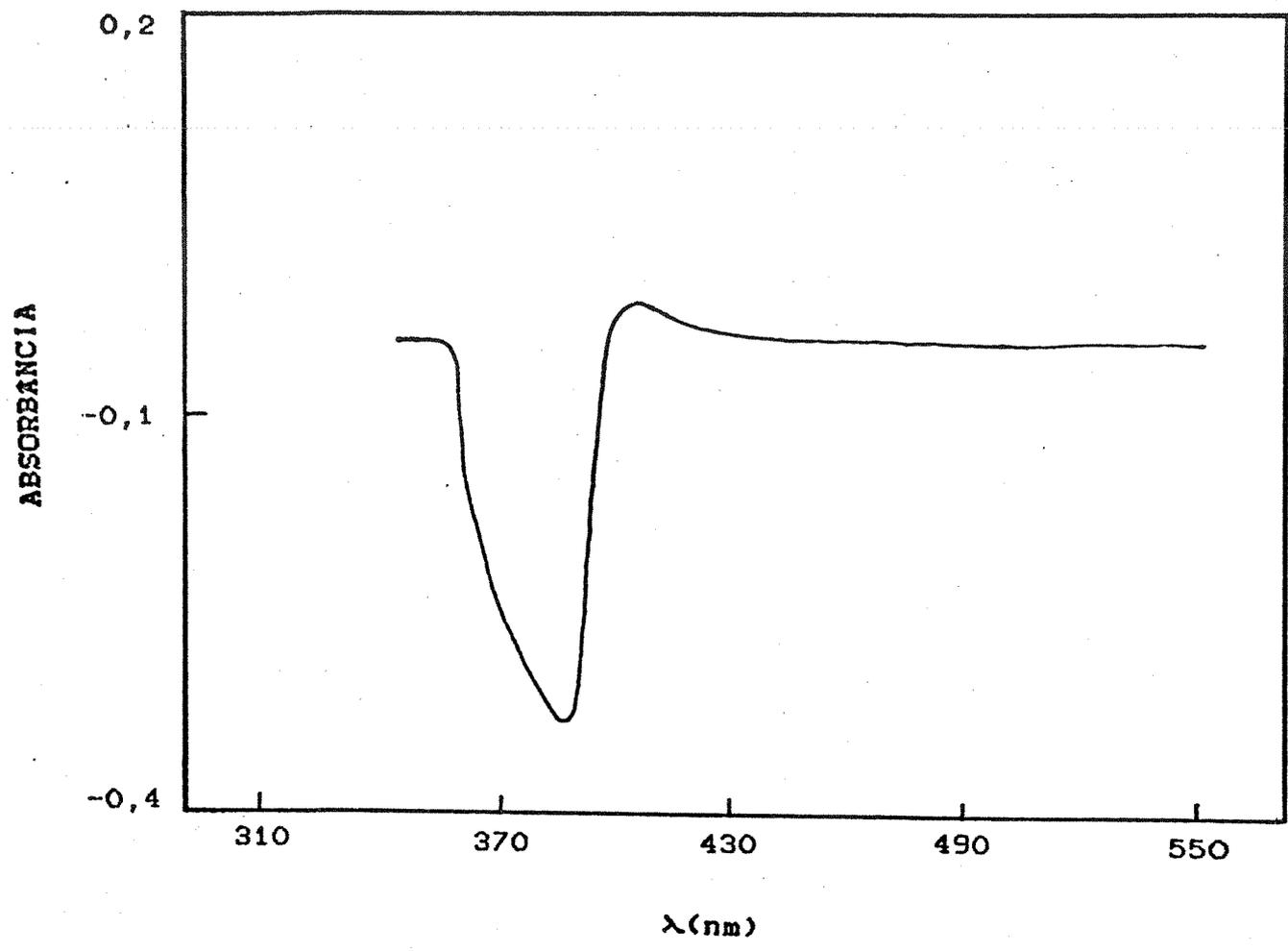
pHFU: 6,0 (ajustado com Tea)

- CELA: 0,2 cm (de vidro)

- PICO: 370,1 nm; 0,936 Abs

- REFERÊNCIA: FU branco

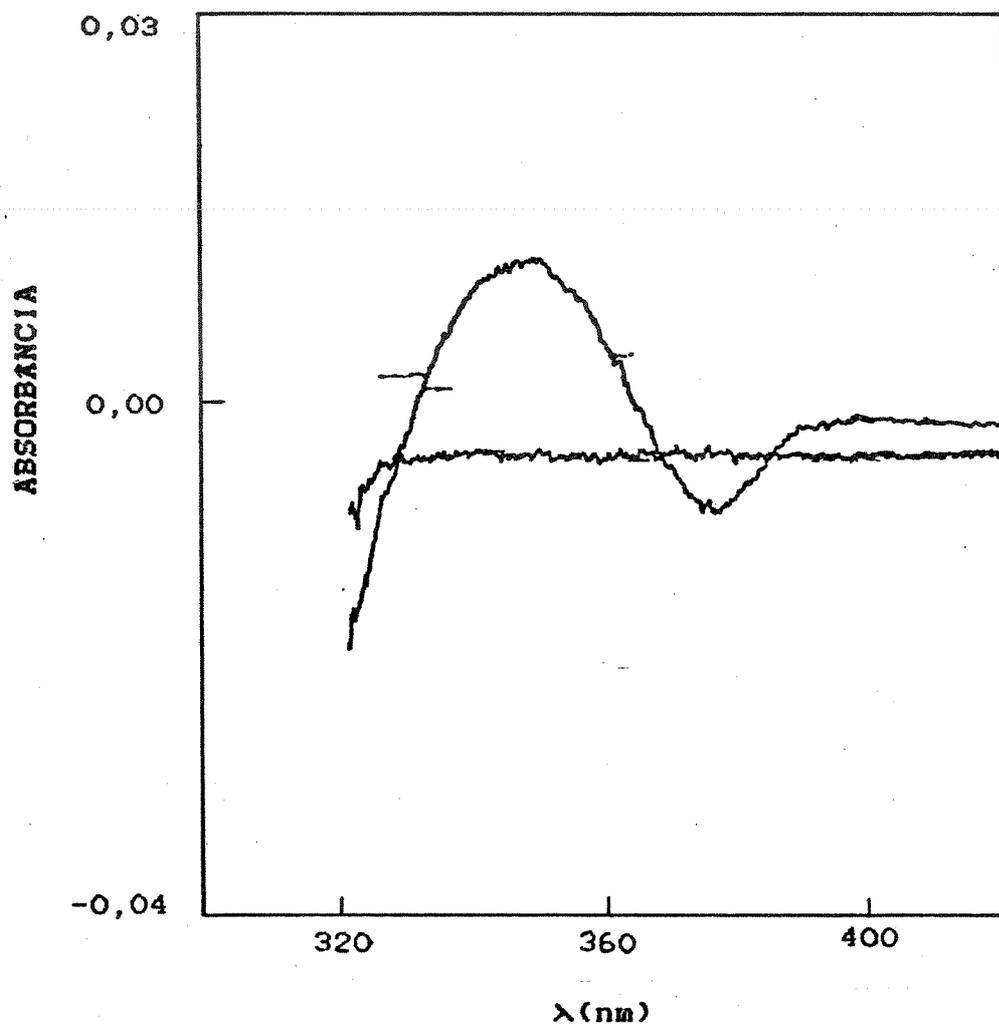
ESPECTRO A.VI



VOLUME DA FU: 14,5 ml
CONC. DE TTA: $1,8 \times 10^{-2} M$
CONC. DE NI: $9,4 \times 10^{-4} M$
pHFU: 3,0 (ajustado com NaOH)

- CELA: 1 cm (de vidro)
- REFERÊNCIA: FU branco

ESPECTRO A.VII



VOLUME DA FU: 14,5 ml

CONC. DE TTA: $1,8 \times 10^{-4}$ M

CONC. DE NI: $9,4 \times 10^{-6}$ M

pHFU: 3,2 (ajustado com NaOH)

- CELA: 1 cm (de vidro)

- PICO: 349,1 nm; 0,015 Abs

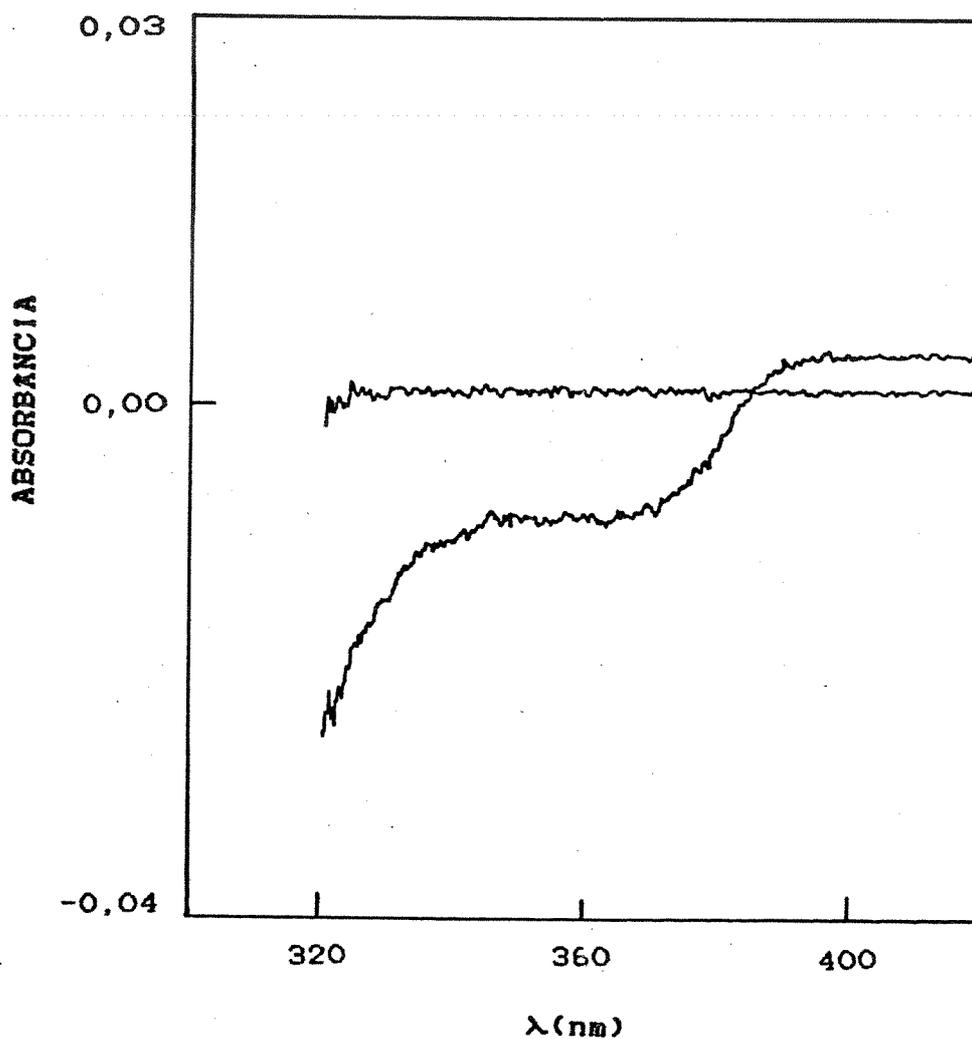
- REFERÊNCIA: FU branco

APENDICE B: ESPECTROS DE NI-TTA EM FUNÇÃO DE pHFU

Neste apêndice apresentamos os espectros do complexo Metal-TTA em função do pHFU. Já descrevemos a preparação das soluções utilizadas no ítem V.E.1. Estas soluções têm uma concentração de Ni e TTA 100 vezes menor do que as utilizadas nas extrações, devido aos problemas de variação dos picos que estas apresentaram nos primeiros testes (vide apêndice A).

Tiramos os espectros na faixa de 420 até 322 nm, onde são interrompidos devido à excessiva absorbância da solução FU usada como referência (o aparelho acusa falta de luz no detector).

ESPECTRO B. I



CONC. DE TTA: $1,8 \times 10^{-4} \text{ M}$

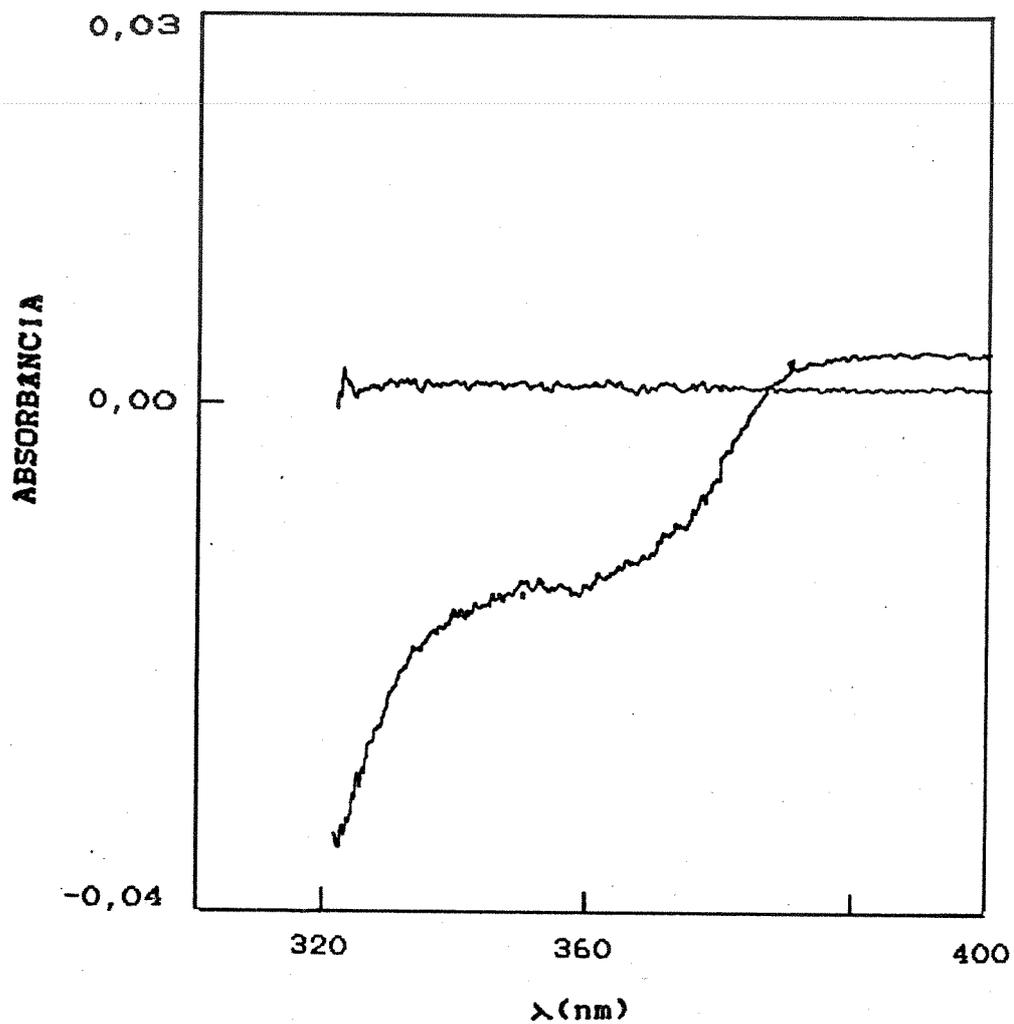
CONC. DE NI: $9,4 \times 10^{-6} \text{ M}$

pHFU: 2,5 (ajustado com NaOH)

- CELA: 1 cm (de vidro)

- REFERÊNCIA: FU branco

ESPECTRO B.11



CONC. DE TTA: $1,8 \times 10^{-4} M$

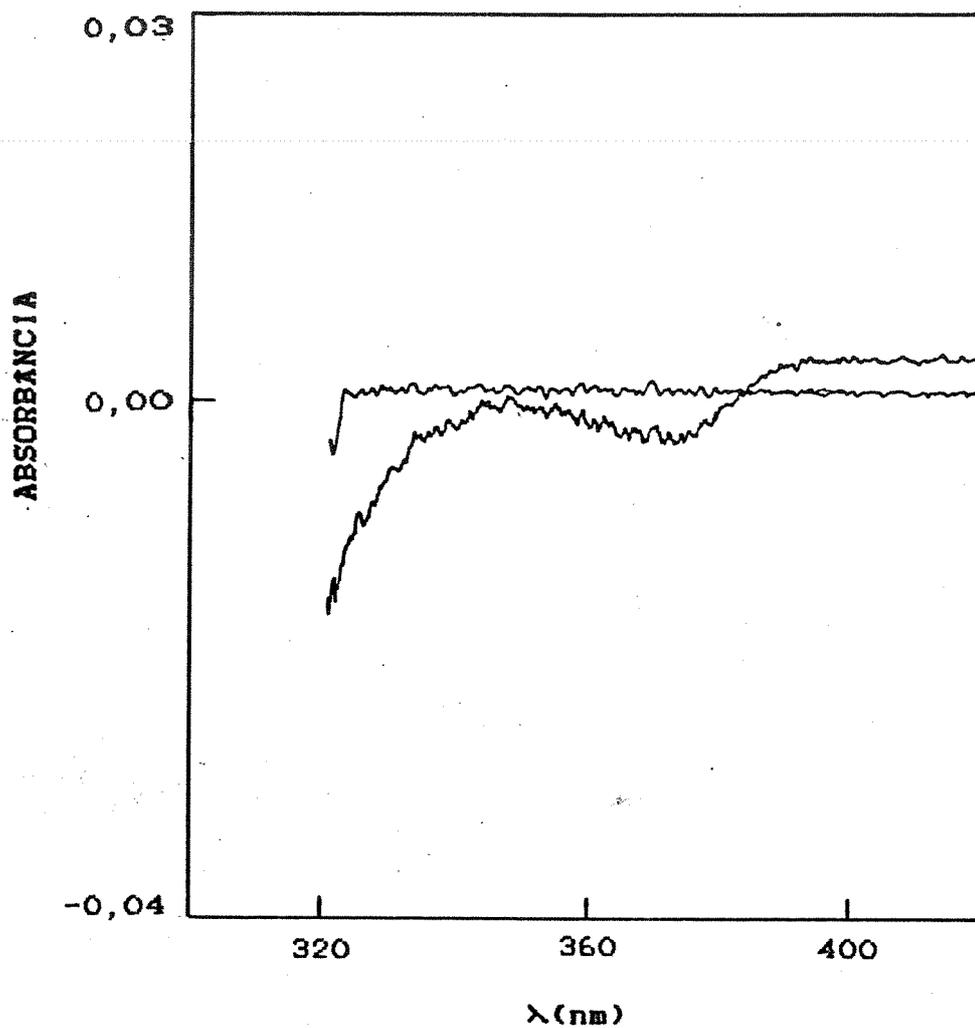
- CELA: 1 cm (de vidro)

CONC. DE Ni: $9,4 \times 10^{-6} M$

- REFERÊNCIA: FU branco

pHFU: 2,2 (ajustado com NaOH)

ESPECTRO B.III



CONC. DE TTA: $1,8 \times 10^{-4} M$

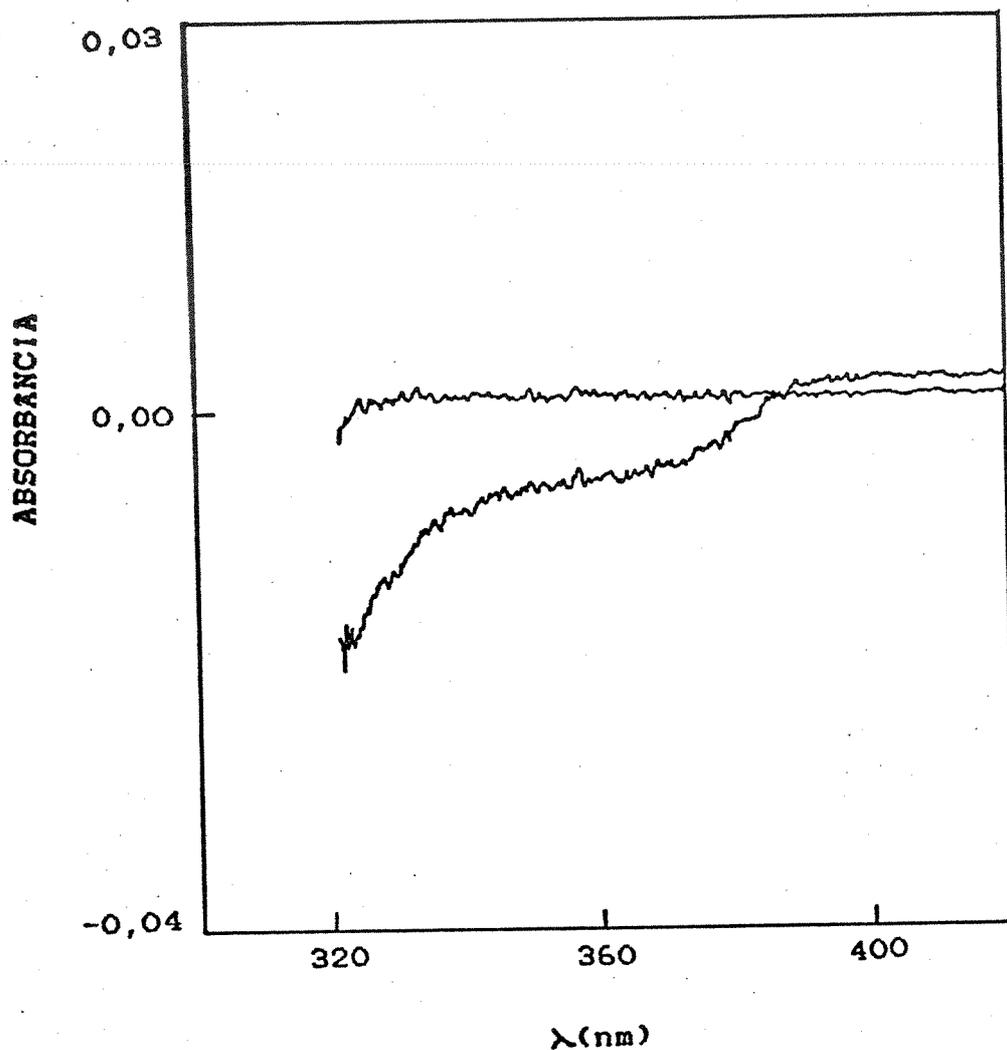
- CELA: 1 cm (de vidro)

CONC. DE Ni: $9,4 \times 10^{-6} M$

- REFERÊNCIA: FU branco

pHFU: 2,5 (ajustado com Tea)

ESPECTRO B.IV



CONC. DE TTA: $1,8 \times 10^{-4} M$

- CELA: 1 cm (de vidro)

CONC. DE NI: $9,4 \times 10^{-6} M$

- REFERÊNCIA: FU branco

pHFU: 2,2 (ajustado com Tea)

APÊNDICE C: TABELAS DE TITULAÇÕES

Neste apêndice vamos apresentar os resultados obtidos com as titulações potenciométricas e condutométricas em fase única.

Preparamos as soluções FU que seriam tituladas com a seguinte composição:

- 10 ml de água deionizada;
- 25 gotas de ácido nítrico concentrado;
- 37,5 ml de etanol;
- 25 ml de metilisobutilcetona;

Em todas as experiências termostatizamos as soluções a 25 graus centígrados e adicionamos a base através de uma microbureta.

Titulamos essas soluções com soluções aquosas padronizadas ao redor de 1 molar de NaOH (TABELA F2) ou Tea (TABELAS F5, F6 e F7).

Nas titulações em presença do agente quelante, este foi adicionado substituindo-se os 25 ml de MIC por um volume igual de uma solução 0,05 M de TTA em MIC (TABELAS F3 e F5 com soda, e F9 e F11 com Tea). Adicionamos o metal, quando necessário, através de uma solução estoque aquosa (4000 microgramas), com microbureta, após a formação da FU. Dessa forma, obtemos a mesma concentração que utilizamos nas experiências de extração, tanto para o Metal como para o TTA.

Nas tabelas apresentamos, além dos dados coletados nas experiências, o número de moles de base que foi adicionado. Com isso, acreditamos que estamos facilitando possíveis cálculos que se deseje fazer.

TABELA C1: Condutância e pHFU de soluções FU com a adição de água.

- Volume da FU: 72,5 ml

VOLUME DE AGUA (ml)	pHFU	CONDUTANCIA (ohm ⁻¹ cm ⁻¹)x10 ⁻⁴
--#--	1,00	4300
0,50	1,00	4500
1,50	1,15	4600
2,00	1,15	4700
2,50	1,10	4800
3,00	1,10	4900
3,50	1,10	4900
4,00	1,10	5100
4,50	1,10	5200
5,00	1,10	5300
5,60	1,10	5350
6,00	1,10	5500
6,50	1,10	5600
7,00	1,10	5600
7,50	1,15	5700
8,00	1,15	5780
8,50	1,15	6000
9,00	1,20	6000
9,50	1,20	6100
10,00	1,20	6100
10,50	1,20	6100
11,00	1,20	6100
11,50	1,20	6200
12,00	1,20	6300
12,50	1,20	6300
13,00	1,20	6400
14,00	1,20	6600
15,00	1,20	6600

TABELA C2: Titulação de solução FU ácida com solução aquosa de NaOH.

- Volume da FU: 72,5 ml
- Concentração de NaOH: 0,87 M
- Solução FU pura

VOLUME DE BASE (ml)	Nº DE MOLES DE BASE ($\times 10^4$)	pHFU	CONDUTANCIA ($\text{ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$) $\times 10^{-4}$
---#---	0,00	1,00	4300
0,50	4,37	1,00	4400
1,00	8,73	1,05	4400
1,50	13,10	1,10	4400
2,00	17,46	1,10	4300
2,50	21,83	1,20	4300
3,00	26,20	1,20	4300
3,50	30,56	1,25	4300
4,00	34,93	1,30	4100
4,50	39,29	1,40	4000
5,00	43,66	1,45	3850
5,50	48,03	1,50	3700
6,00	52,39	1,55	3600
7,00	61,12	1,75	3400
7,50	65,49	1,85	3300
8,00	69,86	1,95	3150
8,50	74,22	2,15	3000
9,00	78,59	2,40	2900
9,50	82,95	3,25	2650
9,67	84,41	12,20	2700
9,70	84,70	12,40	2700
9,75	85,14	12,60	2700
9,80	85,57	12,70	2700
9,96	86,97	12,80	2700
10,00	87,32	12,90	2700
10,10	88,19	13,00	2750
10,20	89,07	13,10	2800
11,00	96,05	13,30	3000

TABELA C3: Titulação de solução FU ácida com solução aquosa de NaOH.

- Volume da FU: 72,5 ml
- Concentração de NaOH: 0,87 M
- Solução FU + TTA

VOLUME DE BASE (ml)	Nº DE MOLES DE BASE ($\times 10^4$)	pHFU	CONDUTANCIA ($\text{ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$) $\times 10^{-4}$
--#--	0,00	1,00	3750
0,50	4,37	1,05	3750
1,00	8,73	1,10	3750
1,50	13,10	1,10	3700
2,00	17,46	1,15	3650
2,50	21,83	1,20	3620
3,00	26,20	1,30	3580
3,50	30,56	1,35	3500
4,00	34,93	1,40	3400
4,51	39,36	1,50	3350
5,51	48,13	1,60	3150
6,00	52,39	1,70	3050
6,50	56,78	1,80	3000
7,00	61,12	1,90	2900
7,51	65,55	2,00	2780
8,01	69,90	2,20	2700
8,50	74,22	2,45	2600
8,80	76,85	2,75	2550
9,00	78,59	2,90	2520
9,10	79,47	3,00	2500
9,20	80,33	3,25	2500
9,25	80,77	3,45	2500
9,30	81,22	3,70	2470
9,33	81,47	3,95	2470
9,35	81,64	4,25	2500
9,37	81,82	4,70	2500
9,40	82,08	5,25	2500
9,43	82,34	5,60	2500
9,46	82,61	5,85	2500
9,50	82,95	6,10	2500
9,55	83,39	6,30	2500
9,60	83,83	6,40	2500
9,66	84,35	6,70	2500
9,70	84,71	7,10	2500
9,75	85,14	7,30	2520
9,80	85,57	8,10	2520
9,85	86,01	11,50	2550
9,87	86,19	11,95	2570
9,90	86,45	12,25	2600
10,00	87,32	12,65	2600
11,00	96,09	13,25	2900
12,00	104,82	13,40	3100

TABELA C4: Titulação de solução FU ácida com solução aquosa de NaOH.

- Volume da FU: 72,5 ml
- Concentração de NaOH: 0,98 M
- Solução FU + Ni

VOLUME DE BASE (ml)	Nº DE MOLES DE BASE ($\times 10^4$)	pHFU	CONDUTÂNCIA ($\text{ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$) $\times 10^{-4}$
--#--	0,00	1,00	4500
0,50	4,90	1,00	4400
1,00	9,80	1,05	4400
1,51	14,70	1,10	4400
2,00	19,60	1,10	4400
2,50	24,50	1,15	4200
3,00	29,40	1,20	4200
3,51	34,39	1,25	4000
4,00	39,20	1,30	3900
4,50	44,13	1,40	3800
5,00	49,00	1,50	3600
5,51	53,98	1,55	3500
6,00	58,81	1,65	3350
6,50	63,70	1,80	3200
7,00	68,60	1,90	3050
7,50	73,54	2,20	2850
7,60	74,48	2,30	2800
7,80	76,44	2,50	2750
7,90	77,46	2,65	2700
8,00	78,40	2,90	2650
8,19	80,28	7,95	2600
8,25	80,86	8,35	2600
8,30	81,35	9,30	2550
8,35	81,83	12,00	2550
8,40	82,32	12,40	2550
8,50	83,33	12,70	2620
8,80	86,24	13,00	2720
8,90	87,22	13,15	2750
9,10	89,18	13,20	2820
9,30	91,14	13,30	2820
9,50	93,10	13,40	2900
9,60	94,11	13,40	2980
9,71	95,12	13,40	3000
10,00	98,00	13,50	3080
10,50	102,90	13,50	3200
11,00	107,80	13,55	3400
11,50	112,70	13,60	3500
12,00	117,60	13,60	3680

TABELA C5: Titulação de solução FU ácida com solução aquosa de NaOH.

- Volume da FU: 72,5 ml
- Concentração de NaOH: 0,98 M
- Solução FU + Ni + TTA

VOLUME DE BASE (ml)	Nº DE MOLES DE BASE ($\times 10^4$)	pHFU	CONDUTANCIA ($\text{ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$) $\times 10^{-4}$
---#--	0,00	0,95	4500
0,50	4,90	1,00	4500
1,00	9,80	1,00	4400
1,50	14,70	1,05	4400
2,00	19,60	1,10	4300
2,50	24,50	1,15	4250
3,00	29,40	1,20	4180
3,50	34,39	1,20	4050
4,00	39,20	1,30	3950
4,50	44,13	1,40	3800
5,00	49,00	1,45	3700
5,50	53,98	1,50	3600
6,00	58,81	1,60	3450
6,50	63,70	1,70	3300
7,00	68,60	1,80	3200
7,50	73,54	2,00	3100
8,00	78,40	2,20	2950
8,50	83,33	2,60	2800
8,60	84,28	2,70	2800
8,70	85,26	2,90	2800
8,80	86,24	3,10	2750
8,90	87,22	3,40	2750
9,00	88,20	4,10	2750
9,05	88,69	4,50	2750
9,10	89,18	4,80	2750
9,15	89,67	5,40	2750
9,25	90,69	6,20	2750
9,40	92,12	7,60	2800
9,50	93,10	11,50	2800
9,60	94,11	12,30	2820
9,70	95,10	12,60	2850
9,80	96,04	12,80	2850
9,90	97,02	12,90	2900
10,00	98,00	13,00	2950
10,50	102,90	13,35	3080
11,00	107,80	13,40	3200
11,50	112,70	13,45	3350
12,00	117,60	13,50	3500

TABELA C6: Titulação de solução FU ácida com solução aquosa de Tea.

- Volume da FU: 72,5 ml
- Concentração de Tea: 0,93 M
- Solução FU pura

VOLUME DE BASE (ml)	Nº DE MOLES DE BASE ($\times 10^4$)	pHFU	CONDUTANCIA ($\text{ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$) $\times 10^{-4}$
---#--	0,00	1,00	4000
0,50	4,65	1,00	3950
1,00	9,30	1,00	3900
1,50	13,97	1,05	3850
2,00	18,60	1,10	3750
2,50	23,28	1,15	3650
3,00	27,91	1,20	3550
3,50	32,58	1,25	3450
4,00	37,20	1,30	3350
4,51	41,90	1,40	3200
5,00	46,51	1,45	3050
6,01	55,88	1,60	2750
6,50	60,46	1,75	2620
7,00	65,12	1,90	2450
8,00	74,40	2,60	2100
8,20	76,26	3,30	2040
8,25	76,73	3,80	2020
8,27	76,91	4,30	2020
8,30	77,19	4,90	2020
8,35	77,66	5,35	2020
8,42	78,31	5,65	2020
8,50	79,05	5,75	2020
8,60	80,00	6,00	2020
9,00	83,72	6,40	2020
9,51	88,41	6,60	2020
10,00	93,02	6,80	2020
10,50	97,66	6,90	2020
11,00	102,31	7,00	2020
11,50	106,99	7,10	2020
12,00	111,60	7,15	2020
13,00	120,94	7,30	2000
14,00	130,22	7,40	2000
15,00	139,50	7,45	2000
16,00	148,80	7,50	1980

TABELA C7: Titulação de solução FU ácida com solução aquosa de Tea.

- Volume da FU: 72,5 ml
- Concentração de Tea: 1,09 M
- Solução FU pura

VOLUME DE BASE (ml)	Nº DE MOLES DE BASE ($\times 10^4$)	pHFU	CONDUTÂNCIA (ohm $^{-1}$ cm $^{-1}$) $\times 10^{-4}$
--#--	0,00	0,95	4300
0,50	5,50	1,00	4400
1,00	10,90	1,00	4400
1,50	16,35	1,00	4200
2,01	21,86	1,10	4100
2,50	27,28	1,10	3950
3,00	33,00	1,20	3800
3,51	38,22	1,25	3650
4,00	43,60	1,30	3500
5,00	54,52	1,50	3150
5,51	60,04	1,60	2980
6,00	65,42	1,75	2780
6,50	70,86	2,00	2580
7,00	76,31	2,40	2350
7,30	79,58	3,65	2250
7,35	80,12	4,50	2250
7,40	80,66	5,20	2250
7,50	81,75	5,70	2250
7,60	82,84	6,00	2250
7,70	83,95	6,15	2250
7,90	86,12	6,35	2250
8,00	87,22	6,45	2250
8,50	92,69	6,70	2250
9,00	98,11	6,90	2250
9,51	103,61	7,00	2250
10,00	109,02	7,10	2250
10,51	114,52	7,20	2250
11,00	119,91	7,30	2250
11,50	125,36	7,40	2250
12,03	131,07	7,45	2250

TABELA CB: Titulação de solução FU ácida com solução aquosa de Tea.

- Volume da FU: 72,5 ml
- Concentração de Tea: 1,09 M
- Solução FU pura

VOLUME DE BASE (ml)	Nº DE MOLES DE BASE ($\times 10^4$)	pHFU	CONDUTANCIA ($\text{ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$) $\times 10^{-4}$
---#---	0,00	1,00	4200
0,50	5,48	1,00	4100
1,00	10,93	1,00	4000
1,50	16,38	1,05	3900
2,00	21,81	1,10	3800
2,50	27,26	1,20	3550
3,00	32,73	1,30	3400
3,50	38,16	1,35	3250
4,00	43,62	1,40	3100
4,50	49,07	1,55	2900
5,00	54,53	1,65	2750
5,51	60,08	1,80	2600
6,00	65,42	2,10	2350
6,50	70,86	2,95	2170
6,60	71,94	3,90	2100
6,65	72,49	4,85	2100
6,70	73,03	5,40	2100
6,80	74,12	5,80	2100
6,91	75,28	6,00	2100
7,00	76,30	6,20	2100
7,20	78,48	6,40	2100
7,50	81,75	6,60	2100
8,00	87,20	6,80	2100
8,50	92,65	7,00	2100
9,00	98,10	7,10	2100
9,50	103,55	7,20	2100
10,00	109,00	7,30	2100
10,51	114,54	7,35	2100
11,00	119,90	7,40	2100
11,50	125,35	7,50	2100
12,01	130,90	7,55	2100

TABELA C9: Titulação de solução FU ácida com solução aquosa de Tea.

- Volume da FU: 72,5 ml
- Concentração de Tea: 0,93 M
- Solução FU + TTA

VOLUME DE BASE (ml)	Nº DE MOLES DE BASE ($\times 10^4$)	pHFU	CONDUTÂNCIA ($\text{ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$) $\times 10^{-4}$
--#--	0,00	1,00	3900
0,50	4,70	1,00	3800
1,00	9,31	1,05	3780
1,50	13,96	1,10	3720
2,00	18,62	1,10	3680
2,51	23,32	1,20	3580
3,00	27,91	1,20	3420
3,51	32,62	1,30	3350
4,00	37,20	1,35	3250
4,50	44,86	1,40	3150
5,01	46,59	1,45	3000
5,50	51,16	1,50	2820
6,00	56,00	1,60	2720
6,50	60,46	1,70	2520
7,00	65,10	1,90	2450
7,51	69,81	2,10	2300
8,00	74,40	2,50	2120
8,36	77,75	3,55	2000
8,40	78,12	4,25	2000
8,45	78,59	4,90	2000
8,51	79,13	5,20	2000
8,60	79,98	5,50	2000
8,70	80,91	5,70	2000
8,80	81,86	5,90	2000
8,90	82,77	6,00	2000
9,00	83,71	6,10	2000
9,10	84,63	6,15	2000
9,20	85,56	6,20	2000
9,30	86,49	6,25	2000
9,40	87,42	6,30	2000
9,50	88,37	6,40	2000
9,60	89,28	6,40	2000
10,00	93,00	6,60	2020
10,51	97,73	6,70	2020
11,00	102,30	6,95	2050
11,50	106,95	6,95	2100
12,00	111,60	7,00	2100

TABELA C10: Titulação de solução FU ácida com solução aquosa de Tea.

- Volume da FU: 72,5 ml
- Concentração de Tea: 0,86 M
- Solução FU + Ni

VOLUME DE BASE (ml)	Nº DE MOLES DE BASE ($\times 10^4$)	pHFU	CONDUTÂNCIA ($\text{ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$) $\times 10^{-4}$
---#---	0,00	1,00	5300
0,50	4,30	1,00	5200
1,01	8,68	1,05	5100
1,50	12,90	1,05	5100
2,00	17,20	1,10	5100
2,50	21,50	1,10	5000
3,00	25,80	1,15	4900
3,50	30,10	1,20	4800
4,00	34,40	1,20	4700
4,50	38,70	1,30	4580
5,00	43,00	1,30	4480
5,51	47,35	1,35	4400
6,00	51,60	1,40	4200
6,50	55,90	1,40	4100
7,00	60,20	1,50	4000
7,50	64,50	1,50	3800
8,00	68,80	1,60	3680
8,50	73,10	1,70	3500
9,00	77,40	1,75	3350
9,50	81,70	1,85	3200
10,00	86,00	2,00	3000
10,50	90,30	2,20	2850
11,00	94,60	2,50	2650
11,40	98,04	3,30	2500
11,50	98,90	3,95	2470
11,61	99,84	4,80	2470
11,70	100,62	5,40	2470
11,80	101,48	5,75	2470
11,90	102,34	5,95	2470
12,00	103,20	6,10	2470
12,10	104,06	6,20	2470
12,20	104,92	6,30	2470
12,30	105,78	6,35	2470
12,40	106,64	6,40	2470
12,50	107,50	6,50	2470
12,60	108,36	6,50	2470
12,70	109,22	6,55	2470
12,80	110,08	6,60	2470
12,90	110,94	6,65	2470

TABELA C11: Titulação de solução FU ácida com solução aquosa de Tea.

- Volume da FU: 72,5 ml
- Concentração de Tea: 0,86 M
- Solução FU + Ni + TTA

VOLUME DE BASE (ml)	Nº DE MOLES DE BASE ($\times 10^4$)	pHFU	CONDUTÂNCIA ($\text{ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$) $\times 10^{-4}$
---#--	0,00	1,00	5200
0,50	4,30	1,00	5000
1,00	8,60	1,00	5000
1,50	12,90	1,05	5000
2,00	17,20	1,10	5000
2,50	21,50	1,10	4800
3,00	25,80	1,10	4750
3,50	30,10	1,15	4500
4,00	34,40	1,20	4500
4,50	38,70	1,20	4450
5,00	43,00	1,30	4350
5,50	47,30	1,35	4200
6,00	51,60	1,40	4050
6,50	55,90	1,40	4050
7,00	60,20	1,50	3800
7,50	64,50	1,55	3650
8,00	68,80	1,60	3500
8,50	73,10	1,70	3350
9,01	77,45	1,80	3200
9,50	81,70	1,95	3000
10,00	86,00	2,10	2850
10,50	90,30	2,35	2680
11,00	94,60	2,95	2500
11,10	95,46	3,20	2450
11,20	96,32	3,60	2450
11,30	97,18	4,15	2450
11,40	98,04	4,85	2450
11,50	98,90	5,30	2450
11,60	99,76	5,60	2450
11,71	100,68	5,80	2450
11,80	101,48	5,90	2450
11,90	102,34	6,00	2450
12,00	103,20	6,10	2450
12,20	104,92	6,25	2450
12,50	107,50	6,40	2450
13,00	111,80	6,60	2450
13,50	116,10	6,75	2450
13,80	118,68	6,80	2450
13,90	119,54	6,80	2470

BIBLIOGRAFIA

- /01/ - AKAIWA, H.; KAWAMOTO, H.; ISHII, T.; "Kinetic studies of synergistic extraction of Nickel (II) and Cobalt (II) with 2-thenoyltrifluoroacetone". J. Inorg. Nucl. Chem., 36; 2077 (1974).
- /02/ - AMORIM, E. B. S.; "Extração líquido-líquido por fase única: estudo da técnica de bloqueio com Cu, Co e Ni. Sistema água-etanol-metilisobutilcetona". Tese de mestrado - Instituto de Química - UNICAMP; (1983).
- /03/ - BERGER, S. A.; "Solvent extraction of Copper (II) with chlorendic acid". Talanta, 23; 475 (1976).
- /04/ - BRANNON, D. G.; MORRISON, R. H.; HALL, J. L.; HUMPHREY, L. G.; "Spectra and bonding for Cooper (II) - aminoalcohol complexes - I". J. Inorg. Nucl. Chem. , 33; 981 (1971).
- /05/ - 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". Tese de mestrado - Instituto de Química - UNICAMP; (1982).
- /06/ - ----- ibid. 46.
- /07/ - ----- ibid. 39.
- /08/ - ----- ibid. 48.
- /09/ - ----- ibid. 50.
- /10/ - ----- ibid. 59.
- /11/ - ----- ibid. 74.

- /12/ - ESHELMAN, H. C.; DEAN, J. A.; MENIS, O.; RAINS, J. C.; "Extraction and flame spectrophotometric determination of Aluminium". Anal. Chem., 31; 183 (1959).
- /13/ - EVERSON, R. J.; PARKER, H. F.; "3-heptanone vs 4-methyl-2-pentanone as extracting in atomic absorption spectrophotometry". Anal. Chem., 46; 2040 (1974).
- /14/ - FLASKA, H. A.; HORSTEIN, J. V.; "Determination of manganese with triethanolamine and O-toluidine by conventional and long-path photometry". Anal. Chim. Acta, 100; 469 (1978).
- /15/ - HONG, C. S.; FINSTON, H. L.; WILLIAMS, E. T.; KERTES, A. S.; "Homogeneous liquid-liquid extraction of metal thenoyltrifluoroacetates". J. Inorg. Nucl. Chem., 41; 420 (1979).
- /16/ - KING, E. L.; REAS, W. H.; "The hydration of thenoyltrifluoroacetone in benzene solution". J. Am. Chem. Soc., 73; 1806 (1951).
- /17/ - KOLTHOFF, I. M.; BRUCKENSTEIN, S.; "Acid-base equilibria in glacial acetic acid. I. Spectrophotometric determination of acid and base strengths and some dissociation constants". J. Am. Chem. Soc., 78; 1 (1956).
- /18/ - LAITNEN, H. A.; "Chemical analysis". McGraw-Hill Book Company, Inc.; 59 (1960).
- /19/ - LEYGUE, N. M. R.; "Extração líquido-líquido por fase única. Estudo da separação de Molibdênio com tiocianato e água-etanol-alcool amílico". Tese de mestrado - Instituto de Química - UNICAMP; (1982).

- /20/ - LEYGUE, N. M. R.; Comunicação particular.
- /21/ - LURIE, J.; "Handbook of analytical chemistry". Mir. Publishers. (1975).
- /22/ - MAITES, L.; "Handbook of analytical chemistry". McGraw-Hill Book Company, 1^o ed (1963).
- /23/ - 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". Tese de mestrado - Instituto de Química - UNICAMP; (1978).
- /24/ - MARTINS, J. W.; "Extração líquido-líquido por fase única. Estudo de separação no sistema água-acetona-ciclohexano (ou benzeno)". Tese de doutoramento - Instituto de Química - UNICAMP; (1974).
- /25/ - -----; *ibid.* 33.
- /26/ - -----; *ibid.* 51.
- /27/ - -----; *ibid.* 69.
- /28/ - -----; *ibid.* 134.
- /29/ - MELLON, M. G.; "Analytical absorption spectroscopy". John Wiley & Sons, Inc.; (1950).
- /30/ - MOORE, F. L.; "Metal analysis with thenoyltrifluoroacetone". In: Symposium on solvent extraction in the analysis of metals. Special Technical Publication, N^o 238; ASTM 13-26; (1958).
- /31/ - MOORE, F. L.; FAIRMAN, W. D.; GANCHOFF, J. G.; SURAK, J. G.; "Seletive liquid-liquid extraction of Iron with 2-thenoyltrifluoroacetone-xylene". *Anal. Chem.*, 31; 1148 (1959).

- /32/ - MURATA, K.; IKEDA, S.; "Homogeneous liquid-liquid extraction method". Japan Analyst, 18; 1137 (1969).
- /33/ - MURATA, K.; IKEDA, S.; "Extraction of Molybdenum (IV) by propylene carbamate". J. Inorg. Nucl. Chem., 32; 267 (1970).
- /34/ - MURATA, K.; YOKOYAMA, Y.; IKEDA, S.; "Homogenous liquid-liquid extraction method. Extraction of Iron (III) thenoyltrifluoroacetate by propylene carbamate". Anal. Chem., 44; 805 (1972).
- /35/ - POSKANZER, A. M.; FOREMAN, B. M.; "A summary of TTA extraction coefficients". J. Inorg. Nucl. Chem., 16; 323 (1961).
- /36/ - REID, J. C.; CALVIN, M.; "Some new β -diketones containing the trifluoromethyl group". J. Am. Chem. Soc., 72; 2948 (1950).
- /37/ - RAINS, T. C.; HOUSE, H. P.; MENIS, O.; "Flame spectra of Sc, Y and rare-earth elements". Anal. Chim. Acta, 22; 315 (1960).
- /38/ - REIS, E. L.; "Extração líquido-líquido por fase única. Estudo do comportamento de Y, La, Pr, Eu e Gd no sistema água-etanol-metilisobutilcetona com tenoiltrifluoroacetona". Tese de mestrado - Instituto de Química - UNICAMP; (1983).
- /39/ - -----; *ibid.* 60.
- /40/ - -----; *ibid.* 72.
- /41/ - -----; *ibid.* 74.
- /42/ - -----; *ibid.* 75.

- /43/ - -----; ibid. 83.
- /44/ - SCHWEITZER, K. G.; McCARTY, S. W.; "Studies on solvent extraction of Yttrium thenoyltrifluoroacetate". Anal. Chim. Acta, 29; 56 (1963).
- /45/ - SEN, B.; DOTSON, R. L.; "Characterization and studies of some trietanolamine complexes of transition and representative metals". J. Inorg. Nucl. Chem., 32; 2707 (1970).
- /46/ - SERON, L. H.; "Extração líquido-líquido por fase única. Estudo no sistema água-etanol-clorofórmio com 8-hidróxido quinolina e Al, Fe, Cu e Zn". Tese de mestrado - Instituto de Química - UNICAMP; (1981).
- /47/ - SILVA, J. F.; "Extração líquido-líquido por fase única. Sistema água-etanol-metilisobutilcetona no estudo de Fe, Co, Ni, Cu e Pb com tenoiltrifluoroacetona". Tese de mestrado - Instituto de Química - UNICAMP; (1978).
- /48/ - -----; ibid. 60.
- /49/ - -----; ibid. 103.
- /50/ - -----; ibid. 104.
- /51/ - -----; ibid. 159.
- /52/ - TAFT, R. W.; COOK, E. H.; "Rate and equilibrium studies. I. First complex formation of thenoyltrifluoroacetate with aqueous metals ions". Report USAEC NYO-6587 (1954).
- /53/ - UDEN, P. C.; HENDERSON, D.E.; KAMALIZED, A.; "Gas chromatographic determination of Cu (II) and Ni (II) - Ketoamine chelates using ^{63}Ni and Scandium tritide electron capture detection". Abstract (1973).

- /54/ - ZEBROSKI, E. L.; "Chelate chemistry of thenoyltrifluoroacetone and acetylacetone and hydrolysis phenomena of thenoyltrifluoroacetone". Thesis, University of California; Report AECBC-63; (1947).
- /55/ - -----; *ibid.* 21.
- /56/ - -----; *ibid.* 22.
- /57/ - -----; *ibid.* 34.
-