

INSTITUTO DE QUÍMICA

EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO POR FASE ÚNICA  
DE Cr(III) E Mn(II) E INFLUÊNCIA DE TRI  
ETANOLAMINA NA EXTRAÇÃO. SISTEMA ÁGUA-  
-ETANOL-METILISOBUTILCETONA E TENOILTRI  
FLUOROACETONA

*Sebastião de Paula Eiras - Tese de Mestrado*

Orientador: *Prof. Dr. Walter Martins*

CAMPINAS

1982

UNICAMP  
BIBLIOTECA CENTRAL

*"Como são maravilhosos aqueles seres que interpretam  
o que não pode ser interpretado, lêem o que jamais  
foi escrito, vencem em reunir o que está confuso  
e encontram caminhos até na eterna escuridão"*

*Hugo von Hofmannsthal*

*A memória dos meus  
inesquecíveis pais,  
não só por gerar-me,  
mas pelas lições de  
amor e perseverança.*

*A Margarida,  
como uma prova de  
dedicação e carinho.*

*Aos meus irmãos,  
pelos incentivos que proporcionaram  
alcançar mais uma etapa na escalada  
da ciência.*

## AGRADECIMENTOS

- À Universidade Federal de Uberlândia por proporcionar minha manutenção durante a realização deste trabalho;
- À Universidade Estadual de Campinas e especialmente à Diretoria do Instituto de Química pelas facilidades concedidas à realização deste trabalho;
- À CAPES, pela Bolsa de Estudos, durante a realização deste trabalho;
- À Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP) pelo apoio concedido através do Instituto de Química, UNICAMP.
- Ao Dr. Walter August Hadler, professor do Departamento de Morfologia do Instituto de Biologia, UNICAMP, pela utilização temporária do espectrofotômetro de absorção óptica-DMR-21 desse departamento;
- Ao Dr. Paulo Anna Bobbio, professor do Departamento de Ciência de alimentos da Faculdade de Engenharia de Alimentos e Agrícola, pela utilização temporária do espectrofotômetro de absorção óptica-UNICAMP SP 8000 desse departamento;
- Ao Dr. Frederick Carl Strong III, professor do Departamento de Ciência de Alimentos da Faculdade de Engenharia de Alimentos e Agrícola, pela utilização temporária do espectrofotômetro de absorção atômica - UNICAMP SP 90A;

- Ao Dr. Oswaldo Luiz Alves, professor no Instituto de Química da UNICAMP, pelas proveitosas discussões sobre a complexação manganês-TTA;
- Aos professores, funcionários e colegas do Instituto de Química da UNICAMP, que direta ou indiretamente ajudaram no decorrer deste curso, em especial aos amigos Paulo, Aparecido, Iraídes e Ernesto;
- Agradeço aos amigos de trabalho pela amizade e participação durante todo esse período: Dr. Nivaldo Baccan, Dr. João Carlos de Andrade, mais Lúcia Helena, Rosa Lina, Eliana, Júlio e Chagas.
- Aos amigos Efigênia e Efraim, agradeço de maneira muito especial pela amizade e pelas proveitosas discussões no decorrer deste trabalho;
- À Valda pelo trabalho datilográfico;
- Ao Sidney pelos desenhos.

Em especial ao Prof.Dr. Walter Martins do Instituto de Química da UNICAMP, que mais como amigo, me orientou, apoiou e incentivou durante a realização deste trabalho.

## ÍNDICE

	página
RESUMO .....	xiii
ABSTRACT .....	xiv
NOTAÇÃO E DEFINIÇÃO DE TERMOS .....	xv
 <u>CAPÍTULO I</u>	
INTRODUÇÃO E OBJETIVOS .....	01
 <u>CAPÍTULO II</u>	
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	04
II.1 Extração líquido-líquido convencional .....	04
II.1.1 Cromo .....	05
II.1.2 Manganês .....	07
II.2 Extração líquido-líquido por separação de fases ..	09
II.3 Extração por fase única .....	10
II.3.1 Sistema FU: água-etanol-MIC .....	13
II.3.1.1 Introdução .....	13
II.3.1.2 Composição do sistema FU .....	17
II.3.1.3 Características solventes da FU .....	19
II.3.1.4 Solubilidade de reagentes di	

	versos em FU .....	20
II.3.1.5	Titulação ácido-base em FU ...	21
II.3.1.6	Escala de pHFU .....	22
II.3.1.7	Separação das fases .....	23
II.3.1.8	Temperatura da água de separação .....	24
II.3.2	Resultados anteriores de extração FU de Cr, Mn, Cu e Pb .....	25
II.3.2.1	Extração FU de cromo .....	25
II.3.2.2	Extração FU de manganês .....	26
II.3.2.3	Extração FU de cobre .....	26
II.3.2.4	Extração FU de chumbo .....	28

### CAPÍTULO III

	PARTE EXPERIMENTAL .....	30
III.1	Material e reagentes .....	30
III.2	Metodologia .....	33

### CAPÍTULO IV

	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	39
IV.1	Manganês .....	39
IV.1.1	Complexação de Mn-TTA em fase única .....	39
IV.1.2	Cinética de complexação de Mn-TTA .....	42
IV.1.3	Influência de trietanolamina na complexação de Mn-TTA .....	45

IV.1.4	Extração de Mn-TTA .....	47
IV.1.5	Efeito da concentração do quelante na ex- tração de Mn-TTA .....	49
IV.1.6	Efeito da trietanolamina na extração de Mn-TTA .....	50
IV.2	Cromo .....	53
IV.2.1	Complexação de Cr-TTA em fase única .....	53
IV.2.2	Cinética de complexação de Cr-TTA .....	55
IV.2.3	Extração de Cr-TTA .....	59
IV.2.4	Efeito cinético na extração de Cr-TTA ...	62
IV.2.5	Variação do pH da água de separação .....	64
IV.2.6	Efeito da concentração do quelante na ex- tração de Cr-TTA .....	66
IV.2.7	Efeito da trietanolamina na extração de Cr-TTA .....	67
IV.2.8	Efeito salino na extração FU .....	71
IV.3	Cobre .....	73
IV.3.1	Influência de trietanolamina na extração de Cu-TTA .....	73
IV.4	Chumbo .....	75
IV.4.1	Influência de trietanolamina na extração de Pb-TTA .....	75
IV.5	Extração conjunta de Cr, Mn Cu e Pb .....	75
IV.5.1	Influência de trietanolamina na extração coquetel .....	77
IV.5.2	Efeito da concentração do quelante na ex- tração coquetel em presença de trietano- lamina .....	77
IV.5.3	Efeito de base na extração coquetel .....	81
IV.5.4	Efeito da concentração do quelante na ex- tração coquetel na presença de NaOH .....	83

IV.5.5	Extração de pares de íons metálicos .....	84
IV.5.5.1	Extração FU de manganês e cro mo .....	85
IV.5.5.2	Extração FU de manganês e co- bre .....	86
IV.5.5.3	Extração FU de manganês e chum bo .....	87
IV.6	Mn-TTA: Breve estudo do efeito de uso de NaOH na complexação .....	88
IV.6.1	Espectros de absorção óptica de Mn-TTA a pHFU constante .....	89
IV.6.2	Espectros de absorção óptica de Mn-TTA a tempos de repouso constante .....	94

## CAPÍTULO V

CONCLUSÕES .....	96
------------------	----

## CAPÍTULO VI

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	98
----------------------------------	----

## FIGURAS

I.1	Diagrama de blocos: Extração convencional e extra ção por fase única .....	02
II.1	Diagrama de blocos de extrações FU sucessivas na fase orgânica .....	12
II.2	Formas enol, ceto e cetahidrato de TTA .....	14
II.3	Quelatos metálicos de TTA .....	15
II.4	Diagrama de fases para o sistema FU: água-etanol- -MIC .....	18

II.5	Diagrama de fases para o sistema FU: água-etanol- -MIC .....	19
II.6	Titulação em FU de solução 0,10M de HClO <sub>4</sub> (25 ml) com NaOH 0,10M .....	21
II.7	Titulação em FU de solução 0,10M de HClO <sub>4</sub> (25 ml) com NH <sub>4</sub> OH 0,10M .....	22
III.1	Diagrama de blocos: marcha analítica de uma extra ção FU .....	36
III.2	Funil de extração ou funil extrator .....	37
III.3	Funil de filtração com haste longa estreitada ....	37
III.4	Extração FU: esquema de uma separação de fases ...	38
IV.1	Espectro de absorção óptica de Mn-TTA, em fase ú- nica .....	40
IV.2	Curvas de complexação de Mn-TTA em fase única, em função do tempo .....	43
IV.3	Complexação de Mn-TTA em função do tempo .....	44
IV.4	Curva de complexação de Mn-TTA na presença de Tea.	47
IV.5	Curvas de extração de Mn-TTA .....	52
IV.6	Espectro de absorção óptica de Cr-TTA, em fase ú- nica .....	54
IV.7	Curva de complexação de Cr-TTA em fase única .....	56
IV.8	Curvas de complexação de Cr-TTA em função do tem- po .....	57
IV.9	Complexação de Cr-TTA em função do tempo .....	58
IV.10	Curva de extração de Cr-TTA .....	60
IV.11	Extração do quelato cromo(III)-TTA por benzeno em função do pH .....	62
IV.12	Extração de Cr-TTA; variação do pH da água de se- paração .....	65
IV.13	Extração de Cr-TTA; efeito de Tea .....	69
IV.14	Curvas de extração de Cu-TTA; efeito da adição de Tea .....	74

IV.15	Curvas de extração de Pb-TTA; efeito da adição de Tea .....	76
IV.16	Conjunto de curvas de extração de Cr, Mn, Cu e Pb na presença de Tea .....	78
IV.17	Espectros de Mn-TTA em fase única a pHFU 3,5 .....	89
IV.18	Espectros de Mn-TTA em fase única a pHFU 4,2 .....	90
IV.19	Espectros de Mn-TTA em fase única a pHFU 4,8 .....	91
IV.20	Espectros de Mn-TTA em fase única a pHFU 5,2 .....	92
IV.21	Espectros de Mn-TTA em fase única a pHFU 5,7 .....	93
IV.22	Espectros de Mn-TTA em fase única após 5 min da preparação .....	94

#### TABELAS

II.1	Extração de Cr(III) com ACAC, em FU, em função do pHFU .....	26
II.2	Extração de Mn(II) com ACAC, em FU, separando as fases com solução de hidróxido de amônio .....	27
II.3	Extração FU de Cu com TTA em ciclohexano e em benzeno .....	27
II.4	Extração de Cu com TTA por FU .....	29
IV.1	Hidrólise de manganês em FU em função do tempo e do pHFU .....	41
IV.2	Extração de Mn-TTA usando NaOH para acerto de pHFU .....	48
IV.3	Extração FU de manganês. Efeito da concentração do quelante .....	49
IV.4	Extração de Mn-TTA usando Tea para o acerto de pHFU .....	51
IV.5	Extração de Cr-TTA; variação do tempo entre a preparação da solução e separação das fases .....	63
IV.6	Efeito da concentração do quelante na presença de NaOH .....	67

IV.7	Efeito da concentração do quelante na presença de Tea .....	70
IV.8	Efeito salino na extração FU de cromo .....	71
IV.9	Extração coquetel de Cr, Mn, Cu e Pb em fase única .....	79
IV.10	Extração coquetel: concentração do quelante na presença de Tea .....	80
IV.11	Extração coquetel de Cr, Mn, Cu e Pb: efeito da base .....	81
IV.12	Extração coquetel: concentração do quelante na presença de NaOH .....	83
IV.13	Extração do par Mn-Cr em fase única .....	85
IV.14	Extração do par Mn-Cr em fase única .....	86
IV.15	Extração do par Mn-Pb em fase única .....	87

RESUMO

Extrações por fase única foram efetuadas no sistema água-etanol-metilisobutilcetona (4:15:10, v/v respectivamente) com tenoiltrifluoroacetona (TTA) como quelante, recorrendo ao fenômeno da separação de fases pela adição de excesso de água.

As curvas de complexação (Absorbância X pHFU) de Mn(II) evidenciaram presença de várias espécies conforme a base empregada, NaOH ou trietanolamina (TEA).

Para TTA  $1,7 \times 10^{-2}$  M e ajustando o pHFU com NaOH: Mn(II) não extrai, precipitando parcialmente, mas extrai quantitativamente seja dobrando a concentração de TTA ou trocando a base por TEA; Cr(III) extrai apenas 80%, mas elevando-se o pH da água de separação a 8,0, ou adicionando-se  $\text{NaNO}_3$  ( $1,2 \times 10^{-4}$  -  $1,2 \times 10^{-3}$  M) à água de separação, a extração é quantitativa. No caso de Cr(III) a extração ainda é quantitativa dobrando-se a concentração de TTA e substituindo-se NaOH por TEA.

O emprego do efeito salino é utilizado pela primeira vez na técnica de FU, e apresenta-se para concentrações salinas ( $\text{NaNO}_3$ , da ordem de  $10^3$  vezes menores que as empregadas na extração convencional). TEA, empregada como base para ajuste de pHFU mostrou interferir notavelmente na eficiência e melhor faixa de acidez das extrações de Cr(III), Cu(II) e Pb(II).

A presença de Mn(II), de maneira ainda inexplicada reduz a percentagem de extração de Cr(III), Cu(II) e Pb(II).

ABSTRACT

Liquid-liquid single-phase extraction in the system water-ethanol-methyl-isobuthyl-ketone (4:15:10 v/v respectively) with thenoyltrifluoroacetone (TTA) as the chelating agent were performed, using the addition of an excess of water for the phase separation. According to the base employed (NaOH or triethanol-amine (TEA)), the complexation curves (absorbance x pHFU) of Mn(II) suggested the presence of several species.

Using  $1,7 \times 10^{-2}$  M TTA with the adjusted with NaOH, Mn(II) does not extract and part of it precipitates. However, it is quantitatively extracted by either doubling the TTA concentration, or changing the base to TEA. With the above condition, Cr(III) is extracted only to the extent of 80%. The extraction becomes quantitative by either increasing the pH of the separation water or by adding NaNO<sub>3</sub> to the separation water. For Cr(III) the extraction is also made quantitative by either doubling the TTA concentration or by substituting NaOH by TEA.

This is the first time the salting out effect has been used in single-phase extractions and is observed for concentrations  $10^3$  times lower than those used for conventional extractions. TEA, when employed as a base for pHFU adjustment, interacts positively both with respect to the efficiency extraction and in the useful pHFU range of the extraction of Cr(III), Cu(II) and of Pb(II).

An unexpected interference of Mn(II) on the extraction percentage of Cr(III), Cu(II) and Pb(II) was also found.

NOTAÇÃO E DEFINIÇÃO DE TERMOS

Solução em

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

Solução FU: visando maior clareza 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 eletrodos de vidro e de calomelano, relativa às soluções em fase única.

Água (ou solução) de

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

### Fase Orgânica

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

### Fase "aquosa"

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

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

## CAPÍTULO I

### INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

Extração de íons metálicos com quelantes, empregando o processo de formação de uma única fase líquida formada por uma fase aquosa e um líquido orgânico imiscível em água, e um terceiro líquido orgânico miscível em ambos, separando-a, a seguir, pela adição de excesso de água, em duas fases líquidas e extraíndo o quelato formado, foram conseguidas por Martins /36/. Desde então essa técnica passou a ser chamada de extração líquido-líquido por fase única, ou simplesmente extração por fase única (ou ainda extração FU).

A extração por fase única difere fundamentalmente da extração líquido-líquido comumente usada /14,72,76/, e aqui denominada extração líquido-líquido convencional, pelo fato de o sistema apresentar-se com uma só fase líquida até o momento da separação das fases, quando dá-se a extração. As possíveis reações que ocorrem no sistema, dão-se todas na solução fase única, contrariamente ao que acontece na extração líquido-líquido convencional, onde as reações ocorrem essencialmente na fase aquosa. Na Figura I.1, ilustramos os dois processos de extração com o intuito de facilitar a visualização dos procedimentos.

O presente trabalho somar-se-á a uma série de outros /01,32,60,64,66/ que investigam as potencialidades da técnica de extração e separação por fase única como técnica analítica. O sistema fase única que utilizamos já foi explorado /66/ e mostrou ser o mais eficiente; o sistema (água-etanol-metilisobutilcetona, com tetrailtrifluoroacetona (TTA) como complexante, é o que usaremos para o desenvolvimento deste trabalho, reunindo assim um maior número de

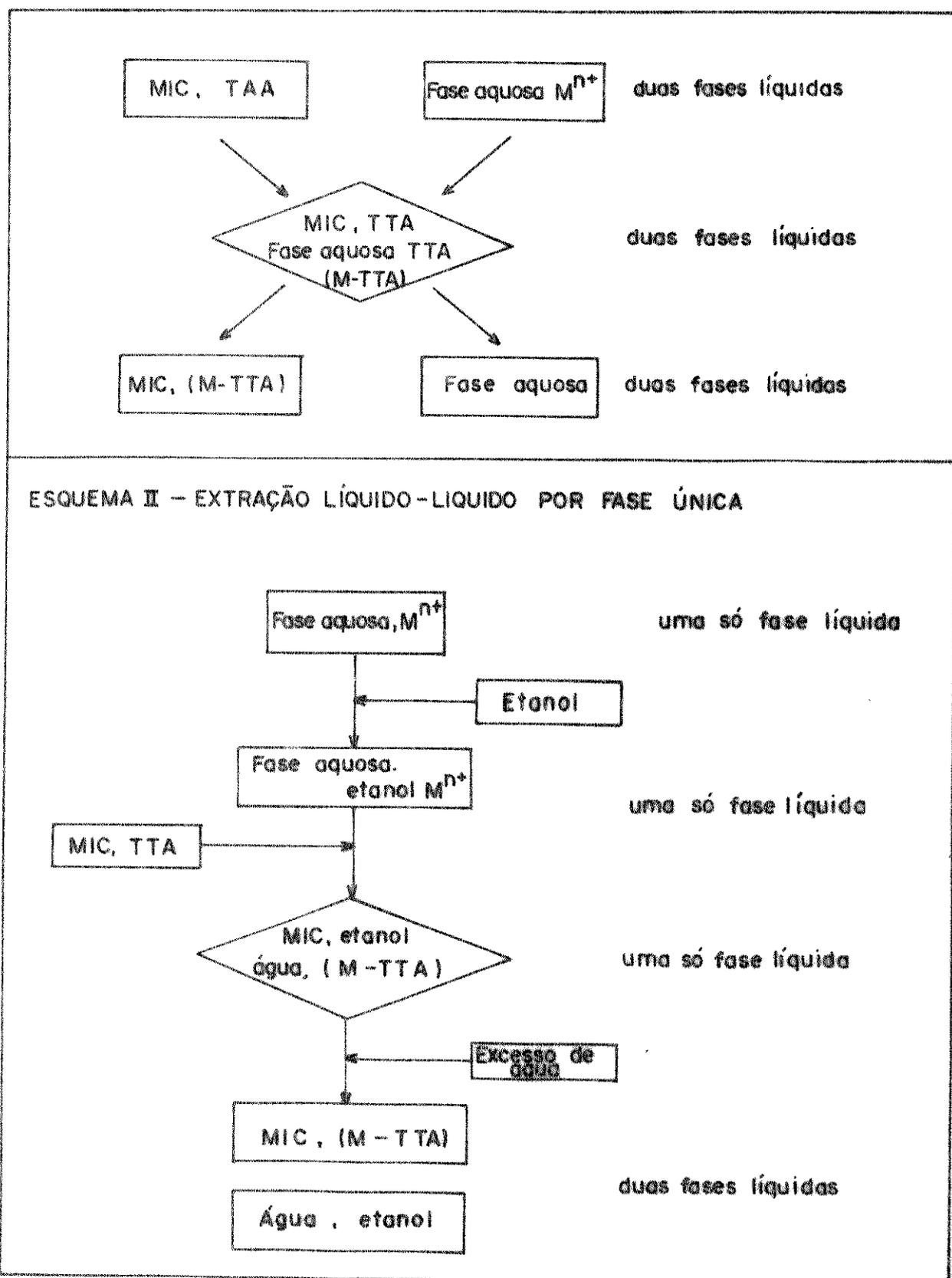


Figura I.1 - Diagrama de blocos: Extração convencional e extração por fase única.

informações sobre o comportamento de extração e separação por fase única em um mesmo sistema.

Para o presente trabalho escolhemos os metais cromo (III) e manganês(II), os quais têm sido estudados pela técnica convencional, e podemos citar o trabalho de Majumdar e De /30/ e ainda o de De e Rahaman /17/. Nosso objetivo é o de investigar o comportamento de Cr(III) e Mn(II) no sistema fase única citado. A esses metais juntamos ainda o cobre(II) e o chumbo(II), pois com o estudo das extrações por fase única de manganês e cromo, observamos um comportamento, ainda não conhecido, frente a uma amina terciária, a trietanolamina(TEA), e traçamos também como nosso objetivo estender este estudo a outros metais, escolhendo então o Cu(II) e o Pb(II), por conveniência, pois os mesmos já foram estudados, por Silva /66/, no sistema que empregamos.

É também de nosso interesse investigar a possível separação ou enriquecimento dos íons escolhidos, recorrendo às variáveis que a extração líquido-líquido por fase única permite, tais como: variação da concentração hidrogeniônica, concentração do agente quelante, composição da solução de separação, etc.

A apresentação deste trabalho se encontra assim distribuida: No capítulo I, introdução e objetivos; no capítulo II apresenta-se uma revisão bibliográfica sobre a extração líquido-líquido convencional, técnica de extração líquido-líquido por separação de fases e extração por fase única, destacando-se as características do sistema escolhido e ainda as extrações por fase única dos metais que elegemos para o nosso estudo; no capítulo III deixamos explícito os materiais, reagentes e ainda a metodologia que utilizamos; no capítulo IV apresentamos os resultados obtidos com a discussão dos mesmos; no capítulo de número V apresentamos nossas conclusões.

## CAPÍTULO II

REVISÃO BIBLIOGRÁFICAII.1 - Extração líquido-líquido convencional

Extração por solventes ou extração líquido-líquido / 14,48/ é uma técnica que utiliza um sistema binário, composto de uma fase líquida aquosa e uma fase líquida orgânica idealmente imiscíveis entre si. Os íons metálicos, a serem extraídos, encontram-se na fase aquosa e o quelante na fase orgânica. Colocam-se as duas fases em contato, (agita-se para aumentar a área de contato), e na fase aquosa ocorre a reação entre o metal e o quelante, formando uma espécie mais solúvel no solvente orgânico e efetuando-se, por esse processo, a extração.

A avaliação da eficiência da extração de um metal M geralmente é expressa por uma de duas maneiras /15,49/:

$$1) D = \frac{\text{concentração total de M na fase orgânica}}{\text{concentração total de M na fase aquosa}}$$

onde D é o coeficiente de distribuição, que indica a relação entre a concentração analítica de M na fase orgânica e sua concentração analítica na fase aquosa, após a extração.

$$2) E = \% E = \frac{|M|_{org}}{|M|_{aq} + |M|_{org}} \times 100$$

onde % E representa a porcentagem de extração, que indica a relação percentual de M na fase orgânica em relação à quantidade total inicial na fase aquosa.

Na aplicação da extração líquido-líquido várias técnicas são empregadas; mencionaremos algumas para fins de comparação, definidas como segue:

a) Extração em vários estádios: quando o coeficiente de distribuição não é favorável, pode-se repetir a extração empregando uma nova fase orgânica com a fase aquosa inicial /37/.

b) Reextração (stripping): o método mais comumente empregado, consiste em agitar a fase orgânica, após a primeira extração, com um volume de água contendo ácido ou outros reagentes que podem destruir os complexos, levando os íons metálicos à fase aquosa, com vistas à etapa seguinte da marcha analítica /50/.

c) Lavagem da fase orgânica (backwashing): é uma técnica empregada em extrações descontínuas, com o objetivo de separações quantitativas de elementos. As fases orgânicas, das várias extrações efetuadas sobre uma mesma fase aquosa, são combinadas e devem conter todos os elementos de interesse e possivelmente algumas impurezas extraídas em pequenas quantidades. Essas fases orgânicas combinadas, quando agitadas com uma nova fase aquosa, contendo a concentração ótima de reagentes, agentes salificadores, etc., ocasionará uma redistribuição das impurezas, bem como dos constituintes de interesse, entre as duas fases. Em condições otimizadas a maior parte dos elementos de interesse permanecerá na fase orgânica, e as impurezas irão para fase aquosa /50/.

### II.1.1 - Cromo

Extrações de cromo(III) geralmente apresentam uma grande dificuldade, além de pouca eficiência, mesmo quando se usam quelatos do grupo dos beta-dicetonas, de larga utilização por sua ver-

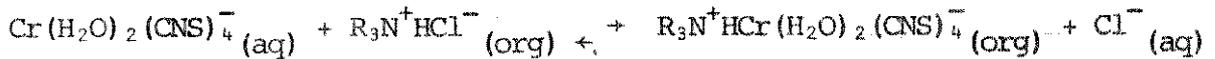
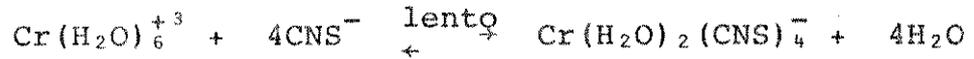
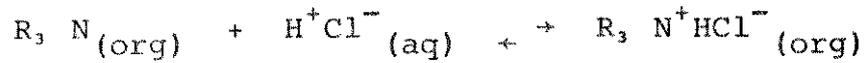
satilidade. /74/

Stary e Hladky /74/ estudaram o comportamento de cromo (III) nas extrações com três beta-dicetonas: benzoilacetona, dibenzoilmetano e acetilacetona, no método convencional, verificando não haver reação em temperatura ambiente e que o cromo(III) permaneceu quantitativamente na fase aquosa, numa faixa de pH de 0 a 8. Esta não extratibilidade do quelato, que possui um alto potencial iônico /62/, é devida à formação lenta do complexo inerte, e, por isso, Shigematsut e Tabuschi /62/, sugerem um aquecimento para favorecer a extração.

McKaveney e Freiser /46/ obtiveram o complexo de cromo (III) hidratado com acetilacetona (Acac) por ebulição e em pH 6, e extraíram, pela técnica convencional, em pH 0,8 - 6. Apesar de toda a dificuldade em extrair o quelato Cr(III)-Acac, encontramos no trabalho de Honjo et alli /25/, uma aplicação cromatográfica para a separação deste quelato de outros metais complexados com um outra beta dicetona, TTA.

Na tentativa de encontrar-se sistema ideal para extração de cromo(III), foram propostos vários quelantes, sistema e técnica /21,26/, que proporcionam a extração de cromo(III), mesmo não sendo quantitativa.

McClellan et alli /45/, para melhorar a eficiência da extração de cromo(III), que se apresenta difícil devido provavelmente à lentidão com que as moléculas de água coordenadas ao cromo são substituídas pelos ligantes, propõem recorrer a uma amina de massa molecular elevada para a formação de um complexo de associação iônica, que é extraído com rapidez e eficiência (97% com agitação de 20 min). O mecanismo proposto é:



onde R é o radical substituinte da amina.

Extração de cromo(III) com tenoiltrifluoroacetona /13, 30/, apresenta mais sucesso do que com o quelante Acac. De e Khopkar /13/ apresentam condições ótimas de extração de vários metais com TTA, e entre eles encontramos o cromo(III), extraído com benzeno em concentração 0,15M TTA no solvente extrator, apresentando um pH máximo de extração a 5,50.

Majumdar e De /30/ propõem uma extração e determinação colorimétrica para pequenas quantidades de cromo(III) baseada na formação do quelato amarelo com tenoiltrifluoroacetona, que é extraído com benzeno. Os autores apresentam um estudo que estabelece as condições ótimas de extração quantitativa, mostrando ser necessário uma extração a pH 5,75 com agitação por um tempo de 15 minutos, com uma concentração de 0,15M de TTA em benzeno. É apresentado, também, que a um pH próximo de 7,0, a hidrólise do cromo(III) é persistente, inibindo a extração, provocando com isto uma queda na porcentagem de extração.

### II.1.2 - Manganês

Nos trabalhos relativos a manganês, encontramos, entre outros, extrações e cromatografia. Na publicação de Florence e Farrar /21/, encontramos extração de manganês com Alamine-336 em

MIC, que apresenta pouca eficiência, cerca de 20% de extração. Berg e McIntyre, em trabalhos consecutivos /05,06/, propõem tenoiltrifluoroacetona como quelante para ser usado em separações pela técnica cromatográfica de papel. Manganês(II) é separado de ferro, níquel, cobre e cobalto por essa técnica com mistura dos solventes benzeno, metano, e ácido acético, mostrando ser a técnica eficiente para o que se propunha.

De e Rahaman /17/, propõem extração e determinação de Mn(II) à nível de traços com TTA. O método é baseado na formação de um quelato amarelo, que é extraído pela solução de acetona-benzeno. Os autores relatam que o quelato Mn(II)-TTA é pouco solúvel em benzeno, mas muito solúvel em acetona e sendo a acetona miscível com água, é adicionada a esta. Benzeno é utilizado para extrair o quelato da fase aquosa. Foi verificado que a pH 6,7, com reagente 0,15M TTA-benzeno e com agitação por 5 min, consegue-se extração quantitativa de Mn(II)-TTA.

A fórmula do complexo manganês-TTA, extraído com xileno de uma solução de ácido sulfúrico contendo bromato de sódio, é estudado por Yoshida et alli /75/. Concluem que o complexo é  $Mn(TTA)_3$ , onde TTA é a forma enólica do tenoiltrifluoroacetona. É indicado, também, que em soluções fracamente ácidas (pH 4-5) com mistura de acetona-benzeno, a fórmula do complexo é  $Mn(TTA)_2$ .

Para melhorar a extração de Mn(II)-TTA, a técnica da extração de um aduto é utilizada. Encontramos esta aplicação no trabalho de Buhl et alli /08/ que propõem a utilização da fenantrolina para melhorar a extração de Mn-TTA. Os autores indicam que o extraído, com grande eficiência, é o aduto  $(phen)Mn(TTA)_2$ .

Pribil e Adam /56/ propõem uma extração quantitativa para manganês com solução de cloreto de trioctilamina em benzeno, de

uma solução de tiocianato de potássio a pH 2,5-7, extraíndo o aduto  $(\text{CNS})_6\text{Mn}(\text{TOA})$ , onde TOA é o cátion trioctilamina. Os autores continuaram a extração aplicando uma reextração com solução diluída de amônia contendo trietanolamina (TEA) e cloridato de hidroxilamina e o manganês é determinado com EDTA, por titulação. Ainda neste trabalho, encontramos que em meio fortemente alcalino, TEA é um mascarante de manganês, pela formação de um complexo verde Mn-TEA, pela oxidação de Mn(II) a Mn(III).

Na publicação de Flaschka e Hornstein /20/, encontramos a utilização deste efeito mascarante, de TEA com o manganês, na determinação fotométrica de manganês com TEA. Trietanolamina é adicionado à amostra juntamente com hidróxido de sódio levando a um pH acima de 11; manganês(II) sofre uma oxidação atmosférica levando a um complexo, verde esmeralda, manganês(III)-TEA. Posteriormente, pirofosfato de sódio é adicionado e a solução é acidificada. Manganês(III) forma um complexo com o pirofosfato e então 0-tolidina é adicionada e é oxidada em duas etapas a quinonedimina, intensamente amarela, enquanto o manganês(III) é reduzido a manganês(II). A absorvância é medida a 440nm, determinando manganês através de uma curva de calibração, por fotometria convencional ou de caminho longo.

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

Murata e Ikeda /51/ investigaram um processo que denominaram de extração homogênea líquido-líquido, no qual uma mistura de água e carbonato de propileno, que são imiscíveis à temperatura ambiente, quando aquecida a 70°C passa a uma só fase líquida. A seguir, a mistura é resfriada, à temperatura ambiente, e centrifuga

da, obtendo-se a total separação de fases. Os autores obtiveram a extração de molibidênio tanto por extração líquido-líquido convencional /52/ como pela técnica da extração homogênea. Num segundo trabalho /53/, obtiveram a extração quantitativa de quelato Fe(III) com tenoiltrifluoroacetona, porém não discutem a extração de outros íons, visando obter separações.

Uden e colab. /04/ interessados em separação de quelatos de metais por cromatografia em fase gasosa, empregaram a técnica de adicionar etanol à mistura da solução aquosa contendo o íon metálico e mais o solvente orgânico contendo TTA, formando uma solução líquida ternária de uma só fase. Para a separação das fases, duas técnicas são empregadas: adição de água à solução, ou a lenta evaporação, até que o excesso de água presente provoque a separação de fases.

### II.3 - Extração por fase única

A técnica de extração por fase única, inicialmente proposta por Martins /36/, foi estudada com o intuito de demonstrar a viabilidade de serem obtidas separações de íons metálicos. O autor propôs o sistema: solvente extrator-ciclohexano ou benzeno; consoluto-acetona; agente quelante-tenoiltrifluoroacetona; e os íons metálicos Fe, Cu e Co.

Uma das etapas iniciais do trabalho foi o estudo da fase única como solvente, efetuando-se a aferição do seu comportamento quanto à solubilidade de vários sais, ácidos e bases. A medida da concentração hidrogeniônica apresentou-se como um problema, já que medidas eletrométricas, com eletrodos de vidro e calomelano só indicam o pH para soluções aquosas. É, portanto, apresentada a su-

gestão do emprego de uma escala arbitrária, como medida eletrométrica, para a medida de acidez denominada pHFU.

Tomando a fase única como solvente é feito um estudo da complexação dos metais Fe, Cu e Co com o quelante TTA. Esta complexação foi acompanhada e estudada por intermédio de curvas, denominadas curvas de complexação /29/, tomando-se a absorbância em função do pHFU.

As extrações foram desenvolvidas tomando um volume de fase única e o rompimento do equilíbrio do sistema, pela separação das fases, foi conseguido com adição de excesso de água. Além do estudo da extração em si, foi também considerada a possibilidade de realizar em fase única algumas técnicas normalmente empregadas na extração líquido-líquido convencional.

A repetição da extração /41/, embora possa ser executada, não apresenta facilidade ou conveniência de emprego em extrações FU, pois continuaríamos o processo com a fase não aquosa, que na extração FU, geralmente apresenta um grande volume após a primeira extração. Com a extração FU esse processo torna-se lento e desvantajoso.

A técnica de reextração /41/, utilizada em extração convencional não é possível em extração FU, pois em sua aplicação é utilizada a fase orgânica, e portanto não bastaria reconstruir a fase única a partir da fase orgânica e dar prosseguimento a extração, pois estaríamos repetindo a extração.

Na extração convencional, a lavagem consiste numa técnica largamente aplicada. Entretanto essa técnica tal qual é aplicada, torna-se inexecutável, pois neste caso a FU, também, seria reconstruída na integridade e o processo como um todo seria o mesmo que efetuar uma segunda extração. Essa técnica, para a extração FU,

apresenta uma desvantagem quando comparada com a extração convencional, entretanto essa desvantagem tornou-se um recurso de interesse com relação à separação /41/, pois quando efetuada várias vezes constitui a técnica que mais tarde foi chamada de extrações FU sucessivas na fase orgânica /42/, como pode ser explicado no diagrama de blocos, na Figura II.1.

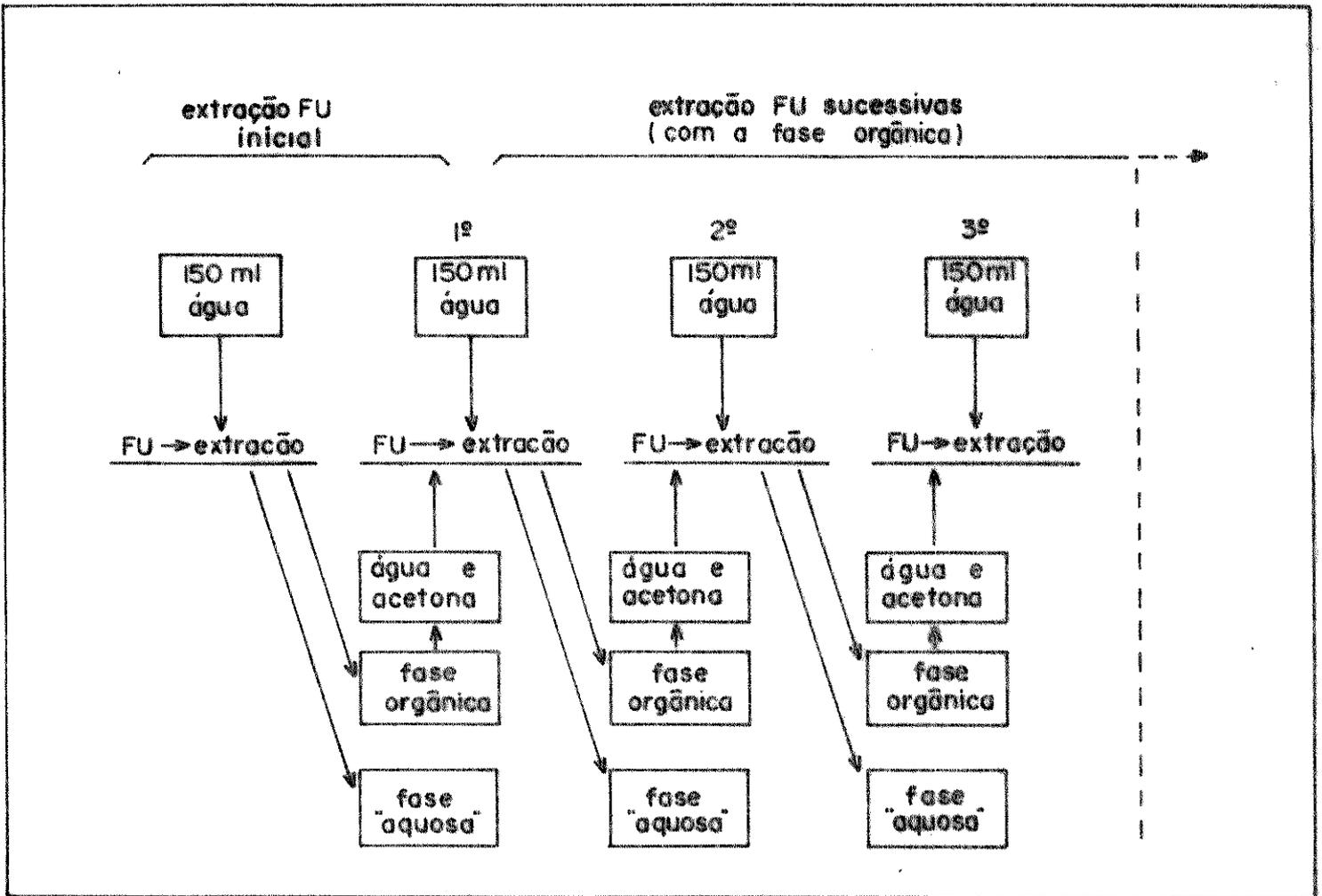


Figura II.1 - Diagrama de blocos de extrações FU sucessivas na fase orgânica /42/.

O esquema indica claramente que as diversas fases "aquosas" são postas de lado após cada extração FU, e apenas as fases orgânicas entram no processo. Para cada uma dessas extrações efetuadas é possível calcular-se a %E da seguinte maneira:

$$\% E = \frac{\text{teor da espécie na fase orgânica}}{\text{teor de espécies na fase única}} \times 100$$

Como a fase orgânica será usada na extração seguinte , esse mesmo cálculo pode ser feito determinando-se a espécie na fase "aquosa".

$$\% E = \frac{(\text{teor da espécie da FU}) - (\text{teor da espécie na fase "aquosa"})}{(\text{teor na espécie na FU})} \times 100$$

Após várias extrações FU sucessivas na fase orgânica , a porcentagem de extração total será:

$$\% E = \frac{\text{teor da espécie na fase orgânica final}}{\text{teor da espécie na fase única inicial}} \times 100$$

Essa técnica (extrações sucessivas) poderá ser muito útil nas separações e também no enriquecimento de uma espécie em relação a outra.

Ainda no estudo inicial de extrações FU, além de serem apresentadas várias sugestões para a aplicação da técnica, tais como: possibilidades de extração com quantidades bem menores de agente quelante (sugestão com importância econômica); separações radioquímicas; etc. temos ainda a sugestão de aplicação da técnica de bloqueio.

### II.3.1 - Sistema FU: água - etanol - MIC

#### II.3.1.1 - Introdução

Antes de discutir sobre o sistema água-etanol-MIC, o que será feito nos próximos seis sub-ítens, aqui de faz necessário



TTA forma quelatos metálicos, altamente extraíveis em solventes orgânicos, na forma /55/:

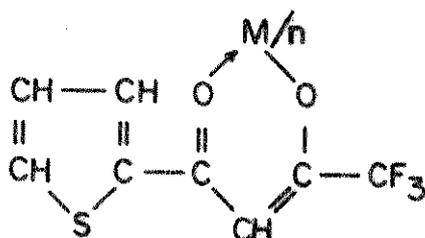


Figura II.3 - Quelatos metálicos de TTA.

onde  $n$  é a carga do íon metálico  $M$  não complexado.

TTA é um composto cristalino amarelado, de massa molecular 222,19 e ponto de fusão  $42,5 - 43,2^{\circ}\text{C}$ , pouco solúvel em água e bastante solúvel em solventes orgânicos como benzeno, xileno, ciclohexano, hexano e metilísobutilcetona /13,29,61/.

TTA tem a vantagem de efetuar extrações com soluções de pH bastante baixo, em relação, por exemplo, com acetilacetona /16/, pois este é um quelante relativamente ácido com um valor de  $\text{pK}_a$  de 6,38, para força iônica zero e a  $25^{\circ}\text{C}$  /10/. Com a elevação do pH da fase aquosa um grande número de metais é extraído /55/.

Verificou-se também que frente a soluções alcalinas, a um pH acima de 9, a velocidade de ruptura de TTA em ácido trifluoroacético e acetiltiogênio é maior que a velocidade de enolização /10/, e é, portanto, necessário tomar cuidado ao se elevar o pH de uma solução de TTA com base, pois o pH não deverá ultrapassar a 9, mesmo momentaneamente /55,73/.

O uso de TTA em extração convencional e por fase única /11,13,31,36,47,66/ e a versatilidade desse emprego mostra, pelos trabalhos realizados, que sua aplicação não se restringe apenas à extração /09,73/.

b) Agente extrator: metilisobutilcetona

Metilisobutilcetona (MIC), também conhecido como 4 metil-2-pentanona, é um solvente orgânico polar, parcialmente solúvel em água (2,15ml em 100ml de água) /18/.

Quando usado como solvente extrator, MIC, devido a sua polaridade, tanto pode participar do mecanismo da extração /03/, como pode facilitar a extração de quelatos polares, já que a presença do átomo de oxigênio da carbonila causa provavelmente uma interação entre o complexo e o solvente, como se fora um doador coordenante, aumentando assim a eficiência da extração /07/. Além dessa característica, MIC tem ainda a ação de retardar a decomposição de TTA /12/, o que facilita a extração em valores de pH acima daqueles em que o TTA é normalmente decomposto /57/. Essas características são de grande importância quando se trata de extração com TTA, seja ela extração convencional ou por fase única.

c) Consoluto: etanol

Silva /66/ efetuou testes preliminares que indicaram que etanol poderia ser indicado como um bom consoluto para o sistema água-MIC. A partir de então, o uso de etanol como consoluto para o sistema água-MIC, foi adotado, pois espera-se de um consoluto que, ao separarmos as fases, com adição de um excesso de água, a fase orgânica (o solvente extrator) possa separar-se praticamente com o mesmo volume inicial. A completa solubilidade de etanol em água e o seu baixo custo, também concorreram para que o mesmo fosse adotado como consoluto do sistema água-MIC.

Etanol já foi utilizado como consoluto em outros sistemas, tais como: água-álcool amílico /01/ e água-clorofórmio /60/, mostrando ser igualmente eficiente.

### II.3.1.2 - Composição do sistema FU

Silva /68/ escolheu o sistema água-etanol-MIC, pois este apresenta uma facilidade em formar solução de uma só fase líquida, não sendo grande o volume de etanol necessário para levar o par água-MIC ao estado de miscibilidade total e isto é uma vantagem para as extrações FU.

A técnica geralmente empregada para o estudo de sistemas líquidos ternários, é a da titulação de fases /63/, da qual Silva /68/ lançou mão para estudar a composição do sistema FU: água-etanol-MIC. Para a realização deste estudo foram feitas titulações empregando água como titulante do par etanol-MIC, e empregando MIC como titulante do par água-etanol.

Com os resultados obtidos destas titulações, pode-se construir o diagrama ternário apresentado na Figura II.4, no qual vê-se que as regiões de uma só fase líquida e de duas fases líquidas são aproximadamente iguais, indicando que podemos manter o sistema tanto em um como em outro desses estados de equilíbrio em faixas de composição do sistema bastante flexíveis.

A relação apresentada na Figura II.4, é aquela onde atinge-se o ponto de miscibilidade total. Para não ter de trabalhar neste ponto, Silva /68/ propõe a adição de um excesso de etanol, ficando a relação de fases fixada em 1:3,75:2,5, para água-etanol-MIC, respectivamente, em valores absolutos 4:15:10 (Figura II.5). Foi verificado, também, que é possível trabalhar facilmente com os volumes de 2,0ml de água, 7,5ml de etanol e 5,0ml de MIC.

O equilíbrio do sistema FU pode ser rompido pela adição de um excesso de água ou pela adição de um excesso de solvente extrator, mas não há nenhum interesse em se obter a separação pela

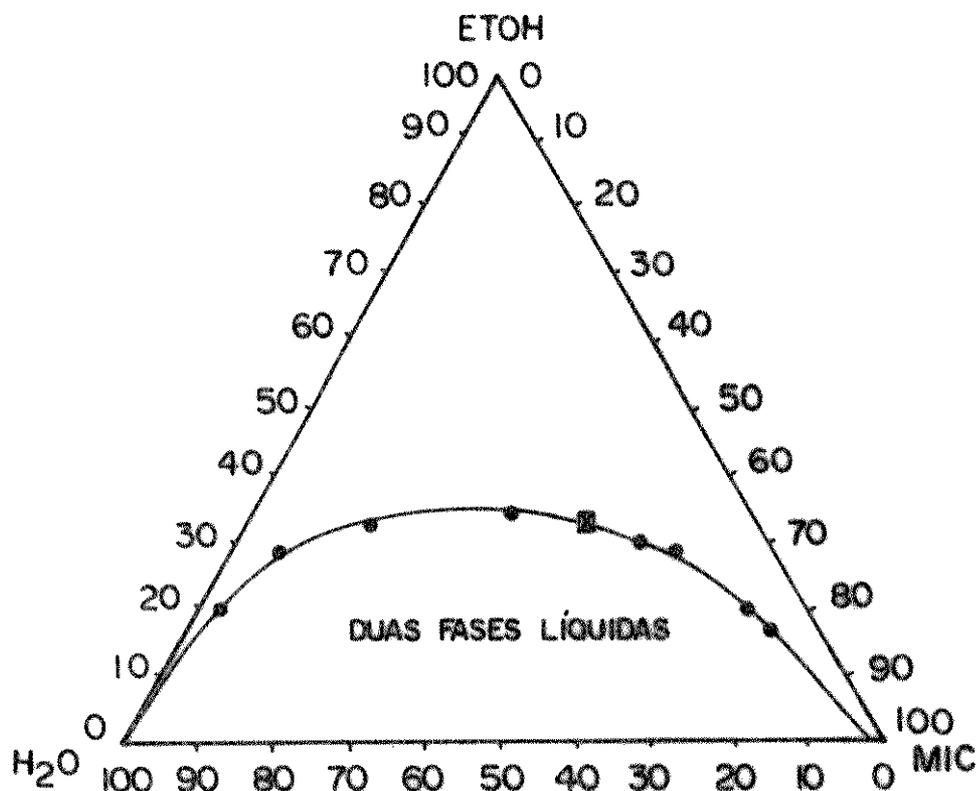


Figura II.4 - Diagrama de fases para o sistema FU: água-etanol-MIC /68/.

ponto de opalescência obtido com:

4,0ml de água

7,2ml de etanol

10,0ml de MIC

adição do solvente extrator, pois, em geral, conseguindo a extração de um íon metálico, é vantajoso obtê-lo concentrado em um pequeno volume de reagente. Baseando-se neste fato, foram estudadas /68/se parações com 80ml de água, entre outras, verificando-se que esta é a melhor quantidade de água para o que se propunha.

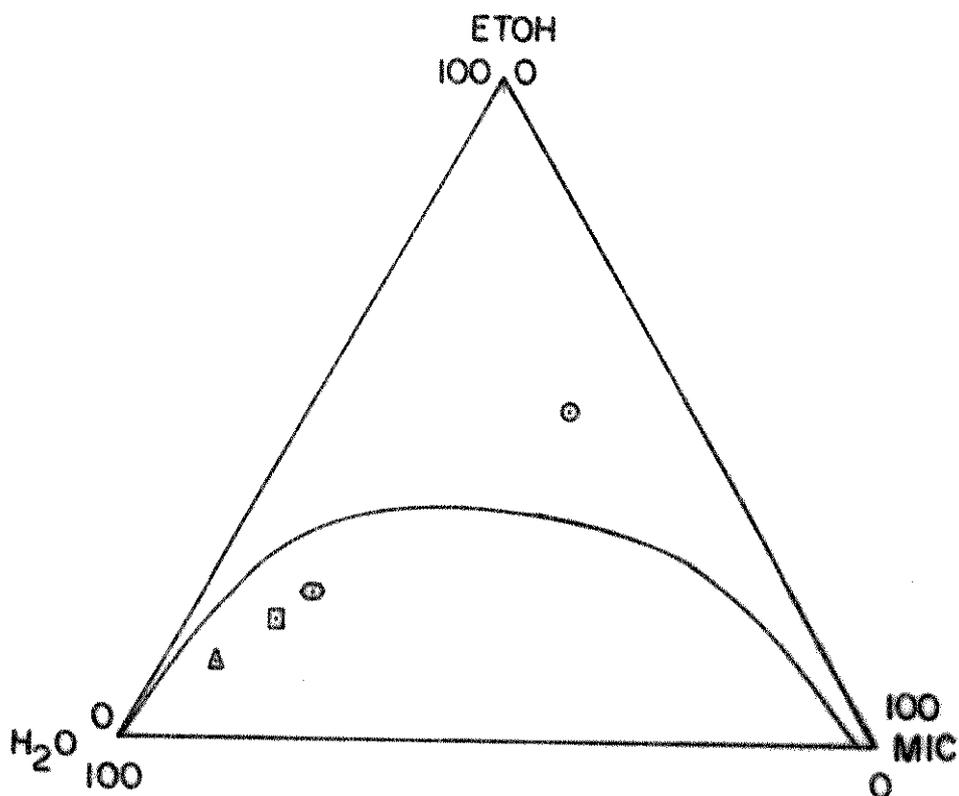


Figura II.5 - Diagrama de fases para o sistema FU: água-etanol-MIC /68/.

FU (vol. total 29ml ou água-4ml, etanol-15ml, MIC-10ml)

Separação de fases com 30ml de água

Separação de fases com 40ml de água

Separação de fases com 80ml de água

### II.3.1.3 - Características solventes da FU

Como era de se esperar, as soluções FU apresentam características de alguns solventes orgânicos (pode dissolver substâncias insolúveis em água) e que também apresentam as propriedades da água (solvente de eletrólitos) /38,68/.

Na solução FU, proposta por Silva /68/, formada de á-

gua-etanol-MIC na proporção, em valores absolutos, de 4:15:10, respectivamente, as qualidades apresentadas pela água como um solvente protônico de alta constante dielétrica, será uma contribuição de alto valor, apesar da pequena quantidade utilizada.

Como será apresentado mais adiante, a fase única é um solvente capaz de dissolver certos reagentes inorgânicos (em concentração razoável), pela presença da água e é capaz de dissolver compostos orgânicos e complexos quelatos, sem carga, de íons metálicos, devido à presença do extrator e do etanol.

#### II.3.1.4 - Solubilidade de reagentes diversos em FU

No trabalho inicial sobre extrações FU /36/ foi estudada a solubilidade de vários reagentes naquelas fases únicas, os quais apresentaram boa solubilidade.

Em relação à fase única: água-etanol-MIC, Silva /68/ verificou a solubilidade de tiossulfato de sódio, ácido fosfórico, tiocianato de amônio, cloreto de amônio e EDTA. A concentração das soluções dos diversos reagentes utilizados foi igual a 0,10M em fase aquosa, com exceção feita ao EDTA, que foi igual a 0,02M. A solubilidade destes reagentes foi verificada em relação a FU-pura, FU-pura com ferro, FU-TTA-com ferro e FU-TTA-com ferro e EDTA. Os resultados mostraram que o ácido fosfórico apresenta pouca solubilidade em FU-TTA com ferro e EDTA. O tiossulfato apresentou baixa solubilidade nas quatro soluções testes, enquanto os demais mostraram-se perfeitamente solúveis independentemente da solução.

### II.3.1.5 - Titulação ácido-base em FU

No trabalho de Silva /68/ são apresentadas curvas de titulação ácido-base em FU em função da escala pHFU utilizada. Sempre foi titulado um volume de 25,0ml. Aqui apresentamos estas curvas nas Figuras II.6 e II.7, as quais têm o aspecto de curvas de titulação ácido forte-base forte, mesmo para o caso de titulação com  $\text{NH}_4\text{OH}$ .

Foi verificado, também, que o eletrodo de vidro responde à concentração dos íons hidrogênio sem a interferência de outros íons presentes.

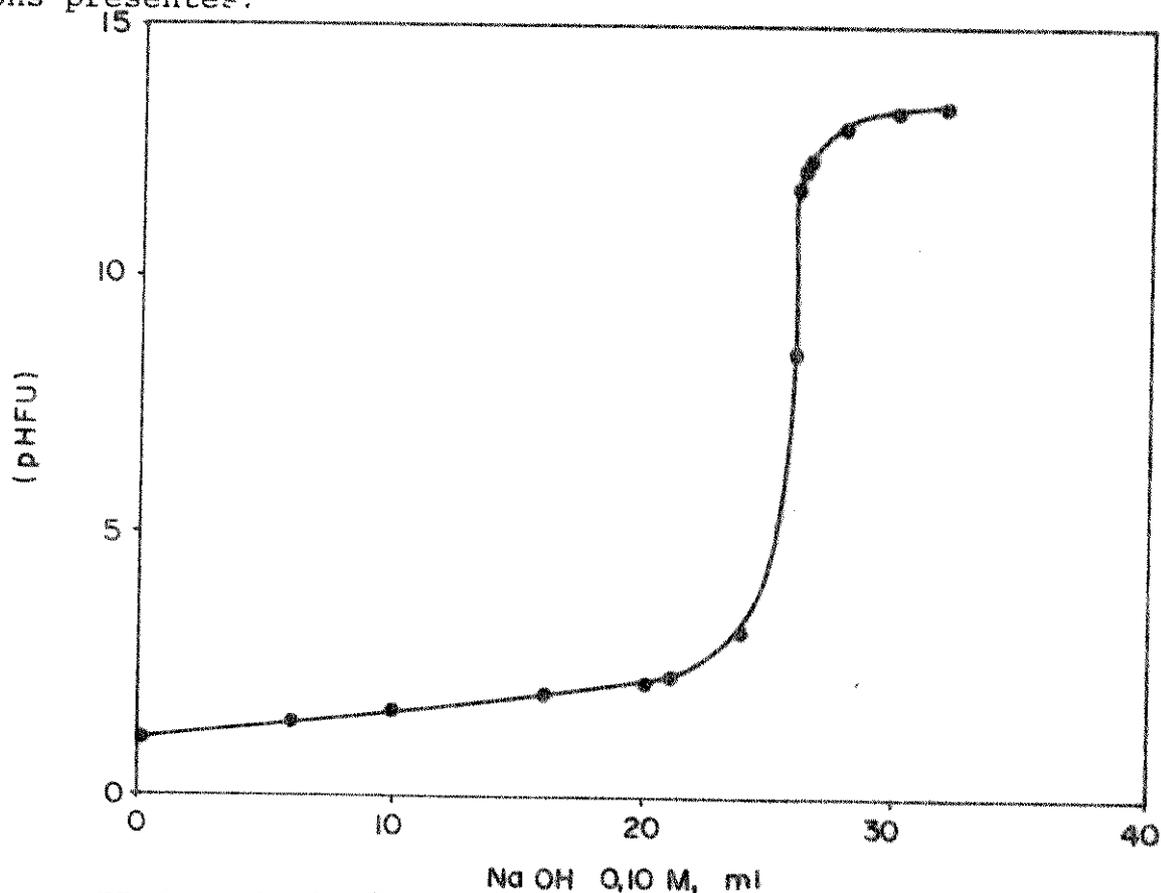


Figura II.6 - Titulação em FU de solução 0,10M de  $\text{HClO}_4$  (25ml) com  $\text{NaOH}$  0,10M /68/.

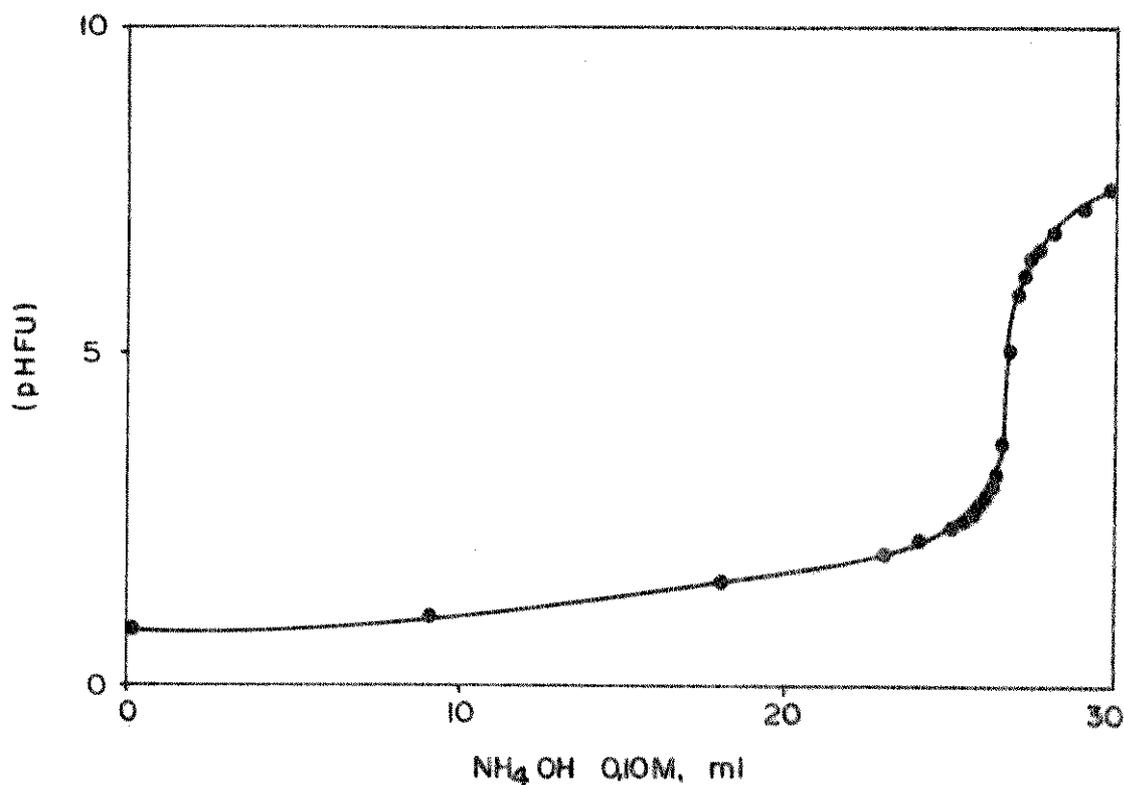


Figura II.7 - Titulação em FU de solução 0,10M de HClO<sub>4</sub> (25ml) com NH<sub>4</sub>OH 0,10M /68/.

#### II.3.1.6 - Escala de pHFU

A medida da concentração hidrogeniônica na fase única, como já foi dito, apresentou-se como um problema, pois a fase única não se trata de solvente aquoso e nem não-aquoso, mas sim uma mistura de solventes formando uma solução.

Martins /44/ propõe, então, uma escala de trabalho arbitrária, que permite avaliar se uma solução FU apresenta maior ou menor concentração hidrogeniônica, sem que necessite conhecer seu valor real.

A escala arbitrária de pHFU emprega, pois, a notação usual na determinação de escalas operacionais, conquanto não seja definida como tal, sendo apenas uma escala relativa /44/.

De acordo com os dados apresentados nas curvas de titulação /38/, a escala arbitrária comporta-se de maneira coerente, e eletrodo de vidro responde apenas à concentração hidrogeniônica. Cations e ânions que poderiam apresentar problemas e seriam usados normalmente, não apresentaram problema algum. Portanto, para uso estritamente analítico, em que se deseja uma maneira de se reproduzir a concentração de íons hidrogênio em solução FU, ela é perfeitamente aplicável.

O estudo sugere que, trabalhando-se em outros sistemas com outros solventes, bastará obter-se algumas destas titulações para uma averiguação do comportamento da escala nesse outro meio /39/.

Silva /68/ ao propor o sistema água-etanol-MIC, verificou a validade da escala arbitrária de pHFU, concluindo que para este sistema ela é perfeitamente aplicável, visto que, como no trabalho inicial sobre extração FU e nos demais trabalhos de extração FU, interessa apenas medir a variação da concentração de íons hidrogênio em solução.

#### II.3.1.7 - Separação das fases

A solução FU sendo um sistema líquido em equilíbrio, composta de três solventes, em princípio esse equilíbrio pode ser rompido tanto pelo excesso de um ou de outro solvente, que no sistema são imiscíveis entre si quando na ausência de consolutos /34/.

Transportando a proposição acima para o sistema água-etanol-MIC, poderíamos romper o equilíbrio com adição de um excesso de água ou de MIC. Como já foi discutido anteriormente, não se tem interesse em separar as fases com excesso do extrator, MIC, portanto nos resta separar as fases com excesso de água.

Silva /69/ verificou as duas técnicas de separação propostas por Martins /40/, que são: a adição de fase única na água, sendo sua notação  $FU \rightarrow H_2O$ , e a adição de água à fase única, com notação  $H_2O \rightarrow FU$ .

Na técnica  $FU \rightarrow H_2O$ , a fase única é adicionada à água através do funil de filtração, cuja haste encontra-se imersa na água de separação, e deste modo a fase única ao entrar em contato com a água, rompe-se o equilíbrio existente no sistema, provocando a separação das fases e a consequente extração do íon metálico na fase orgânica. Esta técnica apresenta uma boa reprodutividade além de melhor rendimento /69/.

Por outro lado, a técnica  $H_2O \rightarrow FU$  pode ser aplicada por dois processos; verter a água diretamente de uma proveta à solução  $FU$ , contida no funil de separação, provocando a separação das fases e a extração do metal, ela não apresenta boa reprodutividade, porém bom rendimento. O outro processo é a adição de água à fase única efetuada através do funil de haste longa imersa na solução  $FU$ . Esta técnica apresenta falhas com relação à água vertida do funil, pois, após alguns mililitros, esta não irá mais encontrar  $FU$  e sim, apenas, a fase "aquosa". Ela deixa muito a desejar, pois apesar de ser reprodutível não apresenta bom rendimento.

#### II.3.1.8 - Temperatura da água de separação

Inicialmente, Martins /40/ notou que, usando água à temperatura ambiente, muitas das vezes permaneciam gotículas da fase orgânica separada aderidas às paredes do frasco de extração. Para reagrupar essas gotas era necessário um pequeno movimento rotatório do frasco de extração, o que deixou de ser aconselhável, pois

estava sendo estudada a viabilidade da extração unicamente pela separação de fases, e qualquer movimento poderia levar ao processo de extração convencional. Verificou-se então que melhor seria trabalhar com temperatura da água de separação a 40°C, evitando o aparecimento das gotículas e não sendo alta o bastante para provocar a evaporação dos solventes.

No sistema utilizado por Silva /66/, foram conseguidos bons rendimentos com a água de separação à temperatura ambiente/69/. Porém com a oscilação da temperatura ambiente, no dia-a-dia, comprometendo a reprodutividade das separações de fases realizadas diariamente, o autor procurou encontrar uma temperatura ideal para as separações de fases do sistema, verificando que a melhor temperatura, como no trabalho de Martins /36/ seria a de 40°C.

### II.3.2 - Resultados anteriores de extração FU de Cr, Mn, Cu e Pb

#### II.3.2.1 - Extração FU de cromo

Manzano /34/ estudou extração FU de cromo(III) no sistema água-acetona-benzeno, e quelante acetilacetona, obtendo uma baixa eficiência de extração, similar ao comportamento obtido na extração convencional /74/. A baixa eficiência, segundo a autora, pode ser devida a que Cr(III) não reage completamente com acetilacetona em temperatura ambiente, ou que tenha formado o complexo altamente inerte  $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{+3}$ , não sendo portanto extraído com este quelante.

Para melhor visualizarmos os dados obtidos por Manzano /34/, reproduzimos os resultados por ela obtidos na Tabela II.1.

Tabela II.2 - Extração de Mn(II) com ACAC, em FU, separando as fases com solução de hidróxido de amônio /34/.

pHFU = 6,0

Mn(II): 500 $\mu$ g ACAC/benzeno 1M:5ml

volume total da FU: 27ml

NH <sub>4</sub> OH (M)	% E
0,05	4,7
0,10	4,7
0,50	6,7

dos por ele obtidos são apresentados na Tabela II.3. Observando os dados da tabela, tem-se que a extração FU com benzeno é quantitativa, enquanto que com ciclohexano apresenta bons resultados para a extração FU de cobre com o quelante tenoiltrifluoroacetona.

Tabela II.3 - Extração FU de Cu com TTA em ciclohexano e em benzeno /43/.

Cu: 1,000 $\mu$ g adição de 10ml TTA 0,10M

FU (10/25/100) volume total da FU:54ml

pHFU: 5 separação com 150ml de água (40°C)

adicionando a FU em água (FU+H<sub>2</sub>O)

Extração	Solvente	%Extração
1	benzeno	acima de 99
2		acima de 99
1	ciclohexano	89,5
2		97,5

Silva /65/ também, trabalhando com o sistema água-acetona-benzeno e com quelante TTA, obteve resultados muito semelhantes aos obtidos por Martins /43/, apesar de propor um novo volume de água de separação, 75ml (40°C) e adição de acetato de sódio, 0,10 M<sub>aq</sub>.

Seron /61/, propondo um outro sistema (água-etanol-clorofórmio, quelante 8-hidroxiquinolina), observou que a extração de cobre começa a ser efetivada a partir de pHFU 2,0 e que a um pHFU aproximadamente 7,0 obtém-se extração quantitativa.

Cobre também foi estudado no sistema água-acetona-benzeno e quelante acetilacetona /33/, obtendo-se uma baixa eficiência, mesmo quando é utilizada solução de hidróxido de amônio para a separação das fases. A melhor percentagem de extração apresentada é a um pHFU igual a 8,0 que proporciona 52% de extração de cobre no sistema proposto.

No sistema água-etanol-MIC, agente quelante TTA, Silva /70/ estudou extração FU de cobre elevando o pHFU com solução diluída de hidróxido de amônio, apresentando bons resultados, que são reproduzidos na Tabela II.4, de onde se conclui que estes são superiores aos resultados obtidos na literatura /28,43/.

#### II.3.2.4 - Extração FU de chumbo

Silva /71/, estudando a extração de Pb(II) no sistema água-etanol-MIC e quelante TTA, obtém extração quantitativa a um pHFU igual a 6,4 com concentração de TTA a 0,05 e 0,10M e não consegue extração em nenhum dos casos a pHFU igual a 1,5. O autor apresenta, também, extração de Pb(II) com TTA em concentração 0,01M, porém não é de boa eficiência nem mesmo a pHFU igual a 6,4. Silva/71/

Tabela II.4 - Extração de Cu com TTA por FU /70/.

Cu: 500  $\mu\text{g}$       TTA: 5ml, 0,05M e 0,01M

volume total de FU: 14,5ml

técnica: FU $\rightarrow$ H<sub>2</sub>O

TTA (M)	pHFU	% E
0,05	1,4	16,2
	6,4	> 99
0,01	1,4	0
	6,6	95,0

ainda conclui, com os resultados obtidos, que quando comparados a outros trabalhos já realizados /22,27/, mostram algumas vantagens da utilização da técnica de extração FU com relação a extração convencional.

## CAPÍTULO III

PARTE EXPERIMENTALIII.1 - Material e reagentesa) Instrumental

- 1 - pHmetro Metrohm , tipo E-512, com eletrodo conjugado do vidro-calomelano, foi utilizado nas medidas de pHFU e pH.
- 2 - Espectrofotômetro de absorção óptica, Zeiss-DMR-21 com registrador de feixe duplo e espectrofotômetro de absorção óptica, UNICAM SP 8000, foram utilizados para a obtenção de espectros de absorção óptica.
- 3 - Espectrofotômetro de absorção óptica, Zeiss-PMQ-II, de feixe único foi empregado para medidas de absorbância dos complexos em fase única, bem como para determinações quantitativas dos metais extraídos.
- 4 - Espectrofotômetro de absorção atômica, UNICAM SP-90A, também foi utilizado nas determinações quantitativas dos metais extraídos.
- 5 - Microbureta Metrohm com ponteira de 0,5000ml foi utilizada para medidas de precisão de volumes, sendo que as mesmas não foram acima de 0,4000ml e nem abaixo de 0,1000ml, exceto para pontos de curvas de calibração.

b) Material de vidro

Os materiais de vidro utilizados para transferência de volume, tais como pipeta e bureta, foram aferidos em temperatura entre 20° e 25°C.

c) Reagentes

Ácidos e bases usados neste trabalho foram todos de grau analítico. Empregamos o quelante tenoiltrifluoroacetona (TTA), procedente de CARLO ERBA (RPE), sem purificação anterior. Trietanolamina (TEA), metilisobutilcetona (MIC) e etanol, também foram de procedência de CARLO ERBA (RPE).

c.1 - Soluções estoque

CROMO

Foi preparada a partir do sal  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (Riedel - Deltaën A.G.). 30,77154g do sal foram dissolvidos em água deionizada, acrescentaram-se 40,0ml de  $\text{HNO}_3$  concentrado e o volume foi elevado a 2000ml em balão volumétrico, para obter-se um pH aproximadamente 1,0. A padronização desta solução foi efetuada oxidando o cromo(III) a cromo (IV) com persulfato de amônio, adicionando-se, em excesso, solução padronizada de  $(\text{NH}_4)_2 \cdot \text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e posteriormente titulando potenciométricamente o excesso de Fe(II) com solução de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  /24/. A concentração final da solução de Cromo(III) foi de 2001 microgramas de cromo por mililitro.

MANGANÊS

Foi preparada a partir do sal  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (Merck) . 9,13578g do sal foram dissolvidos em água deionizada, acrescentaram-se 20,0ml de  $\text{HNO}_3$  concentrado e o volume foi elevado a 1000ml em

balão volumétrico para obter-se um pH aproximadamente 1,0. A solução foi padronizada com EDTA /19/ e a concentração final foi de 1959 microgramas de manganês(II) por mililitro.

#### COBRE\*

Foi preparada a partir de cobre metálico granular (Baker). 4,0000g do metal foram atacados diretamente com 20,0ml de HNO<sub>3</sub> concentrado e 10ml de água. Depois da dissolução foi adicionado à solução mais HNO<sub>3</sub> concentrado e elevando o volume a 2000 ml, em balão volumétrico, com água deionizada, obtendo um pH do meio aproximadamente 1,0. A concentração final foi 2000 microgramas cobre(II) por mililitro.

#### CHUMBO\*\*

Foi preparada a partir de chumbo metálico granular (Baker), 4,0000g, e atacado diretamente com 3 ml de HNO<sub>3</sub> concentrado. Em face da formação de uma camada de Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, sobre os grãos de chumbo, impedindo a dissolução, foram adicionados mais 3ml de HNO<sub>3</sub> concentrado e 10ml de água. Como a dissolução se processasse muito lentamente, levamos à chapa quente, para uma rápida dissolução do chumbo. A solução foi transferida para um balão de 2000ml e adicionou-se mais HNO<sub>3</sub> concentrado. O volume foi completado em água deionizada, obtendo um pH aproximadamente 1,0. A concentração final foi de 2000 microgramas de chumbo(II) por mililitro.

---

\* Essa solução foi preparada e nos foi gentilmente cedida pelo Sr. Efraim Lázaro Reis.

\*\*Essa solução foi preparada e nos foi gentilmente cedida pelo Mestre José Felício da Silva.

### SOLUÇÃO "COQUETEL"

Chamamos de solução "coquetel", a solução mistura dos metais que foi preparada pela mistura de 25,0ml das soluções estoque de cada um dos metais (Cr, Mn, Cu e Pb), obtendo uma concentração final de 500,25 microgramas de cromo(III) por mililitro; 489,75 microgramas de manganês(II) por mililitro; 500,00 microgramas de cobre(II) por mililitro e 500,00 microgramas de chumbo(II) por mililitro.

### III.2 - Metodologia

#### a) Medidas de pHFU

Sempre foi usado um eletrodo de calomelano cheio com solução de KCl saturada e, para evitar que houvesse uma possível contaminação da solução de KCl pela solução FU, a solução saturada foi constantemente trocada.

Para garantirmos que a expansão da escala se mantivesse constante, antes de qualquer medida de pHFU, acertou-se o pHmetro no valor de 4,02 com solução aquosa de biftalato de potássio, e no valor de 9,18 com solução aquosa de bórax. Logo após esta operação, efetuamos as leituras de pHFU.

#### b) Curvas de complexação

As curvas de complexação, pHFU x absorvância, de íons metálicos com TTA em FU, foram sempre efetuadas coletando os dados da absorvância de várias soluções em diferentes valores de pHFU. Nos estudos cinéticos, as leituras executadas em tempos diferentes, a solução da cela foi sempre revertida à solução respectiva e o seu pHFU aferido para a próxima leitura.

Para evitar problemas de evaporação, e possível decomposição por luz, usamos como depósito para as soluções FU, que teriam novamente lidas sua absorbância, um frasco de vidro âmbar com tampa de pressão.

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

c) Extração dos quelatos

Uma espécie de "marcha analítica", mostrada na Figura III.1, ilustra nosso procedimento nas sequências utilizadas durante as extrações FU, tanto com a solução estoque de cada um dos metais como da solução coquetel.

Para a extração FU tomamos uma determinada quantidade de água e adicionamos a ela: quantidade de solução estoque do íon metálico, com microbureta; 5 gotas de  $\text{HNO}_3$  concentrado; 15 ml de etanol e 10ml da solução de MIC/TTA, formando assim a FU. Em seguida, ajustamos ao pHFU desejado e em funil de extração (Figura III.2) com 80ml de água pura, a uma temperatura de  $40^\circ\text{C}$ , através de um funil de filtração de haste longa (Figura III.3) imerso na massa líquida, adicionamos a FU à água, separando as fases (a partir do momento em que acertamos o pHFU ao ponto desejado até o instante da separação das fases, consumimos um tempo que chamamos de tempo de complexação).

Após a separação das fases, uma orgânica onde está o íon metálico extraído, o solvente extrator e parte do consolutos; e outra "aquosa" onde temos água de separação, água inicial do processo de extração, o consolutos e metal não extraído, ambas são igualmente tratadas até o final do processo de extração: as fases são acidificadas com 5 ml de  $\text{HNO}_3$  1:1 e levados a secura em banho-maria;

ao resíduo adicionamos 5ml de  $\text{HNO}_3$  concentrado e 1ml de  $\text{HClO}_4$  concentrado, com a finalidade de eliminar a matéria orgânica resultante, e levadas à secura total em chapa quente.

NOTA: em um único caso, efeito salino na extração de cromo(III), observamos que, durante a oxidação de Cr(III) a Cr(II) para a determinação de sua percentagem de extração, no bequer de FA aparece um precipitado que não identificamos em nossos experimentos.

#### d) Determinações quantitativas

##### d.1 - Determinações colorimétricas

Após a eliminação de matéria orgânica, tanto o cromo (III) como o manganês(II) foram oxidados a dicromato e permanganato, respectivamente, com persulfato de amônio e nitrato de prata /23/ e quantificados por método colorimétrico. Para o cromo utilizamos o método da difenilcarbazida /53/ e para o manganês o método do permanganato /23/.

NOTA: a água deionizada apresenta resíduos de matéria orgânica que interferem nas determinações de permanganato. Portanto para essas determinações a água deionizada foi tratada com excesso de permanganato e foi bi-destilada.

##### d.2 - Determinações por espectrofotometria de absorção atômica

Adiciona-se água, após a eliminação de matéria orgânica, e aquece-se ligeiramente transferindo a seguir a um balão volumétrico e completando o volume. As leituras são efetuadas em espectrofotômetro de absorção atômica, tendo como referência uma curva de calibração feita a partir da solução estoque de cada metal. Este procedimento foi utilizado nas determinações de extração FU de cobre, chumbo e quando das extrações FU da mistura de metais.

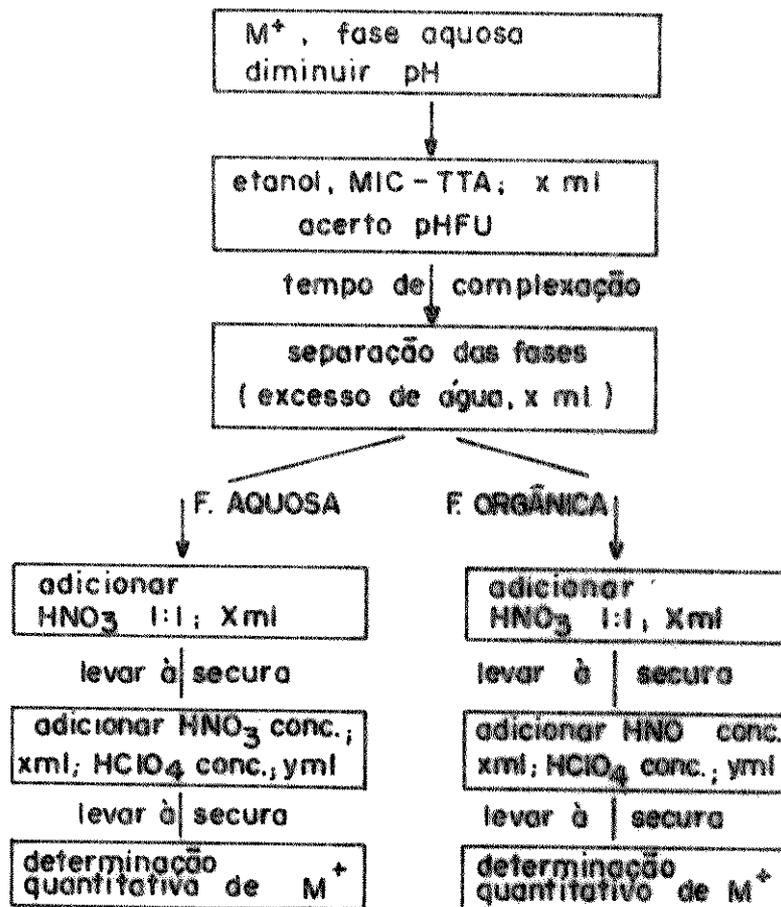


Figura III.1 - Diagrama de blocos: marcha analítica de uma extração FU.

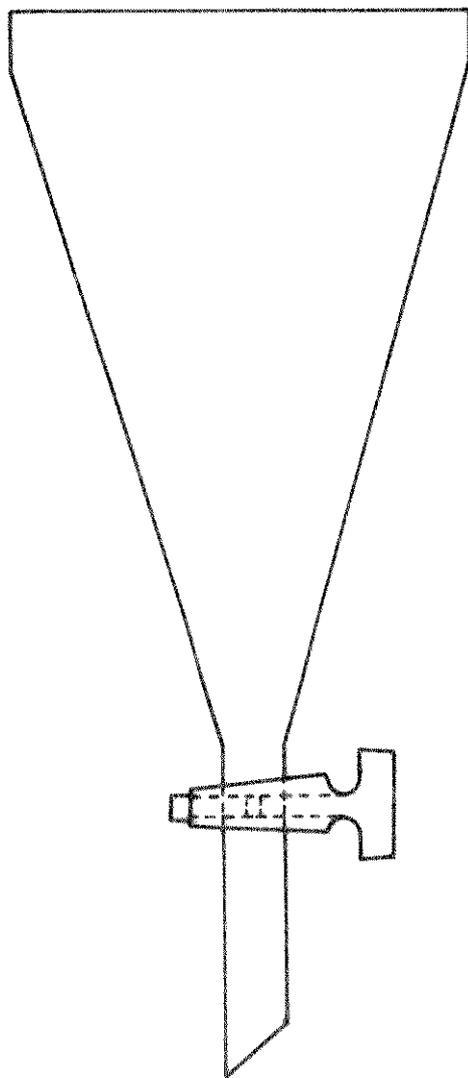


Figura III.2 - Funil de extração ou  
funil extrator.

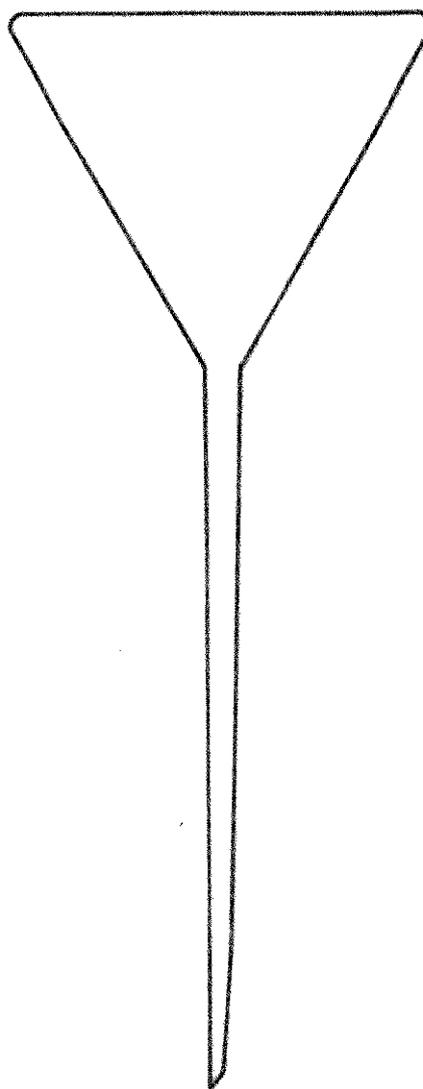


Figura III.3 - Funil de filtração com haste  
longa estreitada.

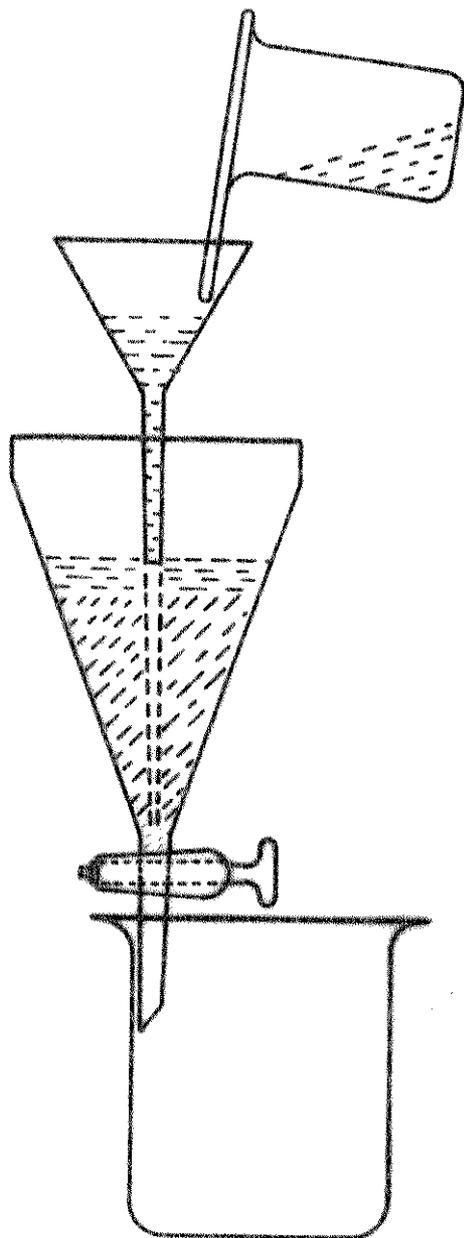


Figura III.4 - Extração FU: esquema de uma separação de fases.

## CAPÍTULO IV

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Antes de apresentar nossos resultados e discussão, chamamos a atenção do leitor para o fato que nos gráficos e tabelas deste capítulo apresentamos a concentração do metal na fase única de duas formas: massa por volume e concentração molar. Achamos que com isto facilitamos ao leitor a realização de cálculos que achar necessário.

IV.1 - Manganês\*IV.1.1 - Complexação de Mn-TTA em fase única

Como primeiro passo no estudo da complexação do manganês com TTA, em nosso sistema em fase única, obtivemos o espectro de absorção do quelato, representado na Figura IV.1.

No espectro observamos uma absorção máxima do quelato amarelo  $\text{Mn}(\text{TTA})_2^{**}$  a 360nm, e que torna-se insignificante em termos práticos próximo a 550 nm. O estudo da complexação é realizado em um comprimento de onda fixo e, portanto, poderíamos escolher o comprimento de 360nm; nesta região, entretanto, teríamos interferência da absorção devida ao TTA, pois este apresenta o seu máximo de ab-

---

\* Em nosso trabalho empregamos cromo, manganês, cobre e chumbo sempre nos estados de oxidação Cr(III), Mn(II), Cu(II) e Pb(II), e por essa razão omitiremos daqui por diante a valência na notação.

\*\* Representaremos o quelato por Mn-TTA.

sorção em região próxima a esta.

Visando escolher um comprimento de onda em que a absorção de TTA fosse desprezível, e na qual o nosso complexo absorvesse pelo menos razoavelmente, elegemos para nossos estudos de complexação o comprimento de onda de 425nm. Nesta região, apesar de não termos a absorção máxima do complexo, esta apresenta uma absorção satisfatória para o nosso interesse.

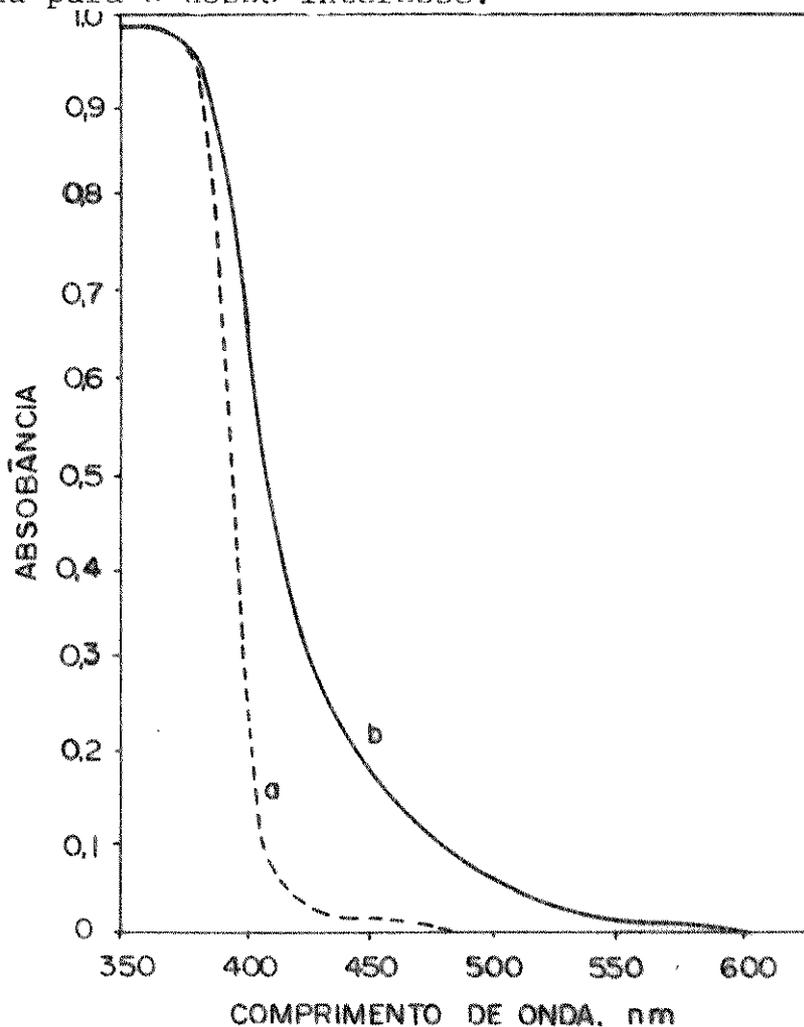


Figura IV.1 - Espectro de absorção óptica de Mn-TTA, em fase única.

Fase única:

- concentração de Mn: 33,8µg/ml ( $6,2 \times 10^{-4}$  M)
- concentração de TTA:  $1,7 \times 10^{-2}$  M
- pHFU 5,5, ajustado com NaOH
- referência: FU-pura
- cela de 1,000cm
- leitura após 5-10 min
- curva a: solução FU com TTA
- curva b: solução FU com Mn-TTA

Ao tentarmos obter a curva de complexação de Mn-TTA, observamos que na solução fase única apareciam flóculos escuros de um precipitado de manganês, certamente manganês hidrolizado.

Notamos ainda que essa hidrólise, chegando à precipitação, é função não só do pHFU como também do tempo em que a solução FU fica em repouso. Acompanhamos o aparecimento de manganês hidrolizado até 120 minutos e apresentamos os resultados na Tabela IV.1.

Tabela IV.1 - Hidrólise de manganês em FU em função do tempo e do pHFU.

Fase única:

- concentração de Mn: 33,8µg/ml ( $6,2 \times 10^{-4}$  M)
- concentração de TTA:  $1,7 \times 10^{-2}$  M
- pHFU ajustado com NaOH

pHFU	Tempo para o aparecimento de hidrólise (min)
0,0 - 4,0	-----*
4,0 - 4,5	70
4,5 - 5,0	30
5,0 - 5,5	25
5,5 - 6,0	15
6,0 - 7,0	10
7,0 - 7,5	imediata

\* sem hidrólise até 120 minutos

Apesar da hidrólise do Mn, efetuamos o estudo de sua complexação em função do pHFU, limitando o tempo entre a preparação

da solução e a leitura de absorvância a 5 minutos. Efetuamos este estudo também a diferentes intervalos de tempo e apresentamos na Figura IV.2 as curvas obtidas com os intervalos de tempo de 5, 10, 20, 30 e 40 min. Na figura observamos que há curvas interrompidas: isto se deve ao fato de que não tomamos leituras de absorvância para os frascos que continham solução FU onde apareciam os flóculos escuros de manganês hidrolizado.

Observamos que as curvas obtidas são diferentes das curvas de complexação em fase única obtidas em outros trabalhos /36, 64,66/. Entretanto essa anomalia não nos impede de realizar extrações FU de manganês-TTA.

Analisando essas curvas, podemos inferir que estão ocorrendo reações de competição em nosso sistema e ainda neste capítulo, no item IV.6, apresentamos resultados obtidos em estudos ópticos em relação a este comportamento anômalo da complexação de manganês-TTA.

#### IV.1.2 - Cinética de complexação de Mn-TTA

Na Tabela IV.1 é evidenciado que o intervalo de tempo em que deixamos a solução FU em repouso é fundamental para qualquer tipo de estudo que quisermos realizar em relação ao Mn no sistema aqui empregado. Torna-se, então, interessante o estudo da complexação em função do tempo. Escolhemos o pHFU 5,2 para este estudo, pois neste pHFU há uma maior quantidade de complexo na solução FU. Efetuamos leitura de absorvância da solução FU com o complexo, mantendo sempre o pHFU a 5,2, a diversos intervalos de tempo e a curva obtida é apresentada na Figura IV.3.

Na curva da Figura IV.3, observamos uma forte absorção

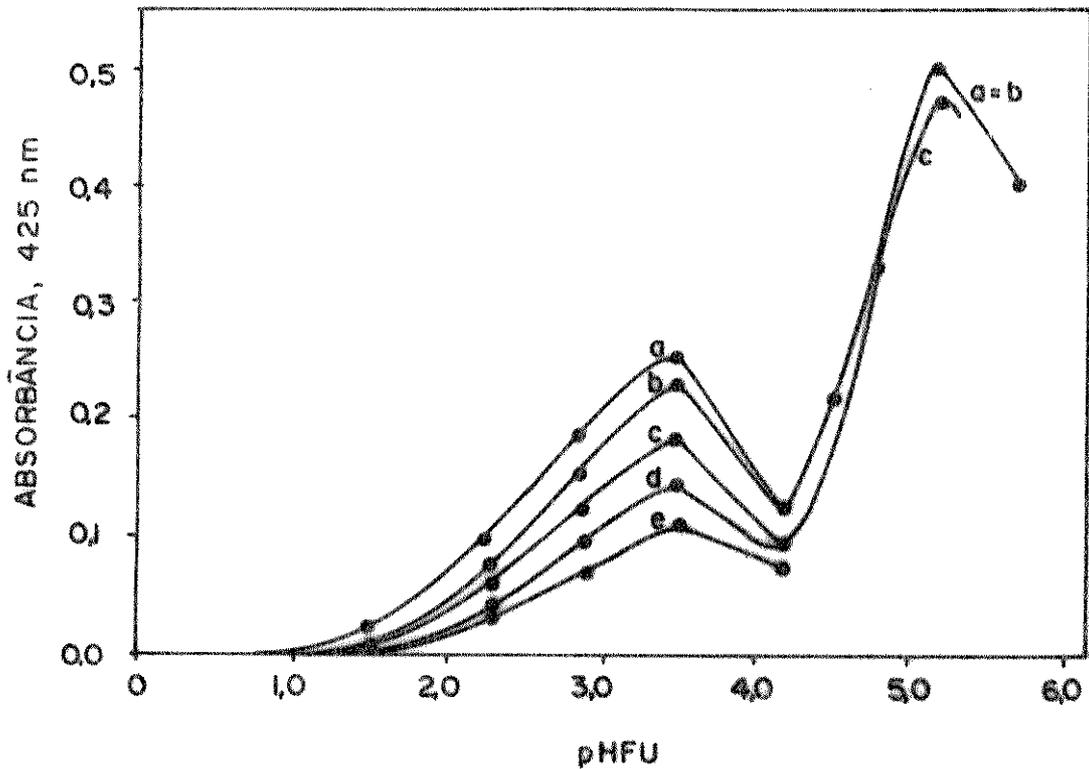


Figura IV.2 - Curvas de complexação de Mn-TTA em fase única, em função do tempo

Fase única:

- concentração de Mn:  $33,8 \mu\text{g/ml}$  ( $6,2 \times 10^{-4} \text{M}$ )
- concentração de TTA:  $1,7 \times 10^{-2} \text{M}$
- pHFU ajustado com NaOH
- referência: FU-pura
- cela de  $1,000 \text{cm}$
- curva a: leitura após 5 min da preparação da solução.
- curva b: leitura após 10 min da preparação da solução.
- curva c: leitura após 20 min da preparação da solução.
- curva d: leitura após 30 min da preparação da solução.
- curva e: leitura após 40 min da preparação da solução.

pelo complexo, estável até 10 min., quando, daí em diante, notamos um decréscimo de absorção com o passar do tempo. Isto evidencia a presença de reações de competição no sistema levando a um produto

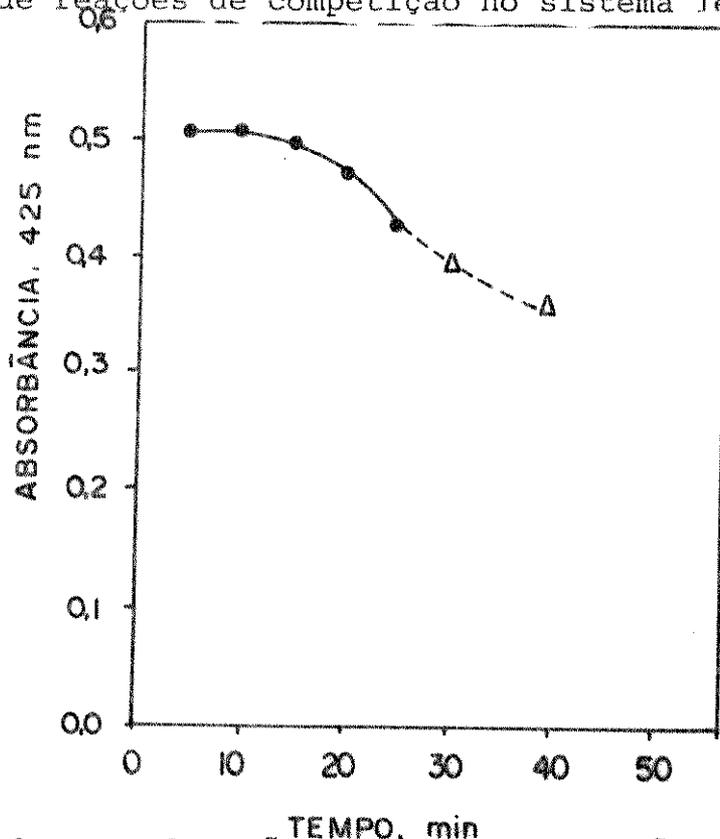


Figura IV.3 - Complexação de Mn-TTA em função do tempo.

Fase única:

- concentração de Mn: 33,8µg/ml ( $6,2 \times 10^{-4}$  M)
- concentração de TTA:  $1,7 \times 10^{-2}$  M
- pHFU 5,2 ajustado com NaOH
- referência: FU-pura
- cela de 1,000cm
- solução sem precipitado
- solução com precipitado\*

\* NOTA: as soluções com precipitado ainda apresentavam a cor amarela do complexo e o precipitado era formado por partículas dispersas na solução límpida.

principal que é o manganês hidrolizado, que pode ser visto a olho nú a partir de 25 min. do preparo da solução FU. Entretanto, fica claro que nos trabalhos com Mn o ideal é que o procedimento seja rápido e que se padronize um tempo de repouso, pois a variação deste irá interferir na reprodutividade das medidas, principalmente nas extrações. Acreditamos que a hidroxila introduzida no sistema, quando do ajuste do pHFU desejado, favoreça o processo de hidrólise e portanto, nos nossos trabalhos em que a base NaOH for utilizada estabelecemos o tempo de repouso da solução FU, contendo o complexo no pHFU desejado, em 5 minutos, garantindo com isto uma boa reprodutibilidade nos resultados.

#### IV.1.3 - Influência de trietanolamina na complexação de Mn-TTA

A presença de hidroxila na solução FU é um problema crítico na complexação do Mn-TTA. Como veremos mais adiante, em certas concentrações de quelante na FU, a hidroxila provoca o aparecimento de manganês hidrolizado na interface durante a separação das fases quando efetuamos a extração propriamente dita.

Este fato nos levou a buscar uma outra base para o ajuste do pHFU das soluções FU. Efetuamos, então, o estudo do comportamento de Mn na complexação com TTA quando NaOH é substituído por uma base orgânica. A base orgânica que escolhemos é a amina terciária trietanolamina (Tea)\*. Escolhemos esta base porque encontra

---

\* Passaremos a utilizar a representação Tea para trietanolamina para melhor interpretação do texto, pois a representação de trietanolamina é muito semelhante à do nosso quelante, tenoiltrifluoroacetona (TTA).

mos na literatura /20/ trabalhos que recorrem a essa base em extrações de manganês e, como primeira investigação de amina em FU, pareceu-nos conveniente.

Antes de efetuarmos os estudos de complexação, obtivemos um espectro de Mn-TTA, substituindo NaOH por Tea no ajuste do pHFU. Verificamos que a presença de Tea não altera o espectro, sendo este idêntico ao representado na Figura IV.1. Portanto, o comprimento de onda de 425nm pode ser mantido para o estudo da complexação de Mn-TTA na presença de Tea. Este detalhe é importante porque nos garante que a presença de Tea não está impedindo a formação do quelato Mn-TTA e o que poderia estar ocorrendo é a formação de um aduto e não a formação de um complexo entre manganês e Tea. Esta idéia é reforçada pelo fato de que a coloração do quelato Mn-TTA observado é amarela enquanto que o complexo Mn-Tea além de ser verde esmeralda só é formado a pH acima de 11 /20/. Testes por nós realizados mostram que o complexo verde Mn-Tea só se forma em FU com adição de um grande excesso de base e fora da faixa de pHFU de nossas determinações. Verificamos ainda que, a presença de Tea evita a formação do precipitado de Mn hidrolizado.

A curva de complexação de Mn-TTA, usando Tea para a elevação de pHFU, é representada na Figura IV.4.

Nesta curva, para efeito de padronização, adotamos o intervalo de tempo de 5 min. entre a preparação da solução e a leitura de absorbância, pois não é observado variação de absorbância em intervalo de tempos diferentes.

Na curva de complexação é notado uma lombada a pHFU 5,0, sugerindo a existência de mais de uma espécie ao longo da faixa de pHFU por nós utilizada.

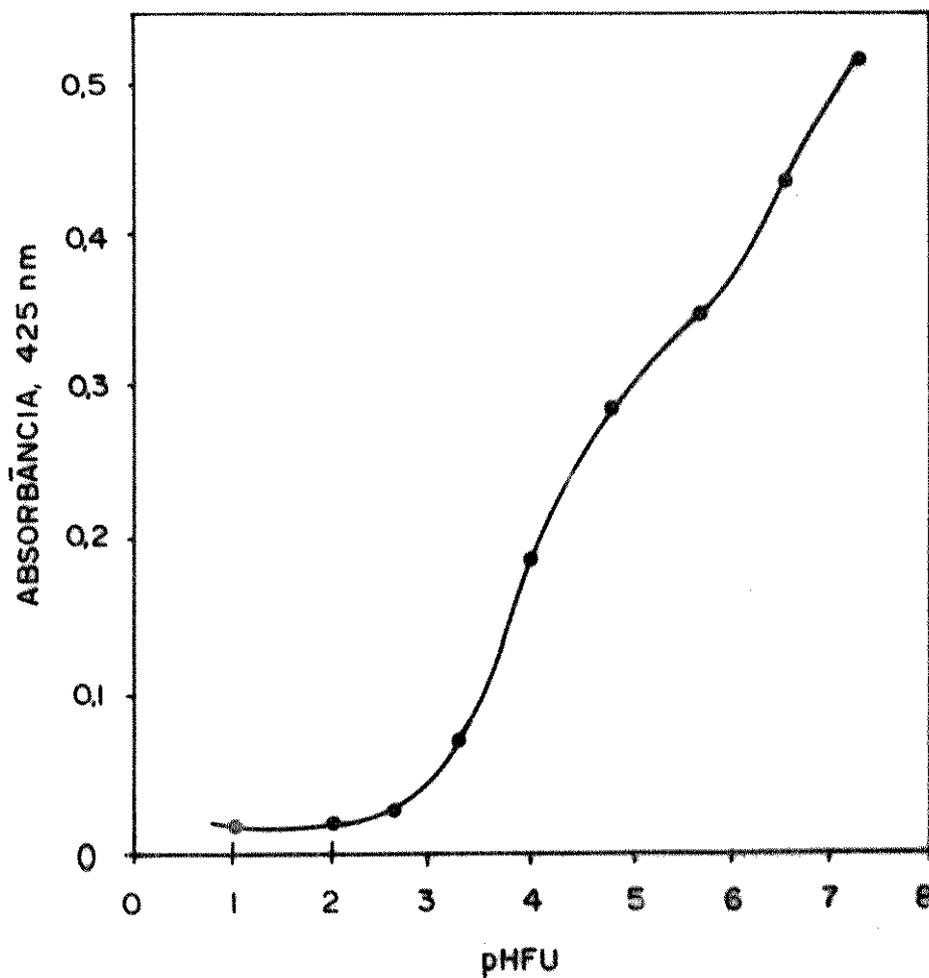


Figura IV.4 - Curva de complexação de Mn-TTA na presença de Tea.

Fase única:

- concentração de Mn: 33,8 g/ml ( $6,2 \times 10^{-4}$  M)
- concentração de TTA:  $1,7 \times 10^{-2}$  M
- pHFU ajustado com Tea
- referência: FU-TTA
- cela de 1,000cm
- leitura após 5 min. da preparação da solução.

#### IV.1.4 - Extração de Mn-TTA

Sabemos da possibilidade do quelato a ser extraído ser de fórmula  $Mn(TTA)_2$  ou  $Mn(TTA)_3$ , entretanto Yoshida et alli /75/ ve

rificaram que a extração do quelato  $Mn(TTA)_3$  só é possível se no sistema estiver presente um oxidante (por exemplo: bromato de sódio) para promover a passagem de  $Mn(II)$  a  $Mn(III)$ , o que não ocorre no sistema que empregamos. Portanto, temos a garantia de que em nossas extrações estaremos extraindo apenas o quelato de  $Mn(II)$ .

Inicialmente, empregamos NaOH para o acerto de pHFU; na Tabela IV.2 temos os resultados obtidos.

Tabela IV.2 - Extração de Mn-TTA usando NaOH para acerto de pHFU.

Fase única:

- volume: 29,0 ml
- concentração de Mn:  $6,8\mu\text{g/ml}$  ( $1,3 \times 10^{-4}\text{M}$ )
- concentração de TTA:  $1,72 \times 10^{-2}\text{M}$

pHFU	% E
0,8	0,00
2,5	0,00
3,5	Mn hidrolizado na interface

Os resultados obtidos são totalmente discordantes daqueles sugeridos pela curva de complexação. A pHFU 2,5 já deveríamos obter alguma extração. Acreditamos que a água de separação esteja atuando de maneira a evitar a extração, já que a separação das fases ocorre normalmente. A pHFU 3,5, e superiores, dá-se um fato estranho, isto é, a complexação é normal e no entanto, durante a separação das fases, observamos a formação de um precipitado escuro (manganês hidrolizado) na interface do sistema. Por este motivo não prosseguimos o estudo da extração com NaOH, nesta concentração de

quelante, já que o complexo é destruído.

#### IV.1.5 - Efeito da concentração do quelante na extração de Mn-TTA

Sabemos /66/ que para maiores concentrações de quelante há o favorecimento da extração e na tentativa de evitar a hidrólise durante a separação das fases lançamos mão deste recurso. Efetuamos extração de Mn-TTA com o quelante em concentração mais elevada ( $3,4 \times 10^{-2} \text{ M}$ ). Na Tabela IV.3 apresentamos o resultado obtido.

Tabela IV.3 - Extração FU de manganês. Efeito da concentração do quelante.

Fase única:

- volume: 29,0 ml
- concentração de Mn:  $6,7 \mu\text{g/ml}$  ( $1,2 \times 10^{-4} \text{ M}$ )
- pHFU 6,0 ajustado com NaOH

conc. TTA (M)	% E
$1,7 \times 10^{-2}$	ocorre precipitação na interface
$3,4 \times 10^{-2}$	100

Notamos que em uma maior concentração do quelante, não somente o fenômeno da hidrólise na interface é evitado, como também obtemos uma extração quantitativa de manganês. O excesso de quelante, portanto impede a hidrólise durante a separação das fases, e a extração de Mn passa a ser possível em função da variação da concentração de TTA.

#### IV.1.6 - Efeito de trietanolamina na extração de Mn-TTA

Antes de efetuarmos extrações de Mn-TTA acertando o pHFU com Tea, verificamos a possibilidade de haver extração de um complexo de Mn-Tea, e, para isto, efetuamos extração na ausência de TTA, substituindo este por uma concentração igual de Tea em MIC ( $1,7 \times 10^{-2} \text{ M}$ ). O resultado obtido é que no pHFU 5,5, onde a extração deveria ser acentuada, obtivemos apenas 0,9% de extração, mostrando-nos que nas extrações usando Tea para acerto do pHFU a contribuição deste para a percentagem de extração é desprezível, podendo ser considerado que a extração será devida exclusivamente ao quelato Mn-TTA.

Os resultados das extrações de Mn-TTA, utilizando Tea para ajuste de pHFU, foram altamente satisfatórios e a Tabela IV.4 apresenta esses resultados.

Analisando os dados sobre a extração, observamos que numa faixa de pHFU relativamente pequena (3,0-5,5) passamos de percentagem de extração nula a uma extração quantitativa. Isto vem mostrar a grande eficiência da extração, promovida pela presença de Tea.

Como já vimos que a extração não pode ser atribuída exclusivamente ao Mn-Trietanolamina, é possível que estejamos extraindo um aduto, provavelmente do tipo  $(\text{Tea}) \text{Mn}(\text{TTA})_2$ , evitando a hidrólise do íon metálico Mn. Adutos semelhantes a este são propostos no trabalho de Buhl e Skibe  $[(\text{phen})\text{Mn}(\text{TTA})_2]$  /08/ e no de Akaiwa e Kawamoto  $[(\text{py})\text{Mn}(\text{Dz})_2]$  /02/, onde phen=1,10-fenantiolina, TTA=2-tenoil-trifluoroacetona, py=piridina e Dz=ditizona.

Entretanto, a concentração de Tea no sistema, até aqui utilizado, é muito pequena e sabemos que a uma concentração mais e-

Tabela IV.4 - Extração de Mn-TTA usando Tea para acerto do pHFU.

Fase única:

- volume: 29,0 ml
- concentração de Mn: 6,8 µg/ml ( $1,2 \times 10^{-4}$  M)
- concentração de TTA:  $1,7 \times 10^{-2}$  M

pHFU	% E
2,0	0,0
3,0	0,0
3,7	4,2
4,2	22
4,5	45
4,7	54
5,0	81
5,5	100
7,5	100

levada a Tea pode funcionar como mascarante para Mn /56/ quando em meio fortemente alcalino. Porém, sendo o nosso solvente a solução FU verificamos a possibilidade de Tea atuar como mascarante para manganês. Para isto lançamos mão de uma solução de Tea em FU, neutralizando esta solução com HNO<sub>3</sub>, e efetuamos extrações de Mn-TTA adicionando essa solução antes do TTA em algumas extrações e depois do TTA em outras. Em ambos os casos tem-se em solução FU uma concentração de  $3,4 \times 10^{-2}$  M de Tea, e para evitar o problema de hidrólise utilizamos Tea para o ajuste de pHFU.

Na Figura IV.5, apresentamos as curvas de extrações obtidas com este procedimento, juntamente com a curva de extração uti

lizando Tea exclusivamente para ajuste do pHFU.

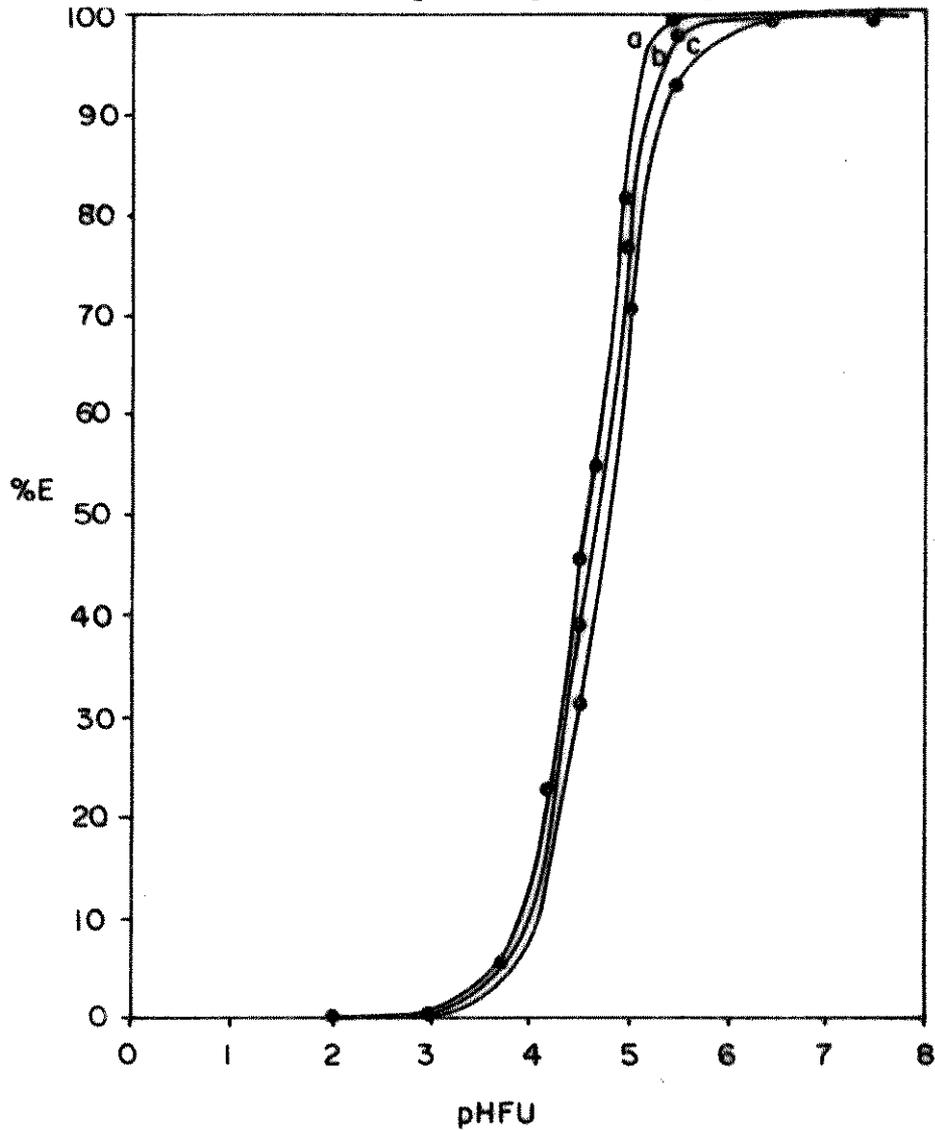


Figura IV.5 - Curvas de extração de Mn-TTA.

Fase única:

- volume: 29,0 ml

- concentração de Mn: 6,8 µg/ml ( $1,3 \times 10^{-4}$  M)

- concentração de TTA:  $1,7 \times 10^{-2}$  M)

- pHFU ajustado com Tea

- curva a: utilização de Tea, exclusivamente para ajuste de pHFU

- curva b: Tea neutralizada, adicionada depois do TTA

- curva c: Tea neutralizada, adicionada antes do TTA

Nota-se por essas curvas que excesso de Tea provoca um deslocamento da curva de extração de Manganês, atuando de forma a dificultar a complexação de Mn-TTA como se a concentração de TTA na fase única houvesse diminuído quando comparamos com a curva de extração utilizando Tea somente para o acerto de pH<sub>FU</sub>.

É claro que a ordem da colocação do excesso de Tea evidencia a formação de um complexo Mn-Tea que irá dificultar a entrada do quelante TTA para formar o provável aduto, (Tea) Mn(TTA)<sub>2</sub> que será extraído.

Entretanto a ação mascarante de Tea em relação ao Mn não é pronunciada em solução FU, apesar de ser indicado na literatura que Tea é agente mascarante para manganês /54/. O que na realidade notamos quando comparamos as curvas é apenas o ligeiro deslocamento da mesma quando Tea é adicionado depois de TTA e um deslocamento um pouco maior quando Tea é adicionado antes de TTA, porém em nenhum dos casos a extração quantitativa é evitada. Este fato pode vir a ser útil quando da separação de manganês de outros metais que apresentem curvas de extração próximas da do manganês, isto é, se o metal não apresentar um comportamento semelhante ao que aqui vimos para o manganês.

## IV.2 - Cromo

### IV.2.1 - Complexação de Cr-TTA em fase única

Conforme a metodologia empregada para o estudo do comportamento do manganês em fase única, também para o cromo, obtivemos inicialmente o espectro de absorção óptica do quelato cromo-TTA, que está representado na Figura IV.6.

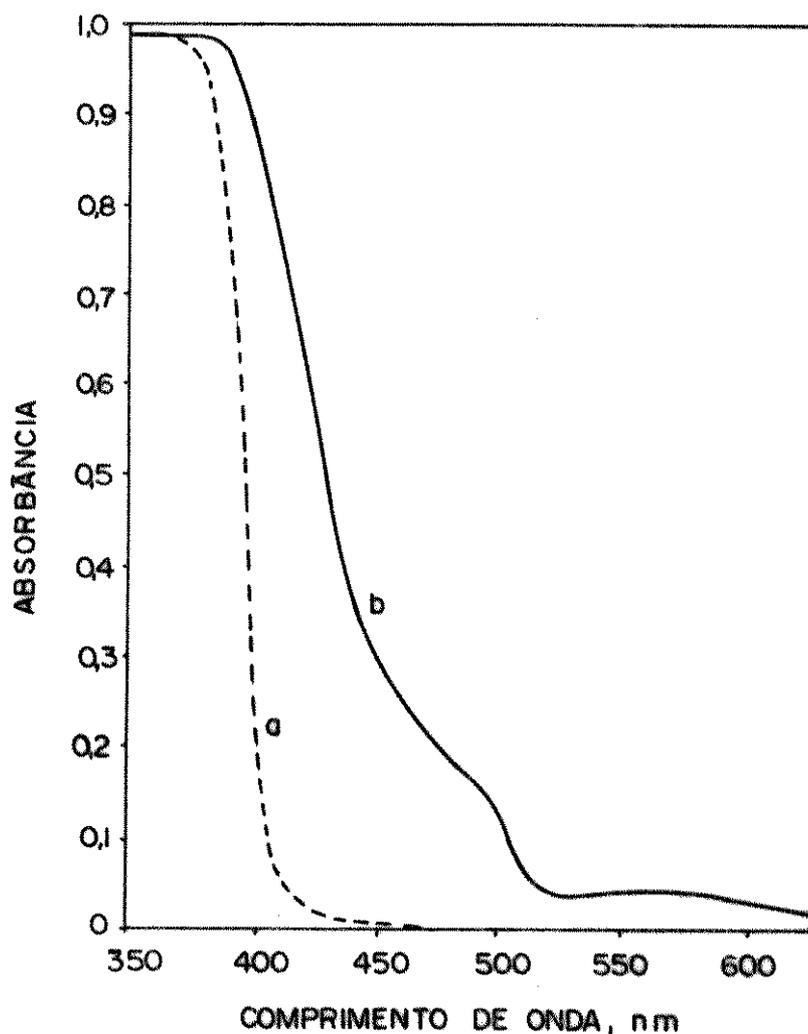


Figura IV.6 - Espectro de absorção óptica de Cr-TTA, em fase única.

Fase única:

- concentração de Cr:  $34,5 \mu\text{g/ml}$  ( $6,6 \times 10^{-4} \text{M}$ )
- concentração de TTA:  $1,7 \times 10^{-2} \text{M}$
- pHFU 6,0, ajustado com NaOH
- referência: FU-pura
- cela de 1,000 cm
- leitura após 10-15min da preparação da solução
- curva a: solução FU com TTA
- curva B: solução FU com Cr-TTA

O espectro mostra um máximo de absorção para o quelato  $\text{Cr}(\text{TTA})_3$ \* a 360 nm e a absorção torna-se desprezível, em termos

\* Representaremos o quelato por Cr-TTA.

práticos, a 600 nm. Como a curva de complexação seria obtida num comprimento de onda fixo, o máximo de absorção do quelato em 360 nm poderia ser escolhido para as medidas, mas no entanto nesta região TTA apresenta uma acentuada absorção, interferindo nos resultados.

Elegemos, então, o comprimento de onda de 425 nm para as leituras. Nesta região não encontramos uma absorção máxima do quelato, mas é satisfatória para os nossos interesses e não há praticamente nenhuma contribuição do TTA para a absorção.

Com o comprimento de onda fixo escolhido estudamos o comportamento do quelato Cr-TTA diante da complexação. Na Figura IV.7 apresentamos a curva obtida para a complexação de Cr-TTA.

Pela curva de complexação observamos que somente a pHFU superior a 3,0 há uma complexação acentuada do quelato amarelo Cr-TTA, atingindo um máximo a pHFU 5,0. Esta baixa absorção, no pHFU de máximo, é provavelmente devida a uma lenta formação do quelato que, posteriormente, sofre concorrência com a hidrólise do íon cromo, diminuindo assim, acentuadamente, a absorção em pHFU acima de 5,0. Entretanto, mesmo com esse comportamento, a curva nos sugere que a extração de Cr-TTA é possível com um máximo a pHFU 5,0.

#### IV.2.2 - Cinética de complexação de Cr-TTA

Durante a obtenção da curva de complexação, observamos que os frascos contendo as FU apresentavam uma maior intensidade de coloração com o passar do tempo, sugerindo efeito cinético na complexação de Cr-TTA.

Este fato nos chamou a atenção, pois era provável que com tempo superior a 5-10 minutos já conseguíssemos uma complexação pelo menos próxima à total do íon metálico. Acompanhamos essa com-

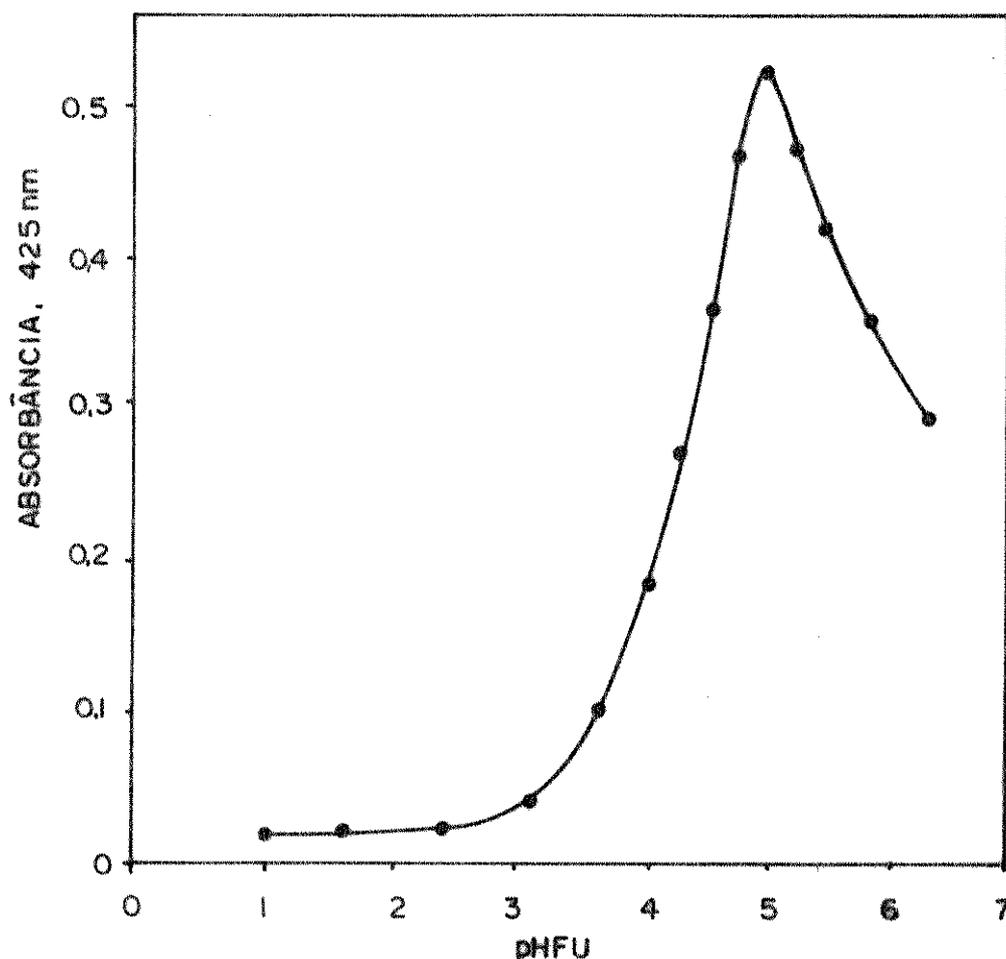


Figura IV.7 - Curva de complexação de Cr-TTA em fase única.

Fase única:

- concentração de Cr: 34,5µg/ml ( $6,6 \times 10^{-4}$  M)
- concentração de TTA:  $1,7 \times 10^{-2}$  M
- pHFU ajustado com NaOH
- referência: FU-TTA
- cela de 1,000 cm
- leitura após 5-10min. da preparação da solução

plexação efetuando leituras de absorção de várias soluções FU, estando cada uma delas a um pHFU diferente, e a diferentes intervalos de tempo entre o acerto do pHFU desejado e a leitura de absorvância. Com este procedimento obtivemos diversas curvas, e na figura IV.8 a apresentamos as de menor e maior intervalo de tempo por nós obtidos.

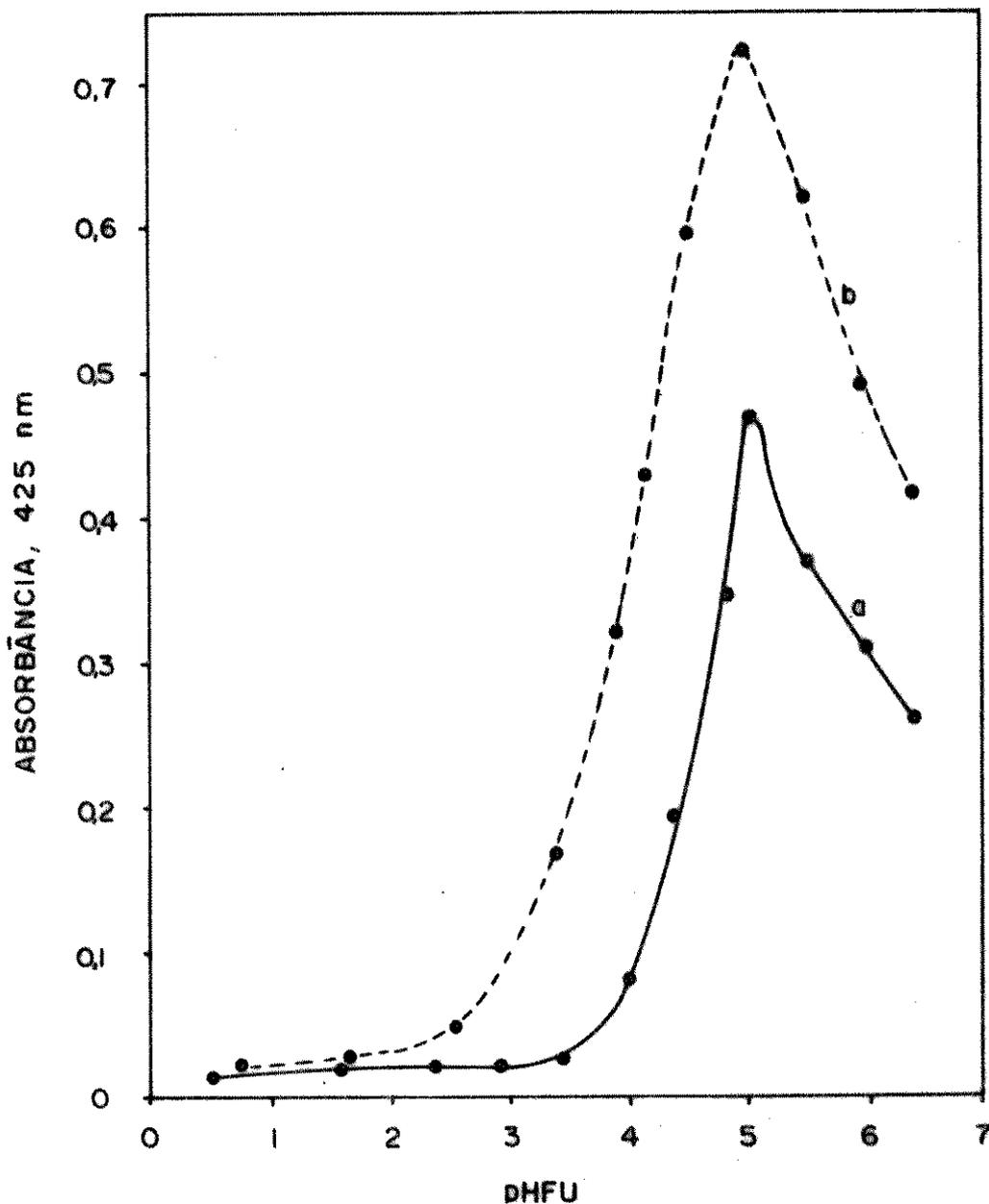


Figura IV.8 - Curvas de complexação de Cr-TTA em função do tempo.

Fase única:

- concentração de Cr:  $34,5 \mu\text{g/ml}$  ( $6,6 \times 10^{-4} \text{ M}$ )
- concentração de TTA:  $1,7 \times 10^{-2} \text{ M}$
- pHFU ajustado com NaOH
- referência: FU-TTA
- cela de 1,000 cm
- curva a: leitura após 5min da preparação da solução
- curva b: leitura após 120min de preparação da solução

Interrompemos nossas leituras após 120 minutos, pois a chamamos sem nenhuma utilidade uma espera de tempo tão avançada, pois em extração convencional encontramos a indicação de tempo de agitação em torno de 15 min para a extração de Cr-TTA /30/.

Para melhor interpretação da complexação de Cr-TTA, es colhemos o pHFU 5,0 e efetuamos leituras de absorbância com uma frequência maior do que a utilizada para obtenção das curvas da Figura IV.8. Ilustramos o observado na Figura IV.9.

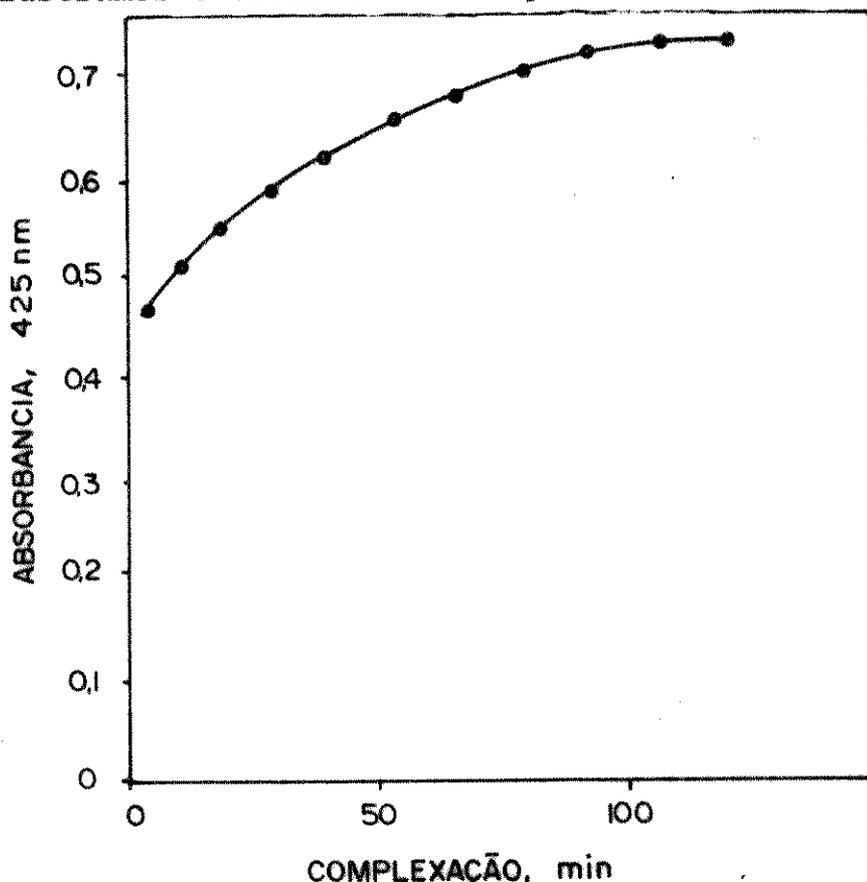


Figura IV.9 - Complexação de Cr-TTA em função do tempo

Fase única:

- concentração de Cr: 34,5  $\mu\text{g/ml}$  ( $6,6 \times 10^{-4} \text{ M}$ )
- concentração de TTA:  $1,7 \times 10^{-2} \text{ M}$
- pHFU 5,0, ajustado com NaOH
- referência: FU-TTA
- cela de 1,000 cm

Nota-se que a complexação aumenta de uma maneira acentuada até, aproximadamente, 100 minutos após o acerto do pHFU, tendendo a uma estabilidade em tempo de complexação superior.

O efeito cinético na complexação de Cr-TTA, nos aponta que o ideal seria esperarmos cerca de duas horas, após o acerto de pHFU desejado, para então efetuarmos a separação de fases e consequentemente a extração. Todavia isto não seria viável, portanto estabelecemos para as nossas extrações o tempo de complexação de cinco minutos, salvo nas investigações de extração em função do intervalo de tempo entre a preparação da solução e a separação das fases.

#### IV.2.3 - Extração de Cr-TTA

Em nosso sistema FU, utilizando o quelante TTA a uma concentração  $1,7 \times 10^{-2}$ ; em FU, obtivemos como resultado a não extração de Cr a pHFU 1,0 e cerca de 82% de extração de Cr a pHFU 6,0. Estudamos a extração do quelato na faixa de pHFU de 0,5 a 6,5 fixando o tempo de espera, para a separação das fases após o preparo da solução, em 5 minutos e tendo a água de separação um volume de 80ml a uma temperatura de  $40^{\circ}\text{C}$ .

Nessas extrações, representadas pela curva da Figura IV.10, observamos uma certa concordância com a curva de complexação anteriormente obtida, nota-se apenas um deslocamento do pico que era esperado a pHFU 5,0 e na curva de extração encontramos este pico a pHFU 6,0.

O deslocamento do pico pode ser explicado levando-se em conta que ao separarmos as fases com o excesso de água, esta irá modificar o pHFU da solução fase única levando a uma maior ou menor complexação do íon metálico e consequentemente um percentual de ex-

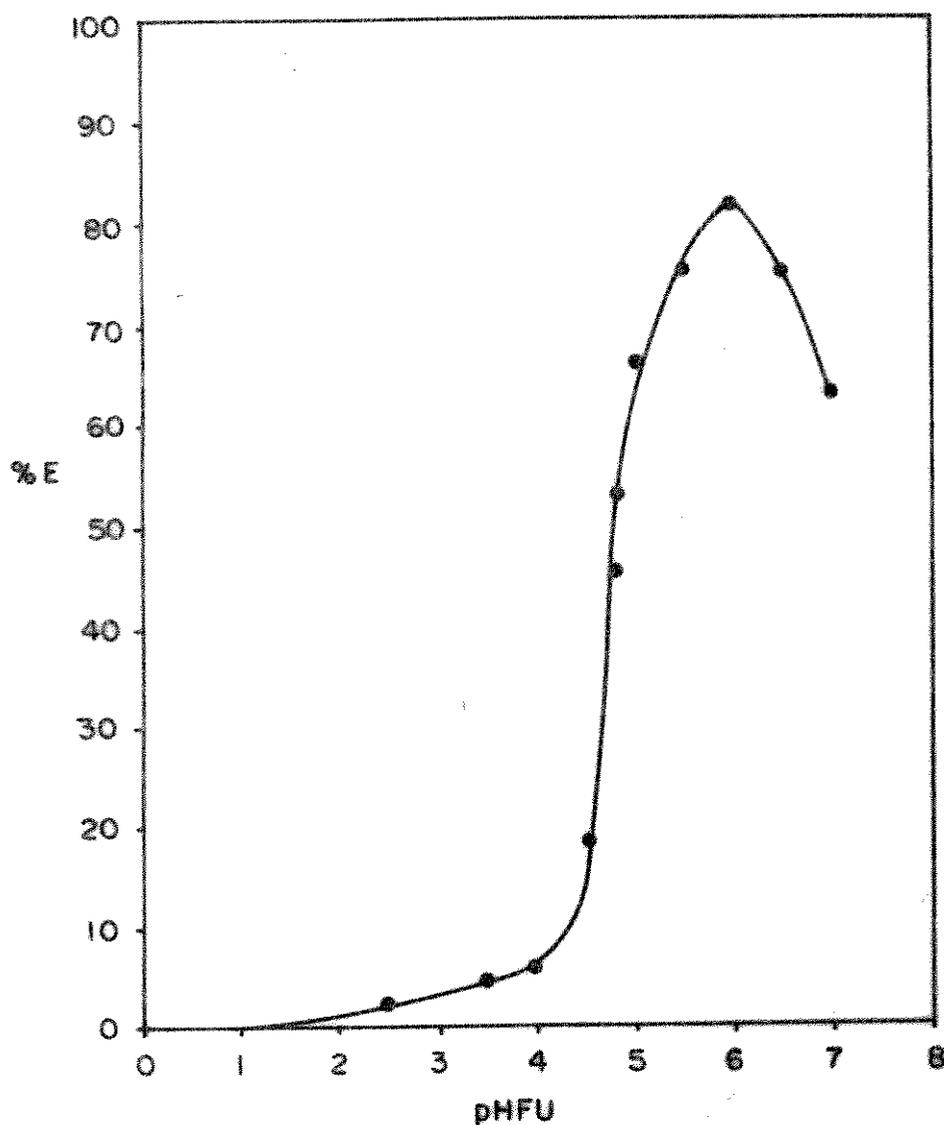


Figura IV.10 - Curva de extração de Cr-TTA.

Fase única:

- volume: 29,0 ml
- concentração de Cr:  $6,9\mu\text{g/ml}$  ( $1,3 \times 10^{-4}\text{M}$ )
- concentração de TTA:  $1,7 \times 10^{-2}\text{M}$
- pHFU ajustado com NaOH
- separação das fases após 5min da preparação da solução

tração diferente do que esperaríamos.

Se compararmos as curvas da Figura IV.8 e IV.10, notamos que em pHFU igual ou menor a 5,0 a água de separação está contribuindo de uma maneira acentuada para a dissociação do complexo, diminuindo o percentual de extração. Ainda na Figura IV.8, como já foi comentado, verificamos que a hidrólise começa a competir com a complexação com uma velocidade que aumenta conforme o aumento do pHFU da solução FU. Isto leva a uma destruição do complexo, provocando a diminuição da percentagem de extração, levando ao aparecimento do pico na curva de extração a pHFU 6,0. A curva da Figura IV.10, nos permite supor que a pHFU 1,0-5,5 a dissociação do complexo é o principal fator responsável pela diminuição da percentagem de extração, sendo que a partir daí a hidrólise é quem torna-se a responsável por esse fato.

Entretanto, como o que nos interessa é a extração em função do pHFU inicial da fase única, aceitamos o pHFU 6,0 como sendo o de maior percentual de extração. Porém fica evidente que com a concentração do quelante aqui utilizada não consegue uma extração quantitativa do íon metálico cromo.

Se observarmos as curvas de extração obtidas com outros metais em extrações FU com este mesmo sistema /66/, notamos que após atingir o percentual máximo, mesmo aumentando o pHFU, o percentual em geral permanece máximo. Na extração de cromo isto não ocorre, devido à dificuldade de reação entre o metal e o quelante e, por outro lado, à facilidade com que a hidroxila do meio substitui o ligante ocorrendo a hidrólise do metal, diminuindo assim a extração do mesmo, de uma maneira bem acentuada, o que ocasiona a formação de um pico na curva de extração deste metal. Este fato, embora pareça estranho em extrações, já foi observado em extração convencional deste metal com este mesmo quelante, TTA. No trabalho

realizado por Manjudar e De /30/, verificou-se uma queda acentuada da percentagem de extração a pH superior a 6,0; explicam os autores que acima deste pH o precipitado hidrolizado tende a inibir a extração.

Para efeitos de comparação, na Figura IV.11 reproduzimos a curva de extração por eles obtida, sendo que esta é construída por várias extrações com agitação por 5-10 min., com concentração 0,15M de TTA em benzeno.

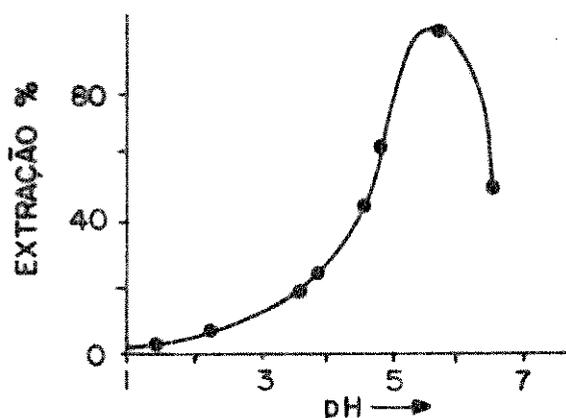


Figura IV.11 - Extração do quelato cromo(III)-TTA por benzeno em função do pH /30/.

#### IV.2.4 - Efeito cinético na extração de Cr-TTA

Achamos de interesse estudar como variaria a percentagem de extração de Cr-TTA, em função da variação do tempo entre a preparação da solução e separação das fases. Para este estudo escolhemos o pHFU 6,0 pelo fato de que neste pHFU encontramos a máxima percentagem de extração do referido íon. Com os mesmos critérios usados na curva de extração, efetuamos extrações com variação do intervalo de tempo até 30 minutos. Apresentamos os percentuais de ex

tração obtidos na Tabela IV.5.

Tabela IV.5 - Extração de Cr-TTA; variação do tempo entre a preparação da solução e separação das fases.

Fase Única:

- volume: 29,0 ml
- concentração de Cr:  $6,9\mu\text{g/ml}$  ( $1,3 \times 10^{-4}\text{M}$ )
- concentração de TTA:  $1,7 \times 10^{-2}\text{M}$
- pHFU 6,0, ajustado com NaOH

tempo (min)	% E
1	67
5	81
10	83
15	85
20	87
30	89

Conforme era esperado, observamos um aumento na extração em função do tempo, e isto nos leva a crer que haverá, provavelmente, um intervalo de tempo entre a preparação da solução e a separação das fases em que encontraremos a extração quantitativa, entre tanto, isto não é de nosso interesse, pois uma das vantagens da extração-FU é a rapidez e ainda temos que nas extrações convencionais, como já falamos anteriormente, o tempo de agitação normalmente empregado varia de 10-15min, portanto não haveria interesse prático em extração FU que necessitasse de um intervalo de tempo superior a este para a separação das fases.

Se a percentagem de extração observada até 30 min. continuar aumentando na mesma proporção, somente por volta de 100 min. de intervalo de tempo para a separação das fases é que a extração quantitativa será obtida. Esta demora vem confirmar, mais uma vez, que a complexação de Cromo com TTA é difícil e lenta, porém já é possível observar a eficiência do sistema que empregamos, pois, como já foi relatado no capítulo II, o sistema utilizado por Manzano /32/ evidencia uma dificuldade ainda maior para a extração de cromo, empregando acetilacetona como quelante.

#### IV.2.5 - Variação do pH da água de separação

Conforme já foi discutido, sabemos que a água de separação atua sobre a solução fase única durante a separação das fases provocando a variação de percentual de extração. Realizamos, então, um estudo do efeito do pH da água de separação, ajustando este com  $\text{HNO}_3$  ou  $\text{NaOH}$ . Na Figura IV.12 temos os resultados obtidos referentes a extração onde temos a água de separação a pH 4,5, a pH 6,5 e a pH 8,0 que iremos comparar com a curva obtida com água de separação neutra, que também se encontra na mesma Figura.

Observa-se que a água de separação em pH 4,5 não só diminui a percentagem de extração como também desloca o pico em direção a pH<sub>FU</sub> mais elevados, sugerindo que a água de separação está provocando uma dissociação do complexo, tornando o processo ineficiente.

Elevando o pH da água de separação de 4,5 a 6,5, notamos que não ocorre o deslocamento do pico, entretanto a percentagem de extração continua menor. Isto nos leva a crer que com água de separação ácida só teremos desvantagens em extração FU pelo sistema

que empregamos.

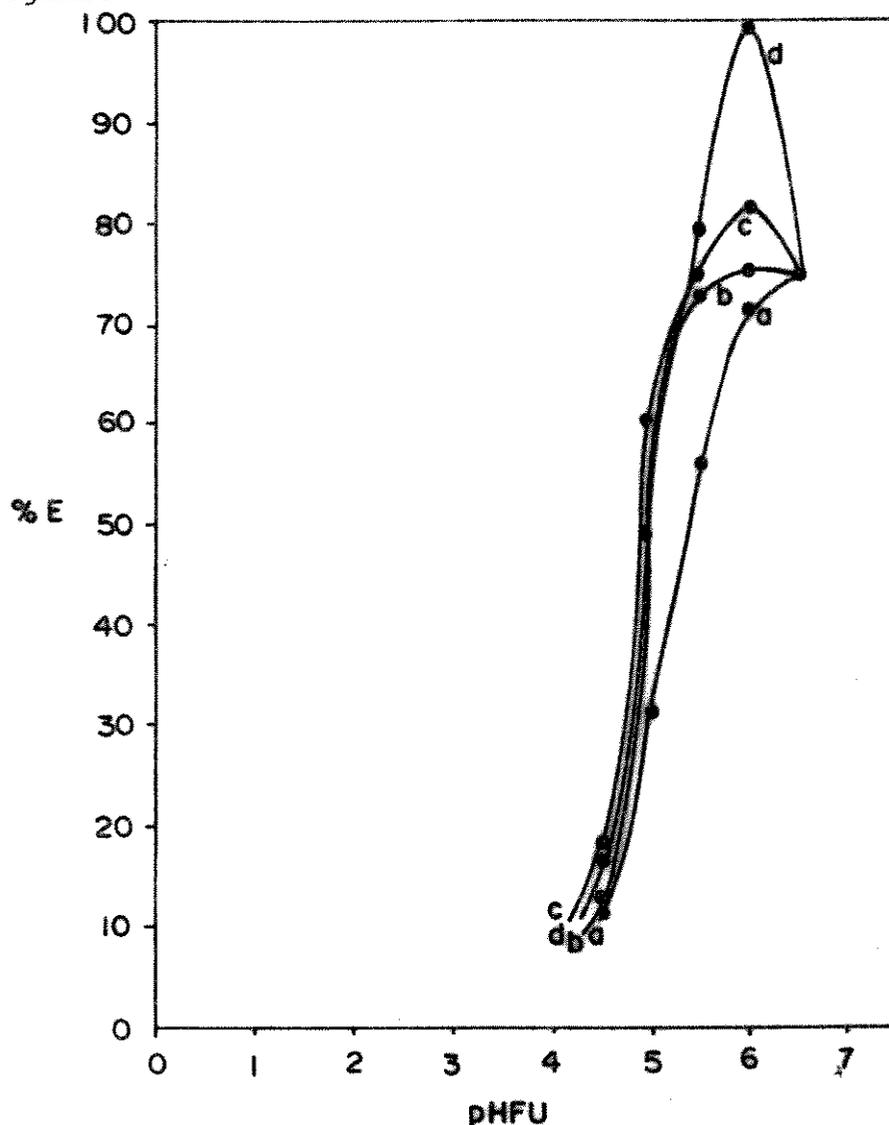


Figura IV.12 - Extração de Cr-TTA; variação do pH da água de separação.

Fase única:

- volume: 29,0 ml
- concentração de Cr: 6,9 µg/ml ( $1,3 \times 10^{-4}$  M)
- concentração de TTA:  $1,7 \times 10^{-2}$  M
- pHFU ajustado com NaOH
- curva a: água de separação a pH 4,5
- curva b: água de separação a pH 6,5
- curva c: água de separação neutro
- curva d: água de separação a pH 8,0

Por outro lado, observamos que com água de separação básica (pH 8,0) teremos um favorecimento na extração. Isto é evidenciado pelo fato que sob estas condições atingiremos uma extração quantitativa de cromo.

Na Figura IV.12, notamos que quando a solução FU se encontra em pHFU baixos, a variação de percentagem de extração não é acentuada, exceto quando a água de separação se encontra ácida, pH 4,5. Observamos ainda que as extrações efetuadas em pHFU 6,5, proporcionam resultados mais ou menos constantes, independentes do pH da água de separação. Isto pode ser explicado considerando-se o fato que a pHFU superior a 6,0 a concorrência da hidrólise é acentuada destruindo o quelato e desta forma diminuindo a extração e tornando-a independente do pH da água de separação, pois o metal hidrolizado não é extraído /30/. Com excessão do estudo deste item, empregou-se sempre água neutra para a separação de fases, para fim de comparação com os demais trabalhos empregando TTA e MIC.

#### IV.2.6 - Efeito da concentração do quelante na extração de Cr-TTA

Estudamos também a extração do cromo com quelante em maior concentração, visando uma extração quantitativa. Escolhemos os pHFU 1,0, 6,0 e 7,0, pois no primeiro não havíamos obtido nenhuma extração, no segundo se encontra o nosso pHFU de extração máximo e no terceiro ocorre o metal hidrolizado apresentando uma queda de extração. Na Tabela IV.6 apresentamos os nossos resultados, comparando-os com a extração usando o quelante em menor concentração.

Fica evidente que mesmo a uma concentração mais elevada do quelante, a hidrólise continua competindo inibindo a extração. É certo que nossos resultados sugerem uma concentração ainda mais e

Tabela IV.6 - Efeito da concentração do quelante na presença de NaOH.

Fase única:

- volume: 29,0 ml

- concentração de Cr: 6,9 µg/ml ( $1,3 \times 10^{-4}$  M)

- pHFU ajustado com NaOH

[TTA] (M)	pHFU	% E
$1,7 \times 10^{-2}$	1,0	0,0
$3,4 \times 10^{-2}$		0,5
$1,7 \times 10^{-2}$	6,0	81
$3,4 \times 10^{-2}$		88
$1,7 \times 10^{-2}$	7,0	63
$3,4 \times 10^{-2}$		69

levada para uma extração quantitativa de Cr-TTA, entretanto, novamente perderíamos outra vantagem da extração FU que é a baixa concentração do quelante.

Os resultados obtidos indicam um ligeiro aumento na percentagem de extração, quando dobram a concentração do quelante, contudo ficamos muito aquém da extração quantitativa mostrando uma certa ineficiência do sistema para extração de Cr pela técnica de FU nesse sistema.

#### IV.2.7 Efeito da trietanolamina na extração de Cr-TTA

A extração de cromo mostra-se difícil, mas como o uso

de uma amina terciária, no caso Tea, favoreceu de maneira marcante a extração de manganês, isto nos levou a verificar qual seria o efeito dessa amina na extração de Cr-TTA por fase única, dado que em extrações convencionais /21, 26, 45/ aminas de cadeia longa são utilizadas, favorecendo a extração de cromo.

Sendo Tea uma base orgânica, iniciamos os nossos estudos substituindo a base mineral, NaOH, que utilizávamos para a elevação do pHFU, por essa base orgânica. Conforme mostrado na Figura IV.13, observamos um aumento de 10% na extração de Cr-TTA, indicando um maior rendimento. Nosso procedimento foi idêntico ao utilizado quando da extração com ajuste de pHFU com NaOH.

Verificando a possibilidade de estarmos extraindo um complexo de Cr-Tea, além de Cr-TTA, efetuamos extração de cromo na ausência de TTA, substituindo este quelante por Tea  $1,7 \times 10^{-2} M$ , dissolvida em MIC e observamos que, no pHFU máximo de extração com TTA, obtivemos apenas cerca de 1,5% de extração. Todavia fica evidenciado que a extração de Cr-Tea contribui muito pouco para a extração global do quelato Cr-TTA. Isto nos levou a crer que na extração com pHFU ajustado com Tea, o aumento desta é devido, provavelmente, a formação e extração de um complexo de associação iônica, como é proposto por McClellan /45/, na extração convencional deste íon metálico. A estrutura da substância, por nós extraída, não foi determinada.

De positivo, na utilização de Tea na elevação do pHFU, ficou que realmente conseguimos uma maior eficiência na extração, atingindo a faixa de 90%. Entretanto, com a concentração do quelante que utilizamos a extração quantitativa não foi conseguida e vemos ainda que a pHFU superior a 6,0 a competição com hidroxila continua, pois nessa faixa de pHFU observamos, também, uma queda da

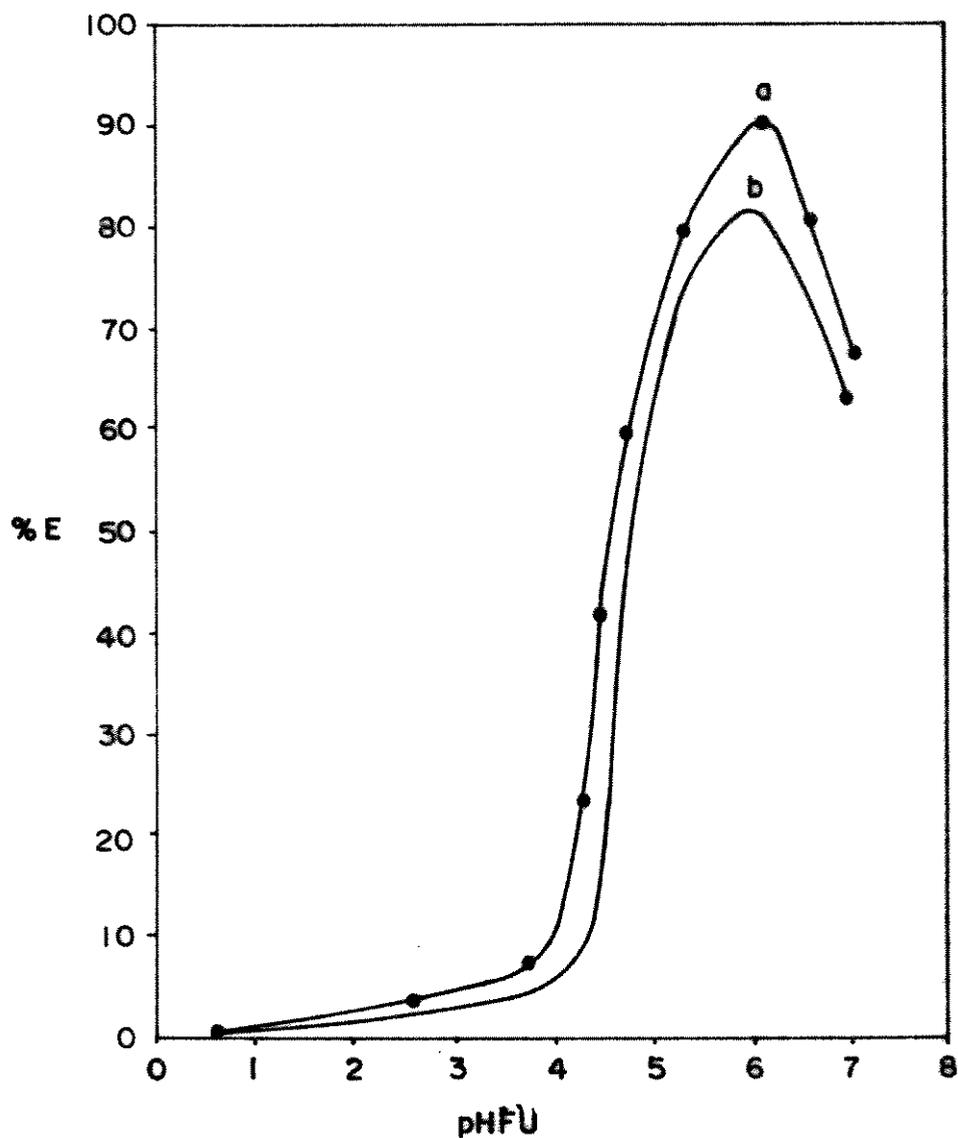


Figura IV.13 - Extração de Cr-TTA; efeito de Tea.

Fase única:

- volume: 29,0 ml
- concentração de Cr: 6,9µg/ml ( $1,3 \times 10^{-4}$  M)
- concentração de TTA:  $1,7 \times 10^{-2}$  M
- curva a: acerto do pHFU com Tea
- curva b: acerto do pHFU com NaOH

percentagem de extração.

Visando a extração quantitativa, estendemos o estudo do efeito da Tea na extração de Cr-TTA, utilizando uma concentração

maior do quelante TTA. Como observamos na Tabela IV.7, os resultados eram esperados, pois sabíamos que na concentração mais elevada havíamos obtido um acréscimo na percentagem de extração, e o efeito da Tea também contribuindo positivamente para isto, seria normal uma alta percentagem de extração com o quelante em maior concentração e na presença de Tea.

Tabela IV.7 - Efeito da concentração do quelante na presença de Tea

Fase única:

- volume: 29,0 ml

- concentração de Cr: 6,9µg/ml ( $1,3 \times 10^{-4}$  M)

- pHFU ajustado com Tea

conc. TTA (M)	pHFU	% E
$1,7 \times 10^{-2}$	1,0	0,0
$3,4 \times 10^{-2}$		0,8
$1,7 \times 10^{-2}$	6,0	91
$3,4 \times 10^{-2}$		93
$1,7 \times 10^{-2}$	6,5	91
$3,4 \times 10^{-2}$		100

Notamos, que a pHFU 6,5, é obtida a extração quantitativa e fica evidenciado um deslocamento do pico, sugerindo que a Tea na presença de uma maior concentração do quelante TTA inibe a hidrólise que não permitia uma extração quantitativa. Com este estudo evidenciamos que a utilização da amina trietanolamina no controle do pHFU é de grande importância nas extrações FU e sugerimos

não só a substituição da base mineral por essa amina como também estender esse estudo a outras aminas.

#### IV.2.8 - Efeito salino na extração FU

Da extração líquido-líquido convencional sabemos que o efeito salino é um recurso usado que pode melhorar a eficiência de uma extração. Embora esse efeito seja notavelmente evidenciado em extração por associação iônica, ele também se apresenta em extrações por agentes quelantes /77/.

Na extração líquido-líquido por fase única o estudo do efeito salino pode ser tanto dissolvendo o sal na parte aquosa da solução fase única, como dissolvendo-o na água de separação. Pela alta insolubilidade de sais na FU, em nossas experiências optamos pela segunda hipótese e escolhemos como sal o  $\text{NaNO}_3$ .

Na Tabela IV.8, apresentamos os resultados de nossas experiências.

Tabela IV.8 - Efeito salino na extração FU de cromo.

Fase única:

- volume: 29,0 ml
- concentração de Cr:  $6,9 \mu\text{g/ml}$  ( $1,3 \times 10^{-4} \text{ M}$ )
- concentração de TTA:  $1,7 \times 10^{-2} \text{ M}$
- pHFU ajustado com NaOH
- $\text{NaNO}_3$  presente na água de separação

pHFU	$[\text{NaNO}_3]$ (M)	% E
6,0	$1,2 \times 10^{-4}$	100
	$1,2 \times 10^{-3}$	100

Comparando algumas percentagens de extração de cromo obtidas com  $[TTA] = 1,7 \times 10^{-2} M$  e a pHFU 6,0, variando a base para o acerto de pHFU temos que:

- a) NaOH, água para a separação = 81% E
- b) Tea, água para a separação = 91% E
- c) NaOH, água a pH 8,0 para a separação = 100% E
- d) NaOH, solução de  $NaNO_3$ , para a separação = 100% E

Posto isto, evidenciamos que solução de  $NaNO_3$ , para a separação das fases caracteriza o efeito salino na extração FU e que este é altamente favorável.

Sabemos que sendo a solução fase única um solvente, ela possui constantes próprias, e na passagem desta pelo seio da massa líquida da solução de separação, é possível que os mesmos efeitos observados na extração convencional estejam aqui ocorrendo. Na extração convencional sugere-se que o sal pode atuar como agente desidratante e ajudar na formação do quelato. Observa-se ainda que o efeito de eletrólitos na extração de quelatos tende a ser muito variável, dependendo do reagente, do elemento extraído, do solvente e da identidade do sal, provocando uma mudança na constante dielétrica da fase aquosa e na sua força iônica, e como consequência obtém-se mudanças nas constantes de equilíbrio, de dissociação do reagente, estabilidade do complexo formado, distribuição do reagente e do complexo extraído /77/.

Observando a eficiência de nossas extrações auxiliadas pelo efeito salino, fica claro que este efeito ocorre e é importante na extração FU necessitando de maiores atenções. Sugerimos um estudo mais profundo, inclusive variando o sal, sua concentração e o momento de introduzi-lo no sistema, isto é, na água de separação

como utilizamos ou na fase única.

### IV.3 - Cobre

#### IV.3.1 - Influência da trietanolamina na extração de Cu-TTA

Como já vimos no capítulo II, no trabalho de Silva/66/ a extração FU de cobre-TTA usando a base  $\text{NH}_4\text{OH}$ , para o ajuste do pHFU desejado, mostrou-se eficiente. Entretanto é de interesse o estudo do comportamento desse mesmo íon na extração FU substituindo a base  $\text{NH}_4\text{OH}$  pela amina terciária Tea. Isto se faz necessário, pois nas extrações conjuntas essa base orgânica será utilizada para a elevação do pHFU.

Na Figura IV.14 temos os resultados obtidos pelo mesmo procedimento utilizado até então e também a curva de extração obtida por Silva /70/. Podemos observar que a Tea apresenta um efeito altamente favorável na extração de cobre-TTA, e podemos atribuir esse efeito essencialmente à Tea, pois se compararmos as curvas a e b observamos que a concentração do quelante produz um efeito favorável, mas não tão acentuado como a presença de Tea.

Este aumento de extração devido a Tea pode ser explicado pelo fato de que o quelante Cu-TTA pode formar com a amina Tea um aduto que sendo mais extraído por fase única aumenta a percentagem de extração de cobre.

Este efeito pode vir a ser útil, quando da separações de metais que apresentam curvas de extração muito próximas. A colocação das curvas de extração em posição quase que vertical conseguido com a Tea é um efeito de grande importância quando se deseja separar metais ou mesmo enriquecer um em relação a outro.

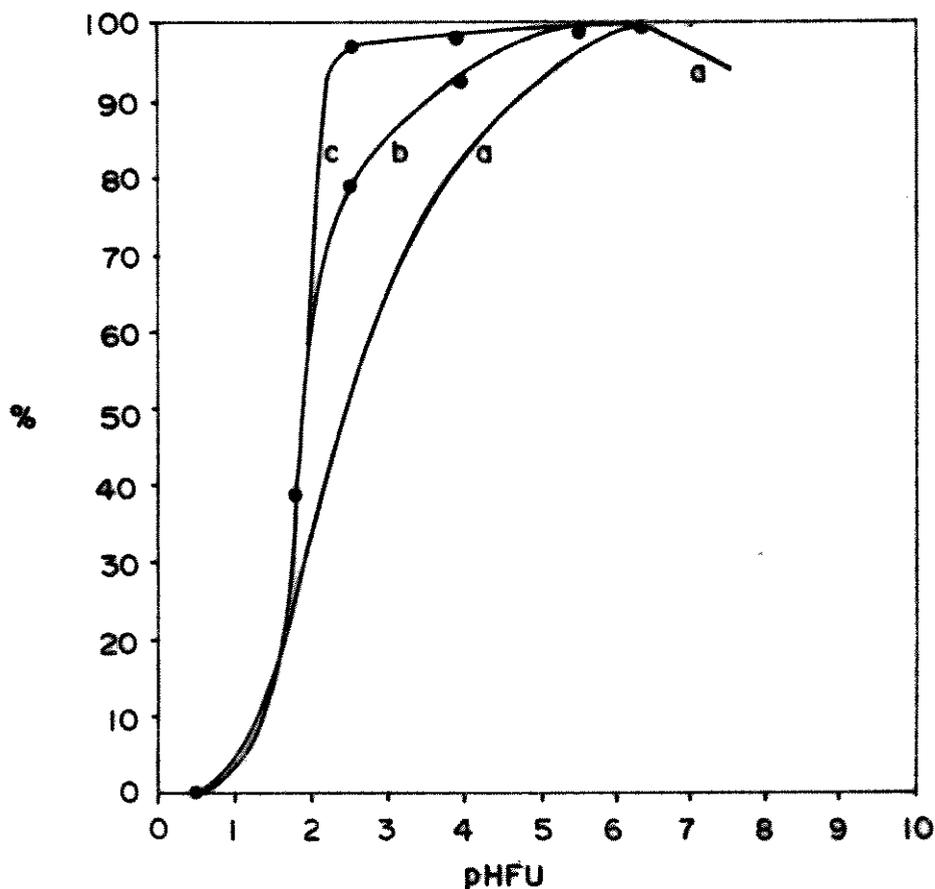


Figura IV.14 - Curvas de extração de Cu-TTA: efeito da adição de Tea.

Fase única:

- volume: 29,0 ml

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

concentração de TTA:  $3,4 \times 10^{-2}\text{M}$

pHFU ajustado com  $\text{NH}_4\text{OH}$

- curva b: concentração de Cu:  $6,9\mu\text{g/ml}$  ( $1,1 \times 10^{-4}\text{M}$ )

concentração de TTA:  $1,7 \times 10^{-2}\text{M}$

pHFU ajustado com  $\text{NH}_4\text{OH}$

- curva c: concentração de Cu:  $6,9\mu\text{g/ml}$  ( $1,1 \times 10^{-4}\text{M}$ )

concentração de TTA:  $1,7 \times 10^{-2}\text{M}$

pHFU ajustado com Tea

#### IV.4 - Chumbo

##### IV.4.1 - Influência da trietanolamina na extração de Pb-TTA

Silva /66/ também efetuou extrações de chumbo-TTA por fase única, empregando-se  $\text{NH}_4\text{OH}$  para a variação do pHFU, mostrando este procedimento ser eficiente para o fim que se propunha.

Dando sequência ao nosso estudo efetuamos extrações de chumbo-TTA, por fase única, substituindo a base  $\text{NH}_4\text{OH}$ , pela base orgânica Tea.

Notamos que o efeito da concentração do quelante aumenta a percentagem de extração de chumbo. Isto pode ser observado comparando a curva a com a curva b da Figura IV.15, onde a base utilizada para o acerto do pHFU foi  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Entretanto, se compararmos as três curvas, observamos que a curva c apresenta uma melhora na extração, principalmente na faixa de pHFU de 3,0-4,5. É bom lembrar que esta curva foi obtida substituindo a base  $\text{NH}_4\text{OH}$  por Tea no momento do ajuste do pHFU.

Analisando as curvas notamos que o efeito da Tea é favorável, visto que a curva b e curva c apresentam as mesmas condições, exceto no fato das diferentes bases para o acerto do pHFU. Isto nos indica que a Tea é a responsável pelo aumento da extração de chumbo. Esse efeito podemos atribuir à formação de um provável aduto entre Pb-TTA e Tea favorecendo a extração, ou um complexo inicial que evita a hidrólise e complexa mais facilmente com TTA.

##### IV.5 - Extração conjunta de Cr, Mn, Cu e Pb

Verificado o comportamento individual de cada um dos

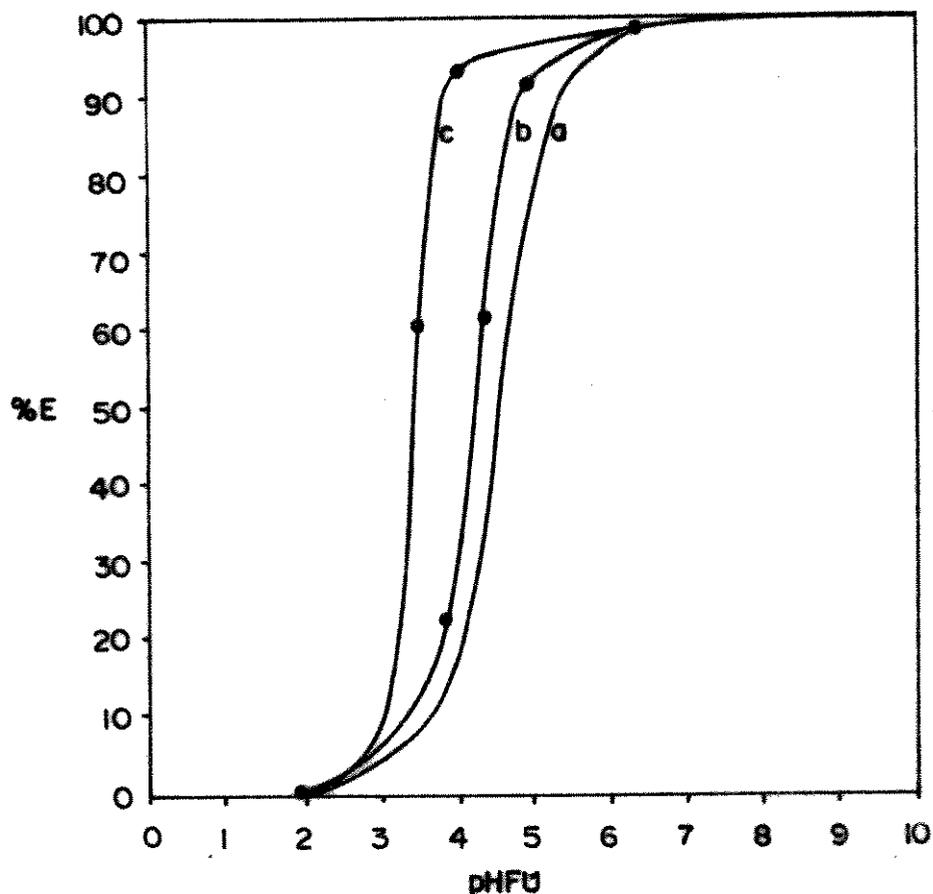


Figura IV.15 - Curvas de extração de Pb-TTA: efeito da adição de Tea.

Fase única:

- volume: 29,0 ml

- curva a\*: concentração de Pb:  $17,2 \mu\text{g/ml}$  ( $8,3 \times 10^{-5} \text{ M}$ )  
concentração de TTA:  $3,4 \times 10^{-2}$

pHFU ajustado com  $\text{NH}_4\text{OH}$

- curva b: concentração de Pb:  $6,9 \mu\text{g/ml}$  ( $3,3 \times 10^{-5} \text{ M}$ )  
concentração de TTA:  $1,7 \times 10^{-2} \text{ M}$

pHFU ajustado com  $\text{NH}_4\text{OH}$

- curva c: concentração de Pb:  $6,9 \mu\text{g/ml}$  ( $3,3 \times 10^{-5} \text{ M}$ )  
concentração de TTA:  $1,7 \times 10^{-2} \text{ M}$

pHFU ajustado com Tea

metais no sistema que propomos, tornou-se necessário conhecer o comportamento do sistema com relação à extração dos mesmos íons metálicos, quando em presença formando uma solução "coquetel".

A metodologia aqui utilizada foi a mesma aplicada até então, exceto nas determinações quantitativas que passamos a recorrer à determinação espectrofotométrica de absorção atômica.

#### IV.5.1 - Influência de trietanolamina na extração coquetel

Como já havíamos observado que Tea apresenta em efeito altamente favorável na extração individual dos metais juntamos as curvas de extração obtidas quando do estudo deste efeito e a apresentamos na Figura IV.16.

Observando as curvas da Figura IV.16, notamos que não será possível extrair quantitativamente nenhum destes metais sem a presença de outros, entretanto nota-se que a pHFU baixo será possível extrair cobre em percentagem superior a 90% com baixa percentagem dos demais.

Efetuamos extrações coquetel acertando o pHFU com Tea e na Tabela IV.9 apresentamos os resultados obtidos.

A pHFU 3,0 conseguimos uma extração de 95,0% de cobre e a não extração de manganês, e um baixo percentual de extração de cromo e chumbo. Acima de pHFU 4,0, todos esses metais passam a extrair um percentagens apreciáveis.

#### IV.5.2 - Efeito da concentração do quelante na extração coquetel em presença de trietanolamina

Analisando a Tabela IV.9, verificamos que se nós diminuirmos a con-

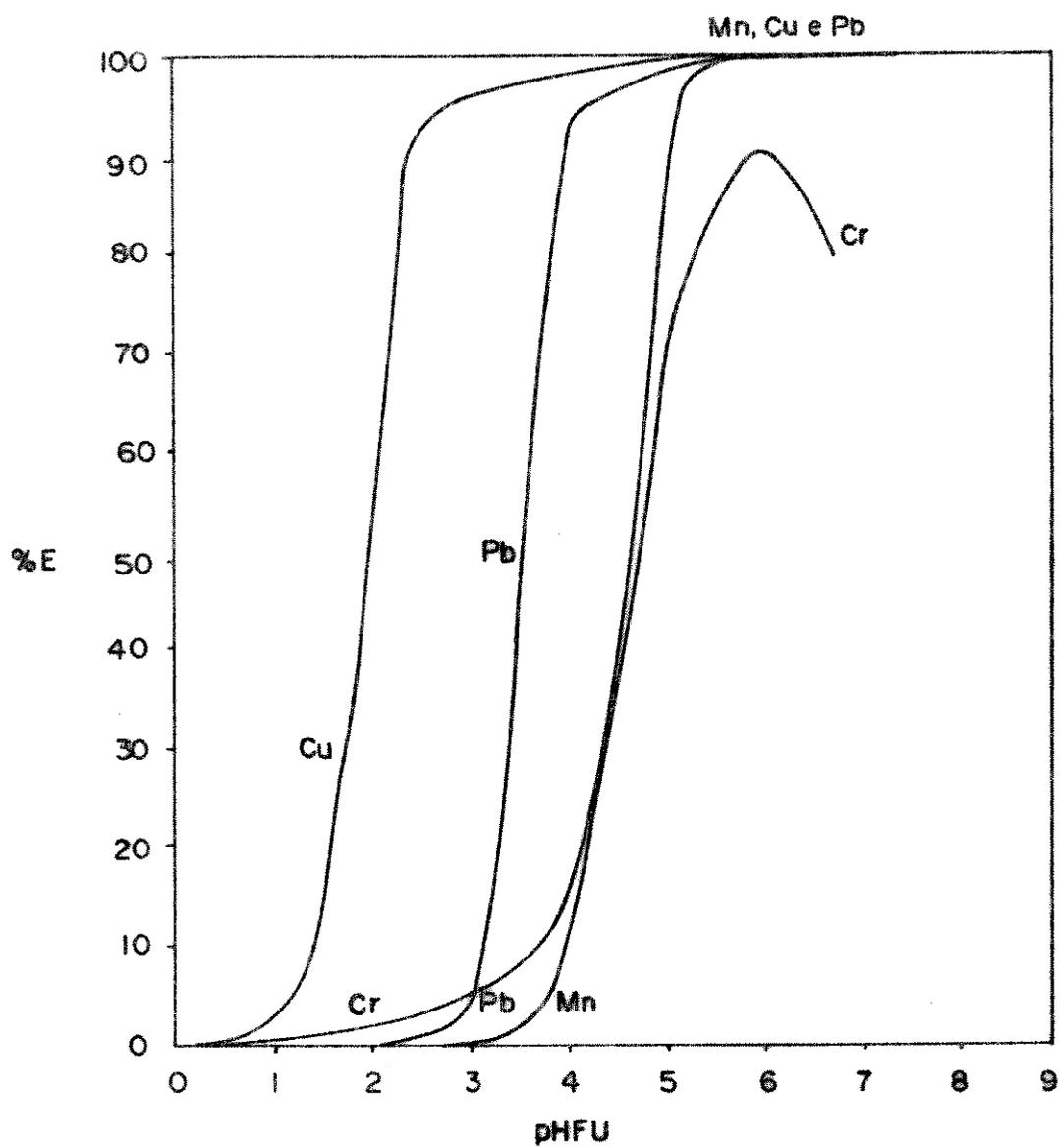


Figura IV.16 - Conjunto de curvas de extração de Cr, Mn, Cu e Pb na presença de Tea.

Tabela IV.9 - Extração coquetel de Cr, Mn, Cu e Pb em fase única.

Fase única:

- volume: 29,0 ml
- concentração de Cr: 1,7 $\mu$ g/ml ( $3,3 \times 10^{-5}$  M)
- concentração de Mn: 1,7 $\mu$ g/ml ( $3,1 \times 10^{-5}$  M)
- concentração de Cu: 1,7 $\mu$ g/ml ( $2,7 \times 10^{-5}$  M)
- concentração de Pb: 1,7 $\mu$ g/ml ( $8,3 \times 10^{-6}$  M)
- concentração de TTA:  $1,7 \times 10^{-2}$  M
- pHFU ajustado com Tea

pHFU	% E			
	chromo	manganês	cobre	chumbo
3,0	5,3	0	95	8,3
4,5	15	59	96	82
6,0	85	>99	98	93

centração do quelante poderemos separar o cobre dos demais a um pHFU baixo. Torna-se de interesse conhecer quanto de cobre será extraído quando não mais extrair os outros constituintes da solução coquetel.

A Tabela IV.10 apresenta os resultados de extrações coquetel variando a concentração do quelante. Este estudo ainda foi realizado utilizando a Tea para a elevação do pHFU.

Verificamos que conforme vamos diminuindo a concentração do quelante, nas extrações a pHFU 3,0, as percentagens de extração de chromo e chumbo vão diminuindo enquanto que manganês não é extraído.

Na concentração  $3,4 \times 10^{-3}$  M de TTA na fase única encon

tramos unicamente a extração de cobre a um pHFU 3,0.

Tabela IV.10 - Extração coquetel: concentração do quelante na presença de Tea.

Fase única:

- volume: 29,0 ml
- concentração de Cr: 6,9µg/ml ( $1,3 \times 10^{-4}$  M)
- concentração de Mn: 6,7µg/ml ( $1,2 \times 10^{-4}$  M)
- concentração de Cu: 6,9µg/ml ( $1,1 \times 10^{-4}$  M)
- concentração de Pb: 6,9µg/ml ( $3,3 \times 10^{-5}$  M)
- pHFU ajustado com Tea

pHFU	conc. TTA (M)	% E			
		chromo	manganês	cobre	chumbo
3,0	$3,4 \times 10^{-2}$	4,2	0	94,4	3,8
	$1,7 \times 10^{-2}$	0	0	92,7	2,3
	$3,4 \times 10^{-3}$	0	0	86,2	0
6,0	$3,4 \times 10^{-2}$	84,1	>99	97,0	93,0
	$1,7 \times 10^{-2}$	71,6	>99	95,8	92,3
	$3,4 \times 10^{-3}$	21,4	94,2	94,3	88,4

É importante lembrar que a alta percentagem de extração com maiores concentrações de TTA, e a pHFU maiores, é importante quando forem tentadas separações a partir dos metais extraídos. Isto é, extrai-se uma série de metais quantitativamente e é na re-extração que obtém-se as separações.

#### IV.5.3 - Efeito da base na extração coquetel

Com testes qualitativos observamos que o fenômeno da precipitação de manganês durante a separação das fases não ocorria quando em presença de alta concentração do quelante. Isto nos incentivou a verificar o efeito de outras bases na extração coquetel. Testamos as bases  $\text{NH}_4\text{OH}$ ,  $\text{NaOH}$  e Tea.

Observamos na Tabela IV.11 que a base utilizada para o acerto do pHFU é de grande importância, pois notamos consideráveis diferenças de percentagem de extração quando variamos a mesma. Entretanto, fica evidente que o uso da amina Tea torna o processo mais eficiente quando comparado com o uso das bases  $\text{NaOH}$  e  $\text{NH}_4\text{OH}$ .

Tabela IV.11 - Extração coquetel de Cr, Mn, Cu e Pb: efeito da base.

Fase única:

- volume: 29,0 ml
- concentração de Cr:  $1,7\mu\text{g/ml}$  ( $3,3 \times 10^{-5} \text{M}$ )
- concentração de Mn:  $1,7\mu\text{g/ml}$  ( $3,1 \times 10^{-5} \text{M}$ )
- concentração de Cu:  $1,7\mu\text{g/ml}$  ( $2,7 \times 10^{-5} \text{M}$ )
- concentração de Pb:  $1,7\mu\text{g/ml}$  ( $8,3 \times 10^{-6} \text{M}$ )
- concentração de TTA:  $3,4 \times 10^{-2} \text{M}$
- pHFU 6,0 ajustado com diversas bases

metal	% E		
	Tea	NaOH	$\text{NH}_4\text{OH}$
cromo	87	82	78
manganês	>99	98	95
cobre	98	96	89
chumbo	94	92	84

Estas variações de percentagem de extração dos metais com a variação da base para o acerto do pH<sub>FU</sub> podem ser explicadas se analisarmos os aspectos que envolvem estas bases e também a nossa técnica de extração FU.

Comparando as bases, nós podemos dividi-las em dois grupos: Tea, uma amina que é uma base orgânica e NaOH e NH<sub>4</sub>OH que são bases minerais. Posto isto, notamos que a Tea aumenta a percentagem de extração quando comparamos com as outras bases, pois a Tea provavelmente forma aduto (ou outra forma extraível) com os metais envolvidos aumentando a extração dos íons metálicos, o que não ocorre com as bases minerais.

Por outro lado, a diferença de percentagem de extração observada quando da utilização das bases minerais poderia ser atribuída ao nosso procedimento para a realização da extração FU que propomos. Isto é, separamos as fases com a água de separação a uma temperatura de 40° e sendo a base NH<sub>4</sub>OH volátil poderia estar evaporando-a diminuindo o pH<sub>FU</sub> da solução e conseqüentemente diminuir a percentagem de extração. A variação do pH<sub>FU</sub> devido à água de separação aquecida não teria influência na presença de NaOH que é uma base fixa.

Uma outra possibilidade, que poderá explicar as diferenças nas percentagens de extração quando da utilização das bases NH<sub>4</sub>OH e NaOH, é que poderia ocorrer a formação de complexos de íons metálicos com a amônia interferindo na extração FU com TTA. Salientamos que nenhuma destas hipóteses foram investigadas, entretando os resultados evidenciam que a escolha da base para o acerto do pH<sub>FU</sub> é de extrema importância.

IV.5.4 - Efeito da concentração do quelante na extração coquetel na presença de NaOH

No ítem IV.5.3, verificamos a possibilidade de extração coquetel quando utilizamos determinada concentração de quelante. Efetuamos extrações coquetel na presença de hidróxido de sódio a várias concentrações do quelante e os resultados obtidos mostramos na Tabela IV.12.

Tabela IV.12 - Extração coquetel: concentração do quelante na presença de NaOH.

Fase única:

- volume: 29,0 ml
- concentração de Cr:  $6,9\mu\text{g/ml}$  ( $1,3 \times 10^{-4} \text{M}$ )
- concentração de Mn:  $6,7\mu\text{g/ml}$  ( $1,2 \times 10^{-4} \text{M}$ )
- concentração de Cu:  $6,9\mu\text{g/ml}$  ( $1,1 \times 10^{-4} \text{M}$ )
- concentração de Pb:  $6,9\mu\text{g/ml}$  ( $3,3 \times 10^{-5} \text{M}$ )
- pHFU ajustado com NaOH

pHFU	conc. TTA (M)	% E			
		chromo	manganês	cobre	chumbo
3,0	$3,4 \times 10^{-2}$	3,2	0	93	2,1
	$1,7 \times 10^{-2}$	1,4	0	90	1,1
	$3,4 \times 10^{-3}$	0	0	84	0
6,0	$3,4 \times 10^{-2}$	78	98	96	91

Nessas extrações notamos fatos importantes. Observamos que a extração coquetel a pHFU 6,0 na presença de NaOH não é

possível quando a concentração do quelante é  $1,7 \times 10^{-2} \text{M}$  e  $3,4 \times 10^{-3} \text{M}$  na fase única, pois nestas concentrações observamos o aparecimento de manganês hidrolizado na interface durante a separação das fases, impedindo a continuação do processo de extração FU. A pHFU 3,0 a extração FU da solução coquetel é possível mesmo a uma concentração de quelante a  $3,4 \times 10^{-3} \text{M}$  na fase única.

Se compararmos a tabela IV.10 com a Tabela IV.12, notamos que a pHFU 3,0 podemos extrair cobre na ausência total dos demais metais, Cr, Mn e Pb, na concentração de quelante na fase única a  $3,4 \times 10^{-3} \text{M}$ . Entretanto notamos que a utilização da Tea para o acerto do pHFU favorece levemente a separação de cobre dos demais, sobre a utilização do hidróxido de sódio. Vale ressaltar que em ambos os casos a extração de cobre não é quantitativa. Porém, em concentração de TTA mais elevada,  $1,7 \times 10^{-2} \text{M}$ , temos duas opções para extrair cobre na ordem de 90%. Na presença de Tea teremos unicamente a presença de chumbo com percentagem de extração na ordem de 2%, e na presença de NaOH teremos a presença de chumbo e cromo com uma percentagem de extração na ordem de 1% para ambos, levando a uma percentagem de extração na ordem de 2% de metais não desejáveis.

#### IV.5.5 - Extração de pares de íons metálicos

Notamos que nas extrações individuais na presença de Tea, no pHFU 6,0, há uma concentração de TTA em que a extração é quantitativa para todos os íons metálicos usados. Entretanto, notamos nas extrações coquetel que na presença de Tea e a um pHFU 6,0, não obtivemos a extração quantitativa de todos os metais mesmo na concentração de TTA mais elevada utilizada por nós ( $3,4 \times 10^{-2} \text{M}$ ). Isto evidencia algum tipo de interferência em nossas extrações coque-

tel.

Investigando um pouco mais sobre essas possíveis inter\_ ferências, efetuamos uma série de extrações de mistura de dois me\_ tais, sempre com a presença do manganês e variando o segundo íon. Es\_ colhemos o manganês como íon fixo, pois nas extrações conjuntas es\_ te é obtido quantitativamente, enquanto os demais não o são. Nos sub-ítemos que seguem encontramos os resultados obtidos de extrações FU de pares de metais com a mesma metodologia de extração FU utili\_ zada até aqui.

#### IV.5.5.1 - Extração FU de manganês e cromo

A Tabela IV.13 nos dá os resultados obtidos da extra\_ ção FU do par Mn-Cr.

Tabela IV.13 - Extração do par Mn-Cr em fase única.

Fase única:

- volume: 29,0 ml
- concentração de Cr: 1,7µg/ml ( $3,3 \times 10^{-5}$  M)
- concentração de Mn: 1,7µg/ml ( $3,1 \times 10^{-5}$  M)
- concentração de TTA:  $1,7 \times 10^{-2}$  M
- pHFU 6,0 ajustado com Tea

metal	% E
Mn	>99
Cr	83

Verificamos que com o excesso de TTA utilizado deveríamos obter uma extração quantitativa de ambos os metais, o que não ocorre. Isto nos mostra que o manganês está interferindo na extração de cromo diminuindo a percentagem de extração deste último.

#### IV.5.5.2 - Extração FU de manganês e cobre

Os resultados obtidos na extração FU do par Mn-Cu se encontram na Tabela IV.14.

Tabela IV.14 - Extração do par Mn-Cu em fase única.

Fase única:

- volume: 29,0 ml
- concentração de Mn: 1,7µg/ml ( $3,3 \times 10^{-5}$  M)
- concentração de Cu: 1,7µg/ml ( $2,7 \times 10^{-5}$  M)
- concentração de TTA:  $1,7 \times 10^{-2}$  M
- pHFU ajustado com Tea

metal	% E
Mn	>99
Cu	96

Observamos que, novamente, o manganês exerce interferência na extração FU de outro metal, no caso o cobre. Chegamos a esta afirmação observando que a extração dos metais deveria ser quantitativa e no entanto somente o manganês é extraído quantitativamente.

#### IV.5.5.3 - Extração FU de manganês e chumbo

Também para o par Mn-Pb efetuamos extração FU e mais uma vez observando as percentagens de extração, na Tabela IV.15, notamos a interferência de Mn na extração de Pb, pois aqui também era esperado a extração quantitativa dos dois metais.

Tabela IV.15 - Extração do par Mn-Pb em fase única.

Fase única:

- volume: 29,0 ml
- concentração de Mn: 1,7µg/ml ( $3,1 \times 10^{-5}$  M)
- concentração de Pb: 1,7µg/ml ( $8,3 \times 10^{-6}$  M)
- concentração de TTA:  $1,7 \times 10^{-2}$  M
- pHFU 6,0, ajustado com Tea

metal	% E
Mn	>99
Pb	91

Analisamos os resultados das extrações conjuntas e das extrações de pares de metais, verificamos que por algum processo ainda não conhecido em FU, o manganês exerce interferência sobre os metais Cr, Cu e Pb quando das extrações FU no sistema que empregamos.

#### IV.6 - Mn-TTA: Breve estudo do efeito de uso de NaOH na complexação

No ítem IV.1.1 deste trabalho apresentamos o estudo da complexação de Mn-TTA e assinalamos que o sistema apresentava um comportamento anômalo. Neste ítem apresentaremos alguns espectros de absorção óptica da complexação de Mn-TTA, visando investigar um pouco mais sobre a reação.

Como a complexação de Mn-TTA em FU depende do pHFU e do tempo em que a solução FU permanece em repouso, escolhemos para nossos estudos certos pHFU de interesse (curva de complexação: Figura IV.2) que são os dois picos de máximo, o ponto de depressão entre os dois picos, um ponto antes e um depois ao pico de maior absorbância e alguns intervalos de tempo de repouso.

Todos os espectros de absorção óptica foram obtidos sob as mesmas condições que são:

- a) concentração de Mn: 33,8 µg/ml ( $6,2 \times 10^{-4}$  M)
- b) concentração de TTA:  $1,7 \times 10^{-2}$  M
- c) pHFU ajustado com NaOH
- d) referência: FU-TTA
- e) cela de 1,000 cm
- f) velocidade do papel: rápida

Chamamos atenção de que cerca de 380 nm o aparelho muda de filtro, daí a linha vertical que aparece em todos os espectros.

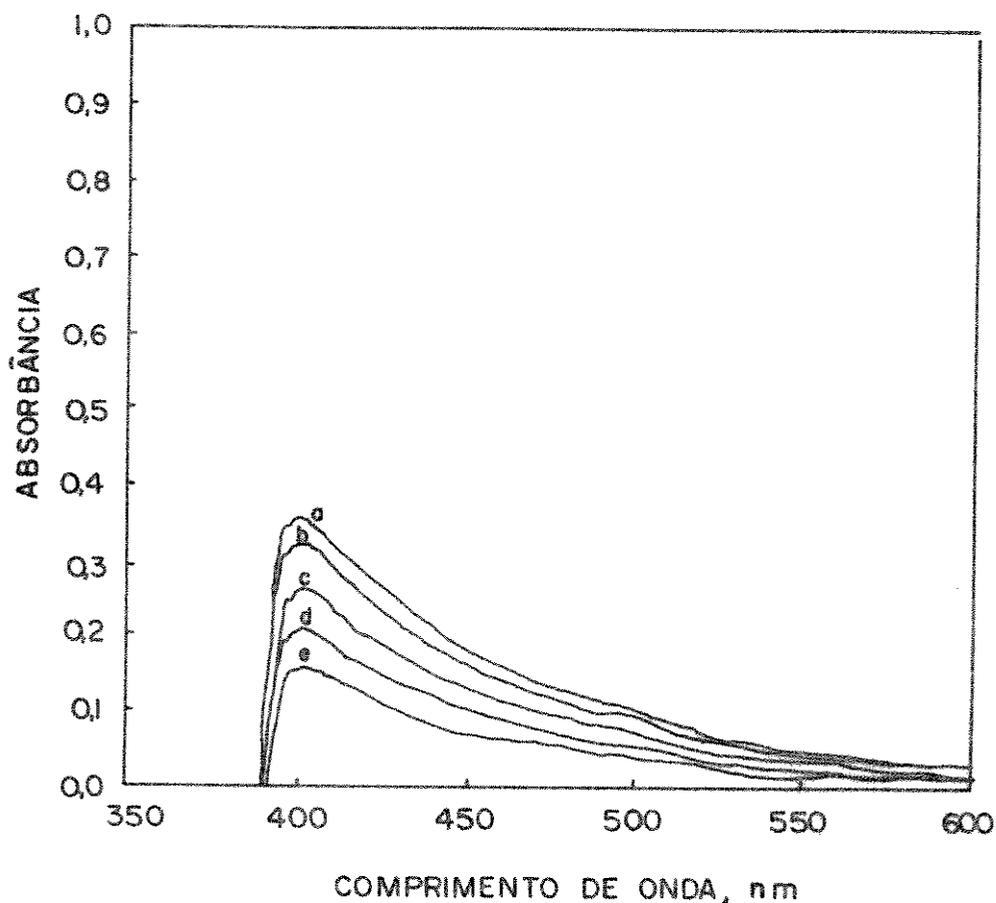
IV.6.1 - Espectros de absorção óptica de Mn-TTA a pHFU constante

Figura IV.17 - Espectros de Mn-TTA em fase única a pHFU 3,5

- curva a: espectro após 5 minutos de preparação
- curva b: espectro após 10 minutos de preparação
- curva c: espectro após 20 minutos de preparação
- curva d: espectro após 30 minutos de preparação
- curva e: espectro após 40 minutos de preparação

Na Figura IV.17, observa-se uma diminuição da complexação de Mn-TTA versus o tempo de repouso, sem que os espectros apresente alguma indicação de aparecimento de outra espécie, com absorção máxima a 400 nm, diferente daquela em que estamos observando nas extrações de Mn-TTA. Entretanto a pHFU 4,2 (Figura IV.18), apesar das bandas de absorção apresentarem menor intensidade do que as bandas de Figura IV.17, notamos que em certos intervalos de tempo ocor

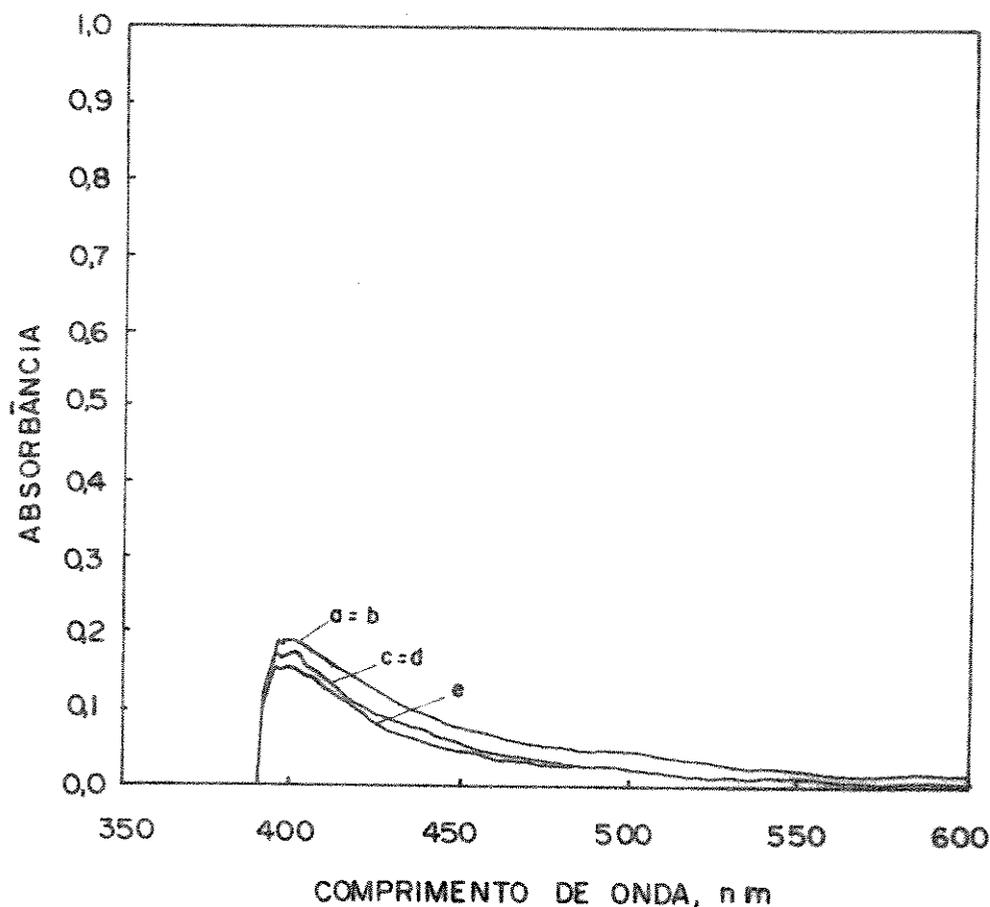


Figura IV.18 - Espectros de Mn-TTA em fase única a pHFU 4,2

- curva a: espectro após 5 min da preparação
- curva b: espectro após 10 min da preparação
- curva c: espectro após 20 min da preparação
- curva d: espectro após 30 min da preparação
- curva e: espectro após 40 min da preparação

re a superposição de espectros, indicando-nos que a complexação de Mn-TTA, a esse pHFU, volta a ocorrer normalmente, levando a um aumento da espécie complexada na solução FU. Este efeito é mais uma vez observado a pHFU 4,8 (Figura IV.19) pois seus espectros mostram com maior clareza que com o aumento do pHFU a concentração de Mn-TTA aumenta e a influência do tempo diminui.

A pHFU 5,2, Figura IV.20, observamos a dissociação do complexo com o passar do tempo. O efeito observado a pHFU 5,2 não

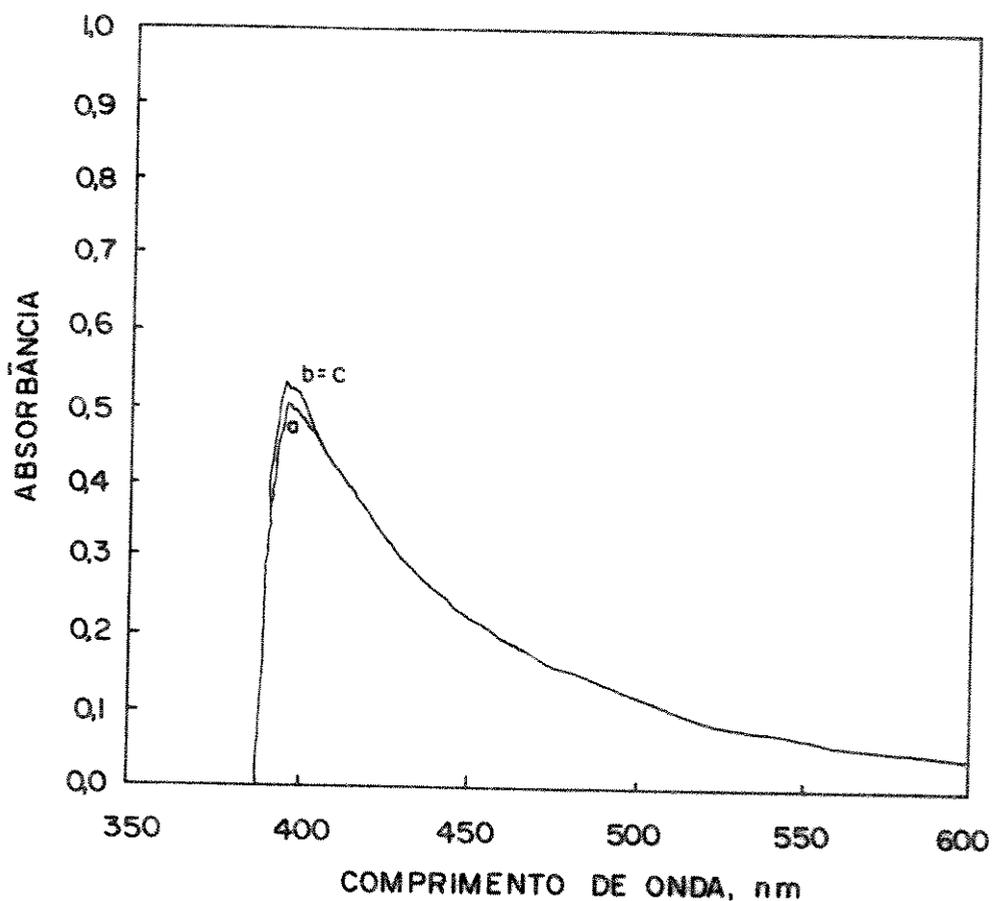


Figura IV.19 - Espectros de Mn-TTA em fase única a pHFU 4,8  
 - curva a: espectro após 5 min da preparação  
 - curva b: espectro após 10 min da preparação  
 - curva c: espectro após 20 min da preparação

é possível observar a pHFU 5,7 (Figura IV.21), pois a um tempo de repouso superior a 15 min notamos a presença de manganês hidrolisado na solução FU. É importante lembrar que alguns espectros não puderam ser obtidos, pois a certos pHFU o fator tempo de repouso ocasionava o aparecimento de manganês hidrolisado na solução FU.

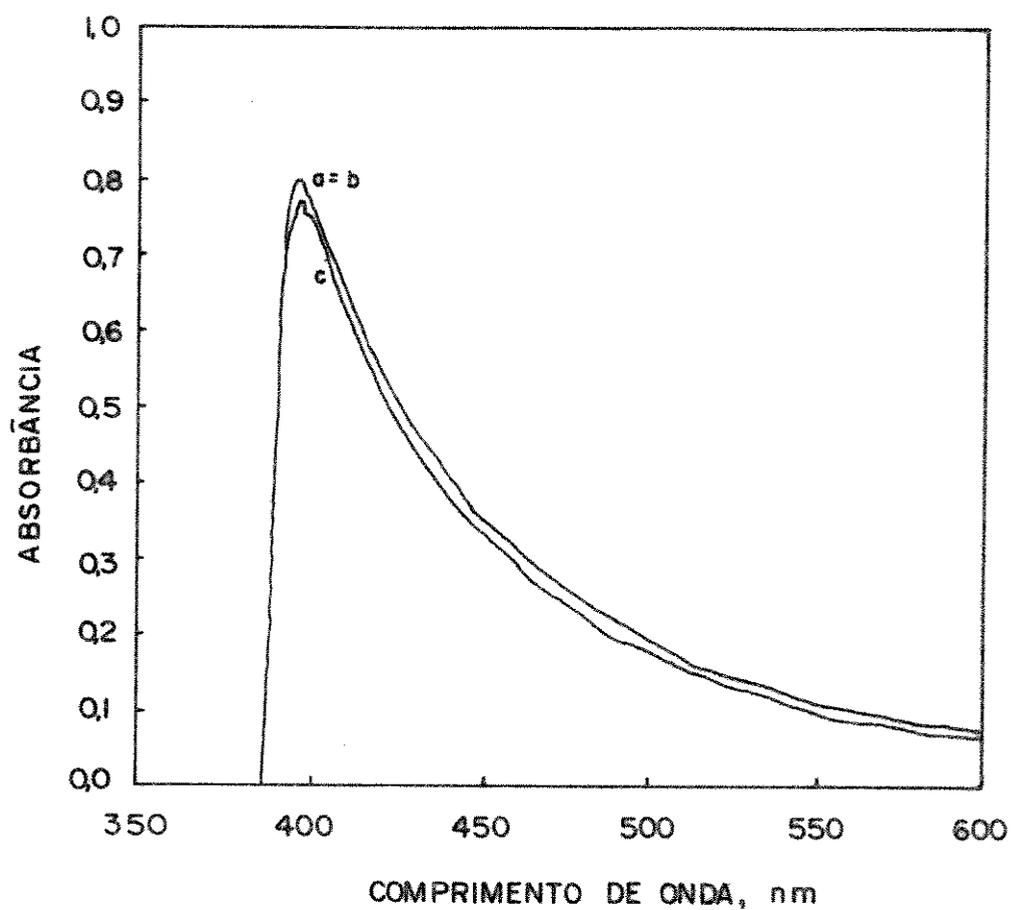


Figura IV.20 - Espectros de Mn-TTA em fase única a pHFU 5,2  
- curva a: espectro após 5 min da preparação  
- curva b: espectro após 10 min da preparação  
- curva c: espectro após 20 min da preparação

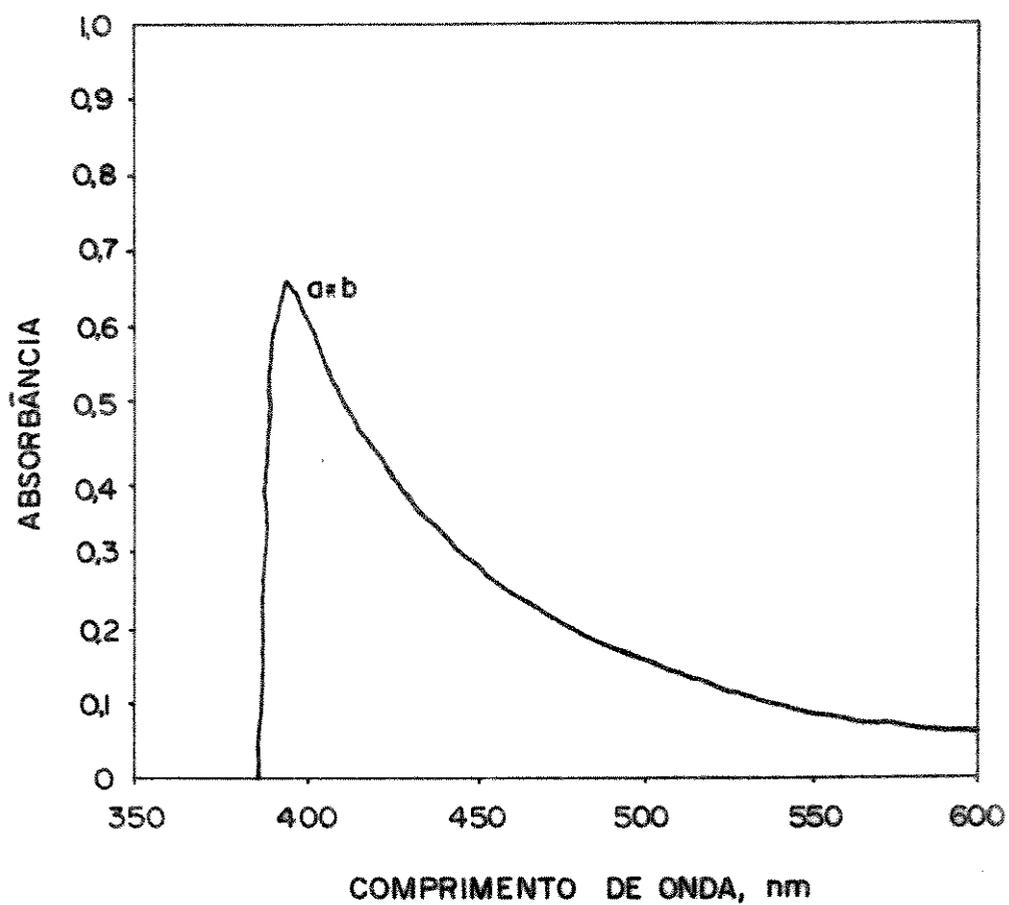


Figura IV.21 - Espectros de Mn-TTA em fase única a pH 5,7  
- curva a: espectro após 5 min da preparação  
- curva b: espectro após 10 min da preparação

#### IV.6.2 - Espectros de absorção óptica de Mn-TTA a tempos de repouso constante

Na extração FU, o fator tempo é fundamental, pois esta é uma das vantagens desta extração sobre a extração convencional, portanto é importante observar o que ocorre na complexação de manganes-TTA a um intervalo de tempo curto, 5 min. Para isto, reunimos espectros de absorção óptica obtidos com tempo de repouso da solução FU a 5 min e diferentes pHFU.

A Figura IV.22, ilustra os resultados obtidos. Pode-

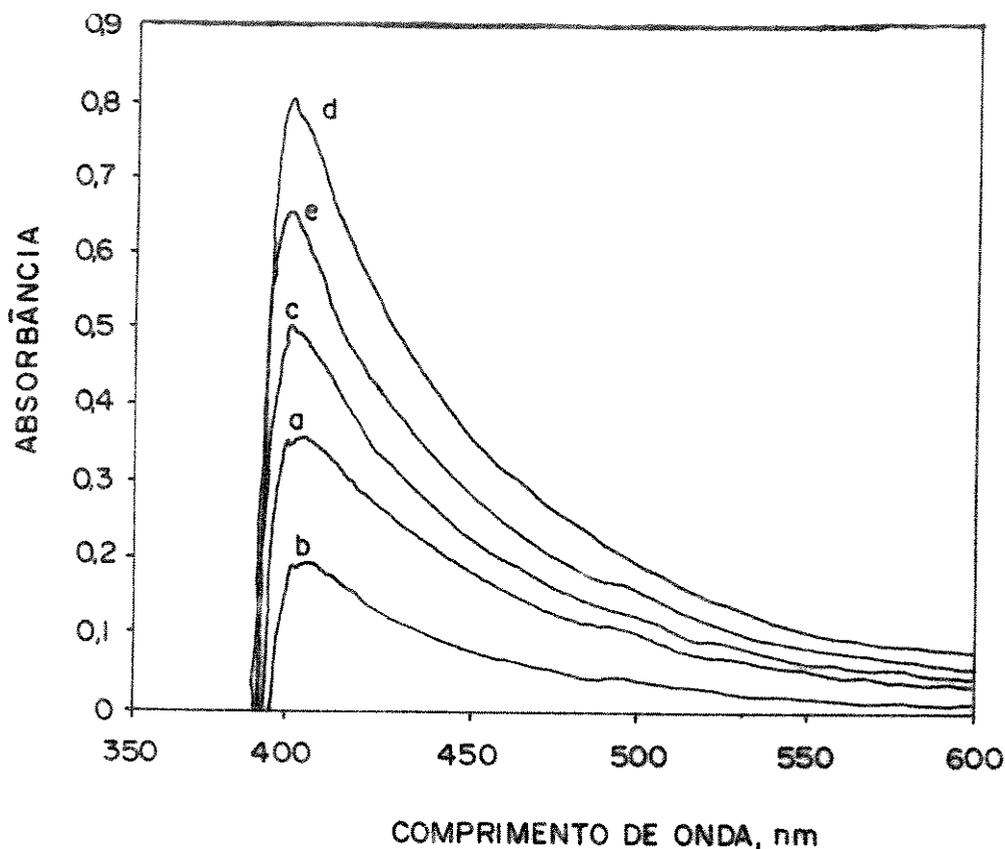


Figura IV.22 - Espectros de Mn-TTA em fase única após 5 min da preparação

- curva a: espectro a pHFU 3,5
- curva b: espectro a pHFU 4,2
- curva c: espectro a pHFU 4,8
- curva d: espectro a pHFU 5,2
- curva e: espectro a pHFU 5,7

mos observar que as curvas a, b, c, d e e representam os espectros de soluções FU a pHFU 3,5, 4,2, 4,8, 5,2 e 5,7, respectivamente. Notamos que a ordem das curvas obtidas evidenciam a existência de reações de competição ao longo da faixa de pHFU utilizada.

Os dados por nós obtidos, entretanto, não são suficientes para que possamos afirmar quais seriam estas reações e a que produtos o levam, embora tenhamos a evidência visual que de acordo com o pHFU e o tempo de repouso o produto principal observado é o manganes hidrolisado.

## CAPÍTULO V

CONCLUSÕES

De acordo com os resultados obtidos e conforme objetivos de nosso trabalho, concluímos que sistema fase única água-etanol-metilisobutilcetona(MIC) e tencoiltrifluoroacetona (TTA):

Manganês

- é extraído quantitativamente;
- para menores concentrações de TTA a extração só é quantitativa na presença de trietanolamina (Tea);
- as curvas de complexação (A x pHFU) de Mn diferem bastante conforme se empregue NaOH ou Tea para ajuste do pHFU, indicando a presença de espécies diversas conforme a base empregada.

Cromo

- pela primeira vez, de acordo com a literatura consultada, consegue-se a extração quantitativa de Cr em uma só etapa. O fato é mais significativo dado que a extração quantitativa é possível pelo emprego independente de três variáveis do sistema: adição de Tea à fase única, adição de NaNO<sub>3</sub> à água de separação, ou elevando-se o pH da água de separação a 8,0.

Com relação à extração FU em si

- a adição de Tea à FU modifica sensivelmente o comportamento da extração. Para alguns íons a % E aumenta

(Mn, Cr) e para outros as curvas de extração (% E x pHFU) têm sua posição alterada;

- o efeito salino, comumente empregado em extração convencional, existe também na técnica de FU; notadamente esse efeito em FU aparece para concentrações salinas ( $\text{NaNO}_3$ ), na água de separação, da ordem de  $1,2 \times 10^{-4}$  -  $1,2 \times 10^{-3}$  Molar;
- uma interferência estranha é observada na extração conjunta desse metal com Cr, Cu e Pb qual seja o de abaixar a percentagem de extração dos outros metais.

Podemos afirmar que o presente trabalho abre uma série de linhas de pesquisa de alto interesse para a análise química, notadamente em relação ao emprego da trietanolamina e do efeito salino.

## CAPÍTULO VI

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

01. ALBA, N.M.R.L.; "Extração líquido-líquido por fase única. Estudo da separação de molibdênio com tiocianato e água-etanol-álcool amílico"; Campinas, 1980 (Tese de Mestrado - Instituto de Química, UNICAMP).
02. AKAIWA, H. and KAWAMOTO, H.; "Spectrophotometric determination of manganese with dithizone using the synergistic effect of pyridine"; *Anal. Chim. Acta* 40, 407-412 (1968).
03. AKAZA, I.; "The liquid-liquid extraction of alkaline earth metals with 2-thenoyltrifluoroacetone"; *Bull. Chem. Soc. Japan* 39, 971-980 (1966).
04. BELCHER, R.; MARTIN, R.J.; STEPHEN, W.I.; HENDERSON, D.E.; KAMALIZAD, A. and UDEN, P.C.; "Gas chromatography of divalent transition metal chelates"; *Anal. Chem.* 45, 1197-1203 (1973).
05. BERG, E.W. and McINTYRE, R.T.; "Paper chromatography of metal 2-thenoyltrifluoroacetone chelates"; *Anal. Chem.* 26, 813-814 (1954).
06. BERG, E.W. and McINTYRE, R.T.; "Paper chromatography separation of metal 2-thenoyltrifluoroacetone chelates"; *Anal. Chem.* 27, 195-198 (1955).
07. BERGER, S.A.; "Solvent extraction of copper(II) with chlorendic acid"; *Talanta* 23, 475-477 (1976).

08. BUHL, F.; SKIBE, H. and MOJSKI, M.; "The synergic influence of 1,10 phenantroline on the extraction of manganese with dibenzoylmethane and 2-thenoyltrifluoroacetone"; *Anal. Chim. Acta* 98, 141-144 (1978).
09. CEFOLA, M.; ANDRUS, W.S.; MICCIOLI, B.R. and YANOWSKI, L.K.; "A study of the color reaction of iron with TTA"; *Mikrochemie* 35, 439-442 (1950).
10. COOK, E.H. and TAFT, R.W.; "Concerning the behavior of aqueous thenoyltrifluoroacetone"; *J. Am. Chem. Soc.* 74, 6103-6104 (1952).
11. CRANDALL, H.W. and HICKS, T.E.; "The chelate process"; *Report L.W.S. 24702 (Del)*, 157-171 (s.d.).
12. CROWTHER, P. and MOORE, F.L.; "Liquid-liquid extraction of cesium with 2-thenoyltrifluoroacetone"; *Anal. Chem.* 35, 2081-2085 (1963).
13. DE, A.K. and KHOPKAR, S.M.; "Analytical applications of thenoyltrifluoroacetone"; *J. Sci. Industr. Res.* 21A, 131-135 (1962).
14. DE, A.K.; KHOPKAR, S.M. and CHALMERS, R.A.; "*Solvent extraction of metals*", London, Van Nostrand Reinhold Company, 1970.
15. \_\_\_\_\_, *ibid.*, p.2.
16. \_\_\_\_\_, *ibid.*, p.46.
17. DE, A.K. and RAHAMAN, M.S.; "Rapid extraction of manganese (II) with 2-thenoyltrifluoroacetone. Spectrophotometric determination in the organic phase"; *Anal. Chem.* 35, 159-161 (1963).

18. EVERSON, R.J. and PARKER, H.F.; "3-Heptanone vx. 4-methyl-2-pentanone as extracting solvents in atomic absorption spectrophotometry"; *Anal. Chem.* 46, 2040-2042 (1974).
19. FLASCHKA, H.A.; "EDTA-titrations"; second edition, Pergamon Press Ltd. London, p.81, 1964.
20. FLASCHKA, H.A. and HORSTEIN, J.V.; "Determination of manganese with triethanolamine and O-tolidine by conventional and long-path photometry"; *Anal. Chim. Acta* 100, 469-477 (1978).
21. FLORENCE, T.M. and FARRAR, Y.; "Liquid-liquid extraction of manganese, chromium and thorium by long-chain amines from concentrated halide media"; *Aust. J. Chem.* 82; 473-476 (1969).
22. HAGEMANN, F.; "The isolation of actinium"; *J. Am. Chem. Soc.* 72, 768-773 (1950).
23. HILLEBRAND, W.F.; LUNDELL, G.E.F.; BRIGHT, H.A. and HOFFMAN, J. I.; "Applied inorganic analysis" second edition, John Wiley & Sons, Inc. New York, p. 446-447, 1953.
24. \_\_\_\_\_, *ibid.*, p.526.
25. HONJO, T; HONDA, Y.; MATSUMOTO, T.; HONDA, R. and KIBA, T.; "The separation of aluminium(III) and chromium(III) as their AcAc(acetylacetone)-complexes, and of cobalt(II), copper(II), magnesium(II), manganese(II), nickel(II), and lead(II) as their TTA (thenoyltrifluoroacetone)-complexes, by extraction chromatography"; *Bull. Chem. Sec. Japan* 50, 3051-3052 (1977).
26. IRVING, H.M.N.H. and AL-JARRAH, R.H.; "The extraction of chromium(III) from aqueous EDTA by solutions of tetra-n-hexylammonie chloride in dichloroethane"; *Anal. Chim. Acta.* 55, 135-143 (1971).

27. JACKSON, W.M. and GLEASON, G.I.; "Distribution studies of radium and other metallic elements between thenoyltrifluoroacetone in methylisobutylketone and aqueous solutions"; *Anal. Chem.* 45, 2125-2129 (1973).
28. KHOPKAR, S.M. and DE, A.K.; "Rapid extraction of copper(II) with 2-thenoyltrifluoroacetone. Direct colorimetric determination in the organic phase"; *Z. Anal. Chem.* 171, 241-246 (1959).
29. KIBA, T. and MIZUKAMI, S.; "Rapid separation of radioactive strontium by solvent extraction with TTA-hexone"; *Bull. Chem. Soc. Japan* 31, 1007-1013 (1958).
30. MAJUMDAR, S.K. and DE, A.K.; "Extraction of chromium(III) with 2-thenoyltrifluoroacetone. Direct spectrophotometric determination in the organic phase"; *Anal. Chem.* 32, 1337-1339 (1960).
31. \_\_\_\_\_, "Thenoyltrifluoroacetone as a reagent for cobalt"; *Z. Anal. Chem.* 177, 97-100 (1960).
32. MANZANO, M.F.F.L.; "*Extração líquido-líquido por fase única. Estudo do comportamento de Cr, Mn, Fe, Co, Ni e Cu no sistema água-acetona-benzeno com acetilacetona*"; Campinas, 1978 (Tese de Mestrado - Instituto de Química, UNICAMP).
33. \_\_\_\_\_, *ibid.*, p.28-32.
34. \_\_\_\_\_, *ibid.*, p.36-37.
35. MARKUS, Y. and KERTES, A.S.; "*Ion exchange and solvent extraction of metal complexes*"; London, Wiley-Linterscience, p.508, 1969.

36. MARTINS, J.W.; "Extração líquido-líquido por fase única. Estudo de separação no sistema Fe - Cu - Co com tenoiltrifluoroacetona e água-acetona-ciclohexano (ou benzeno)"; Campinas 1974 (Tese de Doutorado - Instituto de Química, UNICAMP).
37. \_\_\_\_\_, *ibid.*, p.9-13.
38. \_\_\_\_\_, *ibid.*, p.31-39.
39. \_\_\_\_\_, *ibid.*, p.41-44.
40. \_\_\_\_\_, *ibid.*, p.79-81.
41. \_\_\_\_\_, *ibid.*, p.83-87.
42. \_\_\_\_\_, *ibid.*, p.95-102.
43. \_\_\_\_\_, *ibid.*, p.104-105.
44. \_\_\_\_\_, *ibid.*, p.134-135.
45. McCLELLAN, B.E.; MEREDITK, M.K.; PARMELEE, R. and BECK, J.P.; "Solvent extraction studies of chromium(III) with tri-n-acetylamine"; *Anal. Chem.* 46, 306-308 (1974).
46. MCKAVENEY, J.P. and FREISER, H.; "Solvent extraction of chromium with acetylacetone"; *Anal. Chem.* 32, 1965-1968 (1958).
47. MOORE, F.L.; "Metals analysis with thenoyltrifluoroacetone", In: Symposium on solvent extraction in the analysis of metals. Special Technical Publication nº 238, ASTM, 13-26 (1958).
48. MORRISON, G.H. and FREISER, H.; "Solvent extraction in analytical chemistry"; New York, John Wiley & Son, Inc. 1957.
49. \_\_\_\_\_, *ibid.*, p.10-12.
50. \_\_\_\_\_, *ibid.*, p.107-108.

51. MURATA, K. and IKEDA, S.; "Homogeneous liquid-liquid extraction method"; *Japan Analyst. (Bunseki Kagaku)* 18, 1137 (1969).
52. \_\_\_\_\_."Extraction of molybdenum(VI) by propylene-carbonate"; *J. Inorg. Nucl. Chem.* 32, 267-275 (1970).
53. MURATA, K.; YOKOYAMA, Y. and IKEDA, S.; "Homogeneous liquid-liquid extraction method. Extraction of Iron(III) thenoyl-trifluoroacetone by propylene carbonate"; *Anal. Chem.* 44, 805-810 (1972).
54. PERRIN, D.D.; "Masking and demasking of chemical reactions"; New York, Inc. Publ., p. 37 e 43, 1970.
55. POSKANZER, A.M. and FOREMAN, B.M.; "A summary of TTA extraction coefficients"; *J. Inorg. Nucl. Chem.* 16, 323-336 (1961).
56. PRIBIL, R. and JIRI, A.; "Extraction with long-chain amines-VI separations of manganese as  $Mn(CNS)_6^{4-}$  complex and its complexometric determination in calcareous material"; *Talanta* 20, 49-54 (1973).
57. RAINS, T.C.; FERGUNSON, M. and HOUSE, H.P.; "Separation of macroquantities of thorium with 2-thenoyltrifluoroacetone"; *Anal. Chem.* 33, 1645-1647 (1961).
58. REID, J.C. and CALVIN, M.; "Some new  $\beta$ -diketones containing the trifluoromethyl group"; *J. Am. Chem. Soc.* 72, 2948-2952 (1950).
59. SANDELL, E.B.; "Calorimetric determination of traces of metals" second edition, revised and enlarged, Minneapolis, Minnesota p. 260-264, 1950.

60. SERON, L.H.; "Extração líquido-líquido por fase única. Estudo no sistema água-etanol-clorofórmio com 8-hidroxiquinolina e Al, Fe, Cu e Zn"; Campinas, 1981 (Tese de Mestrado - Instituto de Química, UNICAMP).
61. \_\_\_\_\_, *ibid.*, p.52.
62. SHIGEMATSU, T. and TABUSCHI, M.; "Extraction behavior of metal acetylacetonates"; *Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ.* 39, 35-42 (1961).
63. SIGGIA, S. and HANNA, J.G.; "Analysis of three components systems containing two mutually immiscible components"; *Anal. Chem.* 21, 1086-1089 (1949).
64. SILVA, J.; "Extração líquido-líquido por fase única de Fe, Cu e estudo de sinergismo para Co, Ni, Zn e U; sistema água-acetona-benzeno com tenoiltrifluoroacetona e fosfato de tri-n-butila"; Campinas, 1978 (Tese de Mestrado - Instituto de Química, UNICAMP).
65. \_\_\_\_\_, *ibid.*, p.100-103.
66. SILVA, J.F.; "Extração líquido-líquido por fase única. Sistema água-etanol-metilisobutilcetona, no estudo da separação de Fe, Co, Ni, Cu e Pb com tenoiltrifluoroacetona"; Campinas, 1978 (Tese de Mestrado - Instituto de Química, UNICAMP).
67. \_\_\_\_\_, *ibid.*, p.32-33.
68. \_\_\_\_\_, *ibid.*, p.47-60.
69. \_\_\_\_\_, *ibid.*, p.63-67.
70. \_\_\_\_\_, *ibid.*, p.91-100.
71. \_\_\_\_\_, *ibid.*, p.120-126.

72. STARY, J.; *"The solvent extraction of metal chelates"*; London, Pergamon Press Ltd., 1964.
73. \_\_\_\_\_, *ibid.*, p.70.
74. STARY, J. and HLADKY, E.; "Systematic study of the solvent extraction of metal  $\beta$ -diketonates"; *Anal. Chim. Acta* 28, 227-235 (1963).
75. YOSHIDA, H.; NAGAI, H. and ONISHI, H.; "Solvent extraction of manganese with thenoyltrifluoroacetone"; *Talanta* 13, 37-42 (1965).
76. ZOLOTOV, Y.A.; *"Extraction of chelate compounds"*; London, Ann Arbor H.S. Publ., 1970.
77. \_\_\_\_\_, *ibid.*, p.48-53.