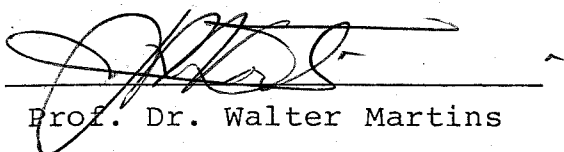


UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA

"ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE A REDAÇÃO FINAL DA TESE
DEFENDIDA POR BENJAMIN GONÇALVES MILAGRES E APRO-
VADO PELA COMISSÃO JULGADORA"

Campinas, 21 de fevereiro de 1990



Prof. Dr. Walter Martins

REEXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO CONVENCIONAL

DE Fe, Co, Ni, Cu, Zn E Pb DO EXTRATO

ORGÂNICO DE UMA EXTRAÇÃO POR

FASE ÚNICA

BENJAMIN GONÇALVES MILAGRES

Tese de Mestrado

Orientador: Prof. Dr. Walter Martins

Campinas - SP

- 1990 -

*A meus pais e irmãos pelo
amor, carinho e dedicação
durante toda a minha vida.*

*À minha sogra
pela lição de vida.*

À minha esposa, Aparecida
pelo seu amor, pelo seu
incentivo, amizade e com-
preensão sendo a pessoa
maravilhosa que é.

AGRADECIMENTOS

Ao Departamento de Química da U.F.V., em especial ao grupo de professores da área de química analítica.

Ao Instituto de Química da UNICAMP.

À CAPES pela bolsa de estudos concedida.

À sociedade brasileira pela minha manutenção financeira.

Aos amigos e técnicos do Instituto de Química da UNICAMP que direta ou indiretamente contribuíram na realização deste trabalho.

A todos que fazem parte do grupo de FU pelo excelente relacionamento no laboratório.

Ao casal Jaime e Lourdes pela amizade e convivência em Campinas.

Aos professores Hilbert e Efraim pelas esclarecedoras discussões científicas.

Ao Dr. José Walter Martins pela amizade, orientação, apoio e incentivos na realização deste trabalho.

ÍNDICE

	Página
RESUMO.....	xii
SUMMARY.....	xiv
NOTAÇÃO E DEFINIÇÃO DE TERMOS.....	xvi
CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO E OBJETIVOS DO TRABALHO.....	01
CAPÍTULO II - INTRODUÇÃO.....	04
CAPÍTULO III - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	08
III.1 - Extração Líquido-Líquido.....	08
III.2 - Extração Líquido-Líquido Convencional.....	08
III.2.1 - Principais equilíbrios de sistemas ex- tratores com agentes complexantes.....	09
III.2.1 - Avaliação do processo de separação atra- vés da extração.....	13
III.3 - Sistemas de Extração Líquido-Líquido Homogêneo..	14
III.4 - Extração por Fase Única.....	15
III.4.1 - Extração líquido-líquido por fase única	15
III.5 - O Complexante Tenoiltrifluoroacetona.....	18
III.6 - Complexação e Extração FU de Fe(III), Co(II), Ni (II), Cu(II) e Pb(II) com TTA, Usando o Sistema FU Água-Etanol-MIC e TTA.....	22
III.7 - Complexação e Extração FU de Zn(II) com TTA Usan- do o Sistema FU Água-Etanol-MIC e TTA.....	24

III.8 - Reextração.....	25
III.8.1 - Reextração líquido-líquido convencional.....	25
III.8.2 - Reextração líquido-líquido por fase única.....	26
III.9 - Emulsão.....	28
CAPÍTULO IV - PARTE EXPERIMENTAL.....	31
IV.1 - Instrumental.....	31
IV.2 - Equipamento de Vidro.....	31
IV.3 - Reagentes.....	32
IV.4 - Soluções Estoque.....	33
IV.4.1 - Solução estoque de ferro.....	33
IV.4.2 - Solução estoque de cobalto.....	33
IV.4.3 - Solução estoque de níquel.....	34
IV.4.4 - Solução estoque de cobre.....	34
IV.4.5 - Solução estoque de zinco.....	35
IV.4.6 - Solução estoque de chumbo.....	35
IV.4.7 - Solução mistura (solução coquetel).....	35
IV.4.8 - Solução coquetel para curva de calibração.....	36
IV.4.9 - Solução FU (solução em fase única).....	37
IV.5 - Metodologia.....	38
IV.6 - Procedimento para Extração FU.....	39
IV.7 - Procedimento para Reextração com Solução Nítrica.....	41
IV.8 - Determinação Quantitativa dos Elementos.....	43

	Página
CAPÍTULO V -	44
V.1 - Avaliações Preliminares das Variáveis para Obtenção do Extrato Orgânico.....	44
V.1.1 - Curva de extração FU de zinco.....	50
V.2 - Avaliações Preliminares para Realizações da Técnica de Reextração Convencional.....	53
V.3 - Reextração Convencional de Fe, Co; Ni, Cu, Zn e Pb do Extrato Orgânico MIC-TTA Usando Solução de Ácido Nítrico.....	55
V.3.1 - Reextração convencional de ferro após extração FU.....	55
V.3.2 - Reextração convencional de cobalto após extração FU.....	58
V.3.3 - Reextração convencional de níquel após extração FU.....	61
V.3.4 - Reextração convencional de cobre após extração FU.....	61
V.3.5 - Reextração convencional de zinco após extração FU.....	64
V.3.6 - Reextração convencional de chumbo após extração FU.....	64
V.4 - Avaliações dos Resultados Obtidos das Reextrações em Função da Concentração de Ácido Nítrico na Fase Aquosa.....	64

	Página
V.5 - Extração FU Conjunta dos Metais Fe, Co, Ni, Cu, Zn e Pb Usando Solução Coquetel.....	68
V.6 - Reextração Convencional Conjunta em Função da Concentração Hidrogeniônica (Solução Coquetel).....	70
V.6.1 - Influência da concentração de TTA na fase orgânica sobre a reextração.....	75
V.7 - Efeito da Adição de Complexante na Solução Reextra- tora.....	80
V.8 - Alguns Problemas de Emulsificação.....	83
V.8.1 - Comentários gerais.....	84
CAPÍTULO VI - CONCLUSÕES.....	86
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	87

ÍNDICE DE FIGURAS

	Página
Figura II.1 - Diagrama de blocos da extração líquido-líquido convencional.....	06
Figura II.2 - Diagrama de blocos da extração líquido-líquido por fase única.....	07
Figura III.1 - Formas ceto, enol e ceto-hidrato de TTA..	20
Figura III.2 - Ionização do TTA e quelação do íon M^{n+} ...	21
Figura IV.1 - Aparelhagem comum usada em extração por FU.....	38
Figura IV.2 - Diagrama de blocos da reextração.....	41
Figura V.1 - Curvas de extração FU de Fe, Co, Ni, Co e Pb.....	45
Figura V.2 - Complexação de Fe-TTA em FU. Efeito da Concentração do quelante.....	48
Figura V.3 - Curva de extração FU de zinco.....	51
Figura V.4 - Curva de extração líquido-líquido convencional de zinco.....	52
Figura V.5 - Curva de reextração convencional de ferro após extração FU.....	56

Figura V.6	- Curvas de reextração convencional de Fe, Co, Ni, Cu, Zn e Pb após extração líquido-líquido convencional de cada metal.....	57
Figura V.7	- Curva de reextração convencional de cobalto após extração FU.....	59
Figura V.8	- Curva de reextração convencional de cobalto após extração líquido-líquido convencional.....	60
Figura V.9	- Curva de reextração convencional de níquel após extração FU.....	62
Figura V.10	- Curva de reextração convencional de cobre após extração FU.....	63
Figura V.11	- Curva de reextração convencional de zinco após extração FU.....	65
Figura V.12	- Curva de reextração convencional de chumbo após extração FU.....	66
Figura V.13	- Curvas de reextração convencional de Fe, Co, Ni, Cu, Zn e Pb após extração FU.....	67

ÍNDICE DE TABELAS

	Página
Tabela V.1 - Relação Molar TTA/Metal (Co, Ni e Cu).....	46
Tabela V.2 - Relação Molar TTA/Metal (Fe, Co, Ni, Cu, Zn e Pb) para Extração FU.....	49
Tabela V.3 - Extração Conjunta de Metais com TTA por FU Usando Solução Coquetel (Fe, Co, Ni, Cu e Pb).....	69
Tabela V.4 - Extração Conjunta de Metais com TTA por FU Usando Solução Coquetel (Fe, Co, Ni, Cu, Zn e Pb).....	71
Tabela V.5 - Reextração Conjunta de Metais Após Extração FU Usando Solução Coquetel (Fe, Co, Ni, Cu, Zn e Pb).....	73
Tabela V.6 - Controle de pH da Solução Reextratora Antes e Depois da Separação de Fases.....	74
Tabela V.7 - Reextração Convencional Conjunta dos Íons Após Extração FU.....	76
Tabela V.8 - Extração FU Conjunta de Metais com TTA e MIC por FU Usando Solução Coquetel.....	78
Tabela V.9 - Reextração Convencional Conjunta dos Íons Após Extração FU.....	79

Tabela V.10 - Efeito da Adição de EDTA na Solução Reex- tratora.....	81
---	----

REEXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO CONVENCIONAL DE Fe, Co, Ni, Cu, Zn e Pb DO EXTRATO ORGÂNICO DE UMA EXTRAÇÃO POR FASE ÚNICA

RESUMO

Um dos recursos da Extração Líquido-Líquido Convencional (ELLC) é extrair-se vários íons metálicos para uma fase orgânica e reextraí-los seletivamente para uma outra fase aquosa. Isso é função, evidentemente, da concentração do quelante na fase orgânica.

Ora, como na Extração por Fase Única (FU) é possível trabalhar-se com concentrações de quelantes muito menores do que na ELLC, fez-se um estudo de usar-se as duas técnicas concomitantemente.

Faz-se inicialmente uma extração FU, separam-se as fases e a partir da fase orgânica, contendo os íons metálicos em estudo, procede-se a uma ELLC.

São estudados os íons: Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) e Pb(II), em meio nítrico. O sistema empregado na extração FU é água-etanol-metilisobutilcetona (MIC). O complexante empregado é tenoiltrifluoroacetona (TTA). A reextração é feita usando-se soluções reextratoras a vários valores de pH para cada metal. Emprega-se ainda uma solução mistura dos vários metais para estudar extração FU e extração convencional dos metais em presença uns dos outros.

É feito um estudo inicial para verificar-se o pH_{FU} em que todos os metais são extraídos pela FU. Uma das variá-

veis do sistema é a concentração de TTA na FU, que foi variada entre os valores normalmente usados e valores próximos do este quiométrico ($1,72 \times 10^{-2}$, $8,62 \times 10^{-2}$ e $3,45 \times 10^{-3}$ M) em FU.

Fe e Cu, que não são separados por TTA, seja pela técnica convencional ou pela técnica FU, são separáveis pela reextração seletiva a partir do extrato orgânico de uma extração FU.

Aluno: BENJAMIN GONÇALVES MILAGRES

Endereço: Departamento de Química - C.C.E.T.

Universidade Federal de Viçosa

36.570 - Viçosa-MG

Orientador: Prof. Dr. Walter Martins

Endereço: Instituto de Química

Universidade Estadual de Campinas

13.083 - Campinas-SP

CONVENTIONAL LIQUID-LIQUID SOLVENT BACK EXTRACTION OF Fe, Co, Ni, Cu, Zn AND Pb FROM AN ORGANIC EXTRACT OBTAINED FROM SINGLE PHASE EXTRACTION

SUMMARY

Back extraction and stripping are common features normally employed in conventional liquid-liquid extraction (CCLE). On chelating systems the amount back extracted is a function of the complexing agent concentration.

Now, since it is possible to have quantitative extraction by the Single-Phase (SP) technique for very low values of chelating agent concentration, we decided to work with the two technique together:

- first an SP extraction is done, where several ions may be extracted;

- then a back extraction using CLLE is done.

The following metal ions were studied: Fe, Co, Ni, Cu, Zn and Pb, all in nitric acid media. The SP system employed is water-ethanol-methyl isobutyl ketone (MIBK) with thenoyltrifluoroacetone (TTA) as complexing agent.

Back extractions were performed for several pH values, and a back extraction curve was thus obtained for each metal ion. Due to the very low concentration of TTA used, a solution containing all six metal ions together is also employed, to check against a possible influence among themselves.

A preliminary study was made to choose a pHSP (the working acidity scale used in SP extraction) in which all six

metal ions are quantitative extracted.

Three TTA concentration have been used: 1.72×10^{-2} , 8.62×10^{-3} and 3.45×10^{-3} M in SP, the last one being near the needed stoichiometric amount.

Fe and Cu, which are not separated with TTA in either the CLLE or the SP technique, show back extraction curves sufficiently apart to allow such a separation to be done by the combined technique, depending of the relative amounts present.

AUTHOR: BENJAMIN GONÇALVES MILAGRES

ADDRESS: Departamento de Química - C.C.E.T.

Universidade Federal de Viçosa

36.570 - Viçosa-MG

ADVISER: Walter Martins

ADDRESS: Instituto de Química Caixa Postal 6154

Universidade Estadual de Campinas

13.083 - Campinas-SP

NOTAÇÃO E DEFINIÇÃO DE TERMOS

Solução FU: por definição, nesse trabalho, um sistema líquido ternário homogêneo, composto de água ou solução aquosa, um solvente orgânico idealmente imiscível em água e um terceiro solvente orgânico mutuamente miscível em todas as proporções em água e no primeiro solvente orgânico.

Consoluto: por definição, nesse trabalho, qualquer solvente que, sendo miscível com dois outros, imiscíveis entre si, adicionado numa certa quantidade leva o sistema líquido ternário final, a uma só fase líquida.

pHFU: por definição, nesse trabalho, a escala arbitrária de leitura em peagâmetro, com eletrodos de vidro e de calomelano, relativa às soluções FU.

Água ou Solução de Separação (SS): refere-se sempre à solução aquosa, usada para romper o equilíbrio de uma solução FU separando-a em duas fases líquidas.

Fase Orgânica (FO): após o rompimento do equilíbrio da solução FU, é a fase contendo o solvente orgânico extrator. Essa simbologia será usada em analogia ao termo fase orgânica da extração líquido-líquido convencional.

Fase Aquosa (FA): após o rompimento do equilíbrio da solução FU, é a fase não orgânica. Esta fase não contém apenas água, mas a maior parte do consoluto e, provavelmente, quantidades pequenas do solvente orgânico extrator. Aqui também fazemos analogia ao termo fase aquosa da extração líquido-líquido convencional.

Extração FU: essa abreviação será 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 de excesso de água, em contraposição à expressão "extração líquido-líquido convencional".

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO E OBJETIVOS DO TRABALHO

Dos vários sistemas ternários estudados para uso em técnica de extração FU o que mais tem sido usado até o momento, é o sistema que emprega água, etanol e metilisobutilcetona (MIC).

Como complexante do referido sistema é usado uma β -dicetona, a tenoiltrifluoroacetona (TTA) /49, 67, 17, 64, 57, 9/. Com esse sistema foi estudada a complexação e extração dos íons Fe(III), Cu(II), Ni(II), Co(II) e Pb(II)/67/. Destes, apenas dois são extraídos em pHFU baixo (entre 1,0 e 2,0) e todos eles são extraídos quando o pHFU encontra-se acima e próximo de 6,0.

Em função do número de informações disponíveis, esse sistema foi escolhido para realização de uma série de trabalhos.

A extração líquido-líquido convencional e a extração FU apresentam diversas variáveis diferentes e uma fundamental é no que diz respeito à concentração do agente complexante.

Na extração líquido-líquido convencional a concentração do complexante, no caso de ser a TTA é sempre da ordem de 0,1 a 0,5 molar, já em extrações FU emprega-se normalmente numa ordem de grandeza dez vezes menor.

Trabalhos com essas concentrações de TTA, usando a técnica de extração FU relatam extrações quantitativas de vários íons metálicos, como:

Fe(III), Cu(II), Ni(II), Co(II) e Pb(II) /67/, e Cr(III) e Mn(II) /17/.

Nos estudos de separação de íons metálicos usando a técnica de extração FU, empregou-se até o momento recursos próprios da técnica, assim como variação da concentração hidrogeniônica /33, 67/, a técnica de bloqueio /64/, efeito sinérgico /66/, variação da concentração do complexante /34, 68/.

Esse e outros recursos são também empregados na separação de íons metálicos quando se trabalha com a técnica de extração líquido-líquido convencional, e um desses recursos é o de reextração dos íons metálicos de uma fase orgânica para uma nova fase aquosa ("stripping").

Dependendo da concentração hidrogeniônica da fase aquosa e/ou composição da mesma, alguns íons são reextraídos e outros não, efetuando-se a separação, ou seja, o equilíbrio na reextração é diferente para íons diferentes.

A priori, uma fase orgânica (FO) proveniente da extração líquido-líquido convencional não difere em muito de uma fase orgânica (FO) proveniente da extração FU.

Entretanto, principalmente em função da baixa concentração do complexante usado na extração FU, tornou-se necessário verificar o comportamento de diversos íons perante a reextração e se esse procedimento poderia também ser útil na separação de íons metálicos não conseguida através da extração FU.

Nosso trabalho deverá ser realizado em várias etapas, onde estudaremos um PHFU ótimo de extração FU, para que os íons Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) e Pb(II) sejam extraí-

dos acima de 99% individualmente numa determinada concentração de TTA.

Estudo semelhante deverá ser realizado com uma amostra sintética contendo os seis íons metálicos.

Fixado o pHFU, deveremos estudar o comportamento dos íons metálicos em função da variação da concentração de TTA.

No sentido de alterar o equilíbrio da reextração pela variação da concentração hidrogeniônica da fase aquosa, poder-se-á também adicionar à mesma outros reativos.

Estudos serão realizados na tentativa de se usar a reextração de maneira semelhante àquela usada quando se trabalha em extração líquido-líquido convencional.

Esse será um procedimento auxiliar após a extração FU, na descontaminação de metais em quantidade a nível de traços de grande quantidade (mil ou mais vezes) de outros metais.

A influência de outros complexantes no procedimento da reextração deverá ser observada preliminarmente, sendo que trabalhos futuros deverão implementar com maior número de dados a técnica de reextração após extração por fase única.

CAPÍTULO II

INTRODUÇÃO

Na extração líquido-líquido convencional utiliza-se durante todo o processo de separação, um sistema heterogêneo composto de duas fases líquidas, geralmente uma fase aquosa e uma fase orgânica idealmente não miscíveis entre si.

Uma técnica de extração por separação de fases denominada de extração Líquido-Líquido Homogênea foi empregada por MURATA & IKEDA, na extração de molibdênio (VI) pelo carbonato de propileno/44/.

A extração de Fe(III) com TTA por carbonato de propileno foi conseguida por MURATA, K. et alii./45/. BELCHER et alii. usaram o sistema água-etanol-clorofórmio e quelante que após agitação forma uma fase única. Adicionando-se água destilada ao sistema induz separação de fases e a fase orgânica é estudada diretamente por cromatografia gasosa/4/.

O sistema formado por carbonato de propileno e TTA à semelhança de MURATA foi usado por HONG et alii. /22/, que fazem extração de Fe(III), Cu(II), Ni(II) e Zn(II).

Um estudo do efeito do pH da fase aquosa sobre a extratibilidade desses metais foi realizado usando TTA 0,2M. Esses autores também chamam atenção para as futuras potencialidades do método da extração homogênea líquido-líquido na solução de problemas onde a separação química é inadequada pela extração

líquido-líquido convencional.

MARTINS/32/ demonstrou a viabilidade do uso da técnica de extração por fase única na separação analítica de metais. As potencialidades do emprego desta técnica, ora denominada extração por solventes por fase única (extração FU) foram confirmadas em trabalhos posteriores/49, 67, 66, 27, 62, 17, 64, 57/.

O sistema denominado extração por fase única (Extração FU) proposto por MARTINS/32/ é composto por um volume de solução aquosa contendo o íon metálico, um solvente orgânico extrator, imiscível em água e onde deve estar presente o complexante e um terceiro líquido orgânico que seja miscível em todas as proporções nos outros dois componentes do sistema ternário o qual foi denominado **Consoluto**. O sistema ternário homogêneo é obtido quando são usadas proporções adequadas destes componentes à pressão e temperatura constantes, cujo equilíbrio rompe-se, no final, pela adição de excesso de água ao sistema FU ou pela adição do sistema FU a excesso de água, obtendo-se um sistema heterogêneo de duas fases líquidas, imiscíveis entre si. Este rompimento do equilíbrio existente, com a separação de fases conduz, conseqüentemente, ao fracionamento dos constituintes de interesse. As diferenças entre os dois conceitos são mais facilmente compreendidas através de diagramas de blocos, como ilustrados nos fluxogramas seguintes (Figura II.1 e Figura II.2) que incluem as operações executadas durante a sua utilização.

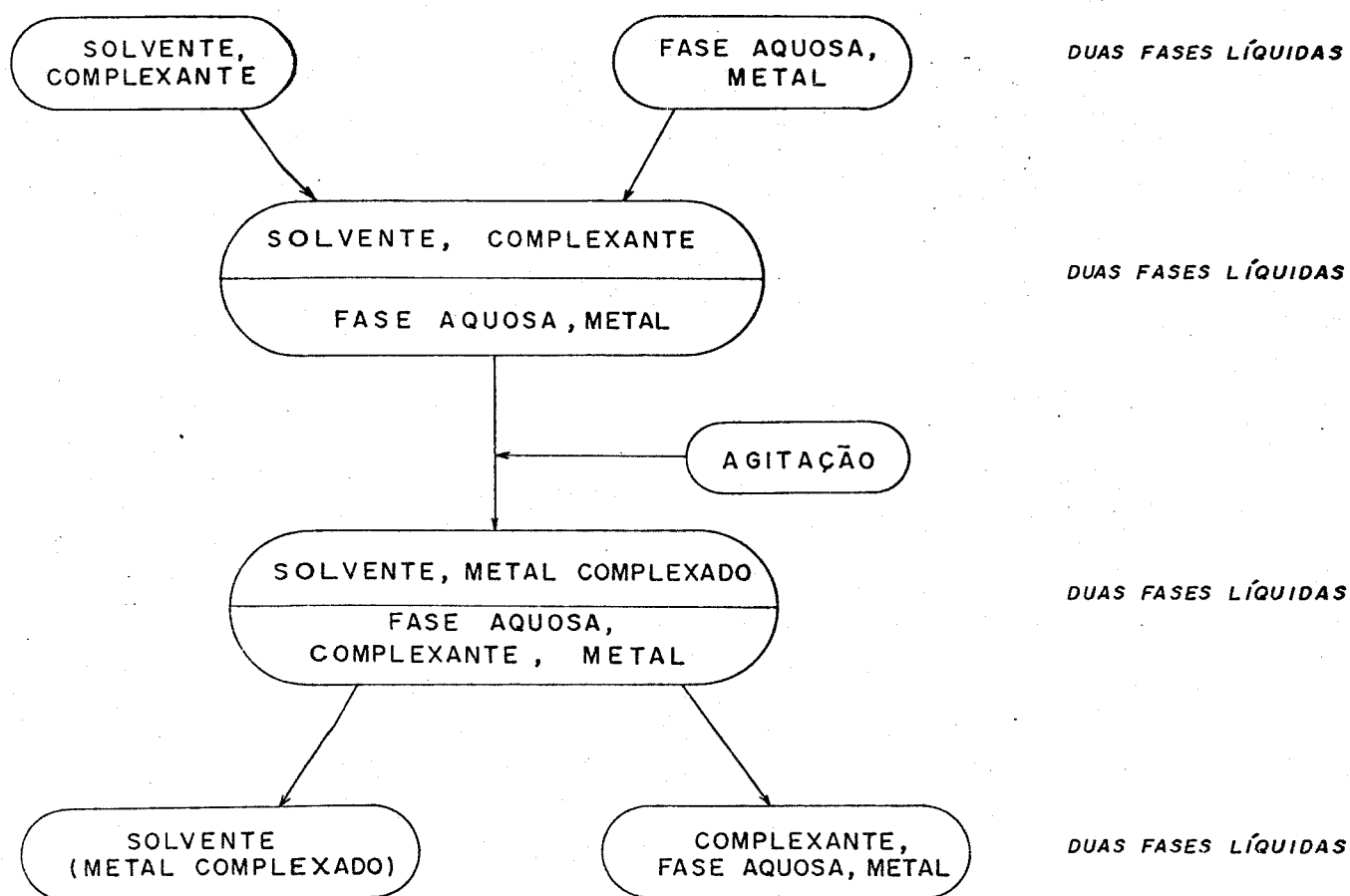


Figura II.1 - DIAGRAMA DE BLOCOS DA EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO CONVENCIONAL.

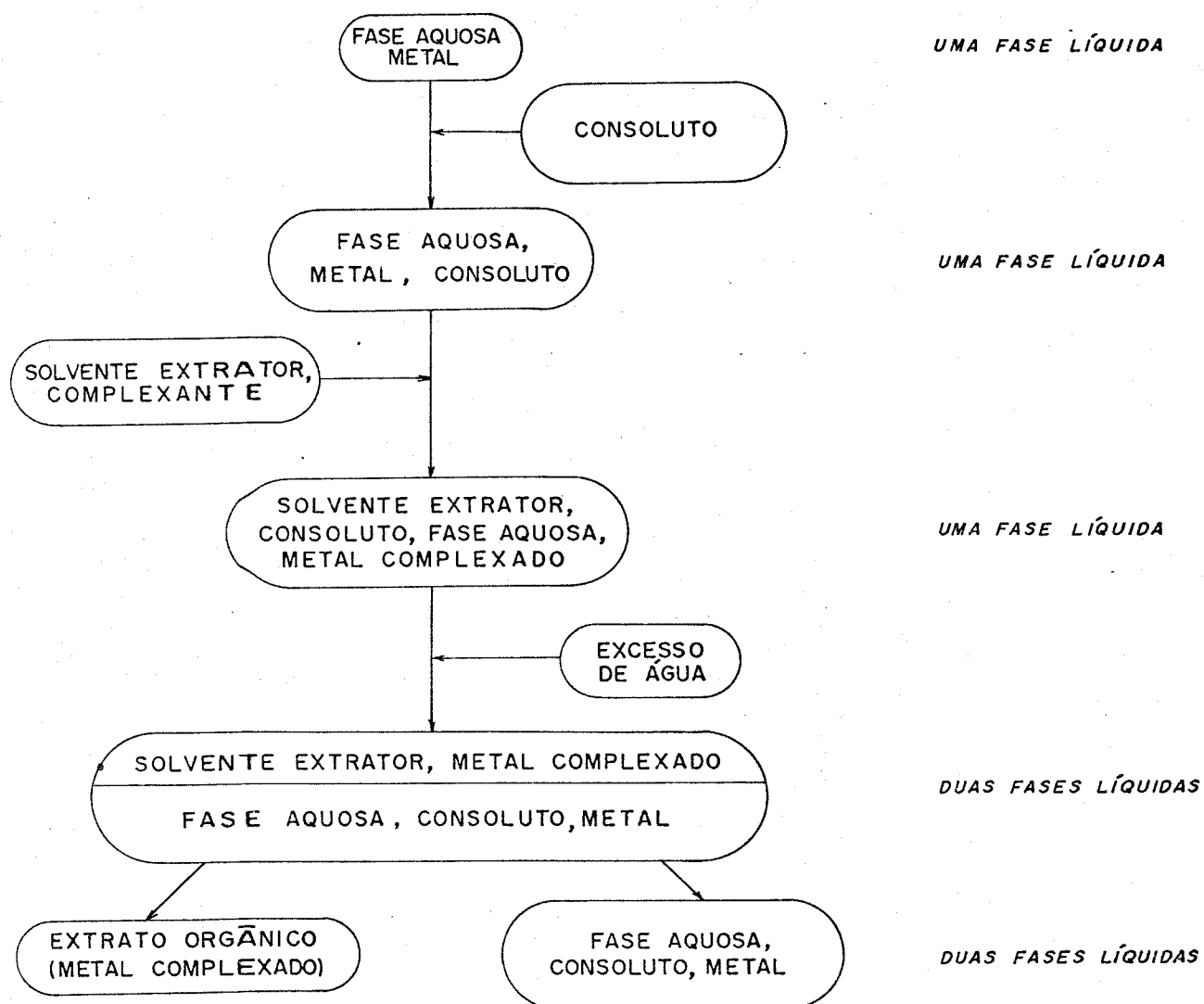


Figura II.2 - DIAGRAMA DE BLOCOS DA EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO POR FASE ÚNICA.

CAPÍTULO III

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

III.1 - Extração Líquido-Líquido

A extração líquido-líquido constitui-se em uma das técnicas mais utilizadas para separação de metais e para a purificação de diversos sistemas, quando se deseja o seu enriquecimento em relação a um determinado elemento químico. A descrição geral dos processos empregados na extração por solventes tem sido objeto de numerosos trabalhos analíticos; os princípios em que se baseia esta técnica podem ser vistos em vários livros e resenha publicados na literatura /37, 75, 80, 30, 29/.

III.2 - Extração Líquido-Líquido Convencional

O processo da extração líquido-líquido convencional baseia-se na formação de complexos metálicos ou associações iônicas em uma fase aquosa e sua transferência para uma fase orgânica, posta em contato com a primeira, na qual ela deverá ser o menos solúvel possível. A partição do sistema extraído depende de diversas variáveis como sejam natureza e concentração do agente complexante, propriedades do solvente, temperatura do meio /80/ e concentração hidrogeniônica, isto é, pH da fase aquosa. Além disso, uma série de artifícios analíticos têm sido em-

pregados para aumentar a extratibilidade dos íons de interesse e para evitar a extração de íons indesejáveis. Todos estes estudos têm contribuído para a avalanche de trabalhos na área de extração por solventes, cujo interesse penetrou em diversos campos de pesquisas, como análise química, metalúrgica, eletroquímica e química nuclear, entre outros.

III.2.1 - Principais equilíbrios de sistemas extratores com agentes complexantes

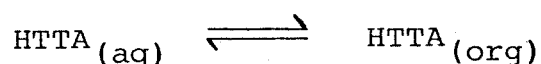
Num sistema de extração onde se emprega complexantes para promover a separação de uma determinada espécie, vários equilíbrios são existentes e por isso vários fatores podem influenciar esses equilíbrios /37/.

O tratamento quantitativo quando se usa um agente complexante ácido é discutido na literatura /37, 30/.

Tomando-se como exemplo a tenoiltrifluoroacetona (HTTA) como agente complexante teremos:

a) Distribuição de HTTA entre as duas fases

Ao colocarmos HTTA em um sistema líquido heterogêneo e bifásico e fazer agitação desse sistema por algum tempo, obteremos ao final um equilíbrio que poderá ser representado pela equação:



(1)

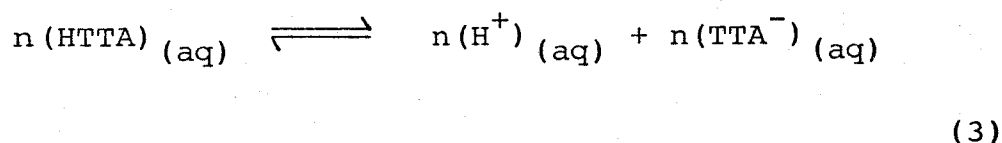
A esse equilíbrio está associado uma constante que é chamada de constante de distribuição (K_D), sendo:

$$K_D = \frac{\text{Concentração de HTTA na fase orgânica}}{\text{Concentração de HTTA na fase aquosa}} \quad (2)$$

Outro equilíbrio a ser considerado é o da ionização do HTTA no meio aquoso.

b) Ionização do HTTA na fase aquosa

Na fase aquosa o HTTA sofre ionização representada pela equação:



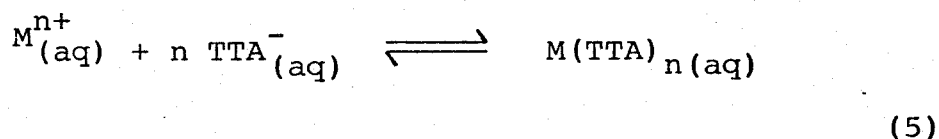
Após estabelecimento do equilíbrio, outra constante poderá ser definida como sendo de ionização do HTTA.

$$K_i = \frac{[\text{H}^+]_{(aq)} \cdot [\text{TTA}^-]_{(aq)}}{[\text{HTTA}]_{(aq)}} \quad (4)$$

onde $[\text{H}^+]_{(aq)}$ e $[\text{TTA}^-]_{(aq)}$ são as concentrações molares das espécies iônicas do complexante e $[\text{HTTA}]_{(aq)}$ é a concentração do complexante não ionizado.

Após dissociação do complexante a reação entre o íon metálico e o ânion do complexante pode ser representada pela

equação:



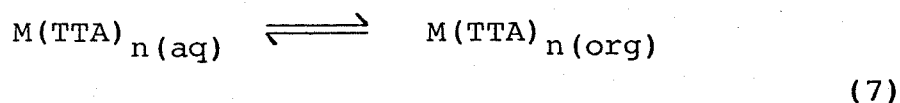
Se não tivermos interesse nas etapas intermediárias do processo, podemos definir a constante de formação global do complexo como sendo:

$$K_f = \frac{[M(TTA)_n]_{(aq)}}{[M^{n+}]_{(aq)} \cdot [TTA^{-}]_{(aq)}^n} \quad (6)$$

onde $[M(TTA)_n]_{(aq)}$ é a concentração do complexo formado na fase aquosa, $[M^{n+}]_{(aq)}$ é a concentração do íon metálico na fase aquosa e $[TTA^{-}]_{(aq)}^n$ é a concentração do ânion do complexante na fase aquosa.

Formado o complexo na fase aquosa, o mesmo poderá, dependendo das condições, se transferir para a fase orgânica.

O equilíbrio atingido após seu estabelecimento pode ser representado pela equação:



A constante desse equilíbrio é definida por:

$$K_{Dt} = \frac{[M(TTA)_n]_{(org)}}{[M(TTA)_n]_{(aq)}} \quad (8)$$

onde:

K_{Dt} significa constante de distribuição do complexo entre a fase orgânica e a fase aquosa.

$[M(TTA)]_{(aq)}$ significa concentração do complexo na fase aquosa..

$[M(TTA)]_{(org)}$ significa concentração do complexo na fase orgânica.

Se alguma variável introduzida no sistema de extração alterar o equilíbrio, a mesma deverá ser considerada.

As variáveis mais comuns usadas nas modificações dos diversos equilíbrios são:

- 1 - modificação da concentração hidrogeniônica /80/.
- 2 - uso de outros agentes complexantes /41/.
- 3 - variação do estado de oxidação do íon metálico /41/.
- 4 - variação do solvente /3/.
- 5 - uso de aditivos orgânicos à fase aquosa /15, 25/.
- 6 - agentes salificadores /42/.

III.2.2 - Avaliação do processo de separação através da extração

As interações químicas existentes em cada fase de um sistema de extração são relevantes no tocante à quantidade do complexo distribuído entre as duas fases.

Porém, sob o ponto de vista analítico, a avaliação prática da extração é muitas vezes mais importante do que o conhecimento termodinâmico dessas interações.

Esta avaliação prática para um determinado metal (M) pode ser realizada de duas formas /38/:

a) Pela razão de distribuição (D)

Nesse relaciona-se a concentração total do metal na fase orgânica e a sua concentração total na fase aquosa. A concentração total é a concentração estequiométrica ou analítica, não importando a forma em que o metal esteja presente.

Assim teremos após a extração:

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

b) Pelo teor de extração (E ou %E)

Que relaciona o percentual do metal na fase orgânica em relação à quantidade total inicial na fase aquosa.

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

A relação entre o coeficiente de distribuição e a percentagem de extração pode ser interpretada pela expressão:

$$\%E = E = \frac{100 \times D}{D + (V_a/V_o)}$$

onde V_a é o volume da fase aquosa e V_o é o volume da fase orgânica.

Um gráfico de %E versus pH gera um grupo de sigmoides cuja posição em relação ao valor de pH é função da constante de extração para um determinado sistema, obviamente mantendo-se constantes outras variáveis /76/.

III.3 - Sistemas de Extração Líquido-Líquido Homogêneo

O sistema líquido-líquido composto por água e carbonato de propileno é heterogêneo. Ao elevar-se a temperatura desse sistema acima de 70°C o mesmo torna-se homogêneo.

Este fenômeno foi usado por MURATA et alii /4/, que conseguiram extrair Mo(VI) quando aqueceram água e carbonato de propileno a 70°C e depois resfriaram o sistema à temperatura ambiente. O mesmo sistema foi usado na extração de complexos de TTA com Fe(III) /45/. O uso do complexante TTA e carbonato de propileno a 73°C foi usado por HONG et alii /22/ no estudo do comportamento de vários íons metálicos. Embora tivessem conseguido baixa extração de níquel e zinco, e extração quantitativa para ferro e cobre, os autores chamam atenção para as potencialidades da técnica.

III.4 - Extração por Fase Única

O primeiro trabalho em fase única foi realizado por BELCHER et alii /4/. Nesse, os autores se preocuparam tão somente na obtenção de quelatos para análise em cromatografia em fase gasosa. Um sistema líquido homogêneo composto por água, etanol e clorofórmio foi usado pelos autores. A evaporação de água do sistema até rompimento do equilíbrio ou a adição de água em excesso até rompimento do equilíbrio foram os procedimentos adotados. A fase orgânica então era diretamente analisada.

III.4.1 - Extração líquido-líquido por fase única

A utilização de sistemas líquidos ternários homogêneos (Sistema FU) como técnica analítica de extração por solventes foi proposto por MARTINS /32/.

Enquanto na extração convencional o uso de um sistema heterogêneo conduz muitas vezes a uma velocidade de extração lenta, necessitando-se em alguns casos muitas horas de agitação para atingir-se o equilíbrio, na extração por fase única a homogeneidade do sistema permite a formação instantânea de complexos.

Como a separação de fases consiste em verter o sistema FU a excesso de água (ou vice-versa) e nesse momento já se tem o fenômeno da extração FU, isso faz com que seja a técnica FU extremamente rápida. Outro aspecto em que a técnica de extração FU apresenta vantagens refere-se à quantidade de agente complexante a qual, neste caso, não precisa apresentar-se em gran-

de excesso, como normamente acontece na extração pela técnica líquido-líquido convencional /13/. Contudo, a extração de grandes quantidades de material é um problema a ser superado no caso de extração FU. As condições envolvidas com o próprio equilíbrio da fase única, e a limitação da quantidade de água que participa do sistema monofásico, conduzem ao estabelecimento de um limite da espécie extraída relacionado com a solubilidade dessa espécie. Mesmo assim, a extração FU parece ser uma técnica promissora para ser usada na purificação e enriquecimento de amostras por um processo de "descontaminação" como no caso de eliminação de ferro de materiais contendo outros íons de interesse /69/.

Um importante parâmetro a ser considerado em qualquer processo de extração por solventes é a natureza do agente complexante e as propriedades do solvente utilizado para solubilização do complexante. Por outro lado, na extração FU que envolve um sistema extratante ternário, em relação aos solventes, torna-se importante o solvente auxiliar (consoluto) que é parte integrante do sistema com grande influência nos resultados obtidos /50/. O sistema água-acetona-ciclohexano (ou benzeno) e tetrailtrifluoroacetona (TTA) como agente complexante foi usado por MARTINS /32/ para estudar a separação do ferro (III), cobre (II) e cobalto (II), mostrando assim, a viabilidade da nova técnica para a extração e separação de íons metálicos. A grande contribuição científica apresentada pelo trabalho de MARTINS, /32/, foi verificada e seguida por vários outros autores que estudaram outros sistemas variando importantes parâmetros de um

processo analítico de extração e separação, como o solvente extrator, consolut, agente complexante, concentração hidrogeniônica do meio e outros /64, 17, 27, 62, 67/.

O sistema água-etanol-metilisobutilcetona foi objeto de estudos de extração FU realizados por SILVA, J.F./67/, sobre as condições de extração de ferro (III), cobalto (II), níquel (II), cobre (II) e chumbo (II), usando como agente complexante tenoiltrifluoroacetona. As extrações rápidas e quantitativas em meio fracamente alcalino desses íons metálicos foram observadas pelo autor. Em meio moderadamente ácido foi possível a separação de ferro (III) de grandes quantidades de cobalto (II), níquel (II) e chumbo (II). EIRAS, /17/ usou o mesmo sistema na extração de cromo (III) e manganês (II). REIS, /49/ no estudo da extração de ítrio, lantânio, praseodímio, európio e gadolínio, confirmou a utilidade deste sistema de solventes na extração FU bem como a de TTA como agente complexante.

O sistema água-etanol-metilisobutilcetona foi usado anteriormente por SILVA, J.F./67/ e outros pesquisadores que estudaram o comportamento de íons metálicos em face da extração por fase única /49, 17/. Nesses trabalhos anteriores as vantagens do uso do etanol como solvente auxiliar (consolut) em lugar de acetona, empregada por outros investigadores nas extrações FU /34, 66/, foram discutidas, enfatizando-se a sua completa solubilidade em água (equivalente à da acetona) e o seu baixo custo. Etanol, em lugar de acetona, foi também usado em estudos de extração FU com outros sistemas ternários tendo álcool amílico /27/ ou clorofórmio /62/ como solvente extratante. SILVA, J.F. /70/,

EIRAS /18/ e REIS /51/, discutiram as vantagens do emprego de metilisobutilcetona como solvente extratante. Alguns trabalhos salientam a sua polaridade capaz de aumentar a capacidade de extração de íons complexos polares, chegando a atuar como complexante em certos casos / 5 /. Por sua vez, metilisobutilcetona, isto é, 4-metil-2-pentanona, ou hexanona, tem sido empregada extensamente como solvente extratante em separações, usando-se extrações líquido-líquido convencional /23, 16, 13, 2/ e apresenta outra característica importante que é a propriedade de retardar a decomposição de TTA /12 /. O aumento da emissividade / 8 / permite a determinação de pequenas quantidades de metais por fotometria de chama e, conseqüentemente, por espectrofotometria de absorção atômica /20, 47, 19 /. Esse efeito é de grande importância, principalmente quando a sensibilidade da análise é um fator importante em extrações convencionais ou extração FU. A solubilidade da metilisobutilcetona é de 2,15 ml/ 100 ml de água / 20/.

III.5 - O Complexante Tenoiltrifluoroacetona

Tenoiltrifluoroacetona é uma das várias beta-dicetonas introduzida como reagente analítico por REID & CALVIN /48 /. A simbologia deste reagente pode ser TTA /43, 31, 12, 13 / ou HTTA / 77, 52, 14/. Sua grande aplicação deve-se à formação de complexos com um grande número de íons metálicos, usada principalmente, na separação analítica de íons, por extração líquido-líquido convencional. POSKANZER & FOREMAN fizeram um estudo su

mário sobre os coeficientes de distribuição de uma série de com
plexos de TTA com vários elementos. Usaram o sistema água-benzen
o sob condições controladas em relação a diversos parâmetros
que influenciam no mecanismo das extrações dos complexos consi-
derados /46 /. TTA normalmente se apresenta como sólido cristalin
o, amarelo claro que funde entre 42,5°C e 43,2°C, de massa mo-
lecular 222,2, sensível à ação da luz, podendo ser purificado
por destilação à pressão reduzida /77, 48 /. Este reagente é muit
o pouco solúvel em água, mas bastante solúvel em diversos sol-
ventes orgânicos, como o benzeno, tolueno, xileno e metilisobu-
tilcetona os quais têm sido empregados em extração líquido-líquid
o convencional /13/.

O aumento da extração de ferro (III) com tenoiltri-
fluoroacetona usando metilisobutilcetona como solvente extratant
e foi demonstrada por SEKINE e KOMATSU /61/.

As soluções do reagente em causa, nos solventes men-
cionados, têm sido usadas numa faixa de concentração de 0,1 M a
0,5 M, já que em concentrações mais baixas, as separações de
metais costumam ser lentas e incompletas / 6 /.

Tenoiltrifluoroacetona ou 2-tenoiltrifluoroacetona, cuj
a nomenclatura expressa-se melhor por 4,4,4-trifluoro-1-(2-tien
il)-1,3-butanodiona /79/, apresenta-se em três formas que são
indicadas na Figura III.1.

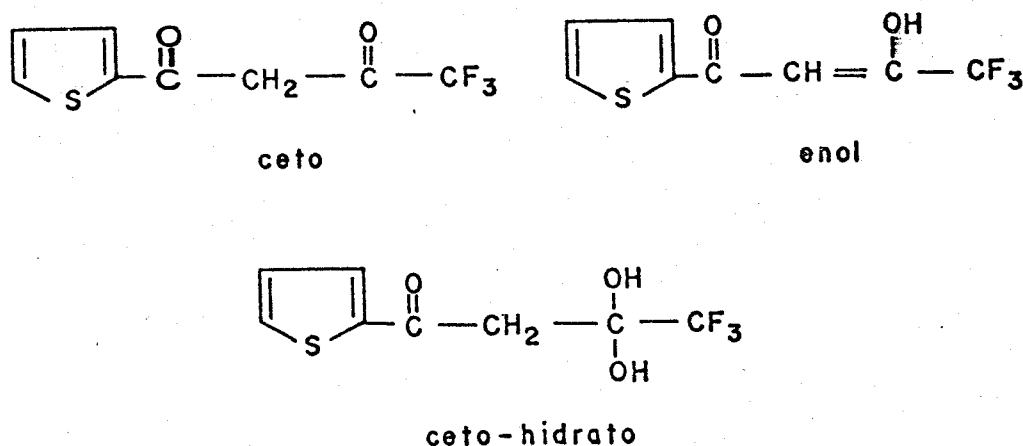


Figura III.1 - Formas ceto, enol e ceto-hidrato de TTA

O reagente em foco existe quase que inteiramente na forma de ceto-hidrato em soluções aquosas; em benzeno ele se encontra cerca de 11% na forma ceto-hidrato e o restante como enol /26/. Em soluções diluídas de ácidos, o seu coeficiente de distribuição tem o valor de 40, correspondendo a não mais que 2,5% de TTA na fase aquosa. Valor de pKa igual a 6,38, para uma força iônica zero, à 25°C, atribui-lhe a vantagem do seu uso para extrações em baixos valores de pH, evitando-se a hidrólise de determinadas espécies iônicas /13, 46/.

COOK e TAFT /11/ estudaram o comportamento de tenoil trifluoroacetona em soluções aquosas e verificaram que a sua de composição em ácido trifluoroacético e acetiltiofeno é favorecida em relação à enolização quando o pH da solução for elevado acima de nove, o que sugere cuidados especiais quando trabalhos

de extração com este reagente forem realizados a valores mais elevados de pH.

A formação dos quelatos metálicos a partir da forma enólica de TTA, os quais são geralmente extraíveis com grande taxa de distribuição fase orgânica/fase aquosa, apresenta uma estrutura semelhante à Figura III.2.

TTA por ser uma beta-dicetona fluorada é um reagente mais ácido que acetilacetona, por exemplo, permitindo que se façam extrações a mais baixos valores de pH /56/.

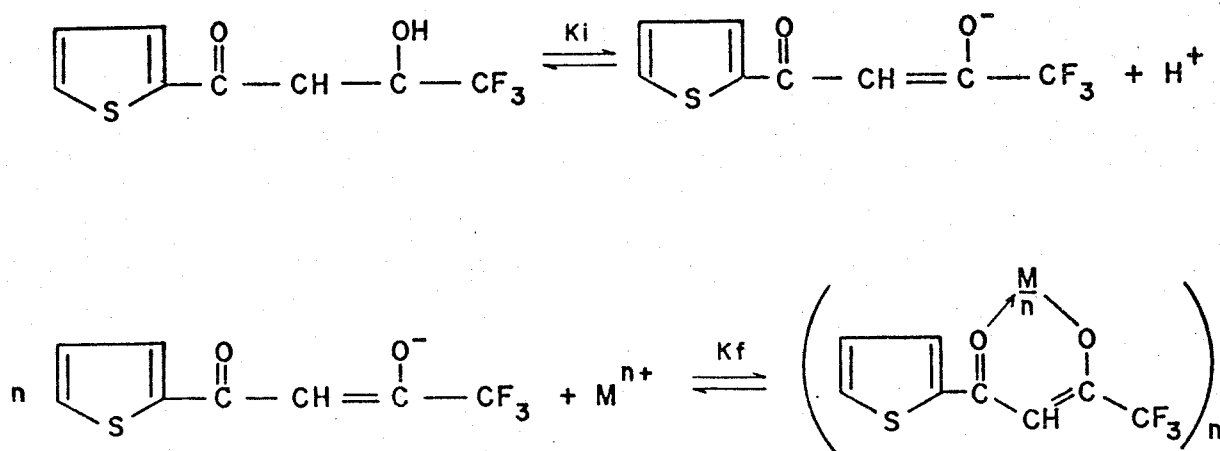


Figura III.2 - Ionização do TTA e quelação do íon M^{n+} .

A aplicação dos processos de extração por solventes tanto na forma convencional como na forma de extração em uma só fase (por exemplo, extração FU), torna-se mais eficaz e mais versátil quando várias técnicas auxiliares e/ou alguns artifícios são utilizados como complementos ou aditivos durante qualquer das etapas da extração. Não somente a escolha adequada do complexante, o acerto do pH e o uso de mascarante ou de aceleradores da extração (agentes "Salting-out"), mas outros procedimentos têm sido recomendados para aumentar a relação de distribuição dos solutos entre as fases aquosa e orgânica para melhorar a seletividade das extrações.

III.6 - Complexação e Extração FU de Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II) e Pb(II) com TTA, usando o Sistema FU Água-Etanol-MIC e TTA

Em meio nítrico e usando o sistema FU água/etanol/MIC e TTA, SILVA, J.F. /67/ realizou um estudo de complexação e extração dos elementos ferro, cobalto, níquel, cobre e chumbo.

Em concordância com o trabalho de MARTINS /32/, ferro foi empregado por SILVA, J.F. /67/ na determinação do comportamento de algumas variáveis do sistema FU mencionado.

A concordância da curva de extração com a curva de complexação mostra que este elemento é facilmente e rapidamente extraído, mesmo em baixo valor de pHFU ou seja pHFU menor do que dois.

Cobalto é outro elemento que apresenta concordância nas curvas de complexação e extração, sendo que a complexação e extração se iniciam em pHFU próximo de 3,0 e a extração quantitativa ocorre em pHFU próximo de 6,0.

Comportamento semelhante neste sistema usado por SILVA, J.F. /67/ ocorre para níquel, cobre e chumbo. A diferença básica ocorre quanto ao início da complexação e extração sendo para o níquel o pHFU onde se inicia a complexação e sua extração é próximo de 2,5. Para o cobre o pHFU do início de sua complexação e extração nesse sistema FU é próximo de 1,0.

Inicia-se a complexação e extração de chumbo em pHFU próximo de 4,0.

Os resultados obtidos por SILVA, J.F. /70/ são que todos elementos em estudo, menos o zinco, podem ser extraídos quantitativamente de maneira imediata por TTA, usando o sistema água/etanol/MIC.

Em relação à concentração do complexante foi verificado que pode ser usado indistintamente TTA 0,10 M ou 0,05 M em MIC, não modificando no entanto, o rendimento das extrações na FU.

Entre os elementos estudados a separação é dificultada quando ferro e cobre estão presentes e nessa condição a utilização de extrações FU sucessivas na fase orgânica por 3 ou 4 vezes, serão suficientes para se conseguir a eliminação do cobre da fase orgânica.

A necessidade de adição de ácido à fase aquosa do sistema FU antes de adicionar etanol se deve a hidrólise do ferro,

fenômeno este observado pelo aparecimento da cor amarelo-brilhante, se o procedimento de acidificação não for suficiente antes da adição do etanol.

Os resultados obtidos com a extração conjunta dos metais, variando-se a concentração do TTA, e usando-se solução coquetel (todos os metais numa única solução), foram bons e o comportamento do sistema FU nestas extrações foi semelhante àquele obtido quando da extração de cada metal separadamente.

III.7 - Complexação e Extração FU de Zn(II)* com TTA usando o Sistema FU Água-Etanol-MIC e TTA

Nesse sistema o estudo de complexação e extração para o zinco não foi ainda realizado. Um estudo feito por SILVA, J. /66/ usando o sistema FU água-acetona-benzeno e TTA mostrou que em pHFU 6,1 o complexo tem um máximo de absorção localizado em 390 nm. Embora o autor não tenha conseguido construir a curva de complexação para o zinco cujo complexo absorve na mesma região de absorção do TTA, o teor de extração de zinco neste sistema FU e pHFU 6,1 foi de 94% quando é adicionado acetato de sódio 0,10 M aquoso. Conclui o autor que os pronunciados efeitos cinéticos observados, sugerem uma interessante linha de estudo.

(*) Em nosso trabalho, ferro, cobalto, níquel, cobre, zinco e chumbo foram sempre empregados nos estados de oxidação de Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) e Pb(II), por isso, daqui por diante, deixaremos de usar o número de oxidação na notação do metal.

III.8 - Reextração

A reextração é uma técnica analítica auxiliar do método de extração líquido-líquido convencional. Esta consiste no retorno de uma ou mais espécies de uma fase orgânica para uma fase aquosa devidamente ajustadas as suas variáveis /39, 53/.

III.8.1 - Reextração líquido-líquido convencional

Ao agitar conjuntamente um extrato orgânico com uma solução aquosa apropriada as espécies removidas do extrato orgânico podem ser inorgânicos (íons metálicos) e/ou orgânicos. Assim, o resíduo de complexante (TTA) pode ser retirado do extrato orgânico por uma solução alcalina /80, 1/.

O método comumente usado na reextração de íons metálicos, consiste na agitação de um extrato orgânico com uma solução aquosa cuja concentração hidrogeniônica (pH) é devidamente ajustada. Se esse e outros parâmetros forem ajustados devidamente, o retorno de um ou mais íons poderá ser controlado /39, 6/, tornando-se assim, possível a separação de elementos através da reextração.

Estudos de reextração num extrato benzênico contendo os complexos de ferro, estrôncio, cálcio, ítrio, zinco, alumínio e berílio, mostraram que alguns complexos foram destruídos por ácido clorídrico concentrado, levando para isto de 15 minutos a 40 horas / 7 /.

A técnica de reextração é comumente usada quando se

trabalha com pequena quantidade de elementos e seus coeficientes de distribuição nas mesmas condições de extrações não são suficientemente diferentes, ou a quantidade dos elementos presentes é da mesma ordem de grandeza /81/.

Segundo SANDELL e ONISHI /55/, variações na reextração podem ocorrer para metais complexados quando se usa o mesmo reagente, isto porque nem todas as reextrações são reversíveis. Os complexos de Ni e Co com ditizona em clorofórmio não são facilmente reextraídos para uma fase aquosa ácida. Esse comportamento pode ser devido à formação de complexos inertes. Já os complexos de Pb e Zn como ditizonatos são rapidamente reextraídos para uma fase aquosa ácida. Complexos de TTA com Fe (III), Sr(II), Co(II) e Zn(II) em benzeno são reextraídos rapidamente com HCl / 6 /.

III.8.2 - Reextração líquido-líquido por fase única

O extrato orgânico de uma extração FU não difere em muito daquele obtido no processo de extração convencional. Assim, a execução da técnica de reextração líquido-líquido por fase única não traria maiores problemas /35/, isto porque bastaria ao extrato orgânico obtido por extração FU adicionar o volume de consoluto adequado e o volume de solução aquosa devidamente ajustada.

O sistema assim constituído novamente será homogêneo e a decomposição de complexos do extrato orgânico será efetuada. Após a separação de fases (que será a reextração), os íons metálicos dissociados retornarão à fase "aquosa".

SANTOS /57/, usando o sistema FU água-etanol-MIC e TTA obteve bons resultados empregando a técnica de re-extração por fase única. A autora fez recomposição do sistema FU, utilizando a fase orgânica obtida por extração FU a qual foi adicionado consoluto e uma solução aquosa ácida. Se devidamente acidulada a solução aquosa provoca a decomposição dos complexos presentes no "novo" sistema FU. A complexação pelo TTA no "novo" sistema obedecerá às condições determinadas neste caso pelo pHFU. A utilização ou não desta técnica, dependerá exclusivamente da conveniência de se usar então, uma ou outra maneira de se fazer a reextração.

III.9 - Emulsão

Algumas combinações de líquidos imiscíveis podem formar emulsão quando o sistema heterogêneo é submetido a forte agitação /40/.

O tamanho das partículas dispersas apresenta geralmente diâmetro entre 0,1 μm e 10 μm , ou seja, são partículas maiores do que as partículas encontradas em sóis. Como em quase todo tipo de emulsão uma das fases é a água, podemos dividir esses sistemas em dois grupos:

a) (O/A) que tem a fase oleosa dispersa na fase aquosa.

b) (A/O) que tem a fase aquosa dispersa na fase oleosa.

Esta classificação é aceita por SHAW /63/. De acordo com esse autor existem diferentes maneiras que permitem identificar o tipo de emulsão:

1 - Geralmente as emulsões (O/A) apresentam uma textura cremosa e as emulsões (A/O) se apresentam com aspecto gorduroso.

2 - A emulsão se mistura facilmente com um líquido miscível como meio disperso.

3 - A emulsão pode ser rapidamente colorida por meio de corantes solúveis no meio de dispersão.

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

Do ponto de vista analítico em operações de extração líquida a estabilidade ou a permanência da dispersão é a propriedade mais importante da emulsão, isto porque é necessário a separação de fases /78/. Na "quebra" de emulsão, a sedimentação e coalescência das partículas dispersas devem ocorrer.

A "quebra" da emulsão pode ocorrer por centrifugação, congelamento, destilação, filtração e aplicação de campos elétricos intensos. Quando aplicado um campo elétrico intenso os fatores envolvidos são a eletroforese no caso de emulsão (O/A) e a deformação das partículas no caso de emulsão (A/O) /63 /.

Às vezes emprega-se mistura de solventes, adição de solventes diluentes e adição de sais neutros para evitar a formação de emulsões. Outro processo possível para evitar a emulsificação é permitir que uma pequena quantidade da fase aquosa entre em contato com uma relativa quantidade grande de fase orgânica /40/. Os problemas emulsificantes não são comuns em processo de extração líquido-líquido com fins analíticos. Novos sistemas de extrações são estudados quando problemas de emulsão são de difícil controle.

MIC é um solvente extrator muito usado em extração líquido-líquido. SILVA /70/ destaca a utilização deste solvente e chama atenção para o fenômeno de não emulsificação do MIC usando-se a técnica de extração FU.

CLASSEN, A. e BASINGS, L. /10/ em trabalhos com MIC, chamam atenção para a toxidez dos vapores de MIC, dizendo que esse solvente não é muito volátil e tem ponto

de ebulição a 116°C, tendo esse solvente uma grande tendência a emulsificar. Esta tendência pode ser diminuída usando-se uma relação de 1:1 V/V de MIC e acetato de amila, cuja mistura permite extrair ferro tão bem quanto MIC puro.

CAPÍTULO IV

PARTE EXPERIMENTAL

IV.1 - Instrumental

As determinações de íons metálicos foram realizadas com um espectrofotômetro de absorção atômica modelo Zeiss FMD-3.

Concentrações hidrogeniônicas foram medidas com um peagâmetro modelo Metrohm E-512, munido de eletrodo de vidro do tipo combinado tendo como eletrodo de referência um eletrodo de calomelano saturado.

Os volumes usados das soluções-estoque foram transferidos com o emprego de microbureta de pistão (Metrohm), provida de ponteira de 0,5000 ml. As medidas foram realizadas no intervalo de 0,1 a 0,4 ml com exceção de alguns pontos da curva de calibração onde volumes inferiores de 0,1 ml foram me di do s.

IV.2 - Equipamento de Vidro

Balões volumétricos e pipetas de transferência foram aferidos usando-se água deionizada numa temperatura ambiente que variou de 20 a 25°C.

As buretas não foram aferidas.

Os frascos onde se formava a solução FU foram obtidos de embalagens comerciais para comprimidos, com capacidade de 40 ml, medindo 7,0 cm de altura e 3,0 cm de diâmetro.

Os frascos de separação com torneira de teflon foram de 250 ml de capacidade.

Sempre que necessária a lavagem dos equipamentos de vidro era realizada usando-se solução sulfocrômica.

IV.3 - Reagentes

Os reagentes utilizados foram todos de grau analítico (P.A.) e não sofreram quaisquer processos de purificação anterior ao seu uso.

Reagentes	Origem
Tenoiltrifluoroacetona	Aldrich
Etanol (álcool absoluto)	Merck
Metilisobutilcetona	Rhodia
Ácido nítrico concentrado	Carlo Erba e Merck
Ácido perclórico	Merck
Hidróxido de sódio em pastilhas	Carlo Erba
Hidróxido de amônio	Carlo Erba
EDTA dissódico	Geel
Tiocianato de potássio	Ecibra
Oxalato de sódio	Fisher

IV.4 - Solução Estoque

As soluções estoque foram preparadas de acordo com os procedimentos descritos, utilizando-se aparelhagem devidamente calibrada e balança analítica.

IV.4.1 - Solução estoque de ferro

Fio de ferro Fisher (99,9% de pureza) que estava atacado por uma camada de óxido, foi devidamente limpo usando-se lixa fina para metal, depois lavado com água deionizada e seco com acetona, então dissolvido em 7,5 ml de ácido nítrico concentrado e 7,5 ml de água deionizada. Após dissolução total evaporou-se em banho-maria, até secura.

Adicionou-se 1,5 ml de ácido nítrico concentrado e cerca de 5,0 ml de água deionizada. Após ligeiro aquecimento em chapa quente, transferiu-se a solução quantitativamente do béquer para balão volumétrico. Completou-se até a marca com solução aquosa nítrica ($\text{pH} = 1,0$), obtendo-se a solução estoque com concentração de 1998 mg de Fe por litro de solução. Pesaram-se 1,99721 g de ferro.

IV.4.2 - Solução estoque de cobalto

Aproximadamente 10,0 g de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Baker, seco, foram dissolvidos em 6,5 ml de ácido nítrico concentrado e cerca de 5,0 ml de água deionizada. Transferiu-se quantitativamente para balão volumétrico e completou-se o volume até a marca com solução nítrica ($\text{pH} = 1,0$). Esta solução foi padronizada

por titulação complexométrica com EDTA usando Murexida como indicador / 60/, obtendo-se o valor de 1972 mg de Co por litro de solução.

IV.4.3 - Solução estoque de níquel

Dissolveu-se níquel metálico em pó, Merck (99,7% de pureza) em 20,0 ml de ácido nítrico 6,0 M à quente. Evaporou-se a solução até secura. O resíduo foi dissolvido com solução nítrica (pH = 1,0), transferido quantitativamente para balão volumétrico. Completou-se o volume, até a marca com solução nítrica pH = 1,0, obtendo-se uma concentração de 2237 mg de Ni por litro de solução. Pesaram-se 2,24057 g de níquel.

IV.4.4 - Solução estoque de cobre

Cobre metálico Baker (99,9% de pureza) em lâminas foi reagido diretamente com 10,0 ml de ácido nítrico concentrado e 5,0 ml de água deionizada. Evaporou-se completamente a solução em banho-maria. O resíduo foi dissolvido com suficiente solução nítrica 0,1 M e transferido quantitativamente para um balão volumétrico. Usando a mesma solução de transferência, completou-se o volume até a marca.

A concentração final da solução foi de 2011 mg de Cu por litro de solução. Pesaram-se 2,01021 g de cobre.

IV.4.5 - Solução estoque de zinco

No preparo desta solução foi usado óxido de zinco Merck (99% em ZnO). Após dissolução do óxido com 5,0 ml de ácido nítrico concentrado, a solução foi aquecida em banho-maria, até secura. Na dissolução do resíduo usamos solução nítrica 0,1 M. Esta solução ácida também foi usada para transferir quantitativamente a solução para um balão volumétrico. Após completar o volume a concentração final foi de 1980 mg de Zn por litro de solução. Pesaram-se 2,48576 g de zinco.

IV.4.6 - Solução estoque de chumbo

Chumbo metálico Baker (99,5% de pureza) foi dissolvido com 8,3 ml de ácido nítrico concentrado e 10,0 ml de água deionizada. A velocidade da reação foi aumentada fazendo-se aquecimento em chapa quente. Após dissolução total prosseguiu-se com a evaporação em banho-maria até secura. Ao resíduo adicionou-se solução nítrica 0,1 M até dissolução. Com a mesma solução foi transferido quantitativamente o chumbo para balão volumétrico e completado o seu volume até a marca. A concentração final obtida foi de 1987 mg de Pb por litro de solução. Pesaram-se 1,99414 g de chumbo.

IV.4.7 - Solução mistura (solução coquetel)

Uma solução contendo todos os íons em estudo foi preparada para a avaliação do procedimento de reextração convencional investigado no presente trabalho. Um certo volume de ca

da solução estoque dos íons foi transferido sucessivamente para um bēquer de 250 ml e levado à secura em banho-maria. O resíduo total foi dissolvido em quantidade suficiente de solução nítrica 0,1 M e a solução obtida transferida quantitativamente para balão volumétrico.

Completoou-se o volume até a marca, com a mesma solução de HNO_3 0,1 M, obtendo-se uma solução mistura com $\text{pH} \approx 1,0$ e contendo todos os íons de interesse, e uma concentração de:

Elemento	Concentração
Ferro	1988 mg . ℓ^{-1}
Cobalto	1963 mg . ℓ^{-1}
Níquel	2223 mg . ℓ^{-1}
Cobre	2002 mg . ℓ^{-1}
Zinco	1971 mg . ℓ^{-1}
Chumbo	1978 mg . ℓ^{-1}

IV.4.8 - Solução coquetel para curva de calibração

Esta solução foi preparada usando-se o mesmo procedimento e técnicas do preparo da solução mistura (IV.4.7) diferindo apenas na quantidade de um elemento adicionado que foi de dez vezes menor em relação a dos outros elementos, Zn.

IV.4.9 - Solução FU (solução em fase única)

Sempre que necessária sua preparação, a solução FU foi obtida numa relação de 1/2,5/3,25 em volume respectivamente, para água, MIC e etanol.

Estas soluções foram sempre preparadas no momento de seu uso durante o estudo das reextrações descritas, evitando-se principalmente, mudanças de concentração por evaporação dos solventes. Na preparação da solução FU foi sempre obedecida a seguinte ordem de adição de cada componente: água, etanol e MIC.

IV.5 - METODOLOGIA

Conforme nossos objetivos, neste trabalho, foi empregado em toda sua extensão a técnica de extração por fase única, descrita anteriormente (ver Introdução, p. 4) usando-se a aparelhagem comum mostrada abaixo:

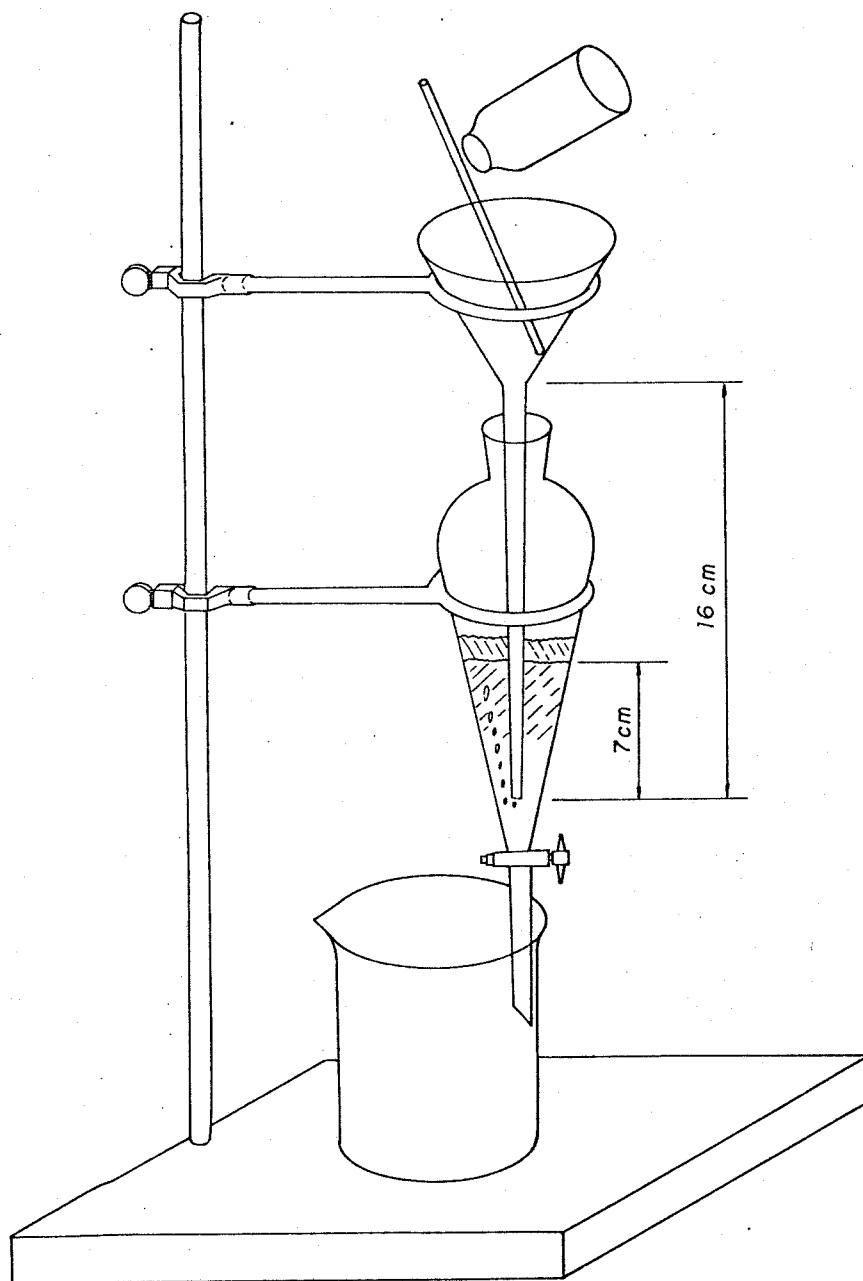


Figura IV. 1 - APARELHAGEM COMUM USADA EM EXTRAÇÃO POR Fu .

IV.6 - Procedimento para Extração FU

As extrações por fase única dos íons considerados de interesse, foram levados a cabo utilizando-se o procedimento recomendado por SILVA /72/, em trabalho de tese anterior conforme apresentado graficamente na Figura II.2.

A solução contendo cada íon (cerca de 0,2 ml) da solução estoque correspondente foi adicionada a cerca de 1,8 ml de solução nítrica 0,5 M. Nosso objetivo era trabalhar com 400 µg de cada elemento. Como as concentrações das respectivas soluções estoque dos elementos eram diferentes, uma pequena variação nos volumes usados dessas soluções logicamente ocorria, isto para que pudéssemos ter a mesma quantidade necessária dos elementos. Naqueles procedimentos onde se trabalhou com solução mistura o volume usado foi de 0,2000 ml, logicamente a quantidade dos elementos foram ao redor de 400 µg. Em ambos os casos adicionam-se em seguida 7,5 ml de etanol absoluto e, por último, 5,0 ml de solução de TTA em MIC nas concentrações adequadas.

O pHFU da solução FU assim obtida é cerca de 0,6 unidades. Acerta-se a concentração hidrogeniônica da solução FU com solução de hidróxido de amônio de diferentes concentrações e/ou solução de ácido nítrico de diferentes concentrações. Essa escala de leitura de concentração hidrogeniônica em FU é arbitrária.

Proposta por MARTINS /32/ e usada em diversos trabalhos de extração por FU /57, 64, 67/.

A escala consiste em acertar o peagômetro diretamente com dois tampões aquosos. Em nosso trabalho esses tampões foram de biftalato de potássio a pH igual a 4,0 e outro de solução de bôrax a pH igual a 9,0.

Embora não tenhamos informações da relação pHFU e pH em meio aquoso, e também do comportamento de TTA em FU quanto à sua decomposição, tomamos cuidados especiais quando se fazia o acerto do pHFU.

A literatura /11, 46/ chama atenção para o fenômeno de hidrólise do TTA em meio aquoso, em pH acima de 9,0, quando se trabalha em extrações líquido-líquido convencional. A solução FU com seus parâmetros ajustados verte-se em um funil de decantação, contendo água deionizada a 40°C com auxílio de um funil de filtração, de haste alongada e vazão controlada, mostrados na Figura IV.1.

A vazão de água do nosso funil de filtração, de haste alongada foi de 29 ml em 13 segundos.

Outra preocupação nossa foi o controle da altura de coluna de água por onde deveria emergir a fase orgânica. Assim, usamos funil de separação de 250 ml em forma de pera e funil de haste longa de modo a permitir uma coluna de água igual a 7,0 cm de altura.

IV.7 - Procedimento para Reextração com Solução Nítrica

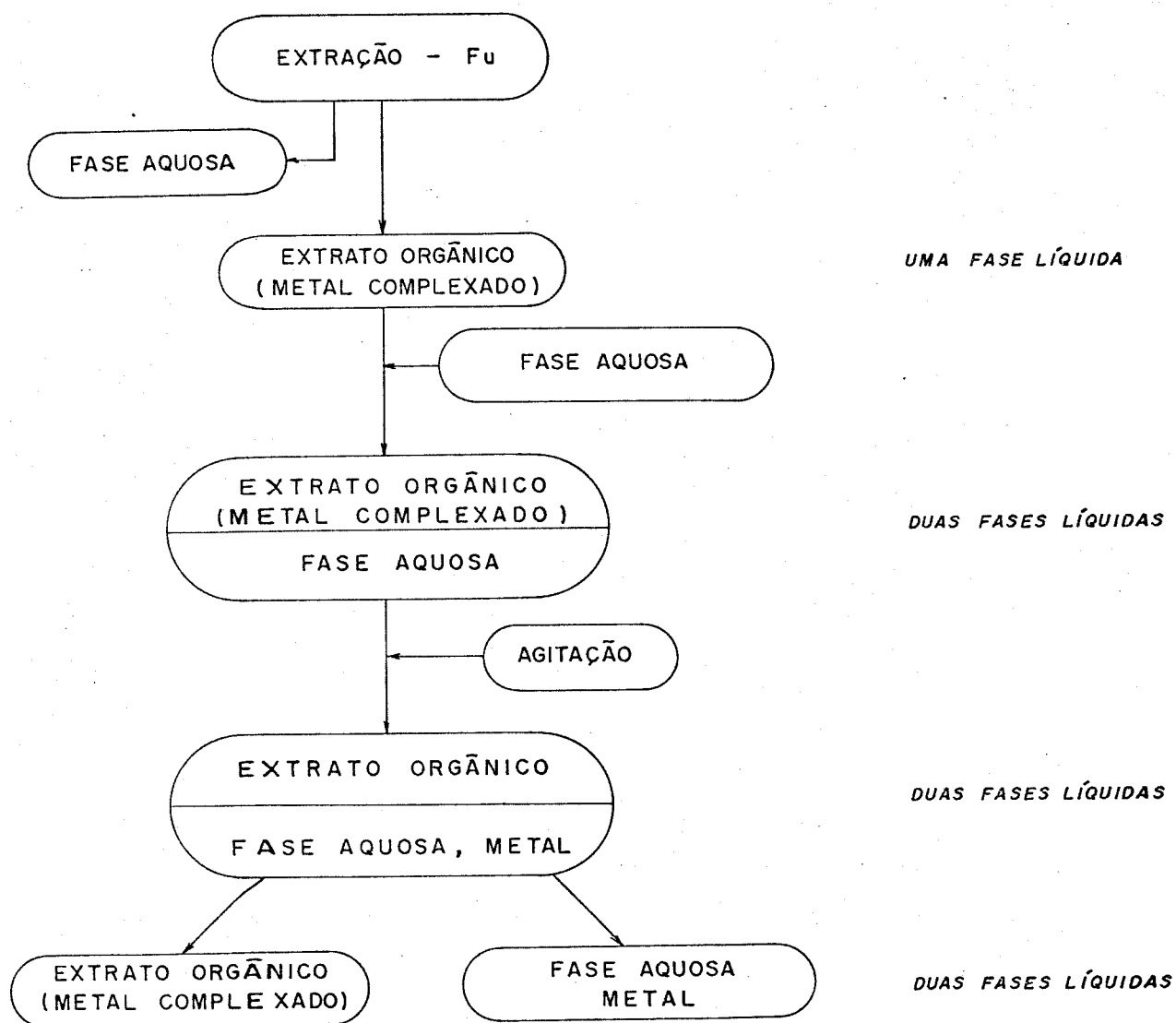


Figura IV.2 - DIAGRAMA DE BLOCOS DA REEXTRAÇÃO

A reextração de cada elemento separadamente ou conjuntamente na amostra sintética (solução coquetel) conforme procedimento esquematizado na Figura IV.2 foi estudada em diferentes valores de pH da solução reextratora.

Após o rompimento do equilíbrio por adição da solução FU em 40,0 ml de água deionizada a 40°C e separação das fases orgânica (FO) e aquosa (FA), a FO que contém o íon ou os íons em estudo foi tratada com 10,0 ml de solução nítrica na concentração adequada e agitou-se por cinco minutos. Deixou-se em repouso até separação nítida das fases. Procedeu-se ao isolamento por simples decantação. Uma certa quantidade de água deionizada, cujo pH sempre mantinha próximo de 6,0, era usada na lavagem da fase orgânica. Adicionaram-se 5,0 ml de HNO_3 1:1 (V/V) à FO e também à FA. Mesma quantidade de HNO_3 1:1 (V/V) era adicionada à FA da extração FU contendo cerca de 60,0 ml de água (40,0 ml de água de separação, cerca de 7,0 ml de etanol e cerca de 10,0 ml de água usada para lavagem da FO). Os três béqueres foram então colocados em banho-maria para evaporação até secura. Embora a literatura /54/ chame atenção para possíveis pequenas explosões quando da evaporação de MIC na presença de ácido nítrico, este fenômeno não foi por nós observado. O autor não diz se a evaporação é realizada em banho-maria ou chapa quente.

Acrescentaram-se 5,0 ml de ácido nítrico concentrado e 1,0 ml de ácido perclórico concentrado, deixando-se evaporar em chapa quente até secura. Este é o tratamento de matéria orgânica realizado durante todo nosso trabalho, se necessário

acrescentávamos mais ácido nítrico concentrado e ácido perclórico concentrado.

IV.8 - Determinação Quantitativa dos Elementos

Após os procedimentos recomendados para a extração FU e reextração convencional de cada sistema de interesse e as fases aquosa (duas) e orgânica terem sofrido o processo de digestão seguida de evaporação: adicionou-se então, solução nítrica 0,1 M, fez-se um ligeiro aquecimento antes da transferência quantitativa para balão volumétrico e obteve-se a solução final para dosagem por espectrofotometria de absorção atômica, tendo como referência uma curva de calibração feita a partir da solução estoque de cada metal, com as condições do aparelho acertadas de acordo com o manual do instrumento. Naqueles casos onde a amostra continha todos elementos, a referência era uma curva de calibração feita a partir da solução coquetel preparada conforme item (IV.4.8).

CAPÍTULO V

V.1 - Avaliações Preliminares das Variáveis para Obtenção do Extrato Orgânico

Para que pudéssemos aplicar a técnica de reextração convencional é óbvio que o primeiro passo a ser dado seria escolher as condições e técnicas favoráveis para se obter o extrato orgânico contendo uma ou mais espécies de interesse.

A técnica seria a extração-FU, já que nosso trabalho visava estudar o comportamento dos íons Fe, Co, Ni, Cu, Zn e Pb em relação à técnica de reextração convencional* após terem sido extraídos usando baixa concentração de TTA.

A literatura sobre extração-FU/67/, mostra que Fe, Co, Ni, Cu e Pb são extraídos quantitativamente em pHFU próximo de 6,0 (Figura V.1). Esses resultados foram obtidos usando a solução-estoque de cada metal. Ao variar a concentração de TTA em FU para $1,72 \times 10^{-2}$ M, resultados idênticos foram obtidos quanto ao rendimento de extração FU para esses elementos.

SILVA, E.A.B. /65/, usando o sistema água-etanol - MIC e TTA obtém os mesmos resultados de SILVA, J.F./67/ para os metais Co, Ni e Cu. Pela Tabela V.1 verificamos que a relação mo-

* Reextração convencional terá sempre o sentido de stripping. A expressão reextração será usada em substituição à expressão reextração convencional.

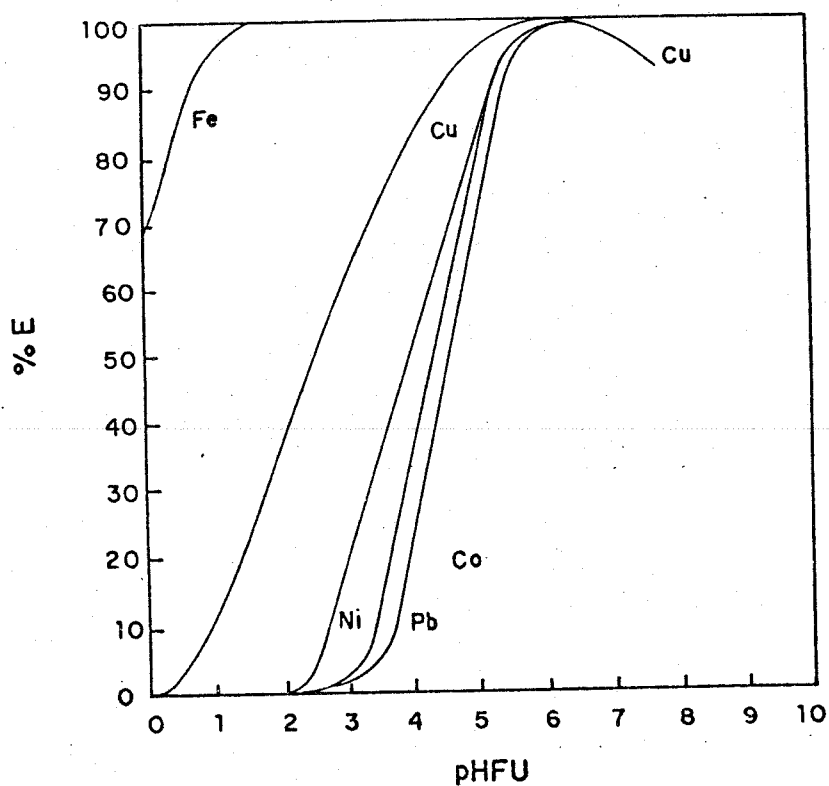


Figura V.1 - Curvas de extração FU de Fe, Co, Ni, Cu e Pb*.

Acerto do pHFU: NH_4OH

Volume de Solução FU: 14,5 ml

Sistema FU: Água-Etanol-MIC e TTA

Metal: 500 μg

Concentração TTA em FU: $3,45 \times 10^{-2} \text{ M}$

*SILVA, J.F. /67/.

Tabela V.1 - Relação Molar TTA/Metal (Co, Ni e Cu)

Volume de solução FU: 29,0 ml

Volume de água de separação: 80,0 ml

Sistema FU: Água-Etanol-MIC e TTA

Acerto do pHFU com NH_4OH (A) *

Acerto do pHFU com NaOH (B) *

	Relação Molar TTA/Metal	
	(A) *	(B) *
Co	29	74
Ni	29	74
Cu	32	72

(A) * Dados de /67/

(B) * Dados de /65/

Assinalamos que a diferença da relação molar usada pelos autores chega a mais de duas vezes.

lar usada pelos dois autores é diferente.

A razão de enfatizarmos a relação molar é em função da observação feita por MARTINS/36/ no que se refere ao comportamento da complexação de Fe no sistema FU conforme é mostrado na Figura V.2.

Diz o autor /36/ que os deslocamentos das curvas de complexação podem ser analisadas de duas maneiras:

a) para baixa concentração de TTA, a competição do íon Fe e dos íons hidrogênio em relação ao íon enolato (TTA^-) torna-se maior e, portanto, favorece a complexação quando o pHFU aumenta.

b) a velocidade de complexação torna-se cada vez menor e, como durante a titulação não se chega a um equilíbrio, o efeito aparece na forma de deformações das curvas de complexação. Estes fatos aliados a outras técnicas, por exemplo, a reextração, podem levar a separação de íons.

Um dos nossos objetivos é verificar a influência da baixa concentração de TTA no processo da reextração. Decidimos pela obtenção do extrato orgânico, com cada metal, através da extração FU usando a relação molar mostrada na Tabela V.2.

Também SANTOS /57/, usando condições semelhantes, ou seja, concentração de TTA em FU igual a $1,72 \times 10^{-2}$ M, volume de FU igual a 29,0 ml e 400 μg de cada metal e ajuste do pHFU em 6,0 e pH da água de separação igual a 6,2 - consegue extrair quantitativamente os metais Fe, Co, Ni e Cu. O autor /58/ usa uma relação molar TTA/Metal duas vezes maior em relação àquela do sistema FU para obtenção do extrato orgânico, usado neste trabalho.

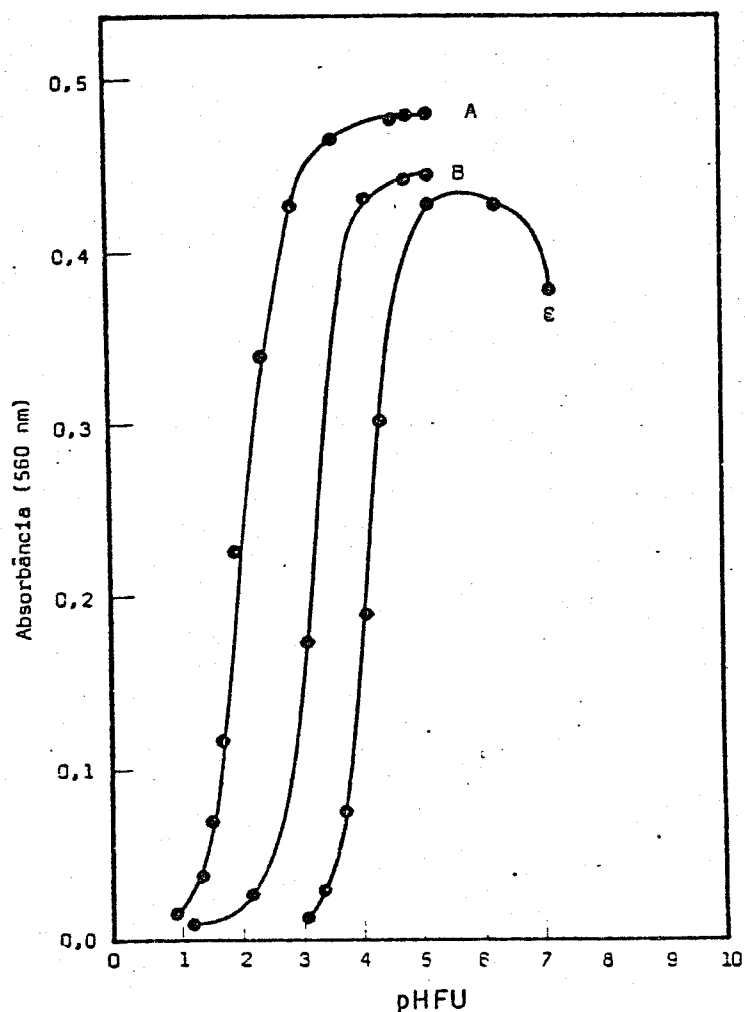


Figura V.2 - Complexação de Fe-TTA em FU. Efeito da concentração do quelante*.

Ferro: 250 μg (cloreto). Solvente: Ciclohexano.

Consoluto: acetona. FU: (10 / 25 / 100)

Volume total: 54 ml. Adição de NaAC 0,10 M (aq).

TTA adicionado: A - 10 ml 0,1 M; B - 10 ml 0,010 M;

C - 2 ml 0,010 M.

*MARTINS, W. /36/.

Tabela V.2 - Relação Molar TTA/Metal (Fe, Co, Ni, Cu, Zn e Pb)
para Extração FU

Quantidade de cada metal: 400 µg

Concentração de TTA em FU: $1,72 \times 10^{-2}$ M

Volume de MIC/TTA: 5,0 ml

Volume solução FU: 14,5 ml

Metal	Relação Molar
Fe	35
Co	37
Ni	37
Cu	40
Zn	41
Pb	130

V.1.1 - Curva de extração FU de zinco

A extração por Fu para Zinco, usando o sistema FU água-etanol MIC e TTA até o momento não havia sido estudado. Como pretendíamos estudar seu comportamento durante a reextração após extração FU, juntamente com os elementos Fe, Co, Ni, Cu e Pb precisávamos conhecer em separado se as condições nas quais os demais elementos são extraídos quantitativamente, serviam para extração FU de Zn. Como podemos observar pela Figura V.3, zinco começa a ser extraído em pHFU próximo a 2,5 e o máximo de extração ocorre em pHFU próximo de 6,0, à semelhança dos demais metais. Queremos chamar atenção que a relação molar TTA/Zn empregada foi aproximadamente igual àquelas empregadas para extração-FU dos outros elementos estudados em nosso trabalho.

Comparando nossos resultados com os da Figura V.1 verificamos que são perfeitamente concordantes, sendo assim, possível incluir o elemento zinco em nosso estudo de reextração juntamente com os outros elementos.

Resultados semelhantes aos nossos obteve JACKSON /24/ quando estudou a distribuição de zinco usando o sistema de extração líquido-líquido convencional. A concentração de TTA em MIC foi de 0,1 M. Os resultados obtidos pelo autor são mostrados na Figura V.4.

Ao compararmos a Figura V.3 e a Figura V.4, verificamos que, embora os processos de extração para zinco sejam completamente diferentes e que as concentrações de TTA na fase orgânica usadas sejam diferentes, as curvas são idênticas. Aumen-

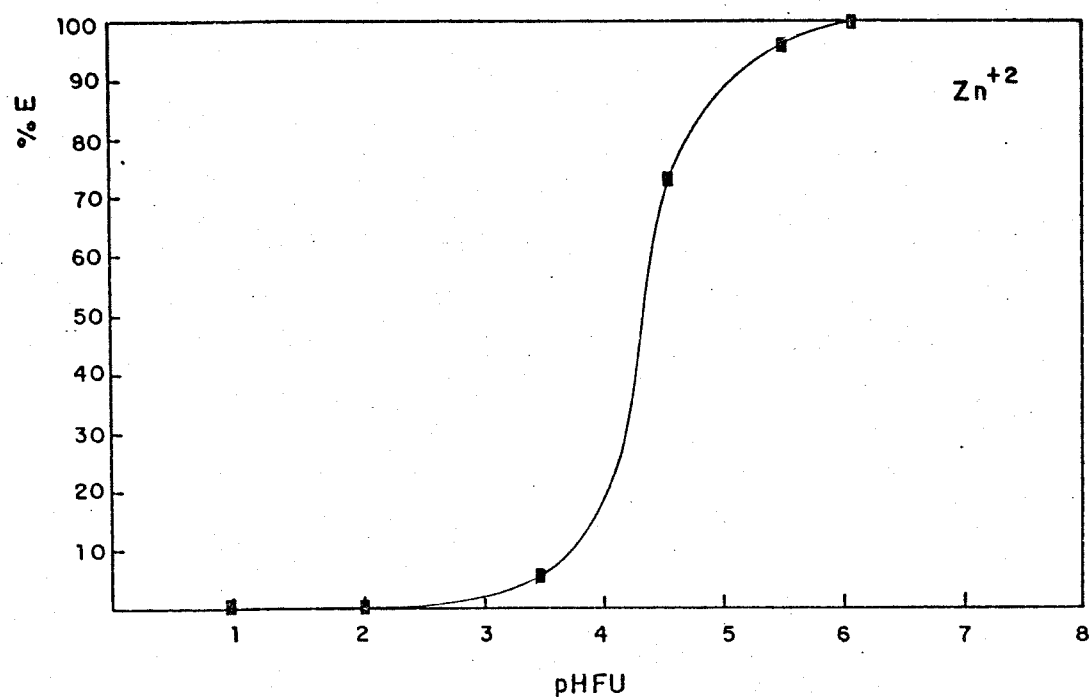


Figura V.3 - Curva de extração FU para zinco.

Volume fase única: 14,5 ml

Volume água separação: 40,0 ml

Temperatura água separação: 40°C

Relação molar TTA/Metal: 4:1

Zinco: 400 µg

Acerto do pHFU: NH₄OH

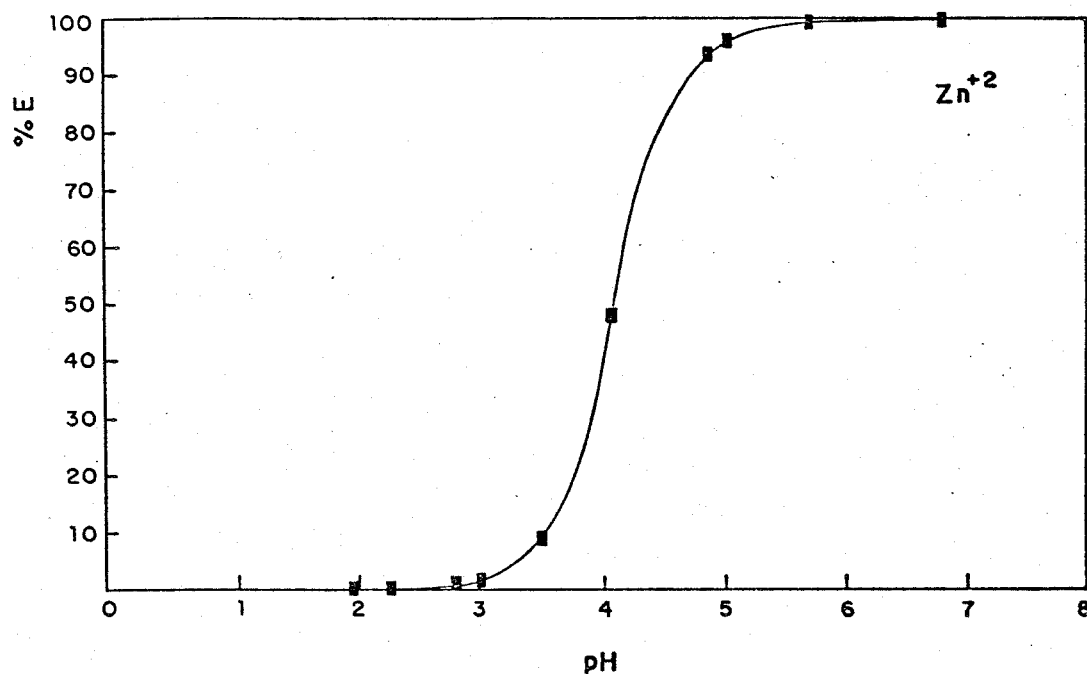


Figura V.4 - Curva de extração líquido-líquido convencional para zinco*.

Fase aquosa: 5 ml

Fase orgânica MIC: 5 ml

Concentração de TTA em MIC: 0,10 M

Tempo de agitação: 10 minutos

pH da fase aquosa medido após separação de fases

*JACKSON et alii /24/.

ta assim a nossa confiança em incluir o zinco entre os demais elementos para o estudo da reextração.

V.2 - Avaliações Preliminares para Realização da Técnica de Reextração Convencional

Obtido o extrato orgânico, é importante a fixação de algumas variáveis antes de iniciar o processo de reextração.

Fixamos inicialmente que faríamos agitação manual no sistema (extrato orgânico - fase aquosa) por 5 minutos. Esse tempo foi escolhido por não ser longo demais, possibilitando a aplicação da agitação manual. Por outro lado, o tempo não deveria ser muito curto porque teríamos o risco de obtermos variações não detectáveis pelos aparelhos e equipamentos de determinação à nossa disposição.

Todas as reextrações foram realizadas à temperatura ambiente.

A fase aquosa ou solução de reextração foi sempre preparada pouco antes de seu uso e foram sempre usados 10,0 ml medidos com auxílio de uma proveta. Achamos conveniente neste ponto rever o aspecto do número de fases obtidas durante todo o processo de nosso trabalho para determinação do teor de metal reextraído em função do pH da solução de reextração. Para cada ponto obtido tínhamos três fases líquidas a saber:

- 1) uma fase aquosa (FA_1) cujo volume é de mais ou menos 60,0 ml obtida após o processo de extração FU e a separa-

ção de fases. Essa fase contém etanol (7,5 ml) anteriormente usado na obtenção do sistema FU, água de separação ($\pm$ 40 ml) e água usada para lavagem do extrato orgânico ($\pm$ 10 ml);

2) uma outra fase aquosa (FA) que foi adicionada ao extrato orgânico (10,0 ml), mais a água usada para lavagem do extrato orgânico após agitação ($\pm$ 10 ml). Esta fase tem um volume de aproximadamente 20 ml;

3) uma fase orgânica (FO) composta basicamente de MIC podendo ou não conter os complexos em estudo. O volume desta fase é de aproximadamente 5 ml.

É bom salientarmos que faremos pouca referência a FA₁ porque esta fase aquosa só foi utilizada como controle na verificação do teor de extração FU.

Naqueles casos onde não se verificava a extração FU quantitativa dos metais, o resultado da FA₁ era usado no controle de balanço de massa de todo processo. Todo nosso trabalho foi realizado em duplicatas, aceitando-se uma variação máxima de 2% entre elas. Extração FU e reextração eram consideradas quantitativas se o teor obtido para esses processos fosse igual ou maior a 99%.

Para o balanço de massa, a variação da quantitativa do elemento adicionada no início do processo e a quantidade do elemento recuperada no final do processo é, por nós considerado, aceitável se for até o máximo de 5%. Esses limites podem estar relacionados com os equipamentos e metodologia de tratamento das fases.

V.3 - Reextração Convencional de Fe, Co, Ni, Cu, Zn e Pb do Extrato Orgânico MIC-TTA Usando Solução de Ácido Nítrico

O extrato orgânico era colocado em contato com a fase aquosa, cujo pH era medido antes e depois da agitação, conforme item (IV.7), e as três fases obtidas eram lidas por espectrofotometria de absorção atômica, conforme item (IV.8).

V.3.1 - Reextração convencional de ferro após extração FU

A observação da Figura V.5 nos mostra que a reextração de ferro tem início para uma solução reextratora de ácido nítrico bem ácida, ou seja, pH igual a 0,5 e o máximo de reextração em pH igual a -0,6 (valor de pH calculado e não medido). As soluções reextradoras de pH menor que 0,5 foram obtidas após cálculos de molaridade usando-se a equação $\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$ e consideradas as devidas diluições.

Estudos realizados por JACKSON et alii /23, 24/ sobre distribuições de rádio e de outros elementos entre uma fase aquosa e MIC, tendo como complexante TTA, mostram que se transformarmos os valores do coeficiente de distribuição obtidos para teor de extração de acordo com MORRISON /38/, obteremos um conjunto de curvas sigmóides, o que é esperado normalmente em processo de extração convencional. Admitindo-se que para os elementos em questão a reextração é um processo reversível da extração, em função do pH do meio, e construindo-se um gráfico do teor de reextração em função do pH obtemos as curvas mostradas na Figura V.6.

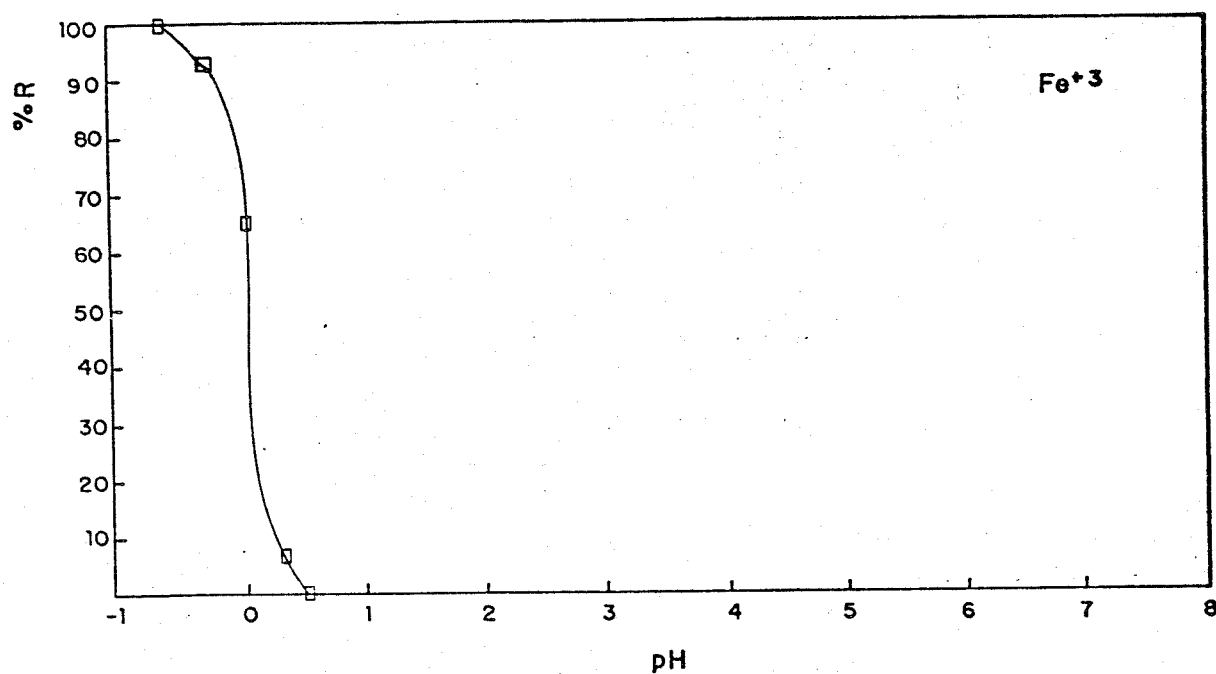


Figura V.5 - Curva de reextração convencional de ferro após extração FU.

Extração FU em pHFU: 6,2

Acerto de pHFU: NH_4OH

Volume de FU: 14,5 ml

Concentração de TTA em FU: $1,72 \times 10^{-2}$ M

Relação molar TTA/Metal: 35

Volume da fase orgânica: 5,0 ml

Volume da solução reextratora: 10,0 ml $\pm$ 0,1

Tempo de agitação: 5 minutos

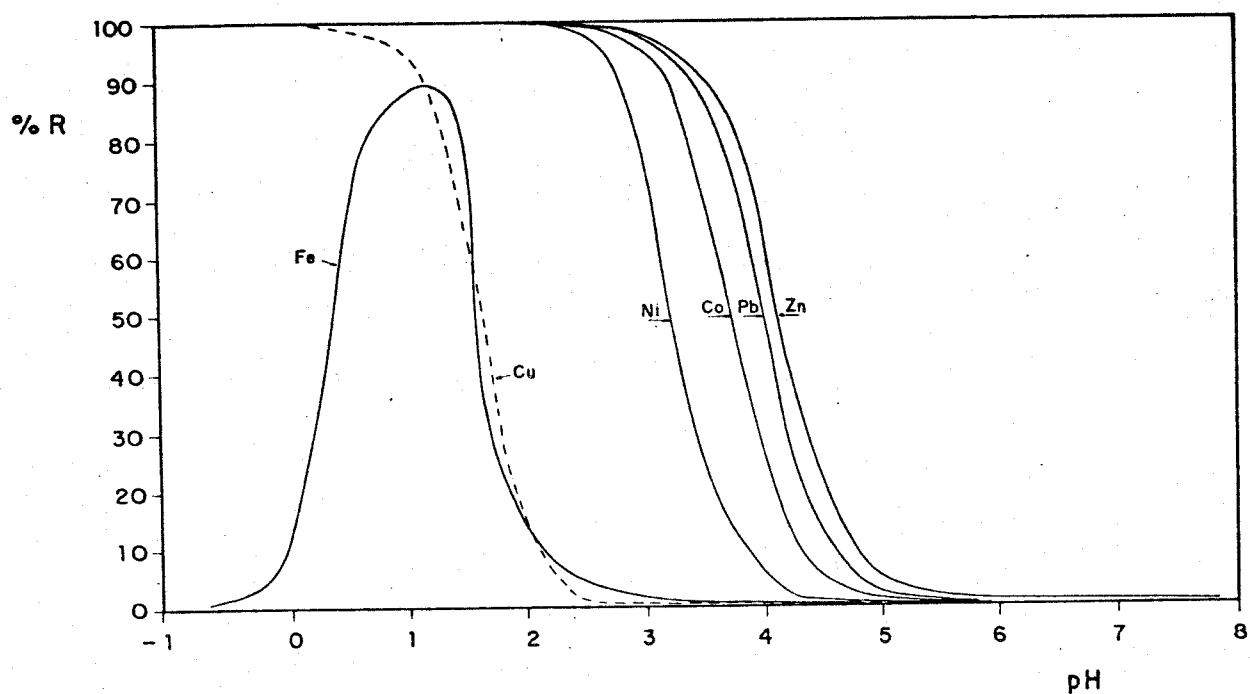


Figura V.6 - Curvas de reextração convencional para Fe, Co, Ni, Cu, Zn e Pb após extração líquido-líquido convencional de cada metal.*

Fase aquosa: 5 ml

Fase orgânica: 5 ml (MIC e TTA 0,1 M)

Tempo de agitação: 10 minutos

pH da fase aquosa medido após separação de fases

*JACKSON et alii /23, 24/.

Ao compararmos então a curva de reextração para ferro obtida por JACKSON et alii, e os nossos resultados mostrados na Figura V.5, concluímos que são idênticas para a parte da curva onde temos extração do complexo de $\text{Fe}(\text{TTA})_3$. A parte ascendente da curva, na Figura V.6, ou seja, para pH menor que 1,2, o autor considera envolvido nesta região a extração do complexo de (FeCl_3) . Se compararmos as Figuras V.5 e V.6 observamos que na Figura V.5 a curva de reextração está localizado entre pH igual a -0,60, onde é quantitativa, e pH igual a 0,5, onde temos um mínimo de reextração para ferro. Na Figura V.6 onde temos a extração do complexo de TTA, o máximo de reextração não é quantitativo. É bom lembrar que nós trabalhamos em meio nítrico enquanto o autor trabalha em meio clorídrico /23/.

V.3.2 - Reextração convencional de cobalto

A Figura V.7 mostra que o máximo de reextração de cobalto ocorre em pH próximo de 2,0 e diminui quando se aumenta o pH da fase aquosa, sendo mínima em pH próximo de 3,5. Lembremos que o pH da fase aquosa a que referimos é o pH antes do fenômeno da agitação. Controle do pH da fase aquosa após equilíbrio foi realizado e os resultados obtidos são mostrados nas Figuras V.7, 9, 10, 11 e 12 pela curva tracejada.

Trabalhos realizados por ALIMARIN e ZOLOTOV / 3 /, sobre a influência de solventes na extração convencional de complexos de $\text{Co}(\text{TTA})_2$, demonstram que MIC é um bom solvente extrator. Admitindo-se que o processo de extração de cobalto é reversível, construímos a curva de reextração mostrada na Figura

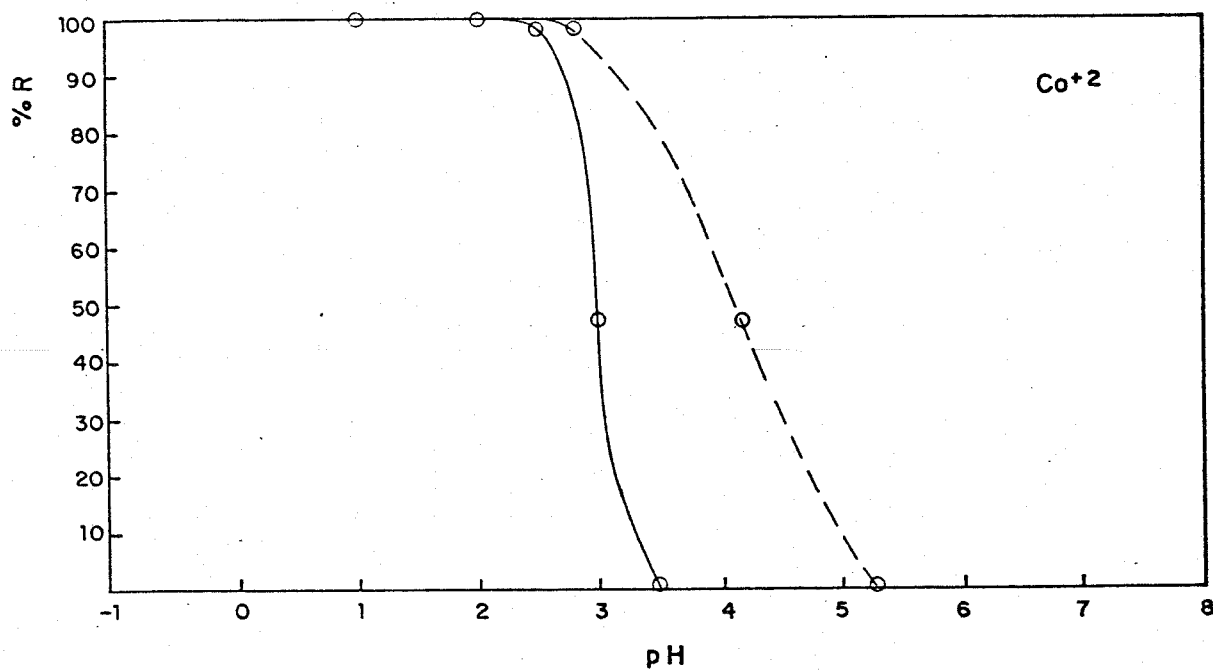


Figura V.7 - Curva de reextração convencional para cobalto após extração FU.

Extração FU em pHFU: 6,2

Acerto do pHFU: NH_4OH

Volume de FU: 14,5 ml

Concentração de TTA em FU: $1,72 \times 10^{-2}$ M

Relação molar TTA/Metal: 37

Volume da fase orgânica: 5,0 ml

Volume da solução reextratora: 10,0 ml

Tempo de agitação: 5 minutos

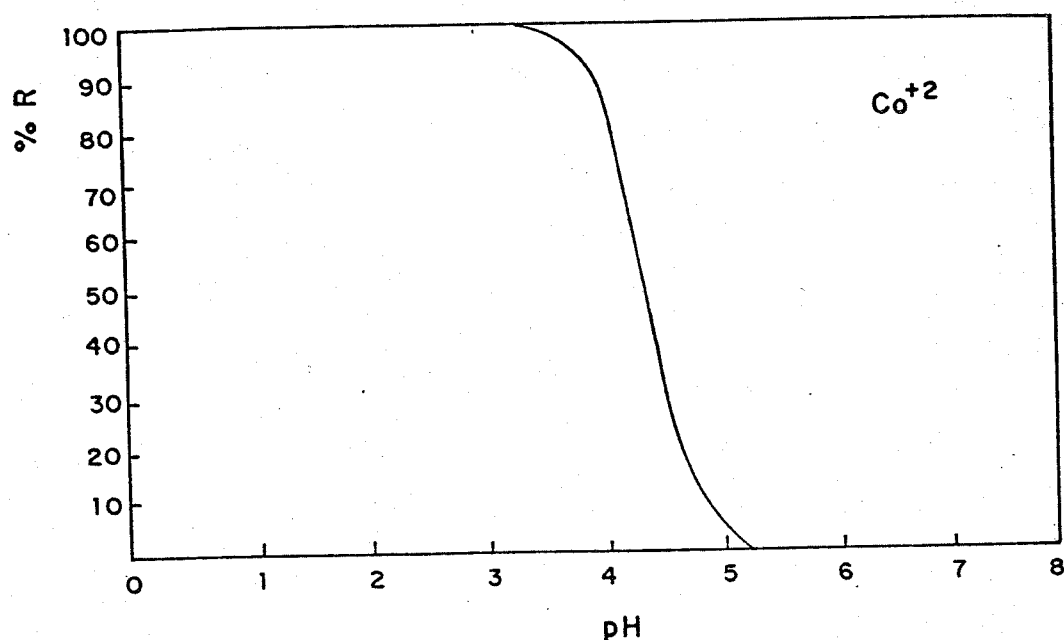


Figura V.8 - Curva de reextração convencional de cobalto após extração líquido-líquido convencional*.

Fase orgânica: 10 ml

Fase aquosa: 10 ml (MIC e TTA 0,01 M)

Tempo de agitação: 7 minutos

Concentração do metal: $6,8 \times 10^{-6}$ M

*ALIMARIN e ZOLOTOV /69/.

V.8. Ao compararmos a Figura V.8 com a Figura V.6, concluimos que os autores obtêm os mesmos resultados. Esses resultados e os nossos (mostrados na Figura V.7) são concordantes entre si. Daí concluimos que nossa metodologia é viável para aqueles casos on de há necessidade de se reextrair o Cobalto.

V.3.3 - Reextração convencional de níquel após extração FU

Como mostra a Figura V.9 a reextração de níquel começa a ocorrer em pH próximo de 3,5 e o máximo de reextração é obtido em pH igual a 2,0. Sua curva de reextração é bem próxima à do elemento Cobalto.

V.3.4 - Reextração convencional de cobre após extração FU

Pela Figura V.10, observamos que cobre começa a ser reextraído em pH próximo de 3,0 e tem o máximo de reextração em pH próximo 0,5. Sua curva de reextração é bem diferente em relação do elemento Fe e em relação ao elemento Co, Ni, Zn e Pb. Esta diferença deverá estar relacionada com a estabilidade do complexo $\text{Cu}(\text{TTA})_2$ em MIC. Como a variação de pH da fase aquosa após agitação só tem início em pH próximo de 2,0, para o cobre a curva pontilhada que representa a curva de reextração em função do pH de equilíbrio, só aparece onde temos baixo teor de reextração, ou seja, próximo de 3,0.

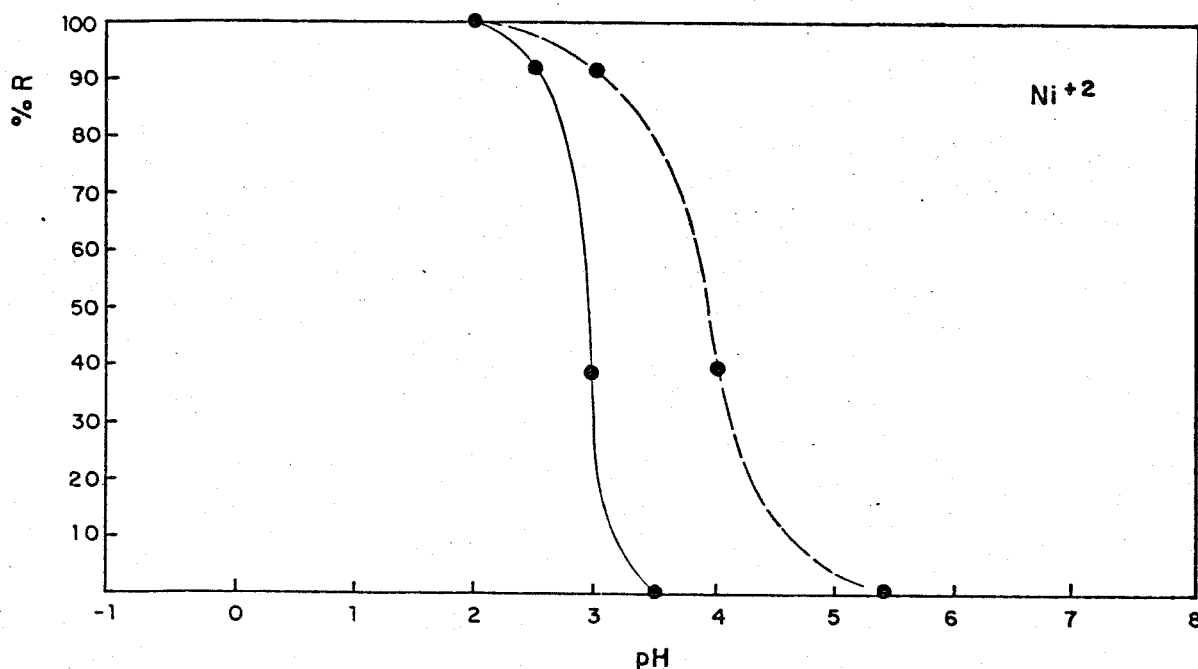


Figura V.9 - Curva de reextração convencional de níquel após extração FU.

Extração FU em pHFU: 6,2

Acerto de pHFU: NH_4OH

Volume de FU: 14,5 ml

Concentração de TTA em FU: $1,72 \times 10^{-2}$ M

Relação molar TTA/Metal: 37

Volume da fase orgânica: 5,0 ml

Volume da solução reextratora: 10,0 ml

Tempo de agitação: 5 minutos

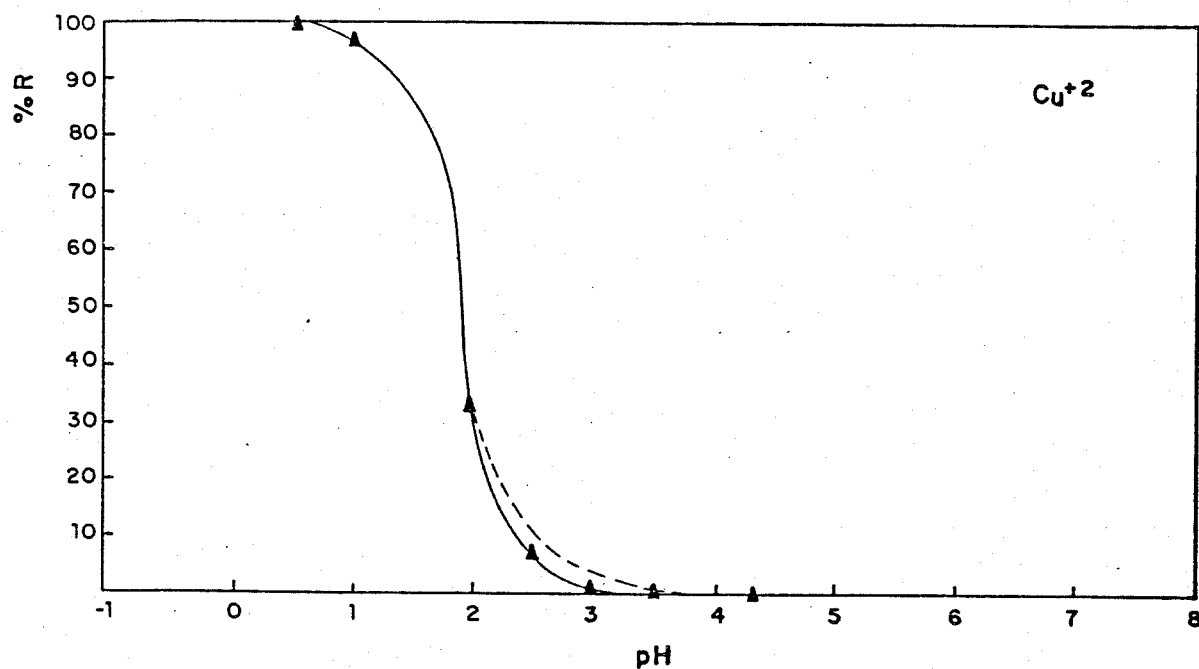


Figura V. 10 - Curva de reextração convencional de cobre após extração FU.

Extração FU em pHFU: 6,2

Acerto de pHFU: NH_4OH

Volume da FU: 14,5 ml

Concentração de TTA em FU: $1,72 \times 10^{-2}$ M

Relação molar TTA/Metal: 40

Volume da fase orgânica: 5,0 ml

Volume da solução reextratora: 10,0 ml

Tempo de agitação: 5 minutos

V.3.5 - Reextração convencional de zinco após extração FU

Na Figura V.11 podemos observar que zinco tem um máximo de reextração em pH próximo de 2,4 e um mínimo em pH próximo de 3,5. Comportamento bem semelhante quanto à reextração do elemento chumbo.

V.3.6 - Reextração convencional de chumbo após extração FU

Pela Figura V.12 observamos que chumbo começa a ser reextraído para uma solução aquosa com baixa concentração de ácido nítrico. O pH para obtenção do máximo teor de reextração ocorre em pH próximo de 2,5 e o mínimo em pH próximo de 3,5.

V.4 - Avaliações dos Resultados Obtidos das Reextrações em Função da Concentração de Ácido Nítrico na Fase Aquosa

Observando a Figura V.13 que mostra o conjunto de curvas de reextração, para os seis elementos estudados, em função da concentração de ácido nítrico na solução reextratora, verificamos ser possível:

- 1) purificar ou descontaminar um extrato orgânico oriundo de uma extração FU de MIC com TTA;

- 2) separar cobre de ferro se estiverem próximos à mesma quantidade na amostra. Este foi um fator importante do ponto de vista analítica, uma vez que, através de extração FU, só é possível separar esses metais se aplicar a técnica de extrações

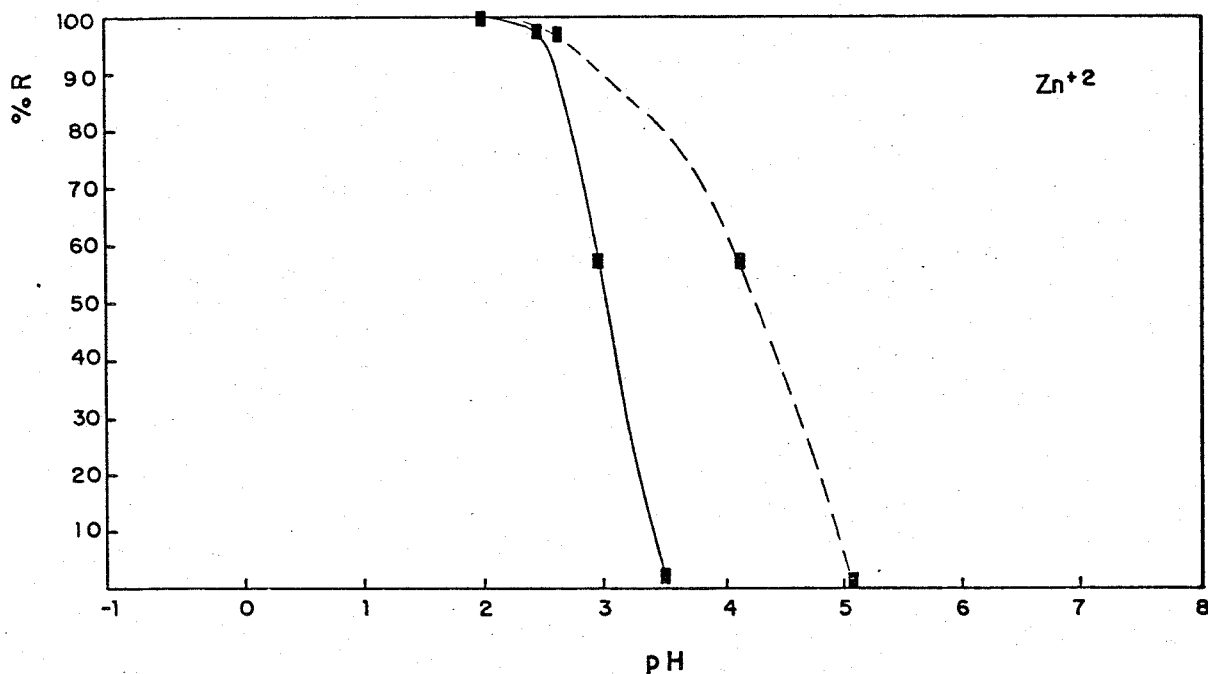


Figura V.11 - Curva de reextração convencional para zinco após extração FU.

Extração FU em pHFU: 6,2

Acerto do pHFU: NH_4OH

Volume de FU: 14,5 ml

Concentração de TTA em FU: $1,72 \times 10^{-2}$ M

Relação molar TTA/Metal: 41

Volume da fase orgânica: 5,0 ml

Volume da solução reextratora: 10,0 ml

Tempo de agitação: 5 minutos

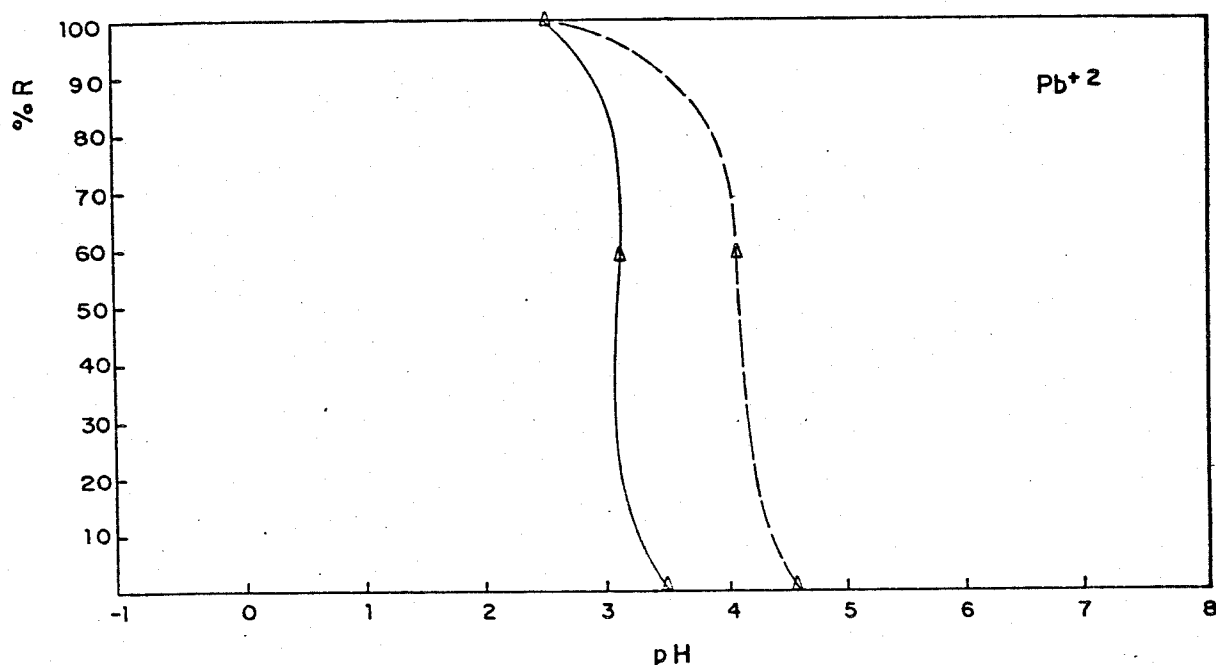


Figura V. 12 - Curva de reextração convencional de chumbo após extração FU.

Extração FU em pHFU: 6,2

Acerto do pHFU: NH_4OH

Volume de FU: 14,5 ml

Concentração de TTA em FU: $1,72 \times 10^{-2}$ M

Relação molar TTA/Metal: 130

Volume da fase orgânica: 5,0 ml

Volume da solução reextrutora: 10,0 ml

Tempo de agitação: 5 minutos

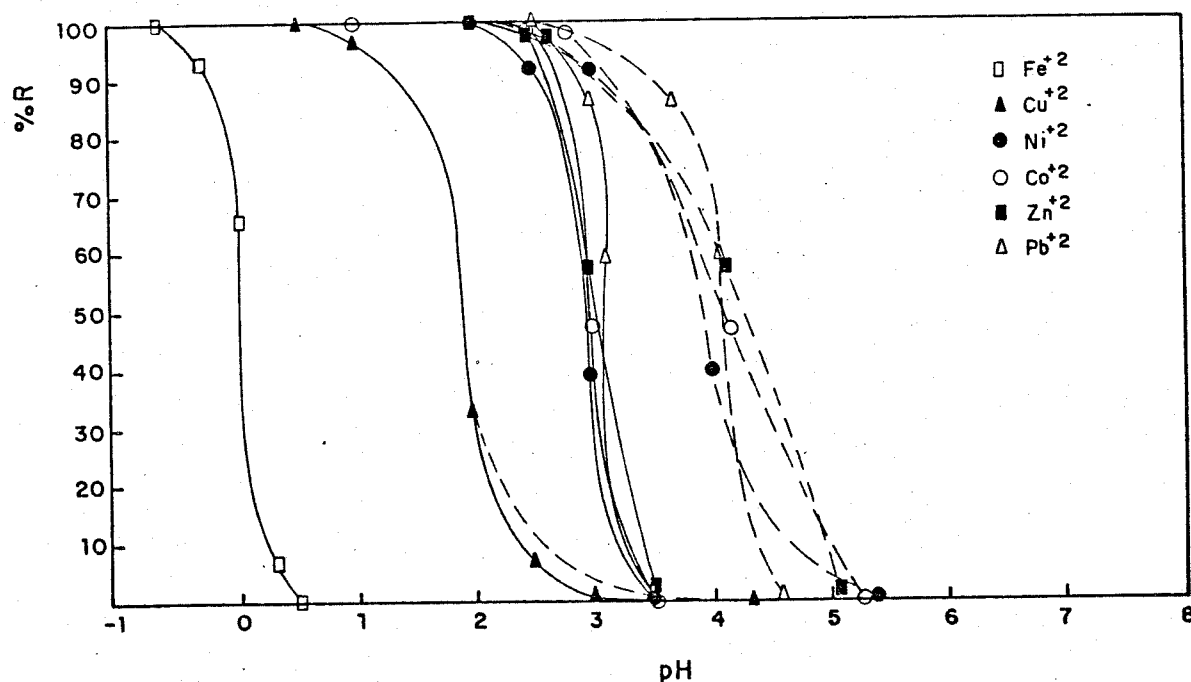


Figura V. 13 - Curvas de reextração convencional de Fe, Co, Ni, Cu, Zn e Pb após extração FU.

Extração FU em pHFU: 6,2

Acerto do pHFU: NH_4OH

Volume de FU: 14,5 ml

Concentração de TTA em FU: $1,72 \times 10^{-2}$ M

Relação molar TTA/Metal: Tabela V.2

Volume da fase orgânica: 5,0 ml

Volume da solução reextrutora: 10,0 ml

Tempo de agitação: 5 minutos

FU sucessivas /73/.

Observamos ainda que se fizermos uma reextração em pH igual a 2,0 é possível ocorrer o retorno quantitativo, para a fase aquosa, dos íons Co, Ni, Zn e Pb. Somente 30% de cobre retornaria para esta fase aquosa. Ou seja, nesse pH e com uma só reextração é possível retirar todo Fe de uma amostra e cerca de 70% de cobre da mesma.

Estas possibilidades serão testadas a frente usando-se uma solução coquetel (solução mistura de Fe, Co, Ni, Cu, Zn e Pb).

V.5 - Extração FU Conjunta dos Metais Fe, Co, Ni, Cu, Zn e Pb Usando Solução Coquetel

Para que pudéssemos estudar o comportamento dos seis íons (Fe, Co, Ni, Cu, Zn e Pb), primeiro precisávamos verificar a interferência de Zn, quanto à extração Fu dos mesmos. Da literatura/67/ conforme mostra a Tabela V.3 os íons Fe, Co, Ni, Cu e Pb são extraídos completamente usando o sistema Água-Etanol-MIC e TTA. Como a concentração de TTA em FU é muito baixa ($1,72 \times 10^{-2}$ M) antes de passarmos à obtenção do extrato orgânico para o estudo de reextração, foi necessário verificar se a adição de Zn interferiria na extração FU, ao trabalhar-se com todos os íons. A necessidade do estudo pode ser avaliada levando-se em conta que a relação molar TTA/Metal será modificada para menor. Vale lembrar que em fase única o complexo de maior constante de formação poderá ter momentaneamente maior quantidade de TTA dis

Tabela V.3 - Extração Conjunta de Metais com TTA por FU, Usando Solução Coquetel (Fe, Co, Ni, Cu e Pb)*

Cada metal: 400 µg

Volume total da FU: 14,5 ml

Técnica: FU → H₂O

Concentração de TTA em FU: $1,72 \times 10^{-2}$ M

pHFU	% E				
	Fe	Co	Ni	Cu	Pb
1,5	> 99	0	0	16,5	0
6,4	> 99	> 99	> 99	> 99	> 99

*SILVA, J.F. /67/.

ponível, isto quer dizer que como o sistema é homogêneo, favorecerá a priori a formação destes complexos em detrimento de outros de menor constante. O resultado obtido da extração FU usando uma solução coquetel que contém Fe, Co, Ni, Cu, Zn e Pb é mostrado na Tabela V.4. Embora não tenhamos maiores informações a respeito do mecanismo da extração FU com todos metais, podemos garantir que usando as condições propostas, obtemos um extrato orgânico com todos os íons. A extração FU é quantitativa dentro dos limites anteriormente definidos. A confirmação destes resultados foi obtida pela medida da quantidade de íons existente na fase aquosa, após tratamento analítico descrito no item IV.7 e do balanço de massa de todo procedimento.

V.6 - Reextração Convencional Conjunta em Função da Concentração Hidrogeniônica (Solução Coquetel)

Após estudos de reextração dos íons Fe, Co, Ni, Cu, Zn e Pb separadamente, uma solução coquetel foi preparada, com todos íons em questão, conforme procedimento descrito na parte experimental deste trabalho (item IV.4.7).

Uma vez que sabíamos o comportamento do conjunto desses íons quanto à obtenção do extrato orgânico, a mesma sequência de trabalho foi realizada toda vez que esta obtenção era necessária e o controle realizado através da fase aquosa.

O controle da recuperação dos metais em relação à quantidade adicionada, foi realizado através do balanço de massa da fase orgânica e fase aquosa ($FA_1 + FA$). Os resultados ob-

Tabela V.4 - Extração Conjunta de Metais com TTA por FU
Usando Solução Coquetel (Fe, Co, Ni, Cu,
Zn e Pb)

Metais: Fe, Co, Ni, Cu, Zn e Pb

pHFU de extração: 6,2

Acerto do pHFU: NH_4OH

Volume de FU: 14,5 ml

Concentração de TTA em FU: $1,72 \times 10^{-2} \text{ M}$

Quantidade de cada metal: 400 μg

pHFU	% E					
	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Pb
6,2	> 99	> 99	> 99	> 99	> 99	> 99

tidos são mostrados na Tabela V.5. Observamos que em pH igual a 0,5 conseguimos retirar completamente todos os metais do extrato orgânico, menos o ferro. Isto quer dizer separação do ferro de Co, Ni, Cu, Zn e Pb, confirmando assim, nossa previsão anterior. Do ponto de vista analítico, este foi um procedimento importante. A separação de Cu e Fe através da FU só é possível se for aplicado por 5 vezes a técnica de extrações FU sucessivas na fase orgânica /73/.

O complexo de Zn e TTA em benzeno só é reextraído para uma fase aquosa com ácido clorídrico concentrado e 15 minutos de agitação /7/. Já em nosso sistema, o complexo de Zn e TTA em MIC pode ser reextraído completamente para uma fase aquosa de ácido nítrico de pH igual a 2,0. A reextração de Fe do sistema MIC e TTA 0,10 M é dita irreversível /23/, porém, como mostram a Figura V.5 e a Tabela V.5, ferro é completamente reextraído para uma fase aquosa de ácido nítrico, quando o complexo se encontra no extrato orgânico MIC-TTA 0,05M, oriundo de uma extração FU.

Vale salientar que a Tabela V.5 mostra os valores de pH inicial da solução reextratora. Um controle sobre o pH da fase aquosa após a separação de fases foi realizado, usando-se a mesma metodologia quando da reextração dos íons separadamente. Os valores obtidos são mostrados na Tabela V.6. Da comparação desses resultados de pH com aqueles obtidos e mostrados na Figura V.13, em trabalhos de reextração com cada metal, verificamos que não há alteração significativa. Para o caso de pH final igual a 6,3 e justificável como sendo a adição de gotas de FU para melhorar a separação de fases.

Tabela V.5 - Reextração Conjunta de Metais Após Extração FU

Usando Solução Coquetel (Fe, Co, Ni, Cu, Zn e Pb)

Concentração de TTA em FU: $1,72 \times 10^{-2}$ M

Solução Coquetel: Fe, Co, Ni, Cu, Zn e Pb

Volume do extrato orgânico: 5,0 ml

Volume da solução reextratora: 10,0 ml $\pm$ 0,1Quantidade de cada metal: 400 μ g

pH Inicial da Solução Reextratora	% R					
	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Pb
-0,6 (HNO ₃ 4 M)	> 99	> 99	> 99	> 99	> 99	> 99
-0,48 (HNO ₃ 3 M)	> 99	> 99	> 99	> 99	> 99	> 99
-0,30 (HNO ₃ 2 M)	92,0	> 99	> 99	> 99	> 99	> 99
0,00 (HNO ₃ 1 M)	35,0	> 99	> 99	> 99	> 99	> 99
0,30 (HNO ₃ 0,5 M)	6,0	> 99	> 99	> 99	> 99	> 99
0,50	0,7	> 99	> 99	> 99	> 99	> 99
1,0	0,0	> 99	> 99	92,0	> 99	> 99
2,0	0,0	> 99	> 99	8,3	> 99	> 99
2,5	0,0	78	44,3	0,0	87,0	69,5
3,0	0,0	0,8	0,0	0,0	8,7	3,2
3,5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

Tabela V.6 - Controle de pH da Solução Reextratora Antes
e Depois da Separação de Fases

Concentração de TTA em FU: $1,72 \times 10^{-2}$ M

Solução Coquetel: Fe, Co, Ni, Cu, Zn e Pb

Volume do extrato orgânico: 5,0 ml

Volume da solução reextratora: 10,0 ml

Quantidade de cada metal: 400 µg

pH Inicial da Solução Reextratora	pH Final Após Separação de Fases
0,5	0,5
1,0	1,1
2,0	2,2
2,5	3,8
3,0	4,5
3,5	6,3

Trabalho realizado por MAGNUSSON e WESTERLUND /28 /, sobre extração por solvente combinado com reextração, mostra o estudo feito sobre os íons Fe, Co, Ni, Cu, Zn e Pb usando clorofórmio, freon e MIC, tendo como complexantes (ammonium pynolidinedithiocarbamate, APDC) e o (diethylammonium diethyldithiocarbamate, DDDC) e solução de ácido nítrico como solução reextratora. Os autores, usando MIC como solvente extrator, conseguem separar Pb, Fe e Zn dos metais Co, Cu, Ni, sendo que os três últimos ficam na fase orgânica.

Os autores colocam como uma das vantagens em se utilizar do processo da reextração a possibilidade de armazenamento do extrato orgânico que é estável e, por isso, permite que determinações futuras sejam feitas por espectrofotometria de chama ou empregando o forno de grafite.

V.6.1 - Influência da Concentração de TTA na Fase Orgânica Sobre a Reextração

Após os resultados obtidos usando uma concentração de TTA em FU igual a $1,72 \times 10^{-2}$ M, passamos estudar o comportamento dos íons em uma concentração de TTA em FU igual a $8,62 \times 10^{-3}$ M. Foram escolhidas as mesmas condições anteriores para obtenção do extrato orgânico e três pH diferentes da solução reextratora de ácido nítrico conforme mostra a Tabela V.7. Pelos resultados obtidos concluímos que, embora seja muito pequena a relação molar TTA/metall (nominal igual a 3,51) obtivemos em pHFU igual a 6,2 extração FU acima de 99% e muito pouca variação quanto aos valores de reextração em relação à concentração maior de

Tabela V.7 - Reextração Convencional Conjunta dos íons
após Extração FU.

Concentração de TTA em FU: $8,62 \times 10^{-3}$ M

Solução Coquetel: Fe, Co, Ni, Cu, Zn e Pb

Volume do extrato orgânico: 5,0 ml

Volume da solução reextratora: 10,0 ml

Quantidade de cada metal: 400 µg

pH Inicial da Solução Reex- tratora	% R					
	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Pb
0,5	1,3	> 99	> 99	> 99	> 99	> 99
2,5	0,0	76,7	42,4	0,0	91,2	74,2
3,5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,8

TTA na fase orgânica. Observamos que em pH igual a 0,5 começa a ser reextraído o ferro, o que não foi verificado na concentração de $1,72 \times 10^{-2}$ M para TTA em FU Tabela V.5 . Quanto ao chumbo em pH igual a 3,5 já começa a ser reextraído o que difere também em relação aos resultados quando se trabalha na concentração de TTA em FU de $1,72 \times 10^{-2}$ M.

SILVA, J.F. /74/ verificou que quando a concentração de TTA em FU é cerca de $3,45 \times 10^{-3}$ M em FU a extração FU para os metais Fe, Co, Ni, Cu e Pb é incompleta. Juntando-se Zn ao sistema coquetel e trabalhando nas mesmas condições do autor, também obtivemos resultados semelhantes. Para Pb obtivemos valor bem maior quanto à extração FU. Os resultados são mostrados na Tabela V.8. Assim, a quantidade de cada metal no extrato orgânico é:

Fe: 384 μ g	Co: 124 μ g	Ni: 287 μ g
Cu: 376 μ g	Zn: 494 μ g	Pb: 240,5 μ g

Aplicando-se a mesma técnica de reextração obtemos os resultados da Tabela V.9.

Dos resultados obtidos das Tabelas V.8, verificamos que todos elementos são extraídos parcialmente, o que concorda com os dados da literatura /67/ embora nossos valores sejam diferentes. Da Tabela V. 9, constatamos que Ferro aumenta significativamente seu teor de reextração, manifestação ocorrida quando trabalhamos numa concentração de TTA em FU igual a $8,62 \times 10^{-3}$ M. Parece evidente que diminuindo-se a concentração de TTA na fase orgânica fica mais fácil o rompimento do complexo $\text{Fe}(\text{TTA})_3$ pela ação do ácido nítrico.

Tabela V.8 - Extração FU Conjunta de Metais com TTA e MIC

Metais: Fe, Co, Ni, Cu, Zn e Pb

pHFU de extração: 6,2

Acerto do pHFU: NH_4OH

Volume de FU: 14,5 ml

Concentração de TTA em FU: $3,45 \times 10^{-3} \text{ M}$

Quantidade de cada metal: 400 μg

pHFU	% E					
	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Pb
6,2	96	31	71,8	94	12,4	60,1

Tabela V.9 - Reextração Convencional Conjunta dos Ions

Após Extração FU.

Concentração de TTA em FU: $3,45 \times 10^{-3}$ M

Solução Coquetel: Fe, Co, Ni, Cu, Zn e Pb

Volume do extrato orgânico: 5,0 ml

Volume da solução reextratora: 10,0 ml

Quantidade de cada metal: 400 µg

pH Inicial da Solução Reex- tratora	% R					
	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Pb
0,5	84,5	> 99	> 99	> 99	> 99	> 99
3,5	0,0	46,4	11,5	0,0	69,0	15,5

Extração FU incompleta, vide p. 78.

V.7 - Efeito da Adição de Complexantes na Solução Reextratora

Uma das técnicas usadas para melhorar a seletividade do sistema de extração líquido-líquido convencional é o uso do ácido etilenodiaminotetracético (EDTA) /40/. Certos complexantes também podem ser usados com a mesma finalidade. Tiocianato (SCN^-) foi usado por FINSTON e INOUE /21/, observando-se um aumento na extração de Fe(III)-TTA . O EDTA é um agente mascarante muito usado devido a sua propriedade de formar complexos solúveis em meio aquoso, isto permite a sua utilização em muitos casos para impedir a extração para a fase orgânica, de um determinado metal /40/.

SILVA, J.F./67/ em trabalhos de extração FU com TTA (0,10 e 0,05 M) em MIC fez um estudo do efeito da adição de EDTA antes e depois da adição de TTA. Verifica o autor que essa ordem é importante, e que se a adição de EDTA for realizada antes da formação do sistema FU, apenas o Fe tem sua extração impedida, o Pb sofre uma diminuição de 44% de extração e os metais Co, Ni e Cu também diminuem os seus teores de extração, embora esses teores permaneçam altos. Conclui o autor que é praticamente impossível conseguir separação dos metais Fe, Co, Ni, Cu e Pb usando EDTA como agente mascarante em fase única.

Adição de EDTA na água de separação (SS) foi realizada por SANTOS /59/ em extrações FU de Fe, Co, Ni e Cu. Conclui a autora que o uso de EDTA na (SS) das extrações FU é mais efetivo quanto ao teor de extração do que adicioná-lo na solução FU.

Tabela V.10 - Efeito da Adição de EDTA na Solução Reextratora

Solução Coquetel: Fe, Co, Ni, Cu, Zn e Pb

Extração Fu em pHFU: 6,2

Acerto de pHFU: NH_4OH

Volume de FU: 14,5 ml

Concentração de TTA em FU: $1,72 \times 10^{-2}$ M

Volume da fase orgânica: 5,0 ml

Volume da solução reextratora: 10,0 ml

pH da solução reextratora: 4,5

Tempo de agitação: 5 minutos

EDTA	% R					
	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Pb
0,052	0,0	> 99	97	75	97	> 99
0,104	1,0	> 99	95	89	97	> 99

Esses estudos nos motivaram a colocar EDTA na solução reextratora. Os resultados obtidos são mostrados na Tabela V.10.

A reextração dos íons Fe, Co, Ni, Cu, Zn e Pb não ocorre em pH igual a 4,5 quando se usa concentrações de TTA em FU, por exemplo, igual a $1,72 \times 10^{-2}$ M. Nossa intenção foi verificar se a adição de EDTA na solução reextratora de pH igual a 4,5 alterava o teor de reextração. O extrato orgânico obviamente foi oriundo da extração FU, cuja concentração de TTA em FU é igual a $1,72 \times 10^{-2}$ M, usando uma solução coquetel. Pela Tabela V.10 concluimos que reextraímos quantitativamente Pb e Co do extrato orgânico e que a reextração de Ni, Cu e Zn é parcial, porém elevada, e não reextraímos Fe com essa técnica usando EDTA numa concentração igual a $5,2 \times 10^{-2}$ M. Esses resultados sugerem que o complexo de $\text{Fe}(\text{TTA})_3$ é o mais estável, sendo acompanhado pelo complexo de $\text{Cu}(\text{TTA})_2$ quanto à estabilidade e os menos estáveis são os complexos de $\text{Co}(\text{TTA})_2$ e $\text{Pb}(\text{TTA})_2$ e que numa faixa de estabilidade intermediária e próximos estariam os complexos de $\text{Ni}(\text{TTA})_2$ e $\text{Zn}(\text{TTA})_2$. O uso de outros complexantes poderia talvez ajudar numa escala empírica destas constantes de estabilidade. Por isso, o uso de tiocianato e oxalato foi feito. Porém, ao agitar o sistema, extrato orgânico com solução reextratora, tendo separadamente tiocianato e oxalato, formou-se uma emulsão que fica estável por cerca de 24 horas. Em virtude deste fato, não continuamos com o trabalho nessa linha, já que a resolução de problemas emulsificadores fogem dos objetivos básicos de nosso trabalho.

V.8 - Alguns Problemas de Emulsificação

Durante a realização desse trabalho deparamos com problemas relacionados com emulsão. A emulsificação do sistema aparece quando são agitados o extrato orgânico e uma solução aquosa de ácido nítrico. O fenômeno de emulsificação só começa a ser observado a olho nú se o pH da fase aquosa estiver acima de 3,0. A partir deste pH a intensidade da emulsão aumenta com o aumento de pH da fase aquosa. Se o pH da fase aquosa estiver entre 3,0 e 4,0 a separação de fases do sistema se processa em um tempo máximo de cinco minutos. Usando-se solução aquosa de ácido nítrico de pH acima de 4,0, o sistema fica totalmente emulsionado após agitação e estável. A emulsão formada nestas condições de pH permanecem estáveis por um longo período e em alguns casos até vinte e quatro horas. Como podemos verificar pela Tabela V.15 e Figura V.13 a solução reextratora mais básica que usamos tem pH inicial igual a 3,5. Até esse valor de pH a emulsão que se forma no sistema não é intensa e a separação de fases é rápida, portanto, não interfere drasticamente no processo global de reextração usado. Realizamos alguns testes para evitar a formação de emulsão e quando esta é formada, outros testes foram realizados no sentido de quebrar essa emulsão. Em nosso trabalho, toda reextração era acompanhada pela realização de um branco. A primeira emulsão homogênea que obtivemos foi quando trabalhávamos com o branco e o pH da solução reextratora igual a 4,0. Adicionando-se o metal ao sistema não alteramos o resultado. Daí passamos a realizar testes usando-se a solução FU (sem metal). A quebra da emulsão foi consegui

da quando:

1) adicionamos um ml de solução de ácido nítrico 1:1 V/V; aqui quebra a emulsão mas modifica o pH;

2) adicionamos etanol, só que a fase orgânica permanece emulsionada;

3) algumas gotas de FU pura (sem metal e sem TTA) parece ser a melhor maneira de quebrar a emulsão, tendo a vantagem de não introduzir no sistema íons e/ou reagentes diferentes.

Para evitar a formação de emulsão foi adicionado à fase aquosa, tendo resultado positivo:

1) adição de grande quantidade de nitrato de amônio ($\pm 20\%$ p/v em relação à fase aquosa);

2) adição de 2,0 ml de tampão acetato/ácido acético pH = 4,0.

Testes realizados com e sem a presença de TTA na fase orgânica indicam que TTA aumenta a tendência de emulsificação do MIC. Não usamos acetato de amila misturado 1:1 V/V com MIC /10/ para evitar emulsão porque nosso sistema FU teria que ser estudado para essas novas condições de extração FU.

V.8.1 - Comentários gerais

A literatura que trata de extrações com MIC, não registra normalmente o problema de emulsão com esse solvente. Na verdade, em nossos testes, verificamos que se trabalharmos com uma fase orgânica de MIC, não obtém-se emulsão, e que esta só

aparece quando a fase orgânica é oriunda de uma extração FU.

Isto pode significar que ou a quantidade de água e etanol que essa fase possui estejam causando esse efeito, ou que essa fase orgânica é muito diferente de MIC puro. Isso poderia significar algo interessante, isto é, que a fase orgânica oriunda de uma extração FU seja na verdade uma micro-emulsão, que, sob certas condições de trabalho, transforma-se numa emulsão.

Além disso, um fato que consideramos de grande importância foi termos conseguido neutralizar a emulsão com gotas de solução FU. Em nossos testes tentamos adicionar, separadamente, os diversos componentes da FU, isto é, MIC puro ou etanol, para ver se conseguíamos romper a emulsão. Nada foi conseguido, até que tentamos a solução FU pura diretamente, conseguindo o rompimento instantâneo da emulsão com apenas algumas gotas de solução FU.

Esses resultados não foram seguidos de mais experiências, por estarem fora de nossos objetivos, mas julgamos que podem ser tema de estudos futuros, principalmente no campo da emulsificação com outros solventes na extração convencional em química analítica.

Creemos que esse nosso achado, de que uma emulsão formada com mistura de três solventes, possa ser destruída pela adição de uma FU em quantidades muito pequenas, deverá ser melhor estudado e poderá ser de grande valia, não só na técnica de extração FU mas também na extração convencional, ou no campo geral de emulsões.

CAPÍTULO VI

CONCLUSÕES

De acordo com os resultados obtidos e o plano de trabalho proposto, concluimos que:

Quanto à extração e à reextração:

- a reextração convencional é uma técnica que complementa favoravelmente o método da extração FU;

- é viável a separação de cobre do ferro usando-se a extração FU seguida de uma reextração convencional;

- a extração FU de zinco não é diferente quanto às condições de extração em relação a Fe, Co, Ni, Cu e Pb;

- no sistema empregado foi estudado o zinco, obtendo-se pela primeira vez a extração FU quantitativa;

- neste sistema verifica-se também que para todos metais estudados podemos usar a concentração de $3,45 \times 10^{-3}$ M de TTA em FU para obter extração FU quantitativa.

Conclui-se ainda que:

- a solução FU pura (água-etanol-MIC) pode ser usada com bons resultados para efetuar quebra de emulsão formada pelo extrato orgânico de uma extração FU e solução nítrica reextratora;

- adição de EDTA à solução reextratora modifica o teor de reextração dos metais Co, Ni, Cu, Zn e Pb.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 - AKAIWA, H., KAWAMOTO, H. & ABE, M. Extraction and spectrophotometric determination of copper (II) with thenoyltrifluoroacetone. *Bull. Chem. Soc. Japan.*, 44:117-20, 1971.
- 2 - ALLER, A. J. Solvent extraction - Flame spectrometric methods for the determination of indium in aluminium alloys. *Anal. Chim. Acta.*, 134:293-300, 1982.
- 3 - ALIMARIN, I.P. & ZOLOTOV, Yu. A. The influence of the nature of the organic solvent on the extraction of chelate compounds. *Talanta.*, 9:891-9, 1962.
- 4 - BELCHER, R., MARTIN, R.J., STEPHEN, W.I., HENDERSON, D.E., KAMALIZAD, A. & UDEN, P.C. Gas chromatography of divalent transition metal chelates. *Anal. Chem.*, 45(7):1197-203, 1973.
- 5 - BERGER, S.A. Solvent extraction of copper (II) with chlorendic acid. *Talanta.*, 23:475-7, 1973.
- 6 - BOLOMEY, R.A. & WISH, L. Thenoyltrifluoroacetone as a complexing agent for the isolation and purification of carrier-free radioberyllium. *J. Am. Chem. Soc.*, 72:4483-6, 1950.

- 7 - BOLOMEY, R.A. & WISH, L. *ibid.*, p.4484.
- 8 - BRYAN, H.A. & DEAN, J.A. Extraction and flame spectrophotometric determination of chromium. *Anal. Chem.*, 29 (9):1289-92, 1957.
- 9 - CAPRI NETO, A. *Extração por fase única. Ação de diferentes bases sobre a enolização da tenoiltrifluoroacetona (TTA) e a conseqüente variação na extração de Ni. Sistema: água-etanol-metilisobutilcetona (ou ciclohexano). Campinas, SP. UNICAMP, 1987. 181p. (Tese de Mestrado).*
- 10 - CLAASSEN, A. & BASTINGS, L. The extraction of ferric chloride with methyl isobutyl ketone and amyl acetate. *J. anal. Chem.*, 160:403-9, 1958.
- 11 - COOK, E.H. & TAFT, R.W.Jr. Concerning the behavior of aqueous thenoyltrifluoroacetone. *J. Am. Chem. Soc.*, 74: 6103-4, 1952.
- 12 - CROWTHER, P. & MOORE, F.L. Liquid-liquid extraction of cesium with 2-thenoyltrifluoroacetone. *Anal. Chem.*, 35 (13):2081-5, 1963.
- 13 - DE, A.K. & KHOPKAR, S.M. Analytical applications of thenoylfluoroacetone. *J. Sci. Industr. Res.*, 21A:131-5, 1962.

- 14 - DE, A.K., KHOPKAR, S.M. & CHALMERS, R.A. *Solvent extraction of metals*. London, Van Nostrand Reinhold Company Co. Ltd., 1970, Cap. 2, p.47-75.
- 15 - DE, A.K. & RAHAMAN, S. Rapid extraction of manganese(II) with 2-thenoyltrifluoroacetone. Spectrophotometric determination in the organic phase. *Anal. Chem.*, 35:159-61, 1963.
- 16 - DELVES, H.T., SHEPHERD, G. & VINTER, P. Determination of eleven metals in small samples of blood by sequential solvent extraction and atomic-absorption spectrophotometric. *Analyst*, 96: 260-73, 1971.
- 17 - EIRAS, S.P. *Extração líquido-líquido por fase única de Cr(III) e Mn(II) e influência de trietanolamina na extração. Sistema água-etanol-metil isobutilcetona*. Campinas, SP, UNICAMP, 1982. 105p. (Tese de Mestrado).
- 18 - ———. *ibid.*, p.16.
- 19 - ESHELMAN, H.C.; DEAN, J.A.; MENIS, O. & RAINS, T.C. Extraction and flame spectrophotometric determination of aluminium. *Anal. Chem.*, 31(2):183-7, 1959.
- 20 - EVERSON, R.J. & PARKER, H.E. 3-heptanone vs. 4-methyl-2-pentanone as extracting solvents in atomic absorption spectrophotometry. *Anal. Chem.*, 46(13):2040-2, 1974.

- 21 - FINSTON, H.L. & INOUE, U. The effect of SCN^- on the extraction of Fe(III) - TTA. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 29: 199-208, 1967.
- 22 - HONG, C.S., FINSTON, H.L., WILLIAMS, E.T. & KERTES, A.S. Homogeneous liquid-liquid extraction of metal thenoyltrifluoroacetone. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 41:420-1, 1979.
- 23 - JACKSON, W.M. & GLEASON, G.I. Distribution studies of radium and other metallic elements between thenoyltrifluoroacetone in methyl isobutyl ketone and aqueous solutions. *Anal. Chem.*, 42:2125-9, 1973.
- 24 - JACKSON, W.M., GLEASON, G.I. & HAMMONS Jr., P.J. Distribution studies between thenoyltrifluoroacetone (TTA) in methyl isobutyl ketone (MIBK) and aqueous solutions using radiotracers of group II and III elements. *Anal. Chem.*, 42:1242,6, 1970.
- 25 - JURRIAANSE, A. & MOORE, F.L. Use of organic additives to induce selective extraction of niobium with thenoyltrifluoroacetone. *Anal. Chem.*, 39:494-6, 1962.
- 26 - KING, E.L. & REAS, W.H. The hydration of thenoyltrifluoroacetone in benzene solution. *J. Am. Chem. Soc.*, 73:1806-8, 1951.

- 27 - LEYGUE, N.M.R. *Extração líquido-líquido por fase única. Estudo da separação de molibdênio com tiocianato e água-etanol-álcool amílico.* Campinas, SP, UNICAMP, 1980. 128p. (Tese de Mestrado).
- 28 - MAGNUSSON, B. & WESTERLUND, S. Solvent extraction procedures combined with back-extraction for trace metal determinations by atomic absorption spectrometry. *Anal. Chem. Acta.*, 131:63-72, 1981.
- 29 - MARCUS, Y. & KERTES, A.S. *Solvent extraction reviews.* New York, Marcel Dekker, Inc., 1971.
- 30 - MARCUS, Y. & KERTES, A.S. *Ion exchange and solvent extraction of metal complexes.* London, John Wiley & Sons Ltd., 1969.
- 31 - ———. *ibid.*, p.57.
- 32 - 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, SP, UNICAMP, 1974. 141p. (Tese de Doutorado).
- 33 - ———. *ibid.*, p.21.
- 34 - ———. *ibid.*, p.46-9.

- 35 - MARTINS, J.W. *ibid.*, p.86.
- 36 - ————. *ibid.*, p.107-10.
- 37 - MORRISON, G.H. & FREISER, H. *Solvent extraction in analytical chemistry*. New York, John Wiley & Sons, Inc., 1957.
- 38 - ————. *ibid.*, p.10-2.
- 39 - ————. *ibid.*, p.107.
- 40 - ————. *ibid.*, p.108-9.
- 41 - ————. *ibid.*, p.110-2.
- 42 - ————. *ibid.*, p.112.
- 43 - ————. *ibid.*, p.159.
- 44 - MURATA, K. & IKEDA, S. Extraction of molybdenum (VI) by propylene carbonate. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 32:267-75, 1970.
- 45 - MURATA, K., YOKOYAMA, Y. & IKEDA, S. Homogeneous liquid-liquid extraction method. Extraction of iron (III) thenoyltrifluoroacetone by propylene carbonate. *Anal. Chem.*, 44(4):805-10, 1972.

- 46 - POSKANZER, A.M. & FOREMAN Jr., B.M. A summary of TTA extraction coefficients. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 16:323-36, 1961.
- 47 - RAINS, T.C., HOUSE, H.P. & MENIS, O. Flame spectra of Sc, Y and rare-earth elements. *Anal. Chem. Acta.*, 22:315-27, 1960.
- 48 - REID, J.C. & CALVIN, M. Some new β -diketones containing the trifluoromethyl group. *J. Am. Chem. Soc.*, 72:2948-52, 1950.
- 49 - REIS, E.L. *Extração líquido-líquido por fase única. Estudo do comportamento de Y, La, Pr, Eu e Gd no sistema água-etanol-metilisobutilcetona.* Campinas, SP, UNICAMP, 1983. 97p. (Tese de Mestrado).
- 50 - ———. *ibid.*, p.18.
- 51 - ———. *ibid.*, p.17.
- 52 - SANDELL, E.B. & ONISHI, H. *Photometric determination of traces of metals general aspects.* John Wiley & Sons, New York, 4^a ed., 1978.
- 53 - ———. *ibid.*, p.818.
- 54 - ———. *ibid.*, p.871.

- 55 - SANDELL, E.B. & ONISHI, H. *ibid.*, p.916.
- 56 - ————. *ibid.*, p.932.
- 57 - SANTOS FILHA, M.M. *Extração líquido-líquido por fase única. Estudo do comportamento de Fe, Co, Ni e Cu com soluções de separação de diferentes composições. Sistema: água-etanol-metilisobutilcetona com tenoiltrifluoroacetona.* Campinas, SP, UNICAMP, 1987. 129p. (Tese de Mestrado).
- 58 - ————. *ibid.*, p.77.
- 59 - ————. *ibid.*, p.84.
- 60 - SCHWARZENBACH, G. & IRVING, H. *Complexometric titration.* Methuen e Co. Ltda., London, Interscience Inc., New York, 1960. p.78.
- 61 - SEKINE, T. & KOMATSU, Y. Kinetic studies of the solvent extraction of metal complexes - IV. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 37:185-9, 1975.
- 62 - SERON, L.H. *Extração líquido-líquido por fase única. Estudo do sistema água-etanol-clorofórmio com 8-hidroxiquinolina e Al, Fe, Cu e Zn.* Campinas, SP, UNICAMP, 1981. 88p. (Tese de Mestrado).

- 63 - SHAW, J.D. *Introdução à química dos colóides e de superfícies*. São Paulo, Edgard Blücher, Ed. da Universidade de São Paulo, 1975.
- 64 - SILVA, E.A.B.da. *Extração líquido-líquido por fase única. Estudo da técnica de bloqueio com Cu, Co e Ni. Sistema água-etanol-metilisobutilcetona e tenoiltrifluoroacetona*. Campinas, SP, UNICAMP, 1983, 103p. (Tese de Mestrado).
- 65 - ———. *ibid.*, p.52-5.
- 66 - 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-butila*. Campinas, SP, UNICAMP, 1978. 235p. (Tese de Mestrado).
-
- 67 - SILVA, J.F. *Extração líquido-líquido por fase única. Sistema água-etanol-metilisobutilcetona no estudo da separação de Fe, Co, Ni, Cu e Pb com tenoiltrifluoroacetona*. Campinas, SP, UNICAMP, 1978. 212p. (Tese de Mestrado).
- 68 - ———. *ibid.*, p.131-3.
- 69 - ———. *ibid.*, p.192.
- 70 - ———. *ibid.*, p.23-4.
- 71 - ———. *ibid.*, p.155-60.

- 72 - SILVA, J.F. *ibid.*, p.39-42.
- 73 - ———. *ibid.*, p.160-3.
- 74 - ———. *ibid.*, p.158-160.
- 75 - STARY, J. *The solvent extraction of metal chelates.* Oxford, Pergamon Press Ltd., 1964.
- 76 - ———. *ibid.*, p.22.
- 77 - ———. *ibid.*, p.70-1.
- 78 - TREYBAL, R.E. *Liquid extraction.* McGraw-Hill Book Company, Inc., 1951.
- 79 - ZEBROSKI, E.L. *Chemistry of thenoyltrifluoroacetone and acetylacetone and hydrolysis phenomena of thenoyltrifluoroacetone.* Tese Univ. da Califórnia, Report AEC-BC. 63, 1974.
- 80 - ZOLOTOV, Yu.A. *Extraction of chelate compounds.* London, Ann. Arbor, 1970.
- 81 - ———. *ibid.*, p.164-6.