

INSTITUTO DE QUÍMICA

EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO POR FASE ÚNICA.
ESTUDO NO SISTEMA ÁGUA-ETANOL-CLOROFÓRMIO
COM 8-HIDRÓXIQUINOLINA E Al, Fe, Cu e Zn.

LÚCIA HELENA SERON - TESE DE MESTRADO

ORIENTADOR: Prof. Dr. José Walter Martins

CAMPINAS

1981

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

De nada vale ao homem a pura
compreensão de todas as coisas,
se ele tem algemas que o impedem
de levantar os braços para o alto.

Vinícius de Moraes

Dedico
aos meus pais e
aos meus irmãos.

AGRADECIMENTOS

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

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela bolsa de estudos recebida;

À Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP) pelo apoio concedido através do Instituto de Química;

Aos professores, funcionários e colegas do Instituto de Química da UNICAMP que, direta ou indiretamente nos ajudaram no decorrer deste curso, em especial aos amigos Paulo, Aparecido, Iraídes, Miguel e Fontana;

A Sandra Terezinha de Farias Furtado por seu incentivo e apoio no início deste curso;

Aos meus amigos de trabalho agradeço de uma maneira muito especial pela amizade e participação durante todo esse período: Nivaldo, Izilda, Eliana, Efigênia, Sebastião e Efraim;

Ao Professor Dr. José Salvador Barone pelas análises de soluções envviadas para o Laboratório Puriquímica em São Paulo, SP;

Ao Sr. William Kalaf agradeço muito especialmente, não apenas pelo excelente trabalho datilográfico mas, principalmente pela amizade, compreensão e dedicação;

Ao desenhista Sidney pelos desenhos e pela amizade;

Ao Laurindo pelo trabalho de impressão e encadernação, pela colaboração e amizade;

Em especial, agradeço ao Prof. Dr. José Walter Martins, do Instituto de Química da UNICAMP, pela orientação no decorrer desse trabalho.

Acima de tudo, agradeço a Deus que me deu saúde e forças, sem as quais esse trabalho não teria sido realizado.

ÍNDICE

Página

RESUMO	
ABSTRACT	
NOTAÇÃO E DEFINIÇÃO DE TERMOS	
CAPÍTULO I	
INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	1
I.1. Introdução	1
I.2. Objetivos	3
CAPÍTULO II	
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	
II.1. Extração líquido-líquido	5
a) Considerações Gerais	5
b) Terminologia	6
c) Classificação dos Sistemas de Extração	7
II.2. Extração por Separação de Fases	11
a) Extração Homogênea	11
b) Extração por Fase Única	12
II.3. 8-Hidrõxiquinolina	15
a) Considerações Gerais	15
b) Propriedades do Reagente	17
c) Propriedades dos Oxinatos	20
II.4. Emprego de Agentes Mascarantes	27
CAPÍTULO III	
PARTE EXPERIMENTAL	
III.1. Material	32
a) Instrumental	32
b) Material de Vidro	32
c) Reagentes e Soluções	33

	Página
III.2. Metodologia	35
a) Solução Fase Única	35
b) Método Analítico Padrão	36
c) Métodos de Tratamento de Fases	37
d) Métodos de Determinação	38
CAPÍTULO IV	
MONTAGEM DO SISTEMA FASE ÚNICA	
IV.1. Testes Preliminares	39
IV.2. Relação de Volume dos Componentes	39
IV.3. Diagrama de Fases	41
IV.4. Separação de Fases	44
CAPÍTULO V	
TENTATIVA DE OBTENÇÃO DE CURVAS DE COMPLEXAÇÃO	
V.1. Curvas de Complexação	45
V.2. Titulações Espectrofotométricas	45
V.3. Determinação do comprimento de onda para titulações espec- trofotométricas	46
CAPÍTULO VI	
RESULTADOS E DISCUSSÃO	
VI.1. Extrações no Sistema Estudado	49
VI.2. Variáveis Estudadas no Sistema de Trabalho	51
VI.2.1. Efeito do pH fu	51
VI.2.2. Efeito da base utilizada para acerto do pH fu	58
VI.2.3. Efeito da adição de EDTA	58
VI.2.4. Efeito do volume da água de separação	68
VI.2.5. Efeito da temperatura da água de separação	71
VI.2.6. Efeito da concentração do quelante	73
VI.2.7. Extração de Misturas	77
VI.3. Comparação dos resultados obtidos no sistema FU estudado com outros sistemas FU e com a extração convencional	83

CAPÍTULO VII

CONCLUSÕES 84

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 85

FIGURAS

	Página
Figura I.1. Diagrama de Blocos. Extração convencional e extração por Fase Única	2
Figura II.1. 8-Hidrôxiquinolatos extraíveis em clorofórmio ou outros solventes	16
Figura II.2. Curvas de absorvidade molar de HOx, Ox ⁻ e HOx.H ⁺ em água	18
Figura II.3. Distribuição de 8-Hidrôxiquinolina entre clorofórmio e água em relação ao pH	21
Figura II.4. Curva de extração da Oxina pelo clorofórmio em função do pH da fase aquosa	21
Figura II.5. Extração do 8-hidroxiquinolato de alumínio em clorofórmio em relação ao pH	23
Figura II.6. Efeito do pH na extração de Fe(III) por 8-hidrôxiquinolina 0,10 M em clorofórmio	24
Figura II.7. Efeito do pH na extração de Cu(II) por 8-hidrôxiquinolina 0,10 M em clorofórmio	25
Figura II.8. Efeito do pH na extração de Zn(II) por 8-hidrôxiquinolina 0,10 M em clorofórmio	26
Figura II.9. Efeito do pH na extração de Al ⁺³ por Oxina 0,010 M em clorofórmio: na ausência de agente complexante; na presença de EDTA 0,010 M	29
Figura II.10. Efeito do pH na extração de Fe ⁺³ por Oxina 0,010 M em clorofórmio: na ausência de agente complexante; na presença de EDTA 0,010 M	29
Figura II.11. Efeito do pH na extração de Cu ⁺² por Oxina 0,010 M em clorofórmio: na ausência de agente complexante; na presença de EDTA 0,010 M	30
Figura IV.1. Diagrama de Fases para o sistema água-etanol-clorofórmio	43

Figura V.1.	Curva de titulação espectrofotométrica característica de sistemas onde o produto da reação absorve	46
Figura V.2.	Espectro da Oxina 0,0005 M em fase única - pH fu 2,0.	47
Figura V.3.	Espectro da Oxina 0,0005 M em fase única - pH fu 7,5.	47
Figura V.4.	Espectro da Oxina 0,0005 M em fase única - pH fu 10,7	48
Figura VI.1.	Esquema da Separação de Fases em coluna larga	70

TABELAS

	Página
Tabela II.1. Absorção máxima e ϵ máximo da Oxina em solução aquosa	19
Tabela II.2. Os hidroxiquinolatos metálicos	22
Tabela II.3. Constantes de extração e constantes de estabilidade dos oxinatos metálicos	22
Tabela II.4. Alguns dos mais importantes agentes mascarantes para os Íons em estudo	27
Tabela II.5. Constantes de estabilidade dos complexos Íon metálico-EDTA, constantes de extração e valores de pH _{1/2} para os oxinatos metálicos	30
Tabela IV.1. Titulação de solução de clorofórmio e etanol com água	40
Tabela IV.2. Titulação de solução de clorofórmio e etanol com água	40
Tabela IV.3. Titulação de solução de etanol e água com clorofórmio	42
Tabela IV.4. Titulação de solução de etanol e água com clorofórmio	42
Tabela VI.1. Extração de alumínio por Fase Única - efeito do pH fu	53
Tabela VI.2. Extração de ferro por Fase Única - efeito do pH fu ..	54
Tabela VI.3. Extração de cobre por Fase Única - efeito do pH fu ..	55
Tabela VI.4. Extração de zinco por Fase Única - efeito do pH fu ..	56
Tabela VI.5. Extração de ferro por Fase Única - efeito do pH fu ..	59
Tabela VI.6. Extração de cobre por Fase Única - efeito do pH fu ..	60
Tabela VI.7. Extração de zinco por Fase Única - efeito do pH fu ..	61
Tabela VI.8. Extração de alumínio por Fase Única - efeito da adição de EDTA	63
Tabela VI.9. Extração de ferro por Fase Única - efeito da adição de EDTA	64
Tabela VI.10. Extração de cobre por Fase Única - efeito da adição de EDTA	65
Tabela VI.11. Extração de zinco por Fase Única - efeito da adição de EDTA	67

Tabela VI.12. Extração de cobre por Fase Única - efeito do volume da água de separação	69
Tabela VI.13. Extração de cobre por Fase Única - efeito da temperatura da água de separação	72
Tabela VI.14. Extração de alumínio por Fase Única - efeito da concentração do quelante	74
Tabela VI.15. Extração de zinco por Fase Única - efeito da concentração do quelante	75
Tabela VI.16. Extração de zinco pelo método convencional - efeito da concentração do quelante	76
Tabela VI.17. Extração de mistura Fe + Zn 1:1 - efeito da concentração do quelante	78
Tabela VI.18. Extração de mistura Fe + Cu + Zn 1:1:1 - efeito da concentração do quelante	79
Tabela VI.19. Extração de mistura Fe + Cu + Zn 2:2:1 - efeito da concentração do quelante	81
Tabela VI.20. Extração de mistura Fe + Cu + Zn + Al 1:1:1:2,5 - efeito da concentração do quelante	82

RESUMO

Estuda-se no presente trabalho o comportamento do sistema água-etanol-clorofórmio, ainda não investigado pela técnica de extração líquido-líquido por Fase Única, com respeito à extração de Al, Cu, Fe e Zn, com o quelante 8-hidroxiquinolina (Oxina). Al, Fe e Cu são pouco extraídos a baixa acidez (pH fu baixo), e extraídos quantitativamente com o aumento de pH fu. Zn não é extraído para baixos valores de pH fu, e apresenta um comportamento anômalo quando da elevação de pH fu: diminuindo-se a concentração de Oxina de 0,05 M para 0,01 M, a extração aumenta gradativamente, possivelmente devido à formação de adutos do quelato com a forma ionizada do quelante. A adição de EDTA diminui drasticamente a extração dos quatro íons, não havendo extração alguma a pH fu baixos. A variação na temperatura da água de separação não apresenta efeito apreciável nas extrações. Estudando-se o efeito da variação do volume de água de separação de fases, bem como a altura da coluna dessa água de separação, observou-se pouca variação nas porcentagens de extração. O estudo indica que o emprego de um solvente orgânico extrator mais denso que a água (clorofórmio), apresenta os mesmos altos índices de extração que os solventes menos densos que a água, já estudados anteriormente.

ABSTRACT

In this work, the extraction behavior of the water-ethanol-chloroform system, which had not yet been investigated by the Single Phase Extraction technique, was studied with respect to the extractions of Al, Cu, Fe, and Zn with 8-hydroxyquinoline (Oxine) as the chelating agent. Al, Fe and Cu are little extracted at low acidity (low pH fu values) but are quantitatively extracted by increasing pH fu. Zn is not extracted at low pH fu values and presents an anomalous behavior at high pH fu: as the Oxine concentration decreases (from 0,05 M to 0,01 M), the quantity of Zn extracted gradually increases, possibly due to adduct formation of the chelate with an ionized form of chelant. EDTA addition largely reduces the extraction of all ions studied and no extraction occurs at low pH fu values. Variation in the temperature of the separation water system does not give any appreciable effect on the extraction efficiency. The effect of varying the volume (as well as the height) of the liquid column of the separation water is negligible as related to the extraction efficiency.

This study indicates that the use of an organic extraction solvent which is denser than water (chloroform) gives the same high extraction coefficients as do the less dense organic solvents.

NOTAÇÃO E DEFINIÇÃO DE TERMOS

solução em fase única (FU):	por definição, neste trabalho, uma solução líquida ternária em uma só fase líquida, composta de uma solução aquosa, um solvente orgânico imiscível em água e um terceiro solvente orgânico mutuamente miscível em água e no primeiro solvente orgânico.
consoluto:	por definição, neste trabalho, qualquer solvente que, sendo miscível com dois outros, imiscíveis entre si, adicionado em excesso leva o sistema líquido ternário a uma só fase líquida.
pH fu:	por definição, neste trabalho, a escala arbitrária de leitura em pHmetro, com eletrodos de vidro e de calomelano, relativa às soluções em fase única.
água (ou solução) de separação:	refere-se sempre à solução (ou simplesmente água pura), usada para romper o equilíbrio de uma solução FU, separando-a em duas fases líquidas.
fase orgânica:	após separação de fases, é a fase contendo o solvente orgânico extrator (o solvente orgânico não miscível em água).
fase "aquosa":	após a separação de fases, é a fase não-orgânica; ela não contém apenas água, mas a maior parte do consoluto e provavelmente quantidades pequenas do solvente orgânico extrator; o termo será empregado em analogia ao termo fase aquosa da extração convencional.

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

I.1. Introdução

A extração por solventes, ou extração líquido-líquido /43,7,48 / consiste na presença de duas fases líquidas e no transporte de um ou vários constituintes de uma para outra fase líquida. No presente estudo nos referiremos a esse tipo de extração como extração líquido-líquido convencional, em contraposição à extração líquido-líquido por fase única, que é o tema deste trabalho.

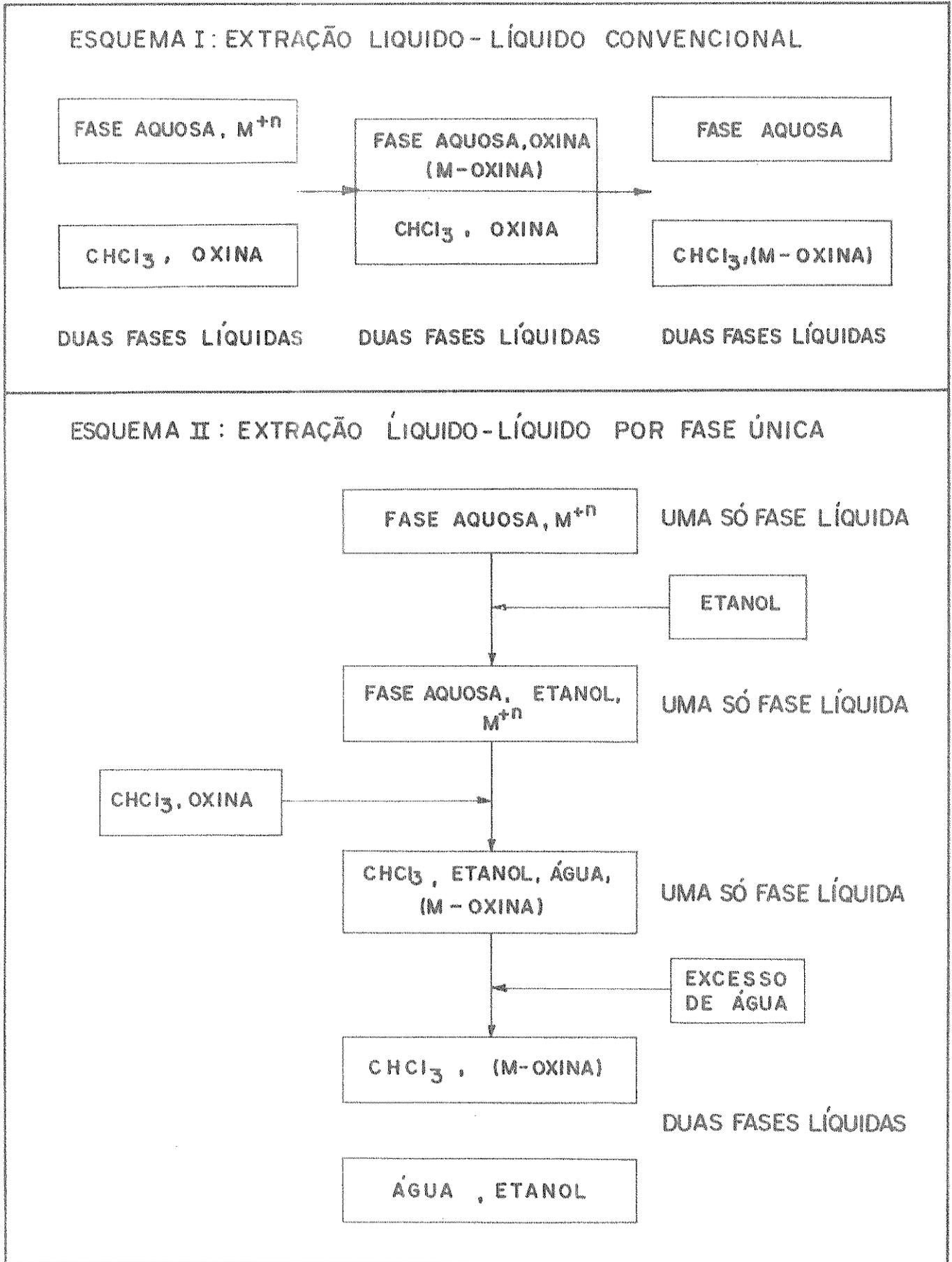
A distinção entre essas duas técnicas reside no fato de que na extração convencional utiliza-se, ao longo de toda a separação, de um sistema heterogêneo, composto de duas fases líquidas idealmente imiscíveis entre si; na extração por fase única obtém-se, de início, um sistema homogêneo, de uma só fase líquida e, a seguir, rompe-se o equilíbrio existente resultando um sistema heterogêneo de duas fases líquidas, com a consequente separação do constituinte de interesse. A diferença fundamental entre a extração por fase única e a extração convencional prende-se ao fato de termos, em fase única, um contato íntimo das espécies quando das reações de complexação. Os diagramas apresentados na Figura I.1 esquematizam a sequência dos dois processos.

A validade dessa técnica já foi demonstrada em trabalhos anteriores /25,42,41,20,18/.

Para a obtenção da fase única, necessitamos de três líquidos: o primeiro é necessariamente a água – a fase aquosa onde temos o íon metálico; o segundo líquido é um solvente orgânico extrator, não miscível com água no qual, após a complexação com um determinado quelante, o íon metálico seria solúvel; o terceiro líquido (que tem sido designado consoluto /25,42,41,20,18/) é um solvente orgânico miscível em todas as proporções com água e com o solvente orgânico extrator escolhido para a extração; o consoluto, adicionado em excesso, leva o sistema a uma única fase líquida.

Após a separação de fases com a adição de excesso de água, o íon metálico complexado se separa, incorporando-se à fase orgânica. Temos, portanto, um processo de extração de íons metálicos.

FIGURA I.1 – DIAGRAMA DE BLOCOS
EXTRAÇÃO CONVENCIONAL E EXTRAÇÃO
POR FASE ÚNICA



I.2. Objetivos

Escolhemos, para compor o nosso sistema fase única: água, etanol como consoluto e clorofórmio como solvente extrator. Escolhemos o composto 8-Hidróxiquinolina (Oxina) como quelante para os metais a serem estudados no sistema FU água-etanol-clorofórmio. Esses metais são: Fe, Cu, Zn e Al.

A escolha do etanol como consoluto foi devida ao fato de termos facilmente conseguido, em testes preliminares, levar o par água-clorofórmio ao estado de miscibilidade, por meio da adição de etanol; a escolha do clorofórmio como solvente extrator se deve ao fato de os quelatos metálicos com Oxina serem facilmente solúveis em clorofórmio, o que facilita a extração dos mesmos, além do fato de estar-se usando um solvente extrator mais denso que a água, já que a maioria dos trabalhos de extração que conhecemos, utilizam sempre solventes menos densos que a água.

Depois de determinarmos a melhor relação entre os componentes água-etanol-clorofórmio para a obtenção do nosso sistema FU, poderemos traçar as possíveis etapas a serem seguidas no estudo do comportamento desse sistema com respeito à complexação e extração dos íons metálicos escolhidos.

1) Pensamos em verificar a possibilidade de estudar o sistema através de curvas de complexação.

2) Testar o comportamento de outro complexante juntamente com a Oxina, por exemplo EDTA como agente sequestrador, para verificarmos seu efeito no resultado das extrações.

3) Verificar a possibilidade de se efetuar separações desses metais entre si (ou em grupos de 2 ou 3).

O presente trabalho obedece à seguinte apresentação: no Capítulo I estão relatados a introdução e os objetivos; no Capítulo II, apresenta-se uma revisão bibliográfica sobre a extração líquido-líquido convencional e sobre a técnica de extração líquido-líquido por separação de fases envolvendo o quelante e os metais escolhidos para estudo; no Capítulo III, apresenta-se a parte experimental, onde se focaliza a metodologia empregada para desenvolver este trabalho; no Capítulo IV apresenta-se a montagem do nosso sistema FU, isto é, a determinação da relação entre os componentes bem como das melhores condições de trabalho; no Capítulo V apresentamos as tentativas de estudos feitos pela técnica de titulação espectrofotométrica; no Capítulo VI apresentamos as extrações feitas no sistema estudado e os resultados ex-

perimentais obtidos, com a discussão e comparação com dados de outra extração FU e com dados da extração convencional; no último capítulo são expostas nossas conclusões.

CAPÍTULO II

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

II.1. Extração Líquido-Líquido

a) Considerações Gerais

O termo extração, como é usado em análise química, usualmente se refere à extração líquido-líquido (solventes imiscíveis). Extração é o processo de distribuição de um constituinte dissolvido, o qual pode estar presente na forma de mais de uma espécie, entre dois líquidos em contato, que são imiscíveis ou, mais precisamente, têm miscibilidade limitada/37,48,30,9/. Qua se sempre em separações convencionais de traços inorgânicos, a amostra é inicialmente dissolvida em uma solução aquosa, e o segundo solvente é um líquido orgânico, o qual além de ser de miscibilidade limitada, deve extrair o constituinte em questão em uma maior extensão que os outros — ou, menos desejavelmente, vice-versa.

A diferença entre as extratibilidades de compostos metálicos, especialmente de complexos orgânicos contendo metal, no mesmo solvente orgânico ou em vários solventes orgânicos faz da extração um meio de separação efetivo e bastante aplicável. Todos os metais e semimetais, exceto os metais alcalinos — e mesmo estes em alguma extensão — podem ser extraídos de uma forma ou outra. Usualmente, por ajustamento de pH e com a ajuda de agentes complexantes diferenciais, a maioria dos metais podem ser separados extrativamente sem recorrer a extensivos processos de fracionamento. Quando o fracionamento é necessário, métodos cromatográficos de troca iônica ou um dos outros que permitam fracionamento mais rápido e conveniente, podem ser usados em lugar da extração. De outro modo, métodos de extração são geralmente escolhidos em preferência a métodos de troca iônica para separação de metais com base em rapidez, o pequeno volume de solvente no qual o constituinte de interesse pode ser obtido e, frequentemente, a exclusão de agentes mascarantes da solução final. Uma extração pode ser uma parte integrante de uma determinação absorciométrica ou fluorimétrica, e a etapa de determinação pode então, automaticamente proporcionar uma separação de outros elementos que, de outro modo, poderão interferir.

b) Terminologia /43,7,37,13,21/

1. Coeficiente de extração: simbolizado por E, frequentemente também designado D (então chamado coeficiente ou razão de distribuição), é a razão das concentrações analíticas de um elemento M nas duas fases no equilíbrio.

$$E = \frac{\sum |M|_{org}}{\sum |M|_{aq}}$$

onde org e aq se referem às fases orgânica e aquosa. E é usualmente uma função de variáveis do sistema tais como concentração de reagente, acidez e outras, que podem ser calculadas. Na maioria dos sistemas, E é totalmente independente da quantidade ou concentração do constituinte M presente.

2. Constante de Partição: na extração de um quelato metálico ML, sua partição é dada pela constante:

$$P = \frac{|ML|_{org}}{|ML|_{aq}}$$

para um dado sistema solvente, a uma força iônica específica na fase aquosa e temperatura constante. Esta constante provém do fato de que em qualquer extração líquido-líquido, as espécies extraídas na fase orgânica podem também ser encontradas na fase aquosa no equilíbrio, embora frequentemente em concentração muito baixa e possivelmente não contribuindo significativamente para a concentração do metal naquela fase.

3. Extrator: se refere ao solvente orgânico, usualmente contendo um reagente dissolvido (reagente extrator) que torna possível a extração. Às vezes o solvente orgânico extrator é também o reagente. As propriedades físicas (viscosidade e densidade, por exemplo) de um solvente orgânico podem algumas vezes ser melhoradas adicionando um outro solvente orgânico, chamado diluyente. O diluyente pode também melhorar a extratibilidade ou a seletividade de uma extração. O extrato é (usualmente) a fase orgânica depois de uma extração, mas um extrato aquoso de uma fase orgânica é também possível.

4. Extração sucessiva: se refere ao uso de porções consecutivas de um extrator, as quais são combinadas, para melhorar a recuperação. Extração contínua envolve a passagem de gotas de solvente orgânico através de uma solução aquosa, por um arranjo circulante automático, para tornar possível (difi

almente) uma substância extraível ser extraída em um pequeno volume total.

5. Lavagem: de um extrato orgânico envolve a agitação do extrato com água, ou com uma solução aquosa adequada, para remover mecanicamente material estranho incluído na forma de gotículas aquosas sem remover uma quantidade significativa da substância extraída. Similarmente, uma fase aquosa se parada pode ser lavada com solvente orgânico. Esta operação pode ser realizada com a intenção de remover substâncias "estranhas" coextraídas e o termo scrubbing é então usado.

6. Back-extraction (extração de volta ou reextração): se refere à transferência de uma substância, totalmente ou em parte, de um extrato orgânico para uma fase aquosa pela agitação conjunta de ambos. A substância pode ser a substância de interesse, ou pode ser uma substância estranha, não desejada. Quando a extração de volta envolve a substância de interesse e a intenção é removê-la inteiramente da fase orgânica, a operação é conhecida como stripping.

7. Co-extração: é usada em dois diferentes sentidos. Usualmente, ela implica na extração simultânea, em uma maior ou menor extensão, de substâncias indesejadas. Entretanto, ela é algumas vezes usada em um sentido mais restrito para indicar a extração de uma substância estranha B trazida pela presença da substância extraível A, isto é, B não seria extraída na ausência de A. Em outro sentido, a coextração é análoga à coprecipitação em processos de precipitação. Nesse sentido, a coextração resulta da interação química de A e B para dar uma substância extraível.

c) Classificação dos Sistemas de Extração /37/

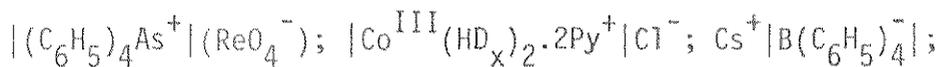
É difícil, se não impossível, atribuir a todos os sistemas de extração categorias nitidamente definidas. Contudo, alguma espécie de esquema de classificação é necessária para um estudo dos métodos de extração. A seguinte classificação, é baseada basicamente no tipo do composto extraído. Quatro tipos se distinguem, mas a distinção entre alguns tipos é um tanto arbitrária. As espécies extraídas devem ser sem carga, isto é, deve ser um complexo não dissociado, um composto de associação iônica (par iônico) ou um composto ou elemento covalente /23/. Sistemas nos quais espécies extraídas solvatadas são formadas oferecem dificuldades na classificação. Um dado reagen

te pode funcionar de diferentes modos, dependendo das condições de extração ou do metal. Alguns reagentes podem, ao mesmo tempo, ser quelante e solvante em sua ação.

Apenas citaremos os três primeiros tipos de sistemas de extração e entraremos em maiores detalhes no último, que é o caso do nosso sistema de trabalho.

1) Sistemas tendo espécies simples, não polares (moléculas, raramente átomos) em ambas as fases, solvente orgânico e fase aquosa. Exemplos são I_2 e outros halogênios, OsO_4 , haletos covalentes tais como $AsCl_3$ e SnI_4 , e Hg metálico.

2) Sistemas nos quais compostos de associação iônica são formados com reagentes orgânicos. O composto formado pode ser um cátion orgânico combinado com um ânion inorgânico, um cátion metálico combinado com um ânion orgânico, ou ambos cátion e ânion podem ser orgânicos. Alguns exemplos são:



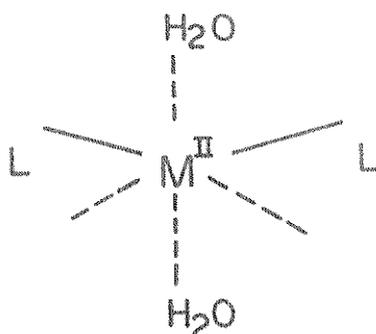
onde H_2D_x = dimetilglioxima, Py = piridina e O_x^- = ânion 8-hidroxiquinolato.

3) Sistemas nos quais complexos de coordenação (solvatação) de espécies inorgânicas com as moléculas do reagente de extração são formados. As moléculas do reagente (que algumas vezes são o próprio solvente extrator) podem se coordenar ao íon hidrogênio de um complexo metálico ácido (ex. $HFeCl_4$) ou um ácido mineral, ou a um cátion de um sal ou um composto de associação iônica.

4) Sistemas nos quais complexos quelatos sem carga de metais com reagentes orgânicos são extraídos no solvente orgânico.

Estes incluem um grande e importante grupo. Ditizonatos, 8-hidroxiquinolatos e a maioria dos quelatos não carregados são extraíveis em uma variedade de solventes orgânicos. Em um quelato complexo, o cátion metálico é mais ou menos rodeado por radicais orgânicos hidrofóbicos, e a molécula sem carga é geralmente muito pouco solúvel em água, mas mais solúvel em um solvente orgânico. A solubilidade pode ser maior em um solvente inerte que em um solvente orgânico contendo oxigênio, e o primeiro é usualmente preferido.

O cation metálico em alguns quelatos não está coordenativamente saturado pelo reagente aniônico, resultando que moléculas de água são ligadas ao metal. A presença de água diminui notavelmente a solubilidade na maioria dos solventes orgânicos, especialmente do tipo inerte. Um metal divalente de número de coordenação 6 formando o quelato ML_2 com o reagente bidentado HL terá duas posições de coordenação não ocupadas pelo reagente, o qual, na ausência de outras substâncias para preencher esses sítios, são ocupados por duas moléculas de água:



REPRESENTAÇÃO
ESQUEMÁTICA

M^{II} pode ser Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , UO_2^{2+} e alguns outros cations. Em geral, a insaturação na coordenação resulta quando o número de coordenação do metal (átomo central) é maior que duas vezes sua valência (ligantes multidentados podem então dar melhor extração). Entre íons triplamente carregados, as terras raras podem dar quelatos de coordenação insaturada com reagentes bidentados. Por outro lado, Fe^{3+} , Al^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} e Cr^{3+} entre os íons trivalentes e Zr^{4+} , Th^{4+} e U^{4+} entre os tetravalentes, todos tendo um número de coordenação de 6 ou 8, respectivamente, formam quelatos de coordenação saturada (com reagentes bidentados):



Cobre(II), usualmente tendo um número de coordenação de 4, frequentemente forma quelatos que são de coordenação saturada.

Os quelatos hidratados são virtualmente não extraíveis por solventes como CCl_4 e $CHCl_3$. Entretanto, eles podem ser extraídos por solventes oxigenados (álcoois superiores). Além disso, pode ser possível deslocar a água na molécula por moléculas não carregadas de reagente ou por outras substâncias que concedam solubilidade em solventes orgânicos em geral, tal que solventes inertes podem então ser adequados para extração.

Exceto pela natureza das espécies extraídas, sais metálicos de ácidos graxos, ou mais geralmente de ácidos orgânicos, se encaixam nesse grupo de extrações. A expressão "extração de quelatos" se mantém para esses sais, pelo menos a baixas concentrações.

II.2. Extração por Separação de Fases

a) Extração Homogênea

O método de extração líquido-líquido tem sido muito aplicado a estudos de equilíbrio químico, à separação de diferentes elementos e à síntese de compostos inorgânicos. Alguns problemas, entretanto, permanecem na extração por solventes — por exemplo, as extrações lentas ou incompletas.

De acordo com a pesquisa bibliográfica, a partir de 1967 dois grupos de pesquisadores apresentaram publicações de trabalhos sobre extrações, em que empregaram a técnica de separação de fases pelo rompimento do equilíbrio de soluções inicialmente presentes numa só fase.

MURATA e IKEDA /31/ estudaram um novo método de extração líquido-líquido homogênea e obtiveram resultados satisfatórios na extração de Molibdênio(VI) com um procedimento simples. Este método é baseado na alta solubilidade de solventes orgânicos em água a temperaturas mais altas e é caracterizado pela formação imediata do complexo pela obtenção de um estado de solução homogênea, consistindo de água e o solvente orgânico durante o processo. À temperatura ambiente, as duas fases estão presentes heterogeneamente, mas à temperatura elevada elas mudam para uma solução homogênea, que se separa em duas fases novamente sob resfriamento. Durante esta sequência de procedimentos, as espécies presentes na fase aquosa se transferem para a fase orgânica, isto é, a extração é obtida. Este método de equilibração por obtenção de um estado homogêneo é diferente do método comum por agitação mecânica. Moléculas do solvente orgânico entram livremente na solução aquosa. Consequentemente, a estrutura da água do meio aquoso e o meio que rodeia as espécies solúveis será bastante alterado pela participação das moléculas do solvente orgânico. Esta "contra-defesa" do meio ambiente pode mudar a extratibilidade; tal condição não é satisfeita inteiramente no método de extração convencional.

MURATA, YOKOYAMA e IKEDA /32/ propuseram um novo método de extração líquido-líquido homogênea por carbonato de propileno, o qual é caracterizado pela formação imediata do complexo pela obtenção de uma única fase líquida homogênea a temperatura elevada. Duas fases distintas e separadas aparecem pelo resfriamento à temperatura ambiente. Este método foi aplicado à extração do Tenoiltrifluoroacetato de Fe(III), o qual sabe-se extrair a uma velocidade muito lenta. Fe(III) foi extraído rápida e completamente. A

eficiência resulta do uso do carbonato de propileno e das operações a temperaturas de extração mais altas. O uso do carbonato de propileno como solvente por causa de sua baixa pressão de vapor permite a extração a temperaturas mais altas, e sua solubilidade em água a temperaturas mais altas dá origem à extração líquido-líquido homogênea. Este estado homogêneo tem algumas condições favoráveis para extração. O meio é uniforme, consistindo de água e do solvente orgânico. A atividade da água não é retardada pela presença do carbonato de propileno. A eficiência da extração líquido-líquido homogênea é atribuída justamente à temperatura mais alta de reação. A temperatura mais alta mantém os seguintes resultados: a constituição do solvente misto (água e carbonato de propileno), a fácil transferência de massa e interação entre Fe(III) e TTA por causa do aparecimento de uma única fase, e a conclusão da sucessiva quelação de Fe(III) com TTA. Considera-se que isto afeta tanto o sinergismo como a rápida e completa extração de Fe(III).

b) Extração por Fase Única

Alguns pesquisadores já empregaram a técnica de separar uma solução líquida em duas fases líquidas imiscíveis com o objetivo de obter extração de alguma espécie por meio dessa separação de fases. UDEN e colaboradores /1/ visando a extração preparativa de quelatos de íons metálicos, para injeção posterior em cromatógrafo de gás, empregaram a técnica de adicionar e tanol à mistura da solução aquosa contendo o íon metálico e mais solvente orgânico contendo o quelante e, após obter a miscibilidade total, obter a separação de fases e a extração. Para se obter a separação de fases, duas técnicas são usadas: adição de água à solução ou a lenta evaporação, até que o excesso de água presente provoque a separação de fases. Nestes trabalhos, contudo, não havia o interesse analítico de se obter separações.

Recentemente, foi demonstrado /25/ que esse processo de extração pode ser usado como uma técnica analítica para a separação de íons metálicos: o sistema fase única estudado inicialmente era constituído de água-acetona-benzeno ou ciclohexano numa relação em volume de 10:100:25, respectivamente. Foi empregado TTA como agente quelante e as extrações estudadas com Fe, Cu e Co. A complexação é função da concentração hidrogeniônica da solução FU, podendo-se, com a adição de ácido ou base à solução, complexar ou evitar a complexação dos íons metálicos. Uma vez complexados os íons, a adição de excesso de água rompe o equilíbrio da solução FU, promovendo a separação da mesma em duas fases líquidas, uma essencialmente orgânica (benzeno

ou ciclohexano) e outra contendo água e acetona. Durante a separação das fases, os quelatos metálicos formados são arrastados para a fase essencialmente orgânica, promovendo dessa forma a extração. Os íons metálicos não complexados ficam na fase aquosa, realizando-se a separação. Os estudos dos quelatos metálicos foram feitos através de curvas de complexação /25/, absorvância (A) versus pH fu. No caso das curvas de complexação de Fe, elas sofreram um deslocamento para valores menores de pH fu quando a concentração do quelante aumentava. As reações foram rápidas; em vista disso, após a complexação, a solução foi titulada com ácido, obtendo-se também a curva de dissociação. Foi concluído através dessas curvas que cloreto compete com TTA na complexação de Fe. Foram observados também nessas curvas de titulação, efeitos cinéticos: as curvas variavam com o tempo, a variação diferindo de acordo com a base com que se neutralizava a solução FU.

O autor estudou curvas de complexação e extração para Cu e Co em meio perclórico devido a uma maior facilidade na complexação. Efeitos cinéticos também foram observados.

SILVA, J.F., /42/ estudou a complexação dos íons Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} e Pb^{2+} no sistema fase única água-metilisobutil cetona-etanol, na proporção de 4:10:15 respectivamente, usando TTA como quelante. Todos esses metais foram extraídos quantitativamente em meio alcalino e concentrações de TTA na fase única da ordem de 10^{-2} M foram usadas. Em meio moderadamente ácido, apenas Fe^{3+} extraiu completamente; Cu^{2+} extraiu parcialmente e os demais metais não foram extraídos. O autor conseguiu separar, por esta técnica, Fe^{3+} de quantidades razoáveis de cobalto, níquel e chumbo (da ordem de mil vezes mais), o que não ocorre quando se usa TTA na extração convencional.

SILVA, J., /41/ efetuou extrações por fase única no sistema água-acetona-benzeno, na proporção de 10:100:25 respectivamente, com TTA e fosfato de tri-n-butila (TBP) como complexantes, para os metais Fe^{3+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} e U^{6+} . Os metais Fe^{3+} e Cu^{2+} apresentaram percentuais de extração superiores a 99%. Para Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} e U^{6+} em extrações por fase única com misturas de TTA e TBP, não foi evidenciada a presença de sinergismo.

MANZANO /20/ efetuou extrações por fase única em meio nítrico no sistema água-acetona-benzeno (10:100:25) e acetilacetona (ACAC) como agente quelante, para os seguintes metais: Cr^{+3} , Mn^{+2} , Fe^{+3} , Co^{+2} , Ni^{+2} e Cu^{+2} . Ferro apresenta rendimentos de extração em torno de 98%. Cu^{+2} , Ni^{+2} e Co^{+2} não

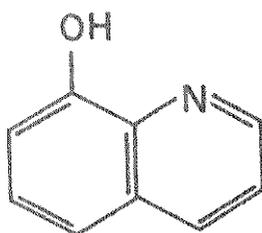
são extraídos quantitativamente entretanto, Mn^{+2} que não é extraído convencionalmente por ACAC, apresenta alguma extração.

LEYGUE /18/ estudou separações do complexo Mo-SCN, em fase única, água-etanol-álcool amílico, utilizando duas diferentes proporções (4:8:10 e 6:8,5:10), obtendo rendimentos na separação de 70-90%.

II.3. 8-Hidr oxiquinolina

a) Considera es Gerais

Este composto, também conhecido como 8-quinolino1,   comumente chamado Oxina (HOx) pelos analíticos.



FORMA ENÓLICA
DA OXINA /43,7,37/

  um composto cristalino branco, de massa molecular $145,15 \text{ g.mol}^{-1}$ e ponto de fusão $73-74^{\circ}\text{C}$. Pode ser recristalizado de água-álcool ou ligro na. Bastante estável em soluço (especialmente ácida) mas protegido da luz.   pouco solúvel em água, mas solúvel na maioria dos solventes orgânicos, por exemplo, éteres, álcoois, acetona, hidrocarbonetos aromáticos, tetracloreto de carbono e clorofórmio. Também se dissolve em ácidos e bases dando solu es amarelas.

A Oxina   anfótera /43/, da  seu coeficiente de parti o ser afetado de modo oposto em meio ácido ou alcalino (pH abaixo de 6 ou acima de 9). O coeficiente de parti o do composto neutro entre clorofórmio e fase aquosa em pH 6 a 9   460 a 25°C .

Em geral, solu es 0,01 a 0,10 M de Oxina em clorofórmio são usadas para processos de extra o. Benzeno, tolueno ou xileno podem também ser usados no lugar de clorofórmio. O reagente   sensível   luz e sua soluço deve ser guardada em frascos escuros /43/.

A maioria dos metais (pelo menos 50) forma quelatos com Oxina /23/ na razão M:Ox de 1:2, 1:3 ou 1:4, de acordo com a carga do íon metálico. Esses metais são indicados na Figura II.1. A maioria dos oxinatos metálicos são extremamente solúveis em clorofórmio e podem ser completamente extraídos com esse solvente, formando solu es amarelas; somente Fe(III), Va(V), Ce(IV) e Ru(II) formam quelatos verdes ou verde-escuros /43/.

Os quelatos sem carga MOx_n são muito pouco solúveis em água mas se dissolvem em solventes orgânicos. Se não hidratados, eles podem ser extraídos por clorofórmio e outros solventes "inertes" /37/. Se o número de coordena

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac	Th	U													

Figura II. 1

8-HIDRÓXIQUINOLATOS METÁLICOS EXTRAÍVEIS EM CLOROFÓRMIO OU OUTROS SOLVENTES /23/.

ção do metal é maior que $2n$ (n é a carga do cátion), os sítios de coordenação do lado oposto são preenchidos com H_2O , HOx ou algum ligante neutro. Oxinatos hidratados requerem um solvente orgânico oxigenado para extração; se a água é deslocada por HOx ou um ligante organofílico, eles podem ser extraídos em clorofórmio e solventes similares. Alquilaminas primárias e secundárias e álcoois formam adutos extraíveis em clorofórmio, os quais são analiticamente importantes; as aminas são especialmente úteis /37,47/.

Quelatos mistos como $AuCl_2Ox$ são algumas vezes formados /37/. Espécies mais complicadas podem ser formadas sob certas condições. Assim, Ni e Zn a pH relativamente baixo podem formar complexos de associação iônica $[M_2Ox_3(HOx_3)]X$, onde X é ClO_4^- , NO_3^- , Cl^- , entre outros. Os oxinatos extraídos ou seus adutos podem ser determinados absorciometricamente ou fluorimetricamente. Clorofórmio é o solvente extrator mais favorável.

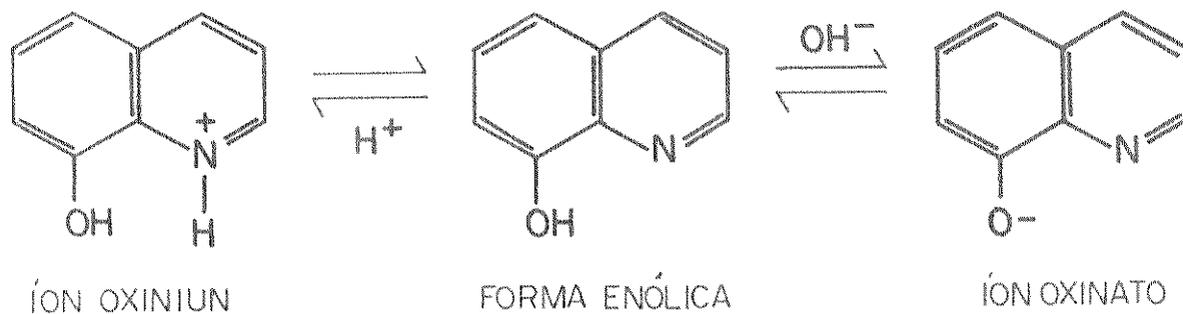
A Oxina /43/ absorve a 318 nm e somente fracamente acima de 375 nm, região na qual a maioria dos oxinatos tem uma banda de absorção. Uma determinação fotométrica direta pode ser baseada no fato de que a lei de Beer é obedecida até pelo menos 100 $\mu g/ml$ do metal. A concentrações do metal mais altas, os desvios se tornam consideráveis.

b) Propriedades do Reagente

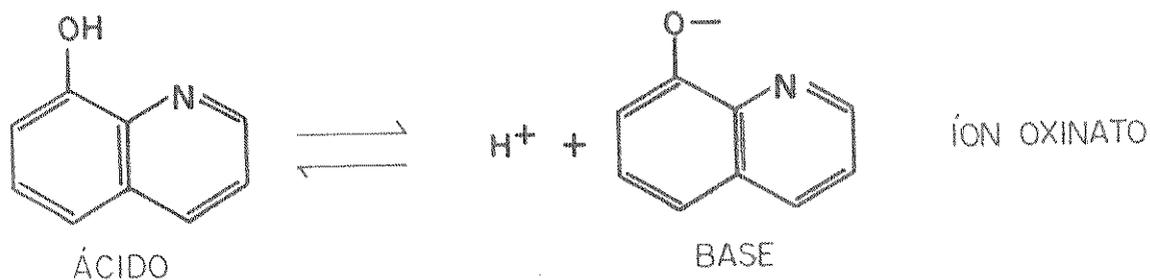
O reagente 8-Hidróxiquinolina possui um átomo de hidrogênio que pode ser deslocado por um metal, e um átomo de nitrogênio heterocíclico que forma com este metal um anel de 5 membros /7/.



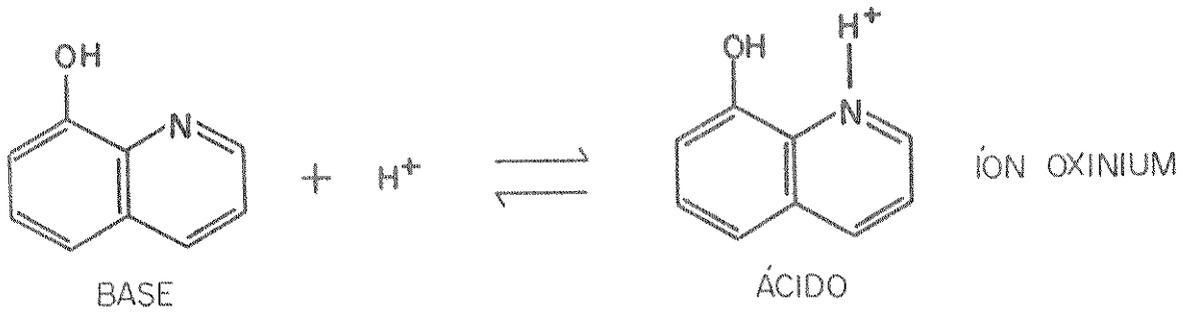
Oxina é um composto anfótero /37,23/, formando o íon oxinium (HOx.H^+) ou 8-hidroxiquinolinium por protonação do N em soluções ácidas e o íon oxinato (Ox^-) em soluções básicas:



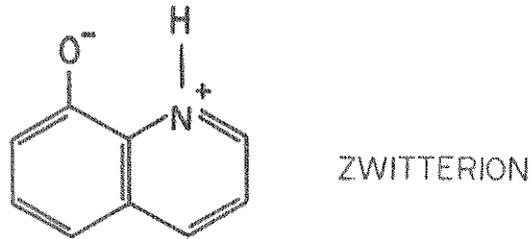
Ela funciona como ácido segundo a reação /17/:



Ela funciona como base segundo a reação /17/:



Menos que 4% das espécies neutras existem como zwitterion /37/:



Curvas de absorvância dos íons Ox^- e $HOx.H^+$ são apresentadas na Figura II.2.

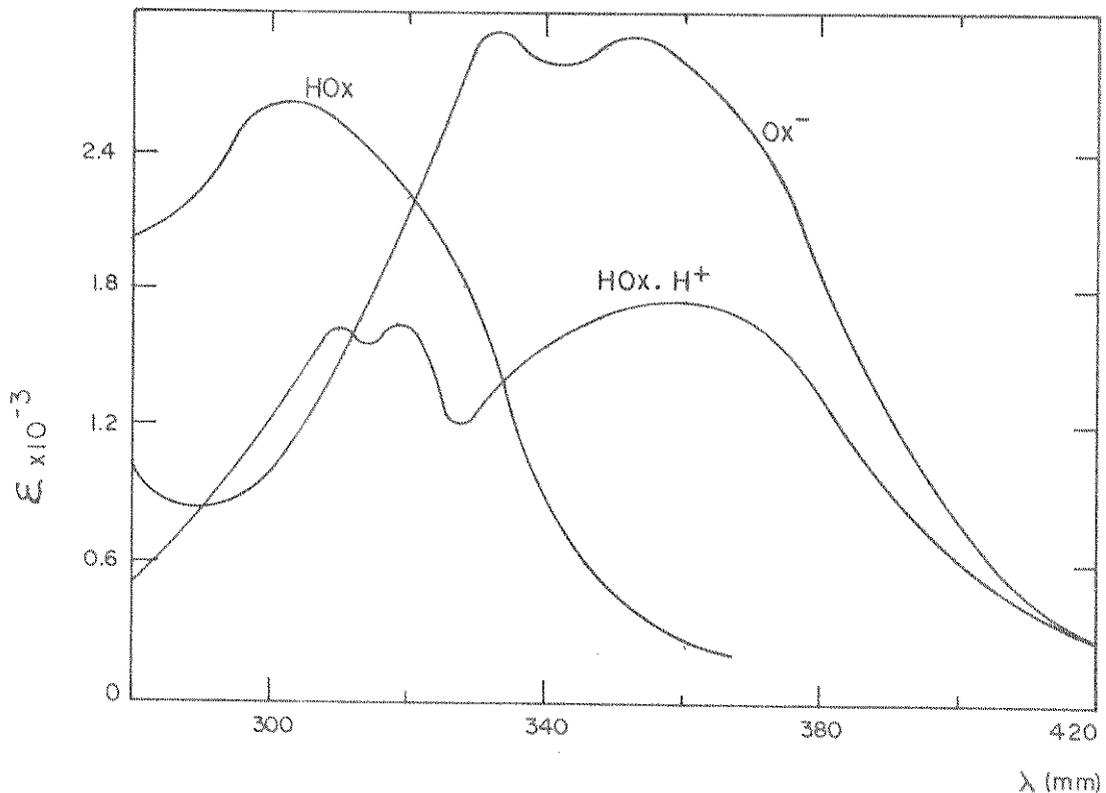


Figura II.2

CURVAS DE ABSORTIVIDADE MOLAR DE HOx , Ox^- E $HOx.H^+$ EM ÁGUA (pH RESPECTIVAMENTE 7,1; 12,3 E 1,7) / 37 /.

A Tabela II.1 dá $\bar{\nu}_{\text{máx.}}$, $\lambda_{\text{máx.}}$ e $\epsilon_{\text{máx.}}$ para as diferentes espécies da Oxina.

Tabela II.1

Absorção máxima e ϵ máximo de Oxina em solução aquosa /37/.

Forma	$\bar{\nu}_{\text{máx.}}$ (μm^{-1})	$\lambda_{\text{máx.}}$ (nm)	$\epsilon_{\text{máx.}}$
neutra pH 7,6	4,18	239	$3,24 \times 10^4$
HOx	3,28	305	$2,63 \times 10^3$
HOx [±] (zwitterion)	3,71	270	$2,84 \times 10^3$
câtion (pH 1)	2,32	431	64
HOx.H ⁺	3,98	251	$3,16 \times 10^4$
	3,25; 3,13	308, 319	$1,48 \times 10^3$
			$1,55 \times 10^3$
ânion (pH 12)	3,97	252	$3,02 \times 10^4$
Ox ⁻	2,99; 2,84	334, 352	$2,88 \times 10^3$
			$2,82 \times 10^3$

A Oxina fluoresce muito fracamente ou não fluoresce em soluções aquosas e solventes orgânicos à temperatura ambiente, mas fluoresce em ácido perclórico forte e ácido sulfúrico /43/. As constantes de ionização da Oxina /37/ têm os valores:

$$K_1 = \frac{a \text{H}^+ |\text{HOx}|}{|\text{HOx.H}^+|} = 9 \times 10^{-6} \quad p/\mu = 0,1 \quad (25^\circ\text{C})$$

$$K_2 = \frac{a \text{H}^+ |\text{Ox}^-|}{|\text{HOx}|} = 2 \times 10^{-10} \quad p/\mu = 0,1 \quad (25^\circ\text{C})$$

A constante de partição de Oxina molecular para $\text{CHCl}_3/\text{H}_2\text{O}$ é:

$$P = \frac{|\text{HOx}|_{\text{CHCl}_3}}{|\text{HOx}|_{\text{H}_2\text{O}}} = 3,4 \times 10^2 \quad \text{a } 25^\circ\text{C}.$$

Se as constantes de ionização mistas dadas anteriormente forem usadas, a H^+

é substituído por $[H^+]$. Entre pH 4 e 11, $[HOx]CHCl_3$ permanece quase constante e a maior parte (> 90%) da Oxina é encontrada na fase clorofórmio (se os volumes das duas fases são iguais).

A distribuição da Oxina entre clorofórmio e água /23/ é dependente do pH como pode ser visto na Figura II.3.

A extração será boa ou quantitativa na região de pH onde a Oxina existe predominantemente, quer dizer, para os pH compreendidos entre pK_1 e pK_2 (5 a 10), como se pode ver pela Figura II.4.

A solubilidade da Oxina em clorofórmio é 2,63 M (25°C) e em água é $4-5 \times 10^{-3}$ M (20°C) /37/.

c) Propriedades dos Oxinatos

Clorofórmio é o solvente extrator preferido para oxinatos não hidratados e aqueles que formam os adutos HOx. Alguns oxinatos normalmente hidratados, podem ser extraídos em clorofórmio e solventes similares como oxinatos anidros metaestáveis. A água de hidratação pode ser deslocada por HOx, e o aduto resultante é extraível em clorofórmio. Oxinatos hidratados são muito pouco solúveis em clorofórmio. Os oxinatos que formam hidratos a baixas concentrações de oxina formarão adutos HOx a concentrações mais altas de Oxina pelo deslocamento de água /37/. Por exemplo, os oxinatos de Al, Fe e Cu (oxinatos do tipo MOx_n) são menos solúveis em solventes oxigenados que em solventes inertes. A solubilidade aumenta na ordem $CCl_4 < C_6H_5CH_3 < C_6H_6 < C_2H_4Cl_2 < CHCl_3$. Zinco forma dihidratos ($ZnOx_2 \cdot 2H_2O$) que não são extraíveis em clorofórmio a menos que Oxina suficiente seja adicionada para deslocar a água para formar $ZnOx_2 \cdot 2HOx$ /37,38,5/.

Oxinatos hidratados podem ser extraídos em solventes oxigenados. Metilisobutilcetona pode ser usada para este propósito /37/. A água de hidratação pode, algumas vezes, ser deslocada por adutos que não sejam HOx. Assim, aminas primárias (e secundárias) deslocam uma molécula de água em $ZnOx_2 \cdot 2H_2O$ e $CdOx_2 \cdot 2H_2O$ para formar $MOx_2 \cdot RNH_2 \cdot H_2O$ e os metais podem então ser extraídos em clorofórmio a baixas concentrações de Oxina (< 0,001 M).

A seguir apresentamos uma tabela /37/ com alguns dados sobre a extração convencional dos oxinatos a serem estudados. Nessa tabela apresentamos o pH para 90% de extração, ao invés do pH para 50% de extração, por ser mais conveniente para uso (duas extrações a pH 90% com volumes iguais das fases correspondem a 99% de extração do metal).

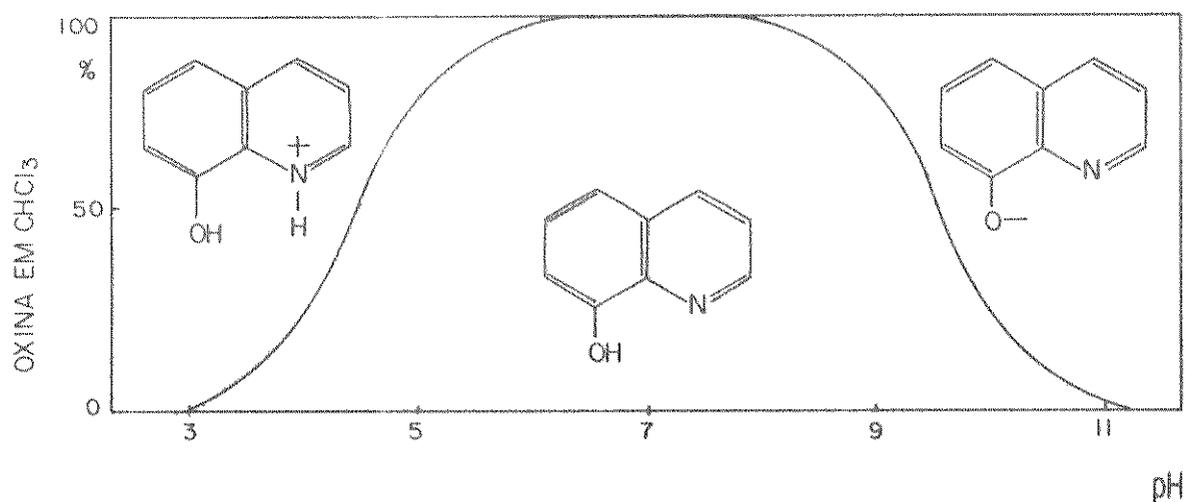


Figura II. 3

DISTRIBUIÇÃO DE 8-HIDROXIQUINOLINA ENTRE CLOROFÓRMIO E ÁGUA EM RELAÇÃO AO pH / 23 /.

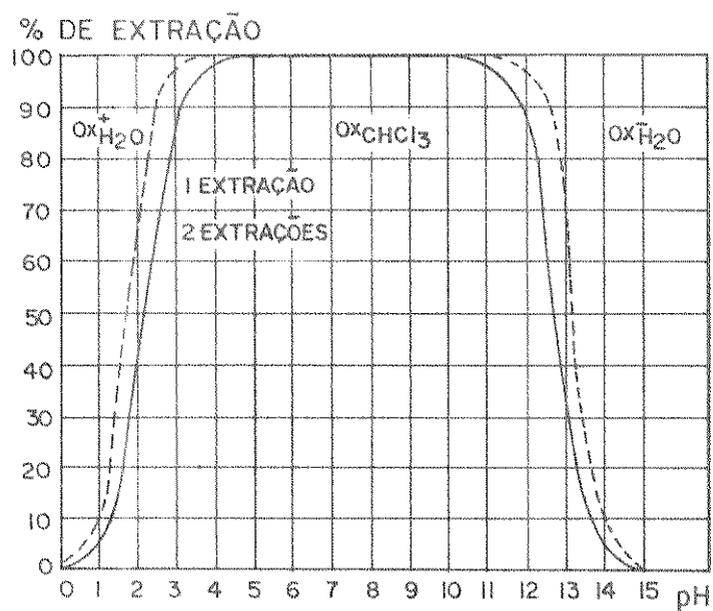


Figura II. 4

CURVA DE EXTRAÇÃO DA OXINA PELO CLOROFÓRMIO EM FUNÇÃO DO pH DA FASE AQUOSA. / 17 /.

Tabela II.2

Os hidroxiquinolatos metálicos /37/.

Metá	Composição	Região de pH pptação completa	pH 90%	Região de pH extração completa
Al	AlOx ₃	4,2 - 9,8	4,0(0,01M HOx)	4,5 - 10,0 (0,01M HOx)
Cu(II)	CuOx ₂ CuOx ₂ .2H ₂ O	5,3 - 14,6	1,6(0,1M HOx)	2,0 - 12 (0,1M HOx)
Fe(III)	FeOx ₃	2,8 - 11,2	1,7(0,01M HOx)	2,0 - 10 (0,01M HOx)
Zn	ZnOx ₂ .2H ₂ O ZnOx ₂ .HOx	4,6 - 13,4	3,6(0,1M HOx)	—

Faixas de pH experimentais para extração quantitativa de vários oxina_utos metálicos foram determinadas por vários pesquisadores /10/.

Tabela II.3

Constantes de extração e constantes de estabilidade dos oxinatos metálicos /44/.

Metá na fase aquosa	Oxinato metálico	log K ₀ (constante de extração)	log K _{N₀N} (const. estabilidade)
Fe ⁺³	FeOx ₃	+4,11 ± 0,02	41,22
Cu ⁺²	CuOx ₂	+1,77 ± 0,02	26,51
Zn ⁺²	ZnOx ₂ .2HOx	-2,41 ± 0,03	27,65
Al ⁺³	AlOx ₃	-5,22 ± 0,04	31,89

Alumínio

A extração completa de Al(III) por Oxina 0,01 - 0,10 M em clorofórmio é obtida na faixa de pH 4,5 - 11. A pH 6,5 - 8 a extração é completa somen

te depois de uma agitação prolongada /43/.

De acordo com as constantes de extração dos oxinatos metálicos /44/ é evidente que muitos metais podem ser coextraídos com alumínio.

O oxinato de Al tem seu máximo de absorção a 390 nm ($\epsilon = 7,3 \times 10^3$, $a = 0,27$) mas o oxigênio e a luz causam rápida decomposição do seu complexo. O complexo de alumínio dá uma forte fluorescência de modo que uma determinação fluorimétrica de alumínio é possível /43/.

Entre pH 4,5 e 10, a 8-hidróxiquinolina forma o quelato $Al(C_9H_6ON)_3$, que é pouco solúvel em água mas se dissolve prontamente em clorofórmio (solubilidade = 450×10^4 M em clorofórmio a $18^\circ C$ /37/). O extrato amarelo do oxinato de alumínio em clorofórmio é a base do método espectrofotométrico /14,15,16/. O método de extração usando 8-hidroxiquinolina não é muito sensível, mas é altamente seletivo, desde que agentes mascarantes apropriados sejam usados /23/. A extração de $AlOx_3$ em clorofórmio foi investigada em detalhe /14,27/.

Os vários métodos espectrofotométricos para a determinação de alumínio foram revistos por TIKHONOV /45/.

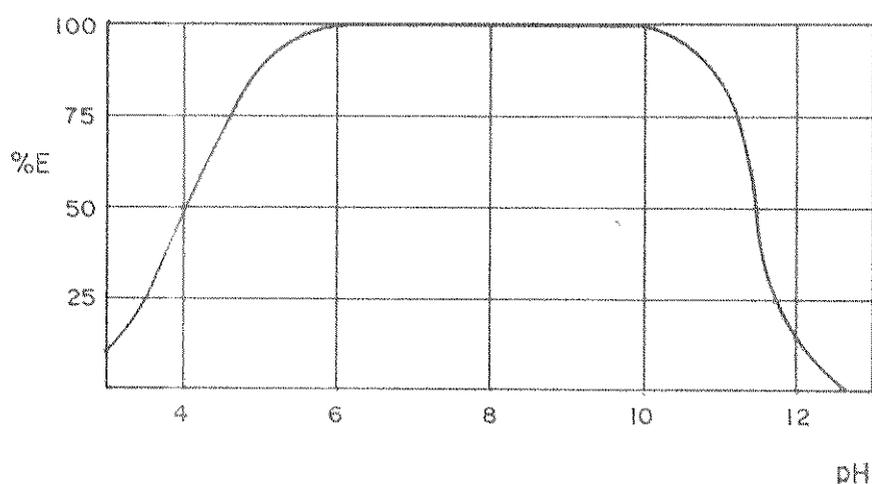


Figura II. 5

EXTRAÇÃO DO 8-HIDRÓXIQUINOLATO DE ALUMÍNIO EM CLOROFÓRMIO EM RELAÇÃO AO PH /23/.

Ferro

A extração quantitativa de Fe(III) com oxina 0,01 - 0,10 M em clorofórmio ocorre a pH 2 - 10 (Figura II.6).

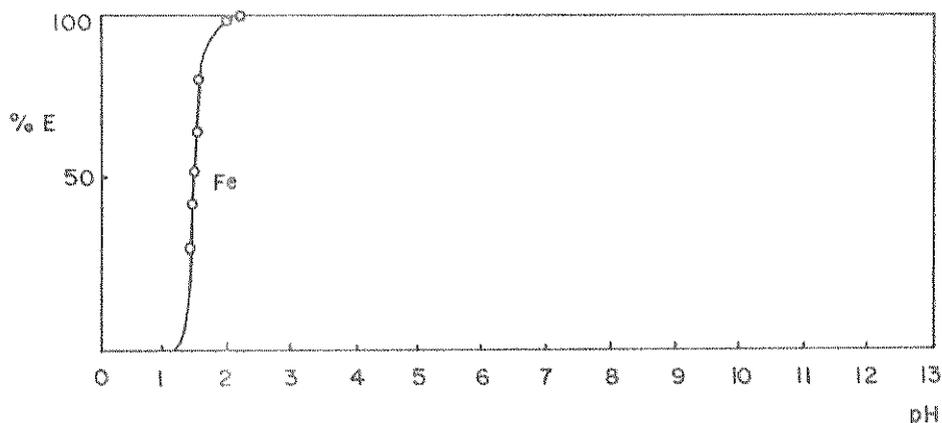


Figura II.6

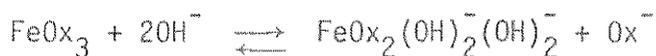
EFEITO DO pH NA EXTRAÇÃO DE Fe(III) POR 8-HIDRÓXIQUINOLINA 0,10 M EM CLOROFÓRMIO. /43/.

Benzeno e outros solventes podem também ser usados para a extração do oxinato de Fe(III) /43/.

O quelato absorve fortemente a 470 e 580 nm. O último comprimento de onda é geralmente usado para a determinação de Fe(III); nesse comprimento de onda somente oxinatos de Va(V), Ru(III) e Ce(IV) absorvem fortemente. A valores mais altos de pH, vanádio não é extraído por Oxina /43/. MIDDLETON /26/ determinou ferro por extração do complexo 8-hidroxiquinolato em clorofórmio.

Para FeOx_3 , a solubilidade em clorofórmio é 0,019 M, e a solubilidade em água é $1,6 \times 10^{-7}$ M, tal que $P_{\text{CHCl}_3/\text{H}_2\text{O}} = 1 \times 10^5$ (25°C) /37/.

Em soluções fracamente básicas, complexos mistos oxinato-hidróxido podem ser formados. A formação de $\text{FeOx}_2(\text{OH})_2^-$ e $\text{FeOx}(\text{OH})_4^{2-}$ (composição provável) foi demonstrada /37/ e FeOx_2OH e $\text{FeOx}(\text{OH})_2$ sólidos foram preparados (cor marrom, solúveis em clorofórmio). A constante de equilíbrio para a reação:



tem o valor:

$$K = \frac{|\text{FeOx}_2(\text{OH})_2^-| |\text{Ox}^-|}{|\text{OH}^-|^2} = 7,7 \times 10^{-5}$$

A extração em clorofórmio dos complexos mistos oxinato-hidróxido não foi estudada /37/.

Cobre

Cobre pode ser completamente extraído a pH 2 - 12 com Oxina 0,10 M em clorofórmio /43/. Quando se usa Oxina 0,07 M em clorofórmio, a extração quantitativa de cobre ocorre na região de pH 2,8 - 14 mas, a pH mais alto, se tartarato está presente. O oxinato de Cu(II) tem sua absorvância máxima a 410 - 420 nm. Sua solubilidade em clorofórmio é 27×10^4 M a 19°C , sendo que $P_{\text{CHCl}_3/\text{H}_2\text{O}}$ de CuOx_2 anidro é $2,4 \times 10^3$ /37/.

A extração com Oxina tem sido usada para a determinação de cobre em urânio /43/.

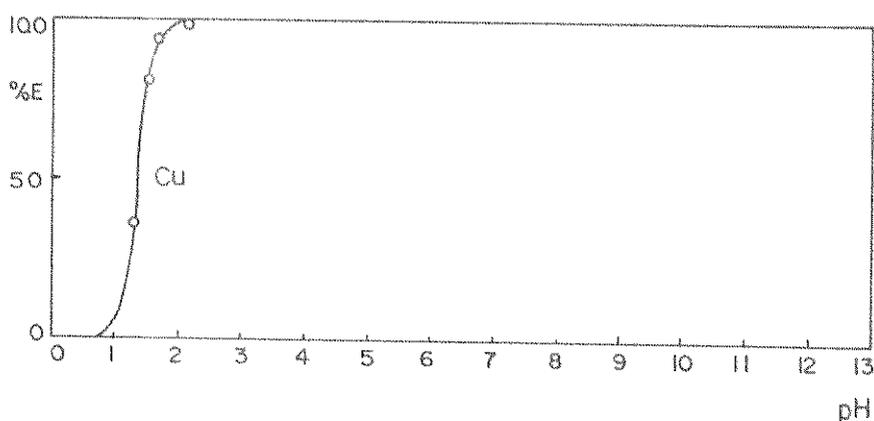


Figura II, 7

EFEITO DO pH NA EXTRAÇÃO DO Cu(II) POR 8-HIDRÓXIQUINOLINA 0,10 M EM CLOROFÓRMIO. /43/.

Zinco

Zinco pode ser quantitativamente extraído por oxina 0,10 M em clorofórmio na faixa de pH 4 - 5 /43/.

STARY /44/ dá a composição das espécies extraídas como $ZnOx_2 \cdot 2HOx$, mas CHOU e colab. /4/ verificaram que Zn pode ser extraído como $ZnOx_2 \cdot HOx$ quando trabalharam com traços de zinco. SANDELL /37/ também considera a composição $ZnOx_2 \cdot HOx$ para as espécies extraídas.

Pode-se observar que a concentrações mais altas de zinco e baixa concentração de Oxina, e também a altos valores de pH, $ZnOx_2$ é instável em solução de clorofórmio e precipita como $ZnOx_2 \cdot 2H_2O$ /43,37/.

SCHWEITZER e WILLIS /39/ também determinaram a composição $ZnOx_2 \cdot HOx$ para as espécies extraídas.

O quelato absorve a 380-400 nm /43/.

Zinco mostra uma leve tendência para formar $ZnOx_3^-$ a altas concentrações de Oxina /37/.

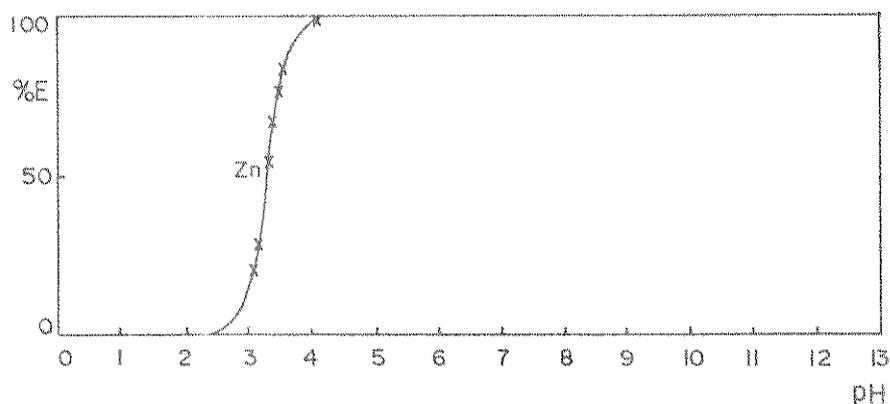


Figura II. 8

EFEITO DO pH NA EXTRAÇÃO DE Zn(II) POR 8-HIDRÓXIQUINOLINA 0,10M EM CLOROFÓRMIO. /43 /.

II.4. Emprego de Agentes Mascaramentes

8-Hidrôxiquinolina é um composto frequentemente aplicado para a precipitação ou extração de um grande número de elementos. A seletividade das reações de um metal com oxina pode ser aumentada por agentes mascaramentes tais como EDTA, tartarato, oxalato e cianeto /23/.

O mascaramento consiste em transformar o íon interferente em um complexo estável com um agente complexante tal que ele não reaja com o reagente espectrofotométrico nem interfira de outro modo na reação de interesse /23/.

A influência de agentes que formam complexos não-extraíveis com o metal em questão /7/ dependerá da constante de estabilidade condicional do complexo formado, isto é, dependerá do pH e seu efeito quanto à reação do ligante mascarante com íons hidrogênio /7/. Agentes mascaramentes são geralmente usados para evitar a interferência de outros íons, pela formação preferencial de complexos mais estáveis que aqueles formados com o reagente, e devem não formar um complexo tão estável com o íon de interesse. Alguns agentes mascaramentes importantes estão relacionados na Tabela II.4.

Tabela II.4

Alguns dos mais importantes agentes mascaramentes para os íons em estudo /23/.

Elemento	Mascarado por
Al	F^- , oxalato, acetato, citrato, tartarato, EDTA, OH^- , TEA, sulphosal.
Fe(III)	F^- , PO_4^{-3} , $P_2O_7^{-4}$, EDTA, citrato, TEA, tartarato, oxalato, sulphosal.
Cu	NH_3 , I^- , CN^- , $S_2O_3^{-2}$, tioureia, EDTA, citrato, tartarato.
Zn	CN^- , EDTA, SCN^- , OH^- , NH_3 .

Abreviações: TEA - trietanolamina

sulphosal - sulfosalicilato.

Ligantes complexantes são, algumas vezes, adicionados para evitar a formação de hidróxido ou outros precipitados, desde que a conversão de um precipitado em espécies extraíveis pode ser cineticamente lenta na terceira fase do sistema resultante; eles são então chamados agentes complexantes auxiliares e podem agir simultaneamente como agentes mascarantes de outros íons / 7 /.

Estudos típicos do efeito de agentes mascarantes foram feitos por SCHWEITZER /39/ e STARY /44/. O efeito de agentes mascarantes na extração do oxinato de zinco foi estudado por SCHWEITZER que verificou que a partir de EDTA 10^{-4} M, nenhuma extração ocorre abaixo de pH 11. STARY verificou que a pH 4,0 somente 0,3% de Cu(II) pode ser extraído com Oxina 0,010 M em clorofórmio a partir de EDTA 0,010 M. Mas na ausência de EDTA, praticamente a completa extração de cobre ocorre nessas mesmas condições. Embora a Oxina seja um grupo reagente que reage com muitos metais, o uso de agentes mascarantes apropriados faz o método da Oxina específico para alumínio /23/. EDTA ou tartarato mantêm o alumínio em solução em valores de pH nos quais ele normalmente se hidroliza. A presença de EDTA não interfere na extração de alumínio com Oxina quando o pH da solução é maior que 8. Um método quase específico para a extração do oxinato de alumínio usa EDTA como agente mascarante / 6 /.

Em princípio, o íon hidrogênio é um agente mascarante para o ligante livre. MIDDLETON /26/ extraiu primeiro o oxinato de Fe(III) a pH 2,9 - 3,0 e, então, o oxinato de alumínio a pH 5,5. A pH 3,0 Fe(III) é extraído quantitativamente, enquanto nenhum alumínio é extraído.

Alta seletividade é obtida por uma combinação adequada de agentes mascarantes e pH /23/. Pelas Figuras II.9, II.10 e II.11 /44/ podemos ver o efeito do pH quando se usa EDTA como agente mascarante na extração de Al^{+3} , Fe^{+3} e Cu^{+2} .

As constantes de estabilidade dos complexos dos metais em estudo com EDTA são apresentadas na Tabela II.5.

Os agentes mascarantes que não formam complexos muito estáveis com o metal investigado têm, em geral, somente um leve efeito na velocidade de extração. A estabilidade efetiva de complexos não é constante mas varia com o pH e outros parâmetros, por exemplo, a concentração do agente mascarante e a presença de outras substâncias complexantes /35,3,12,33,34/.

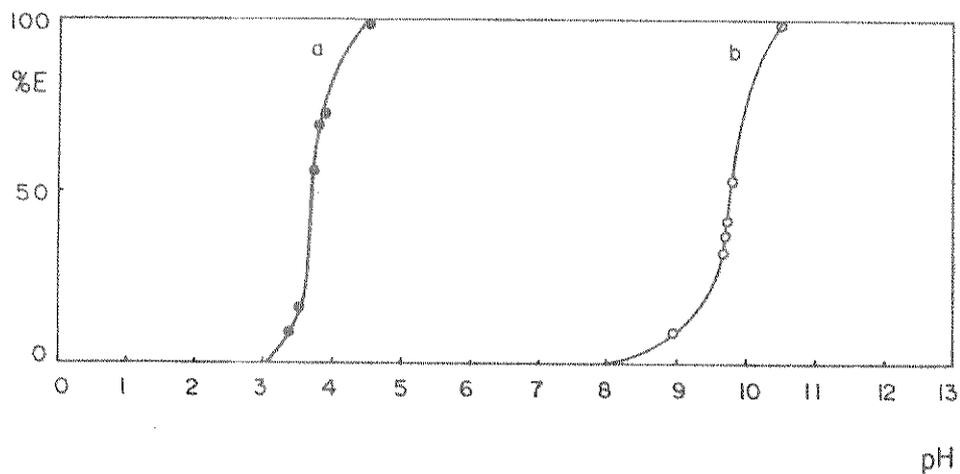


Figura II. 9

EFEITO DO pH NA EXTRAÇÃO DE Al^{+3} POR OXINA 0,010M EM CLOROFÓRMIO: (a) NA AUSÊNCIA DE AGENTE COMPLEXANTE; (b) NA PRESENÇA DE EDTA 0,010M. /44/

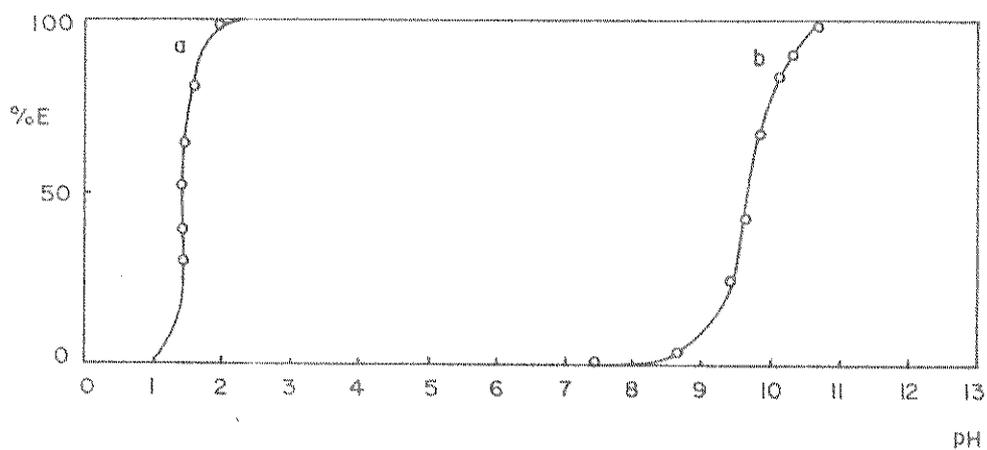


Figura II. 10

EFEITO DO pH NA EXTRAÇÃO DE Fe^{+3} POR OXINA 0,010M EM CLOROFÓRMIO: (a) NA AUSÊNCIA DE AGENTE COMPLEXANTE; (b) NA PRESENÇA DE EDTA 0,010M. /44/

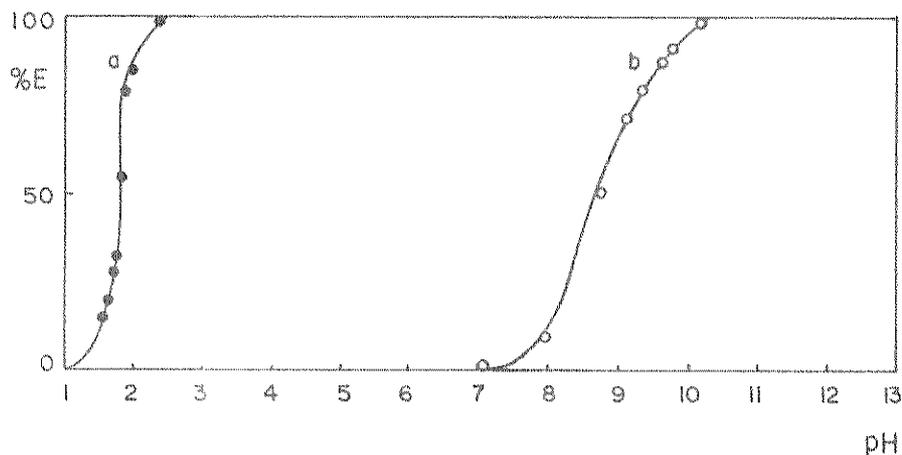


Figura II. 11

EFEITO DO pH NA EXTRAÇÃO DE Cu^{+2} POR OXINA OOIOM EM CLOROFÓRMIO: (a) NA AUSÊNCIA DE AGENTE COMPLEXANTE; (b) NA PRESENÇA DE EDTA OOIOM. /44/

Tabela II.5

Constantes de estabilidade dos complexos íon metálico-EDTA, constantes de extração e valores de pH 1/2 para os oxinatos metálicos. $[\text{HOx}]_{\text{org}} = 0,10 \text{ M}$ /43/.

Íon	EDTA $\log \beta_1$	HOx (clorof.) $\log K$	pH 1/2
Al^{+3}	16,1	-5,22	2,87
Cu^{+2}	18,9	1,77	1,51
Fe^{+3}	25,1	4,11	1,00
Zn^{+2}	16,3	-2,41	3,30

Hã um certo número de métodos específicos para a determinação de elementos pelo uso de grupos reagentes (reagindo normalmente com muitos elementos) que, na presença de agentes máscarantes adequados e a um dado pH, reagem especificamente. A determinação de zinco com ditizona a pH 4 - 5 na pre

sença de tiosulfato, ou a determinação de alumínio com 8-hidrôxiquinolina a pH -9, na presença de EDTA, cianeto e H_2O_2 como agentes mascarantes, podem ser tomadas como exemplo /23/.

CAPÍTULO III

PARTE EXPERIMENTAL

III.1. Material

a) Instrumental

1) As medidas de volume das soluções padrão dos íons metálicos foram feitas com uma Microbureta Methrom, utilizando-se uma ponteira de 0,5000 ml.

2) As medidas de pH da solução Fase Única (pH fu) foram feitas em um pHmetro Methrom Herisau modelo E-512, utilizando-se um eletrodo de vidro combinado.

3) Medidas Espectrofotométricas:

- espectros de absorção ótica foram obtidos com um espectrofotômetro Zeiss modelo DMR-21, de feixe duplo. Foram usadas celas de vidro de 1,00 cm.

- determinações dos íons metálicos foram feitas por espectrofotometria de absorção atômica, empregando-se um espectrofotômetro de Absorção Atômica Zeiss modelo FMD 3 e, também por colorimetria, empregando-se um espectrofotômetro Zeiss modelo PMQ II.

b) Material de Vidro

O material de vidro usado para medidas, tais como pipetas de transferência e buretas, foram aferidas em temperatura entre 20 e 25°C. Pipetas graduadas foram utilizadas sem aferimento.

Os frascos de separação usados para a técnica de fase única foram obtidos de funis de separação de 250 ml, com torneira de teflon, cortados na parte superior e deixando-os em forma cônica sem tampas.

Os funis usados para adicionar a água de separação à solução FU eram funis de vidro de haste longa com a ponta afilada, de maneira a permitir a saída de um pequeno fluxo de água para o interior da fase única. Os funis utilizados tinham um tempo de escoamento de 1 minuto, para uma quantidade de 50 ml de água.

c) Reagentes e Soluções

Os reagentes utilizados neste trabalho foram todos de grau analítico:

- 8-Hidrõxiquinolina (Oxina) utilizada foi da TENNANT Química S.A. e foi empregada sem purificação anterior;

- clorofõrmio utilizado foi da CARLO ERBA (denominado P.A. - ACS);

- etanol utilizado para a preparação das soluções FU foi MERCK e, para as lavagens de material, foi usado o etanol comum (comercial); tanto o etanol como o clorofõrmio não tiveram purificação anterior, mas os testes em branco realizados não mostraram contaminação dos íons metálicos utilizados em nosso trabalho;

- os ácidos clorídrico, nítrico e perclõrico utilizados foram CARLO ERBA;

- os hidrõxidos de sódio e de amônio utilizados foram da CARLO ERBA (denominado RPE).

Soluções

Solução estoque de Ferro: foi usado fio de ferro Fischer (4,000 g) que foi atacado com 30 ml de HNO_3 concentrado e 15 ml de água e aquecido até dissolução total; o volume foi elevado a 2000 ml depois da adição de mais 13 ml de HNO_3 para manter o meio ácido (aproximadamente 0,10 N). A concentração final foi de 2000 microgramas de ferro por mililitro (2000 $\mu\text{g/ml}$).

Solução estoque de Cobre: foi preparada a partir de cobre metálico Fischer (4,000 g) e atacado com 20 ml de HNO_3 concentrado e 10 ml de água. Depois da dissolução, foram adicionados mais 13 ml de HNO_3 concentrado para manter o meio ácido (aprox. 0,10 N) e o volume elevado a 2000 ml. A concentração final foi de 2000 microgramas de cobre por mililitro (2000 $\mu\text{g/ml}$).

Solução estoque de Alumínio: utilizou-se alumínio metálico PEZZI em pedaços (0,8091 g) que foi atacado com HNO_3 concentrado e um pouco de água e aquecido até completa dissolução; adicionou-se mais 7 ml de HNO_3 concentrado para manter o meio ácido (aprox. 0,10 N) e elevou-se o volume a 1000 ml. A concentração final da solução foi de 810,1 microgramas de alumínio por mililitro (810,1 $\mu\text{g/ml}$).

Solução estoque de Zinco: utilizou-se zinco metálico MERCK (3,9222 g) que foi atacado com 10 ml de HNO_3 concentrado e 5 ml de água e aquecido até dissolução total; adicionou-se mais 13 ml de HNO_3 concentrado para manter o meio ácido (aprox. 0,10 N) e elevou-se o volume a 2000 ml. A concentração final da solução foi de 1961 microgramas de zinco por mililitro (1961 $\mu\text{g/ml}$).

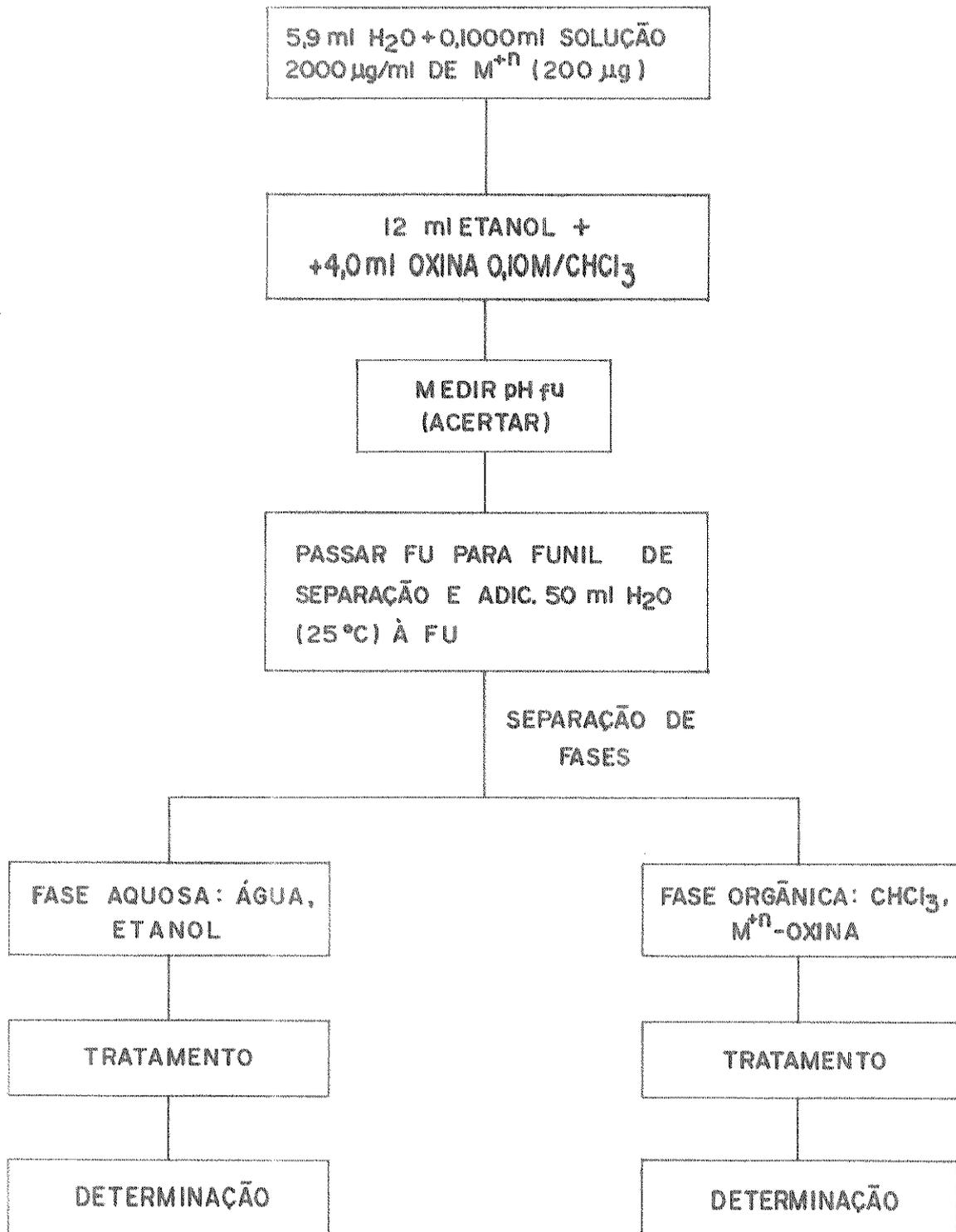
Solução de EDTA 0,10 M: foi preparada a partir do sal dissódico e padronizada segundo o método FLASCHKA / 8 /.

III.2. Metodologia

a) Solução Fase Única

Prepara-se a solução Fase Única contendo o íon metálico de interesse e o quelante. A proporção entre os componentes da solução FU utilizada neste trabalho foi de 3:6:2 para fase aquosa, etanol e clorofórmio respectivamente. Faz-se o acerto do pH fu da solução pela adição de HNO_3 e NH_4OH ou NaOH diluídos e transfere-se a solução FU para um funil de separação aberto. Promove-se a separação de fases da solução FU pela adição de água por meio de um funil de haste longa e ponta afilada imerso no interior da Fase Única. Separa-se as fases aquosa (superior) e orgânica (inferior) e faz-se o tratamento das mesmas para a posterior determinação do íon metálico.

b) Método Analítico Padrão



c) Métodos de Tratamento das Fases

c.1) Destruição da matéria orgânica /11/

Inicialmente fizemos o tratamento das fases aquosa e orgânica pelo processo de destruição da matéria orgânica (quebra-se e destrói-se o complexo por redução da matéria orgânica, deixando-se o íon metálico livre). Esse método consiste no seguinte: seca-se primeiramente a amostra em banho-maria; adiciona-se 5 ml de HNO_3 concentrado ao resíduo e evapora-se em chapa quente até a secura. Repete-se esse tratamento 2 ou 3 vezes. Adiciona-se então uma mistura de ácido nítrico e perclórico concentrado (5 + 1) e evapora-se até a secura, repetindo-se esse tratamento até que se certifique de que toda a matéria orgânica foi destruída. Dissolve-se o resíduo com 5 ml de HCl 1:1; aquecendo-se ligeiramente. Transfere-se a solução para balão volumétrico de 50 ml, completa-se o volume com água deionizada e faz-se a determinação do metal.

Porém, observou-se que não estávamos conseguindo obter o balanço de material, isto é, uma vez determinada e somada a concentração do metal nas duas fases, não conferia com a quantidade de metal inicialmente colocada na solução FU. Depois de várias tentativas, concluímos que o complexo formado pela Oxina com os metais em estudo é bastante volátil, mesmo em meio altamente ácido, volatilizando-se sem se decompor durante o aquecimento da amostra para o tratamento de fases.

c.2) Reextração do íon metálico /37/

Passamos, então, a empregar um outro método de tratamento das fases para a determinação do íon metálico. O método agora utilizado foi o de reextração do metal, depois da separação de fases. Consiste no seguinte: 1) separa-se as fases aquosa e orgânica; 2) transfere-se a fase orgânica para um funil de separação contendo 5 ml de HCl 3,0 M e agita-se por 1 minuto. Faz-se esse tratamento 2 vezes. Estando o meio bastante ácido, o complexo metal-Oxina dissocia-se e o íon metálico livre passa para a solução de HCl . Separa-se a fase aquosa e transfere-se para balão volumétrico de 50 ml. Completa-se o volume e determina-se a concentração do metal na Fase Orgânica; 3) acidifica-se a fase aquosa e evapora-se em banho-maria até cerca de 10 ml, transfere-se para balão volumétrico de 50 ml, completa-se o volume e determina-se a concentração do metal na Fase Aquosa.

d) Métodos de Determinação

A determinação da concentração do metal nas amostras (fase aquosa e orgânica) de Cu, Fe e Zn foi feita por espectrofotometria de Absorção Atômica, tendo-se inicialmente calibrado o aparelho pela leitura de soluções padrão de concentrações na faixa de 0,4 a 8 $\mu\text{g/ml}$ de metal.

No caso do alumínio, não foi possível fazer sua determinação nas amostras por Absorção Atômica devido a deficiências no aparelho de que dispúnhamos para uso. A determinação das soluções de Alumínio foi feita por colorimetria /36/, utilizando-se o seguinte método: separadas as fases, reextraiu-se o Al com 10 ml de clorofórmio 1% em Oxina por 3 minutos em pH 4,5. Secou-se com 1 g de Na_2SO_4 e leu-se a absorbância da solução em 390 nm. Calibrou-se o aparelho pela leitura de soluções contendo 0 a 6 $\mu\text{g/ml}$ de Alumínio em clorofórmio. Algumas soluções de Alumínio foram determinadas por Absorção Atômica no Laboratório Puriquímica em São Paulo, SP, pelo professor da UNICAMP José Salvador Barone. A calibração do aparelho foi feita em soluções padrão na faixa de 5 a 20 $\mu\text{g/ml}$ de Al.

CAPÍTULO IV

MONTAGEM DO SISTEMA FASE ÚNICA

IV.1. Testes Preliminares

Testes preliminares, antes do início do trabalho, mostraram que água-etanol-clorofórmio formam facilmente uma solução de uma só fase líquida, não sendo grande o volume de etanol necessário para levar o par água-clorofórmio ao estado de miscibilidade total. Evidentemente, sistemas em que o volume relativo de consoluta seja pequeno, oferecem vantagens para a extração por fase única. Ainda em testes preliminares verificamos que a adição de excesso de água rompe facilmente a Fase Única formada, separando o sistema em duas fases líquidas bem definidas. Restava, então, conhecermos melhor o sistema ternário em estudo, para fixarmos a relação dos componentes na mistura a ser usada.

IV.2. Relação de Volume dos Componentes

A técnica geralmente empregada para o estudo de sistemas líquidos ternários é a da titulação de fases /40/, em que a amostra, consistindo de dois componentes miscíveis, é titulada com o terceiro componente, miscível em relação a apenas um dos componentes da amostra.

Titulações foram feitas empregando água como titulante do par clorofórmio-etanol e, empregando clorofórmio como titulante do par água-etanol. No primeiro caso, realizamos duas séries de titulações, uma mantendo fixo o volume de clorofórmio e variando o volume de etanol, e outra em que o volume de etanol foi mantido fixo e variou-se o volume de clorofórmio.

Inicialmente, titulamos por várias vezes, separadamente, com água o sistema binário clorofórmio-etanol mantendo constante o volume de clorofórmio (10 ml) e variando o volume de etanol na faixa de 7,5 a 20 ml. Em seguida, ainda tendo água como titulante, fixamos o volume de etanol (10 ml) e variamos o volume de clorofórmio na faixa de 1 a 14 ml. Os volumes do titulante (água) gastos nas titulações de cada série, até o aparecimento do ponto de opalescência, assim como suas porcentagens em peso, são mostradas nas Tabelas IV.1 e IV.2.

Ao titularmos com clorofórmio o sistema binário água-etanol, mantivemos constante o volume de etanol (10 ml) e variamos o volume de água na faixa de 1 a 18,5 ml e, em seguida, fixando o volume de água (10 ml), variamos o volume de etanol na faixa de 7,5 a 20 ml. Os volumes de clorofórmio gastos nas titulações de cada série até o aparecimento do ponto de opalescência, assim como suas porcentagens em peso, são mostrados nas Tabelas IV.3 e IV.4. Para as titulações desta série com volumes de água e etanol superiores a 10 ml, não foi possível obter a formação de Fase Única.

IV.3. Diagrama de Fases

De posse dos resultados obtidos, construímos o diagrama ternário chamado diagrama de GIBBS e ROOZEBOOM /28,2/, apresentado na Figura IV.1. Nesse diagrama, vê-se que as regiões de uma só fase líquida e de duas fases líquidas são aproximadamente iguais, indicando que podemos manter o nosso sistema facilmente tanto em um como em outro desses estados de equilíbrio. Seria desvantajoso trabalharmos com um sistema em que uma dessas regiões fosse muito restrita, indicando que o equilíbrio poderia ser rompido a qualquer momento por um pequeno excesso de algum dos constituintes.

Estudamos, a seguir, a relação de volumes com que trabalharíamos. No estudo com o sistema água-acetona-benzeno (ou ciclohexano) /37/, a relação empregada foi de 1:10:2,5 com os valores absolutos de 4 ml de água, 40 ml de acetona e 10 ml do solvente extrator. A quantidade a ser empregada de consoluto é mais ou menos indiferente mas, para água e solvente extrator, algumas considerações indicam valores mais apropriados. A água deve estar na faixa de 3 ml, já que esse será o volume total da fase aquosa a ser tomado para a formação da Fase Única, e um volume muito pequeno apresentaria problemas de dissolução da própria amostra e da quantidade de sais, ácidos ou bases a serem adicionados à solução FU. Fixamos os volumes iniciais em 3 ml de água e 2 ml de solvente extrator /25/ e fizemos nosso estudo com esses valores.

Titulando 3 ml de água e 2 ml de clorofórmio com etanol, gastamos 4 ml de consoluto para atingir o ponto de fase única. Para não termos que trabalhar no ponto em que o sistema atinge a miscibilidade total, adicionamos um excesso de etanol, mais 2 ml, ficando a relação de fases fixada em 3:6:2 para água-etanol-clorofórmio, respectivamente. Nesse ponto, a composição do sistema FU, na forma de porcentagem em volume, é dada por: água - 27,3%; etanol - 54,5%; clorofórmio - 18,2%.

Tabela IV.3

Titulação de solução de etanol e água com clorofórmio.
 Volume de etanol: 10 ml.
 Temperatura: 18-20°C.

Água (ml)	Clorof. (ml)	% em Peso		
		Clorof.	Etanol	Água
1,0	18,3	75,4	21,9	2,70
2,0	9,40	58,6	33,1	8,30
5,0	4,28	33,1	41,0	25,9
7,5	2,70	20,7	40,7	38,6
10,0	1,56	11,5	39,1	49,4
17,5	0,30	1,70	30,7	67,6
18,5	0,04	0,20	29,9	69,9

Tabela IV.4

Titulação de solução de etanol e água com clorofórmio.
 Volume de água: 10 ml.
 Temperatura: 18-20°C.

Etanol (ml)	Clorof. (ml)	% em Peso		
		Clorof.	Etanol	Água
7,5	0,70	6,10	35,0	58,9
8,5	1,82	13,9	34,7	51,4
10,0	1,60	11,8	39,0	49,2
15,0	4,60	23,9	41,3	34,8
20,0	8,60	33,2	41,0	25,8

Densidades a 20°C /19/:
 (g/cm³)
 Água - 0,997
 Etanol - 0,789
 Clorofórmio - 1,489

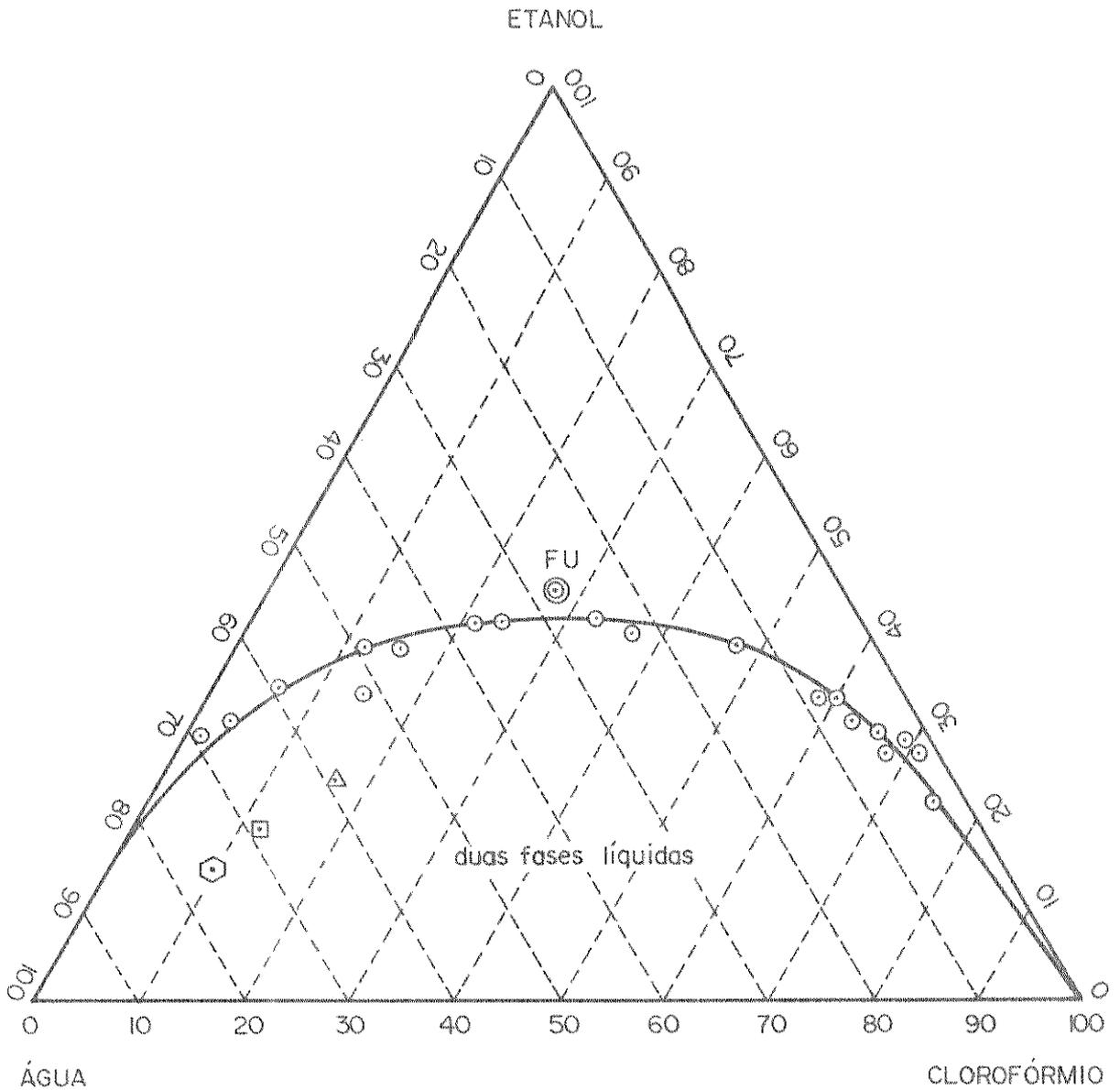


Figura IV. 1

DIAGRAMA DE FASES PARA O SISTEMA ÁGUA-ETANOL-CLOROFÓRMIO

⊗ FU (vol total: 11 ml ou água-3ml, cloroformio-2ml, etanol-6ml).

△ SEPARAÇÃO DE FASES COM 40 ml DE ÁGUA.

□ SEPARAÇÃO DE FASES COM 70 ml DE ÁGUA.

⬡ SEPARAÇÃO DE FASES COM 100 ml DE ÁGUA.

IV.4. Separação de Fases

Restava, finalmente, determinarmos a quantidade de água que separaria esse sistema FU em duas fases líquidas bem definidas.

Como vimos inicialmente, o equilíbrio do nosso sistema FU pode ser rompido pela adição de um excesso de água ou pela adição de um excesso de solvente extrator (clorofórmio) mas, por uma questão de conveniência, não há nenhum interesse em se obter a separação de fases pela adição do solvente extrator pois, em geral, conseguindo a extração do íon metálico, é vantajoso obtê-lo concentrado em um pequeno volume de reagente, o que facilitará subsequentemente sua determinação. Por esse motivo, nos testes para a determinação dos íons metálicos a serem estudados, foram efetuadas separações com 40, 70 e 100 ml de água. Para esses testes, usamos um volume de 55 ml de Fase Única. Verificamos que a separação com 40 ml de água não foi satisfatória. A separação com 70 ml de água foi boa, o mesmo ocorrendo com a separação utilizando 100 ml. Tendo sido satisfatória a separação com 70 ml, é mais vantajosa a separação com um volume menor pois um volume grande da fase aquosa pode apresentar inconvenientes na sequência da análise, sendo, a partir de então, esse volume adotado para ser utilizado neste trabalho. Fizemos ainda, duas separações, a primeira adicionando-se a água à Fase Única e a segunda adicionando-se a Fase Única à água. A melhor separação foi conseguida pelo primeiro procedimento. A composição do sistema bifásico resultante após a separação de fases, na forma de porcentagem em volume, é dada por: água - 68%; etanol - 24%; clorofórmio - 8%.

CAPÍTULO V

TENTATIVA DE OBTENÇÃO DE CURVAS DE COMPLEXAÇÃO

V.1. Curvas de Complexação

Na extração líquido-líquido convencional, a faixa de acidez (ou pH) em que a extração é mais eficiente é determinada a partir de uma curva de extração (% E versus pH) /25/. Na extração por fase única, para se saber a melhor faixa de acidez para a extração, pode-se construir uma curva desse tipo. No entanto, como a extração a ser obtida é função da quantidade de metal complexado existente na Fase Única, é possível ter-se uma indicação da melhor faixa de acidez para a extração através de uma curva de complexação. Esse tipo de curva pode ser obtido por meio de uma titulação espectrofotométrica /46/ titulando-se a solução FU ácida (contendo o quelante e um metal) com uma base, e medindo-se simultaneamente o pH (no caso o pH fu) e a absorvância da solução, em um comprimento de onda onde apenas o complexo formado apresenta absorção (pico de máximo). Desse modo, podemos saber qual a melhor faixa de acidez para a extração.

V.2. Títulações espectrofotométricas

Com as informações obtidas das curvas de complexação, podemos saber qual o melhor pH fu para a complexação de cada quelante com cada metal. Podemos, então, titular a Fase Única contendo o metal, a um determinado pH fu (de máxima absorção), com uma solução FU contendo o quelante, lendo-se a absorvância no mesmo comprimento de onda usado anteriormente. Obtém-se uma curva do tipo descrito na Figura V.1.

Uma dificuldade que pode aparecer nesse tipo de titulação é a seguinte: o pH fu para a melhor complexação poderá ser relativamente alto, o que fará o metal presente na fase única (na ausência de quelante) hidrolizar-se e precipitar na forma de hidróxido. Nesses casos, poder-se-á fazer o contrário: titular a solução FU contendo o quelante com uma solução FU contendo o metal, sendo que a solução FU contendo o quelante deverá estar no pH fu de máxima complexação.

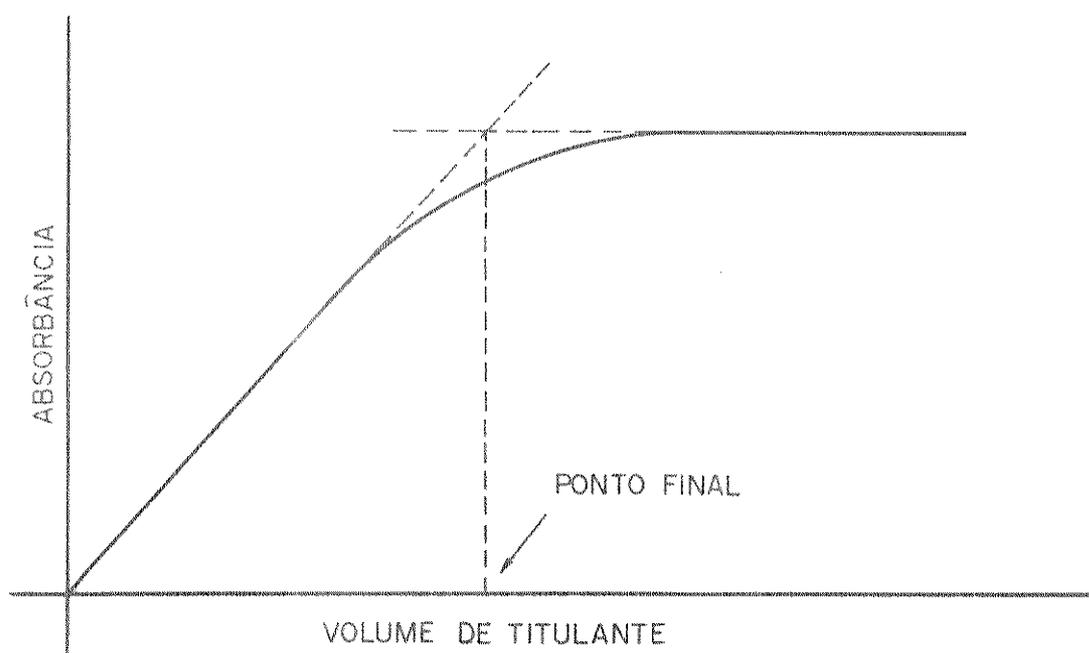


Figura V. 1

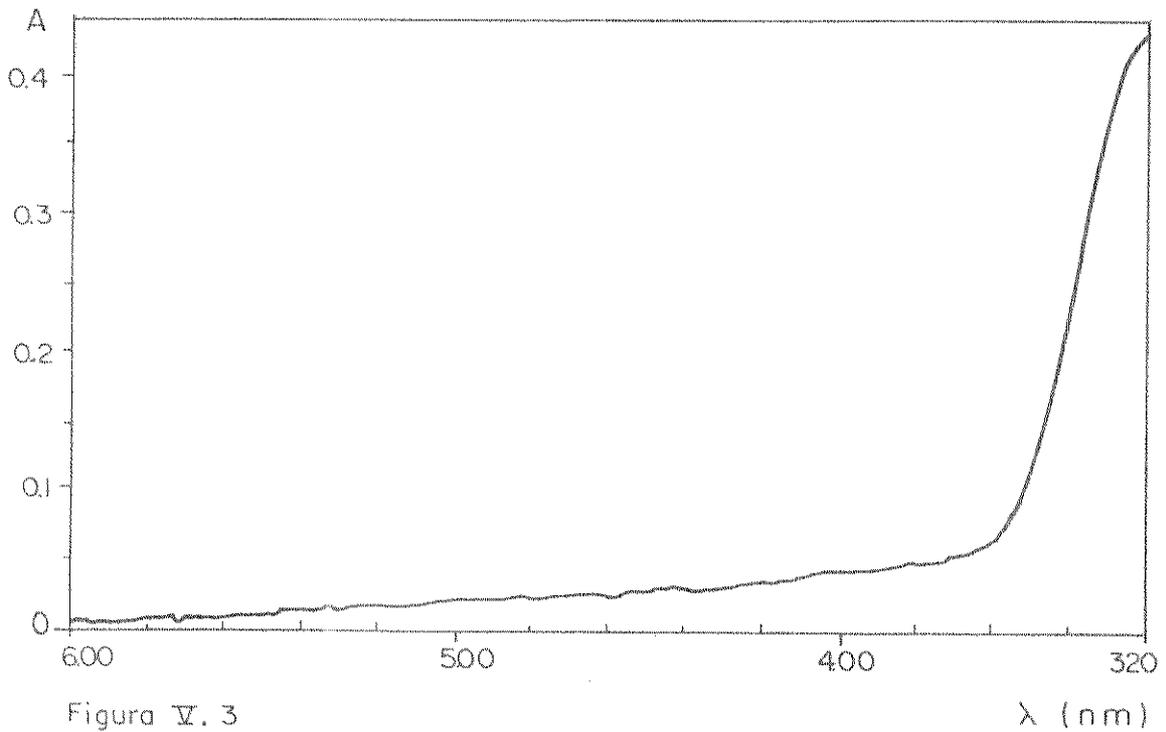
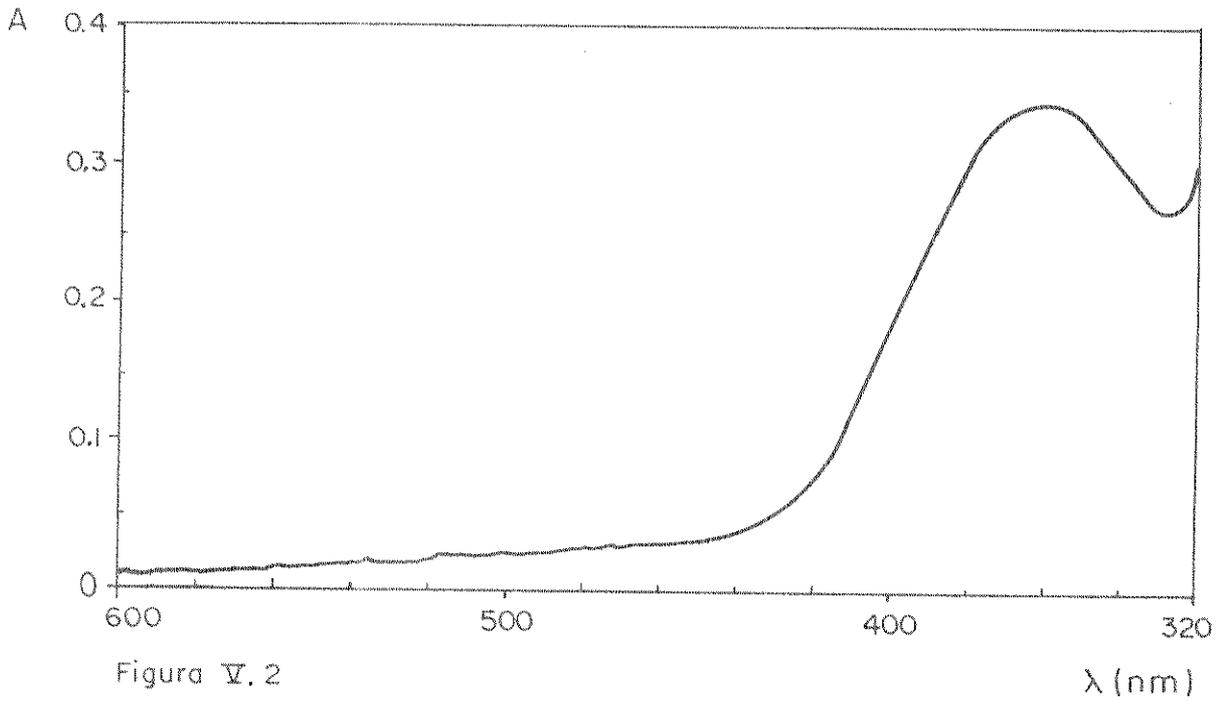
CURVA DE TITULAÇÃO ESPECTROFOTOMÉTRICA CARACTERÍSTICA DE SISTEMAS ONDE O PRODUTO DA REAÇÃO ABSORVE / 46 /.

V.3. Determinação do comprimento de onda para titulações espectrofotométricas

Tiramos vários espectros da Oxina em fase única a vários pH fu para determinar seu λ máximo na região de 600 a 320 nm (região visível do espectro). Os espectros obtidos em pH fu 2,0, 7,5 e 10,7 encontram-se nas páginas seguintes.

Podemos ver nitidamente por essas figuras que a Oxina não apresenta o mesmo pico (λ máx.) a qualquer pH fu. Em soluções ácidas, há a formação do íon oxinium HOx.H^+ que absorve fortemente a 365 nm (Fig. V.2). Em soluções alcalinas, íons oxinato Ox^- são formados, mudando a posição do pico para a região do ultravioleta. A Oxina absorve a 318 nm /43/.

Devido à mudança de estrutura do quelante com o pH fu e, conseqüentemente, à mudança da posição do pico no espectro, deslocando-se esse para a região do ultravioleta com o aumento do pH fu, concluímos que não seria possível efetuarmos o nosso estudo por esse método, visto que o mesmo se baseia no estudo do comportamento do sistema e na extração de metais a vários pH fu, em um comprimento de onda fixo, onde somente o complexo formado apresenta



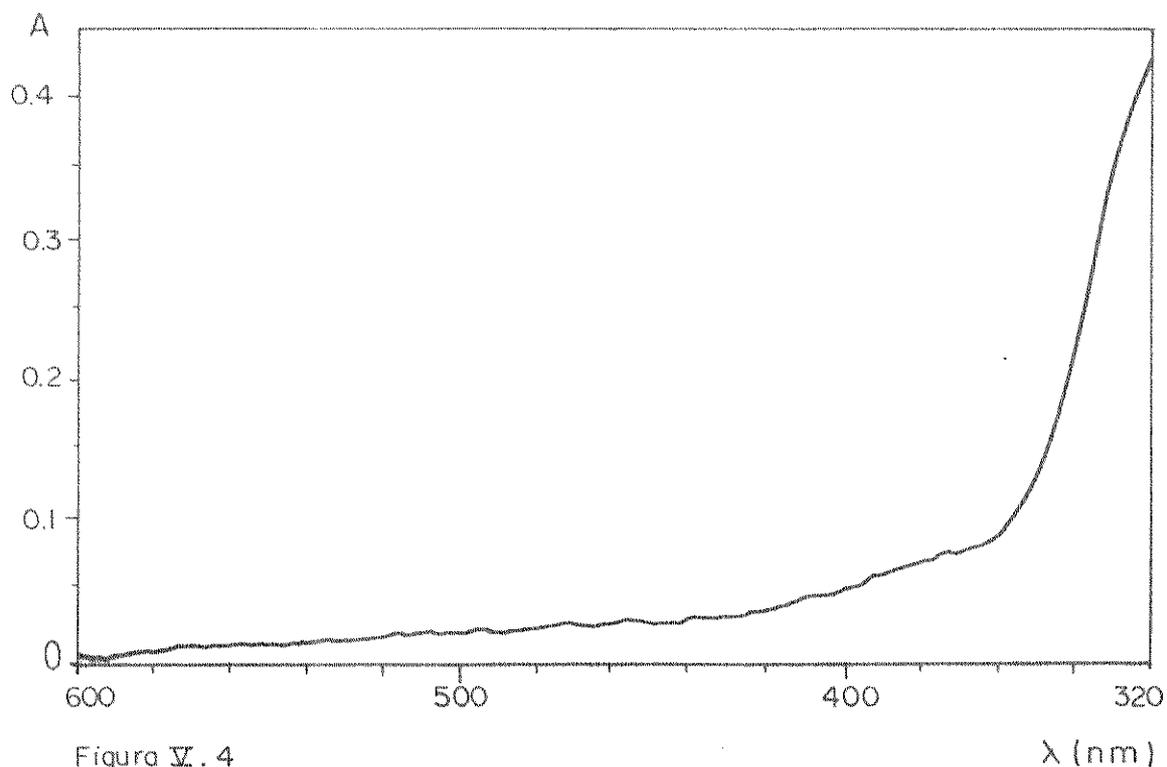


Figura V. 4

ESPECTRO DA OXINA 0,0005M EM FASE ÚNICA
 pH_{fu} = 10,7. REFERÊNCIA = H₂O

absorção. Não seria interessante fazer nosso estudo na região do ultravioleta também porque, nessa região teríamos muitas outras espécies absorventes, pois trabalhamos em fase única e os solventes utilizados na mesma também apresentariam absorção.

O estudo de outros sistemas FU através de titulações espectrofotométricas foi feito na região do visível [25,41]. Portanto, o estudo do nosso sistema FU na região do ultravioleta fugiria à linha geral de trabalhos em fase única, além de ser pouco prático para estudos de extração líquido-líquido.

CAPÍTULO VI

RESULTADOS E DISCUSSÃO

VI.1. Extrações no Sistema Estudado

Dada a impossibilidade de desenvolver nosso trabalho por meio de titulações espectrofotométricas, partimos diretamente para o método de extração dos íons metálicos, com a técnica de separação das fases.

Inicialmente preparamos a solução FU em bēquer de 50 ml, colocando-se:

- a) 5,9 ml de água deionizada.
- b) 0,1 ml de solução padrão de concentração 2000 $\mu\text{g/ml}$ do íon metálico (200 μg).
- c) 12 ml de etanol.
- d) 4,0 ml de Oxina 0,10 M em CHCl_3 .

Observações:

1) utilizamos em nossos experimentos um volume total de 22 ml de solução FU, sendo que a relação entre as fases para a formação da FU foi definida em 3:6:2 (água-etanol-clorofórmio);

2) a concentração do quelante (Oxina) utilizada foi calculada em relação à quantidade estequiométrica necessária para a formação do complexo M(Ox)_n , tomando-se um excesso de cinco vezes;

3) preparamos as soluções para extração sempre em duplicata para verificarmos a concordância dos resultados.

O bēquer com a solução FU foi levado ao pHmetro para a medida e acerto do pH fu com eletrodo de vidro combinado. Realizamos experimentos a vários pH fu para cada metal.

Feito o acerto do pH fu, a solução FU foi transferida quantitativamente para um funil de separação de 250 ml aberto na parte superior, lavando-se o bēquer que continha a solução FU com Fase Única pura.

Observação: quanto ao pH fu, é interessante observar que não existe uma correlação entre a leitura obtida diretamente no pHmetro com soluções FU, com as leituras de soluções aquosas de mesmo volume contendo a mesma quantidade de ácidos, bases e sais. Utilizamos diretamente os valores lidos no pHmetro para as soluções FU, como uma escala de referência de acidez. Inte-

ressa-nos apenas saber se uma solução FU pode estar com uma acidez maior, menor ou igual a outra, sem que se necessite conhecer a concentração hidrogeniônica real /25/.

As fases da solução foram então separadas pela adição de 50 ml de água deionizada à temperatura ambiente (25°C), por meio de um funil de vidro de haste longa e ponta afilada, imerso no interior da solução FU. Tão logo a água entra em contato com a FU, as fases começam a se separar de imediato, podendo-se ver, em poucos minutos, duas fases líquidas bem distintas. Agita-se a solução brevemente com um bastão de vidro para promover um melhor contato da água com as fases, tomando-se o cuidado de lavar o bastão com etanol para evitar perda de material. Deixa-se a solução em repouso por alguns minutos.

Observação: nos testes preliminares que foram feitos para se determinar o melhor volume da água de separação (conforme descrito no Capítulo IV), encontrou-se que seria satisfatório utilizar 70 ml de água para separar um volume de 55 ml de fase única. No entanto, no decorrer do trabalho, passou-se a usar um volume de 22 ml de fase única e verificou-se que o volume ótimo de água para a completa separação das fases seria de 50 ml, passando-se, então, a utilizá-lo nesse trabalho.

Separa-se as fases: a fase inferior será a Fase Orgânica, já que o solvente extrator, clorofórmio, é mais denso que a água. Para uma boa porcentagem de extração, espera-se que esta esteja límpida e seja colorida, visto que o quelato formado pela Oxina com os metais estudados é colorido (amarelo para Cu, Zn e Al e verde-escuro para Fe). A Fase Aquosa (superior) também deverá estar límpida e ser incolor, para uma boa extração. Fases turvas nas quais torna-se difícil visualizar a superfície de separação entre as fases, indicam que não houve uma boa separação de fases, isto é, o equilíbrio entre as fases ainda não foi atingido devido à presença de outros fatores presentes no sistema que podem estar interferindo e dificultando o movimento das partículas para a fase superior ou inferior. Notou-se que extrações feitas a pH fu altos (por exemplo, 10,4) apresentaram fases turvas depois da separação de fases, e extrações a pH fu baixos (por exemplo, 0,5 e 2,0) apresentaram fases límpidas.

Faz-se o tratamento das fases e a determinação do íon metálico, como já descritos no Capítulo III.

VI.2. Variáveis Estudadas no Sistema FU de Trabalho

Fizemos várias séries de extrações, cada uma estudando-se o efeito de uma variável.

VI.2.1. Efeito do pH fu

Foram feitas extrações de um determinado íon metálico a vários pH fu para estudarmos o efeito da variação do pH fu na porcentagem de extração, fazendo-se o acerto do pH fu da solução FU com ácido nítrico ou hidróxido de amônio, diluídos.

Pode-se observar que o efeito do pH fu é muito importante e mesmo determinante na extração de metais com hidróxiquinolina. A pH fu muito baixos (altamente ácidos) nenhuma extração é conseguida, visto que o que se encontra totalmente na forma ácida HOx.H^+ e sob esta forma, o quelante não formará complexo com o metal. Com o aumento do pH fu, a extração começa a ocorrer (a hidróxiquinolina começa a passar para a forma básica Ox^-) e aumenta gradativamente, chegando a atingir 100% a um determinado pH fu, dependendo do metal em estudo. Observou-se também que, quando se atinge um pH fu muito alto, começa a haver um decréscimo na porcentagem de extração do metal. Esse efeito pode ser explicado com base no caráter anfótero da Oxina sendo, seu coeficiente de partição afetado de modo oposto em meios altamente ácidos ou altamente alcalinos /7/. O coeficiente de partição na extração convencional do composto neutro entre clorofórmio e fase aquosa a pH 6-9 é 460 a 25°C /43/. Por causa de sua natureza anfotérica, o coeficiente de partição da Oxina diminui abaixo de pH 6 e acima de pH 9 /43/. O coeficiente de partição dos oxinatos metálicos entre água e solvente orgânico, é dependente do pH /7/.

Como podemos ver pela Figura II.4, só seria possível conseguir a extração quantitativa de um metal com Oxina em clorofórmio na região de pH 5-10. Acima de pH 10 isso já seria difícil devido à diminuição da solubilidade da Oxina em clorofórmio (aumento da solubilidade na fase aquosa), o que justificaria o decréscimo na porcentagem de extração do metal.

O efeito de diminuição na porcentagem de extração a pH fu muito altos poderia ainda ser explicado em termos de competição entre os íons Ox^- e os íons OH^- em excesso na solução FU, o que dificultaria a aproximação dos íons Ox^- da esfera de coordenação do metal, impedindo sua complexa-

ção e, conseqüentemente, sua extração. Essa explicação é mais satisfatória para o nosso sistema de trabalho, visto que, na solução fase única, não encontramos os problemas de distribuição da Oxina entre fase aquosa e orgânica devido ao pH, como ocorre na extração convencional. Em fase única, temos uma única fase e então, o quelante se encontra uniformemente distribuído por toda a solução, não importando a forma sob a qual esteja, e favorecendo o contato do íon metálico com o quelante. Somente depois da separação de fases é que o quelante passará para a fase orgânica, porém na forma de quelato, pois a porcentagem de complexação do metal já é definida na fase única.

a) Extração de alumínio

Como podemos observar pela Tabela VI.1, nenhum alumínio é extraído em soluções FU bastante ácidas (pH fu 2,0), ao passo que com um pequeno aumento do pH fu, consegue-se 90% de extração (pH fu 4,0). Em pH fu maiores, consegue-se a extração quantitativa de alumínio.

b) Extração de ferro

Pela Tabela VI.2, vemos que em soluções muito ácidas não se consegue nenhuma extração de ferro (pH fu 0,5) mas com um pequeno aumento do pH fu, já se consegue cerca de 60% de extração (pH fu 2,0). A extração quantitativa de ferro é conseguida em pH fu bem maiores (pH fu 10,4).

c) Extração de cobre

A Tabela VI.3 nos mostra que em pH fu muito ácidos (por exemplo, 0,5) nenhuma extração é conseguida ao passo que em pH fu 2,0 já se consegue cerca de 70% de extração. Com o aumento do pH fu, consegue-se a extração quantitativa de cobre, por exemplo, em pH fu 4,0 e 7,0. Continuando-se a aumentar o pH fu, notamos uma pequena diminuição na porcentagem de extração de cobre, o que ocorre em pH fu 10,4.

d) Extração de zinco

Pelos dados da Tabela VI.4 podemos verificar que em pH fu ácidos (tais como 0,5 e 2,0) apenas uma porcentagem de extração muito pequena de zinco é conseguida, sendo que os resultados não melhoram significativamente com o aumento do pH fu. Em pH fu 10,4 consegue-se cerca de 40% de

Tabela VI.1

Extração de Alumínio por Fase Única

Efeito do pH fu

Al⁺³: 500 µg

Oxina: 0,10 M em clorofórmio

FU 3:6:2 (água:etanol:clorofórmio)

pH fu acertado com HNO₃ ou NH₄OH diluídosSeparação de fases: 50 ml de água (25°C), H₂O → FU

Amostra	pH fu	% E
1	2,0	0,0
2		0,0
3	4,0	90
4		87
5	10,4	97
6		100

Tabela VI.2

Extração de Ferro por Fase Única

Efeito do pH fu

Fe⁺³: 200 µg

Oxina: 0,10 M em clorofórmio

FU 3:6:2 (água:etanol:clorofórmio)

pH fu acertado com HNO₃ ou NH₄OH diluídosSeparação de fases: 50 ml de água (25°C), H₂O → FU

Amostra	pH fu	% E
1	0,5	0,0
2		0,0
3	2,0	50
4		62
5	10,4	100
6		100

Tabela VI.3

Extração de Cobre por Fase Única

Efeito do pH fu

Cu⁺²: 200 µg

Oxina: 0,10 M em clorofórmio

FU 3:6:2 (água:etanol:clorofórmio)

pH fu acertado com HNO₃ ou NH₄OH diluídosSeparação de fases: 50 ml de água (25°C), H₂O → FU

Amostra	pH fu	% E
1	0,5	0,0
2		0,0
3	2,0	72
4		65
5	4,0	100
6		100
7	7,0	100
8		97
9	10,4	90
10		90

Tabela VI.4

Extração de Zinco por Fase Única

Efeito do pH fu

Zn⁺²: 200 µg

Oxina: 0,10 M em clorofórmio

FU 3:6:2 (água:etanol:clorofórmio)

pH fu acertado com HNO₃ ou NH₄OH diluídos

Separação de fases: 50 ml de água (25°C), H₂O → FU

Amostra	pH fu	% E
1	0,5	2,2
2		1,9
3	2,0	1,4
4		3,1
5	10,4	31
6		43

extração sendo essa, a maior porcentagem conseguida. Portanto, zinco não se comporta satisfatoriamente quanto à extração nesse sistema FU.

VI.2.2. Efeito da base utilizada para acerto do pH fu

A solução de amônia utilizada para o acerto do pH fu da primeira série de extrações poderia causar a formação de complexos de íons tais como Cu^{+2} e Zn^{+2} com amônia, o que poderia interferir na extração desses íons. Fizemos, então, uma segunda série de extrações comparativamente à primeira, acertando-se o pH fu com ácido nítrico ou hidróxido de sódio diluídos, para se estudar a possível interferência da amônia.

a) Extração de ferro

De acordo com os dados da Tabela VI.5, vemos que nenhuma extração é conseguida em pH fu 0,5, consegue-se cerca de 60% de extração em pH fu 2,0 e a extração quantitativa de ferro é conseguida em pH fu 10,4. Comparando-se esses dados com os dados da Tabela VI.2, verificamos que são idênticos e podemos concluir, portanto, que a amônia não interfere na extração de ferro no sistema FU em estudo.

b) Extração de cobre

Pelos dados da Tabela VI.6 podemos verificar que cobre não é extraído a pH fu 0,5, apresenta cerca de 70% de extração a pH fu 2,0 e 92% de extração a pH fu 10,4. Comparando-se esses dados com os dados da Tabela VI.3, vemos que também são idênticos e podemos concluir que a amônia também não interfere na extração de cobre no sistema FU em estudo.

c) Extração de zinco

De acordo com a Tabela VI.7, vemos que consegue-se apenas uma porcentagem de extração muito pequena em pH fu ácidos (0,7 e 2,0) e cerca de 40% de extração em pH fu 10,4, sendo essa a maior porcentagem de extração conseguida. Comparando-se esses dados com os dados da Tabela VI.4, vemos que são praticamente idênticos, donde se pode concluir que a amônia também não interfere na extração de zinco no sistema FU em estudo.

VI.2.3. Efeito da adição de EDTA

Para estudar o efeito de um agente mascarante na extração dos metais, fizemos outra série de extrações com a adição de 1,0 ml de solução

Tabela VI.5

Extração de Ferro por Fase Única

Efeito do pH fu

Fe⁺³: 200 µg

Oxina: 0,10 M em clorofórmio

FU 3:6:2 (água:etanol:clorofórmio)

pH fu acertado com HNO₃ ou NaOH diluídosSeparação de fases: 50 ml de água (25°C), H₂O → FU

Amostra	pH fu	% E
1	0,5	0,0
2		0,0
3	2,0	62
4		55
5	10,4	98
6		100

Tabela VI.6

Extração de Cobre por Fase Única

Efeito do pH fu

Cu^{+2} : 200 μg

Oxina: 0,10 M em clorofórmio

FU 3:6:2 (água:etanol:clorofórmio)

pH fu acertado com HNO_3 ou NaOH diluídos

Separação de fases: 50 ml de água (25°C), $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{FU}$

Amostra	pH fu	% E
1	0,5	0,0
2		0,0
3	2,0	72
4		65
5	10,4	92
6		92

Tabela VI.7

Extração de Zinco por Fase Única

Efeito do pH fu

Zn⁺²: 200 µg

Oxina: 0,10 M em clorofórmio

FU 3:6:2 (água:etanol:clorofórmio)

pH fu acertado com HNO₃ ou NaOH diluídosSeparação de fases: 50 ml de água (25⁰C), H₂O → FU

Amostra	pH fu	% E
1	0,7	2,5
2		6,0
3	2,0	6,7
4		4,2
5	10,4	36
6		40

0,10 M de EDTA (já incluídos no volume total da fase aquosa da solução FU). Nesse caso, a solução FU ficou assim composta:

- a) 4,9 ml de água deionizada.
- b) 0,1 ml de solução padrão de concentração 2000 $\mu\text{g/ml}$ do íon metálico (200 μg).
- c) 1,0 ml de solução 0,10 M de EDTA.
- d) 12 ml de etanol.
- e) 4,0 ml de Oxina 0,10 M em CHCl_3 .

a) Extração de alumínio

Vemos, pelos dados da Tabela VI.8, que na presença de EDTA nenhuma extração é conseguida em pH fu 2,0, apenas 3% em pH fu 4,0 e cerca de 50% de extração em pH fu 10,4. Comparando-se os dados dessa tabela com os dados da Tabela VI.1, podemos observar que o EDTA age efetivamente como agente mascarante do alumínio, complexando-o e mantendo-o na fase aquosa, impedindo que ele seja extraído, pois na ausência de EDTA se conseguiu cerca de 90% de extração a pH fu 4,0 e a extração quantitativa de alumínio a pH fu 10,4.

Na extração convencional, nenhuma extração de alumínio é conseguida abaixo de pH 8,0 a partir de EDTA 0,01 M /44/.

b) Extração de ferro

De acordo com os dados da Tabela VI.9 podemos verificar que na presença de EDTA, nenhuma extração ocorre em pH fu 1,0 ou 2,0 e que em pH fu 10,4 consegue-se cerca de 80% de extração. Na ausência de EDTA (Tabela VI.5) conseguiu-se 60% de extração a pH fu 2,0 e a extração quantitativa de ferro a pH fu 10,4. Podemos afirmar que EDTA também age como agente mascarante na extração de ferro mas não é tão eficiente nesse caso como o é para alumínio.

Na extração convencional de ferro, nenhuma extração é conseguida abaixo de pH 8,0 a partir de EDTA 0,01 M /44/.

c) Extração de cobre

Podemos verificar pela Tabela VI.10 que o EDTA age efetivamente como agente mascarante para cobre, não se conseguindo praticamente nenhuma extração até pH fu 7,0 e somente em pH fu 10,4 é que se consegue cer-

Tabela VI.8

Extração de Alumínio por Fase Única

Efeito da adição de EDTA

Al⁺³: 500 µg

Oxina: 0,10 M em clorofórmio

FU 3:6:2 (água:etanol:clorofórmio)

EDTA 0,10 M: 1,0 ml (incluídos na fase aquosa)

pH fu acertado com HNO₃ ou NH₄OH diluídosSeparação de fases: 50 ml de água (25°C), H₂O → FU

Amostra	pH fu	% E
1	2,0	0,0
2		0,0
3	4,0	3,0
4		3,0
5	10,4	49
6		48

Tabela VI.9

Extração de Ferro por Fase Única

Efeito da adição de EDTA

Fe⁺³: 200 µg

Oxina: 0,10 M em clorofórmio

FU 3:6:2 (água:etanol:clorofórmio)

EDTA 0,10 M: 1,0 ml (incluídos na fase aquosa)

pH fu acertado com HNO₃ ou NH₄OH diluídosSeparação de fases: 50 ml de água (25°C), H₂O → FU

Amostra	pH fu	% E
1	1,0	0,0
2		0,0
3	2,0	0,0
4		0,0
5	10,4	80
6		88

Tabela VI.10

Extração de Cobre por Fase Única

Efeito da adição de EDTA

Cu²⁺: 200 µg

Oxina: 0,10 M em clorofórmio

FU 3:6:2 (água:etanol:clorofórmio)

EDTA 0,10 M: 1,0 ml (incluídos na fase aquosa)

pH fu acertado com HNO₃ ou NH₄OH diluídosSeparação de fases: 50 ml de água (25°C), H₂O → FU

Amostra	pH fu	% E
1	0,7	0,0
2		0,0
3	2,0	0,0
4		0,0
5	4,0	4,0
6		3,0
7	7,0	2,5
8		0,0
9	10,4	87
10		85

ca de 85% de extração quando, na ausência de EDTA (Tabela VI.6) se conseguiu 70% de extração em pH fu 2,0 e 90% em pH fu 10,4.

Na extração convencional, nenhuma extração de cobre é conseguida abaixo de pH 7,0 a partir de EDTA 0,01 M /44/.

d) Extração de zinco

Pela Tabela VI.11 verificamos que EDTA também funciona como agente mascarante para zinco, visto que nenhuma extração é conseguida em pH fu 2,0 e apenas uma porcentagem muito pequena, praticamente desconsiderável, em pH fu 10,4. Na ausência de EDTA (Tabela VI.7) conseguiu-se 40% de extração em pH fu 10,4.

Na extração convencional de zinco, nenhuma extração é obtida abaixo de pH 11,0 a partir de EDTA 10^{-4} M /39/.

Podemos concluir portanto, que o EDTA funciona efetivamente como agente mascarante para os íons estudados, principalmente em soluções FU ácidas, sendo seu efeito mascarante pouco acentuado em pH fu 10,4. Isso pode ser explicado da seguinte maneira: em soluções FU ácidas, a Oxina se encontra predominantemente sob a forma HOx.H^+ e muito pouco sob a forma Ox^- , portanto, o íon metálico é complexado preferencialmente pelo EDTA que o "segura" na fase aquosa, impedindo que ele seja extraído. Em soluções com pH fu mais alto, por exemplo 10,4, a Oxina se encontra predominantemente na forma Ox^- e sob essa forma, formará facilmente quelato com o íon metálico. O EDTA apresenta problemas de solubilidade em solução fase única não sendo correto afirmar que ele estaria predominantemente na forma Y^{-4} em pH fu 10,4, como ocorre em solução aquosa. Portanto, haverá competição entre as espécies Y^{-4} existentes em fase única em pH fu 10,4 e as espécies Ox^- predominantes, diminuindo o efeito mascarante do EDTA. Em pH fu onde a porcentagem de extração com Oxina é baixa (pequena concentração de Ox^-), o EDTA mascara totalmente a Oxina mas quando a porcentagem de extração com Oxina é alta (grande concentração de Ox^-), o EDTA mascara a Oxina apenas parcialmente.

Tabela VI.11

Extração de Zinco por Fase Única

Efeito da adição de EDTA

Zn⁺²: 200 µg

Oxina: 0,10 M em clorofórmio

FU 3:6:2 (água:etanol:clorofórmio)

EDTA 0,10 M: 1,0 ml (incluídos na fase aquosa)

pH fu acertado com HNO₃ ou NH₄OH diluídosSeparação de fases: 50 ml de água (25°C), H₂O → FU

Amostra	pH fu	% E
1	0,6	0,0
2		0,0
3	2,0	0,0
4		0,0
5	10,4	2,7
6		2,2

VI.2.4. Efeito do volume da água de separação

Fizemos outra série de extrações utilizando três diferentes volumes de água de separação em coluna de vidro larga (3 cm de diâmetro interno) para estudar o efeito de um maior contato da fase única com a água de separação, no que se refere à porcentagem de extração. Nesses experimentos tivemos que adicionar a fase única a água ao invés de água a fase única, como nos experimentos anteriores, a fim de promover um maior contato da fase única com a água de separação. Sendo adicionada no topo da coluna de água, a fase única tem que percorrê-la toda para ser separada, pois a fase orgânica é a fase inferior. Os volumes de água de separação utilizados nesse experimento foram:

volume de água (25°C) (ml)	altura da coluna (cm)
50	10,5
150	26,5
250	42,0

Podemos ver um esquema dessa separação de fases pela Figura VI.1.

Pelos dados da Tabela VI.12 podemos observar que em pH fu 0,5, independentemente do volume da água de separação, nenhuma extração é obtida, o que concorda com os dados da Tabela VI.6, onde se realizou experimento análogo, apenas diferindo quanto à separação de fases (50 ml H₂O + FU em funil aberto). Em pH fu 2,0 obtêm-se 70% de extração quando se utiliza 50 ml de água de separação e 87-85% para 150 e 250 ml de água. Este pequeno aumento da extração quando se utiliza um volume maior de água para a separação de fases pode ser explicado da seguinte maneira: a água funcionaria como base para a solução FU visto que uma solução FU de pH fu 2,0 quando adicionada à coluna de água, teria sua acidez diminuída (pH fu aumenta), fazendo aumentar, portanto, a concentração das espécies Ox⁻ presentes na solução FU e, conseqüentemente, a porcentagem de extração. Em pH fu 10,4 obtêm-se extração quantitativa com 50 ml de água de separação e 97% de extração com 150 e 250 ml de água. Comparando esses resultados com os apresentados na Tabela VI.6, 70% de extração em pH fu 2,0 e 92% em pH fu 10,4, vemos que não houve uma alteração significativa nas porcentagens de extração em termos de

Tabela VI.12

Extração de Cobre por Fase Única

Efeito do volume da água de separação

Cu⁺²: 200 µg

Oxina: 0,10 M em clorofórmio

FU 3:6:2 (água:etanol:clorofórmio)

pH fu acertado com HNO₃ ou NaOH diluídosSeparação de fases: em coluna larga (diâmetro interno: 3,0 cm)
com vários volumes de água (25°C), FU → H₂O.

Amostra	pH fu	Vol. H ₂ O (ml)	Alt. coluna (cm)	% E
1	0,5	50	10,5	0,0
2		150	26,5	0,0
3		250	42,0	0,0
4	2,0	50	10,5	70
5		150	26,5	87
6		250	42,0	85
7	10,4	50	10,5	100
8		150	26,5	97
9		250	42,0	97

uma melhora efetiva dos resultados o que não justificaria que passássemos a adotar esse procedimento de separação de fases em detrimento do anteriormente empregado.

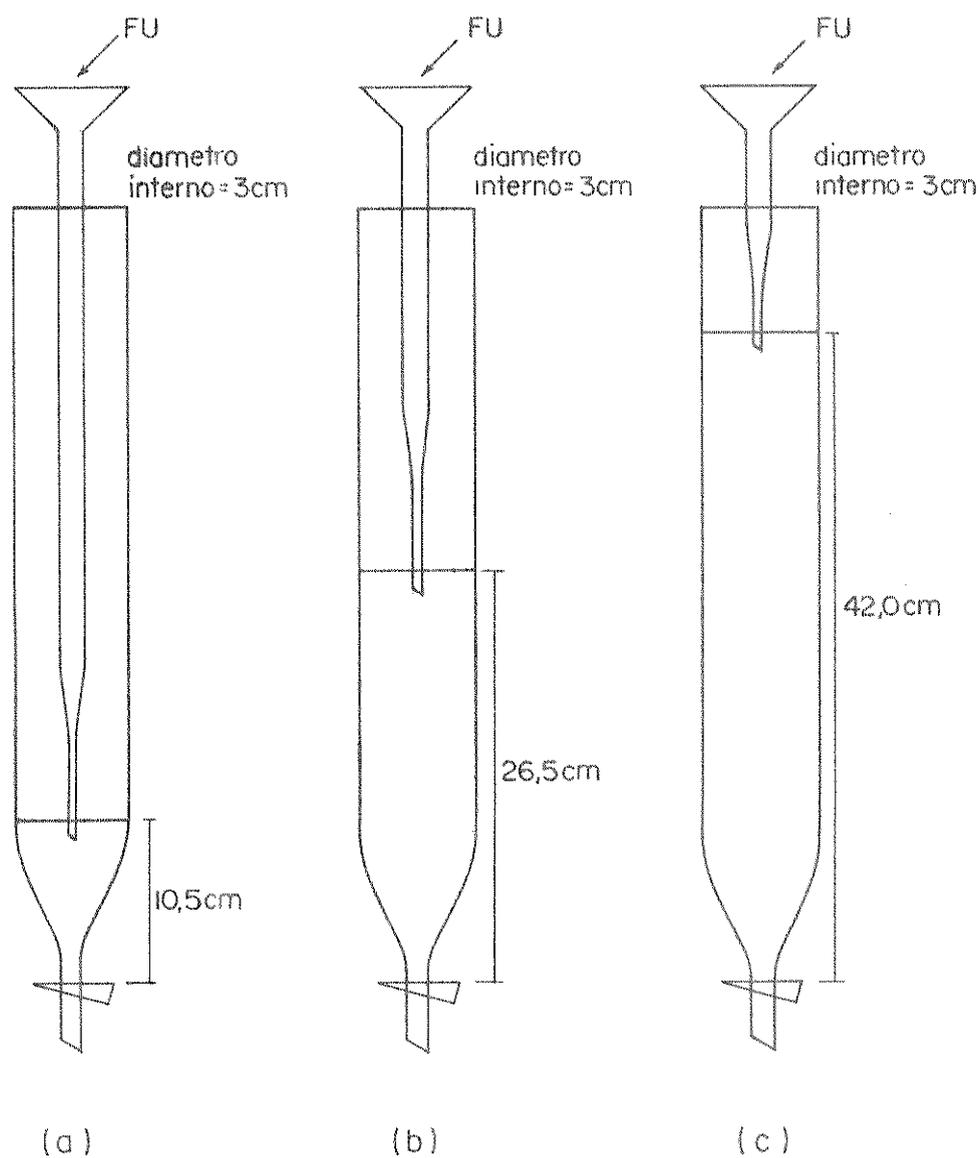


FIG. VI. 1

ESQUEMA DA SEPARAÇÃO DE FASES EM COLUNA LARGA.

(a) COM 50ml DE ÁGUA ; (b) COM 150ml DE ÁGUA ; (c) COM 250ml DE ÁGUA

VI.2.5. Efeito da temperatura da água de separação

Este experimento foi feito analogamente ao anterior (Tabela VI.12), variando-se apenas a temperatura da água de separação para 40°C , para estudarmos o efeito dessa variável na porcentagem de extração. As extrações foram feitas a um mesmo pH fu (2,0), variando-se o volume da água de separação.

A Tabela VI.13 nos mostra que utilizando-se 50 ml de água de separação a 40°C conseguiu-se 80% de extração, utilizando-se 150 ml conseguiu-se cerca de 85% e com 250 ml obteve-se 77% de extração. Comparando-se esses resultados com os da Tabela VI.12, vemos que praticamente não houve alteração na porcentagem de extração, donde se conclui que a temperatura da água de separação não influi significativamente na porcentagem de extração.

Tabela VI.13

Extração de Cobre por Fase Única

Efeito da temperatura da água de separação

Cu⁺²: 200 µg

Oxina: 0,10 M em clorofórmio

FU 3:6:2 (água: etanol: clorofórmio)

pH fu = 2,0 (acertado com HNO₃ diluído)Separação de fases: em coluna larga (diâmetro interno: 3,0 cm) com vários volumes de água, FU → H₂O

Temperatura da água de separação: 40°C.

Amostra	Vol. H ₂ O (ml)	Alt. coluna (cm)	% E
1	50	10,5	80
2			80
3	150	26,5	82
4			85
5	250	42,0	77
6			75

VI.2.6. Efeito da concentração do quelante

Fizemos extrações de um mesmo metal em pH fu 10,4 (pH fu no qual se conseguiu a maior porcentagem de extração para os íons estudados), variando-se a concentração do quelante para estudarmos seu efeito na extração.

a) Extração de alumínio

Pela Tabela VI.14 podemos verificar que a extração de alumínio diminui com a concentração do quelante, ao mesmo pH fu. Em pH fu 4,0 consegue-se 44% de extração com Oxina 0,05 M e 18% com Oxina 0,01 M. Em pH fu 10,4 obtém-se 84% de extração com Oxina 0,05 M e 56% com Oxina 0,01 M. Sendo menor a concentração do quelante, haverá menor quantidade de íons oxinato Ox^- disponíveis para complexar o metal e, portanto, a porcentagem de extração será menor.

b) Extração de zinco

Pela Tabela VI.15 podemos observar que a porcentagem de extração de zinco aumenta com a diminuição da concentração do quelante. Com Oxina 0,05 M consegue-se 33% de extração; com Oxina 0,01 M consegue-se cerca de 40% de extração; com Oxina 0,005 M obtém-se cerca de 50% e com Oxina 0,003 M a porcentagem de extração conseguida foi 58%.

Esse efeito pode ser explicado pela formação de espécies carregadas não extraíveis $ZnOx_3^-$ em altas concentrações de Oxina /37/. Isso faz com que, pela diminuição da concentração de Oxina, a porcentagem de extração aumente.

c) Extração de zinco pelo método convencional

Esse experimento foi feito comparativamente ao anterior (Tabela VI.15) para se verificar se na extração convencional também ocorria o efeito do aumento da porcentagem de extração de zinco com a diminuição da concentração do quelante. Pelos dados da Tabela VI.16 podemos observar que zinco continua sendo muito pouco extraído, apresentando um pequeno aumento na porcentagem de extração quando se utiliza Oxina 0,01 e 0,005 M. Mas é um aumento pouco significativo que não merece ser considerado como uma melhora efetiva de resultados.

Tabela VI.14

Extração de Alumínio por Fase Única

Efeito da concentração do quelante

Al⁺³: 500 µg

FU 3:6:2 (água:etanol:clorofórmio)

pH fu acertado com HNO₃ ou NaOH diluídosSeparação de fases: 50 ml de água (25°C), H₂O → FU

Amostra	pH fu	Oxina moles/l	% E
1	2,0	0,05	0,0
2			0,0
3	4,0		42
4			44
5	10,4		82
6			84
7	2,0	0,01	0,0
8			0,0
9	4,0		18
10			12
11	10,4		56
12			42

Tabela VI.15

Extração de Zinco por Fase Única

Efeito da concentração do quelante

Zn⁺²: 200 µg

FU 3:6:2 (água:etanol:clorofórmio)

pH fu: 10,4 (acertado com NaOH diluído)

Separação de fases: 50 ml de água (25°C), H₂O → FU

Amostra	Oxina moles/ℓ	% E
1	0,05	33
2		31
3	0,01	35
4		43
5	0,005	50
6		40
7	0,003	50
8		58
9	0	0,0
10		0,0

Tabela VI.16

Extração de Zinco pelo método convencional

Efeito da concentração do quelante

Zn⁺²: 200 µg

Fase Aquosa: 8,0 ml

Fase Orgânica: 8,0 ml

pH: 10,4 (acertado com NaOH diluído)

Amostra	Oxina moles/l	% E
1	0,10	6,8
2		2,3
3	0,05	1,8
4		0,9
5	0,01	17
6		5,0
7	0,005	16
8		19
9	0,003	8,3
10		6,8

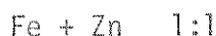
VI.2.7. Extração de misturas

Fizemos, finalmente, extrações de uma série de misturas de íons fixando-se o pH fu também em 10,4 e variando-se a concentração do quelante. As misturas estudadas foram:

- a) mistura Fe + Zn 1:1
- b) mistura Fe + Cu + Zn 1:1:1
- c) mistura Fe + Cu + Zn 2:2:1
- d) mistura Fe + Cu + Zn + Al 1:1:1:2,5.

As concentrações do quelante utilizadas nas extrações dessas misturas foram: 0,10; 0,05 e 0,01 moles/l de Oxina, tomando-se o cuidado para que a concentração de Oxina não fosse inferior à concentração estequiométrica necessária para complexar todos os íons presentes na solução FU.

a) Extração da mistura



A Tabela VI.17 nos mostra que com Oxina 0,05 M se consegue 100% de extração de ferro e cerca de 58% de extração de zinco. Com Oxina 0,01 M obtêm-se 100% de extração de ferro e 70% de extração de zinco. Pode-se notar que zinco continua se comportando melhor em soluções mais diluídas do quelante, mesmo na presença de outro íon metálico, apresentando inclusive um resultado muito melhor quando comparado com a extração de zinco isoladamente (Tabela VI.15) onde se conseguiu apenas cerca de 40% de extração com Oxina 0,01 M.

b) Extração da mistura



Pelos dados da Tabela VI.18 podemos verificar que com Oxina 0,05 M consegue-se 100% de extração de ferro, 90% de cobre e 40% de zinco. Com Oxina 0,01 M obtêm-se 100% de extração de ferro, cerca de 90% de cobre e 60% de zinco. Ferro e cobre se comportam como era de se esperar quanto à porcentagem de extração mas zinco continua apresentando uma extração maior com o quelante menos concentrado sendo que nesse experimento a porcentagem foi um pouco menor em relação ao anterior (Tabela VI.17) talvez devido ao efeito de competição entre os íons presentes em solução (três tipos diferentes de íons).

Tabela VI.17

Extração de Mistura Fe + Zn 1:1

Efeito da concentração do quelante

Fe⁺³: 200 µgZn⁺²: 200 µg

pH fu: 10,4 (acertado com NaOH diluído)

Separação de fases: 50 ml de água (25°C), H₂O → FU

Amostra	Oxina moles/l	% E	
		Fe ⁺³	Zn ⁺²
1	0,05	100	53
2		100	58
3	0,01	100	70
4		100	73

Tabela VI.18

Extração de Mistura Fe + Cu + Zn 1:1:1

Efeito da concentração do quelante

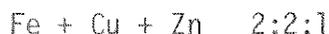
Fe⁺³: 200 µgCu⁺²: 200 µgZn⁺²: 200 µg

pH fu: 10,4 (acertado com NaOH diluído)

Separação de fases: 50 ml de água (25°C), H₂O → FU

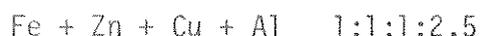
Amostra	Oxina moles/l	% E		
		Fe ⁺³	Cu ⁺²	Zn ⁺²
1	0,05	100	95	33
2		100	90	40
3	0,01	100	93	60
4		100	88	68

c) Extração da mistura



Pela Tabela VI.19 vemos que com Oxina 0,05 M consegue-se 100% de extração de ferro, 93% de cobre e cerca de 50% de zinco. Com Oxina 0,01 M obtêm-se 100% de extração de ferro, 93% de cobre e cerca de 70% de zinco. A extração de zinco continua sendo melhor com uma menor concentração de quelante disponível.

d) Extração da mistura



Pela Tabela VI.20 podemos verificar que ferro é extraído quantitativamente tanto com Oxina 0,10 M, 0,05 M ou 0,01 M. Cobre também é quantitativamente extraído com Oxina 0,10 M mas há uma pequena diminuição na extração quando se diminui a concentração de Oxina. Zinco apresenta maior porcentagem de extração com concentrações menores de Oxina. Alumínio apresenta extração quase quantitativa com Oxina 0,10 M, diminuindo a extração com a diminuição da concentração de Oxina, sendo essa diminuição bastante acentuada quando se utiliza Oxina 0,01 M.

Podemos observar ainda, pela Tabela VI.20, que há uma nítida competição entre os íons da mistura quanto à extração pois como se pode ver, com Oxina 0,01 M ferro é extraído quantitativamente, cobre é 95% extraído, zinco é 50% extraído e alumínio é extraído cerca de 20%. Consultando-se os dados da Tabela II.3, verificamos que essas porcentagens de extração estão exatamente na ordem decrescente das constantes de estabilidade dos oxinatos metálicos dos íons estudados.

Tabela VI.19

Extração de Mistura Fe + Cu + Zn 2:2:1

Efeito da concentração do quelante

Fe⁺³: 400 µgCu⁺²: 400 µgZn⁺²: 200 µg

pH fu: 10,4 (acertado com NaOH diluído)

Separação de fases: 50 ml de água (25°C), H₂O → FU

Amostra	Oxina moles/l	% E		
		Fe ⁺³	Cu ⁺²	Zn ⁺²
1	0,05	100	93	41
2		100	91	53
3	0,01	100	91	73
4		100	93	65

Tabela VI.20

Extração de Mistura

Fe + Zn + Cu + Al (1:1:1:2,5)

Efeito da concentração do quelante

Fe⁺³: 200 µgZn⁺²: 200 µgCu⁺²: 200 µgAl⁺³: 500 µg

pH fu: 10,4 (acertado com NaOH diluído)

Separação de fases: 50 ml de água (25°C), H₂O → FU

Amostra	[Oxina] moles/ℓ	% E			
		Fe ⁺³	Zn ⁺²	Cu ⁺²	Al ⁺³
1	0,10	100	45	100	96
2		100	46	95	88
3	0,05	100	40	95	92
4		100	48	92	94
5	0,01	100	50	95	15
6		100	53	95	23

VI.3. Comparação dos resultados obtidos no sistema FU estudado com outros sistemas FU e com a extração convencional.

A extração de ferro e cobre com TTA foi estudada no sistema água-acetona-ciclohexano (ou benzeno) /25/ onde se conseguiu mais que 99% de extração de ferro e mais que 99% de extração de cobre. A extração de ferro e cobre com TTA foi também estudada no sistema água-etanol-metilisobutilcetona /42/ onde conseguiu uma porcentagem de extração maior que 99% tanto para ferro como para cobre. Zinco foi também extraído com TTA no sistema água-acetona-benzeno /41/, conseguindo-se 94% de extração. Finalmente, no sistema água-acetona-benzeno, ferro e cobre foram extraídos com acetilacetona /20/ e conseguiu-se 90% de extração de ferro e 52% de extração de cobre.

Comparando-se os resultados dos sistemas anteriores com os resultados obtidos com o nosso sistema FU onde conseguimos extração quantitativa de alumínio (pH fu 10,4), extração quantitativa de ferro (pH fu 10,4), extração quantitativa de cobre (pH fu 10,4) e 58% de extração de zinco, podemos concluir que o sistema FU água-etanol-clorofórmio é um bom sistema de extração para alumínio, ferro e cobre mas não é satisfatório para zinco.

Quanto à extração líquido-líquido convencional, é possível conseguir-se a extração quantitativa de alumínio na faixa de pH 4,5 - 11, de ferro na faixa de pH 2 - 10, de cobre na faixa de pH 2 - 12 e de zinco na faixa de pH 4 - 5. Comparando-se esses dados com os resultados obtidos no nosso trabalho, verificamos que no nosso sistema FU também conseguimos faixas para extração quantitativa de alumínio, ferro e cobre.

O sistema FU estudado apresenta a vantagem de solubilizar o EDTA, permitindo que o mesmo seja usado como agente mascarante dos íons metálicos, o que não se consegue no sistema água-acetona-benzeno.

CAPÍTULO VII

CONCLUSÕES

O nosso estudo permite concluir que:

- um sistema com solvente orgânico extrator mais denso que a água também possibilita extrações quantitativas pela técnica de Fase Única;
- Oxina comporta-se como um bom agente quelante para extrações por Fase Única, tendo-se conseguido extrações quantitativas de Al, Fe e Cu, analogamente ao que se consegue pela técnica de extração convencional;
- nesse sistema, com os íons metálicos empregados, EDTA comporta-se como agente mascarante, embora não evitando a extração completa;
- a temperatura da água de separação não apresenta influência expressiva com respeito ao rendimento das extrações;
- o volume (e a altura) da coluna líquida da água de separação não apresenta influência notável no rendimento das extrações;
- um fato inédito, observado, é o comportamento de Zn com respeito à variação da concentração do quelante: para uma diminuição dessa concentração, a extração de Zn aumenta. Isso sugere interessantes aplicações para estudos posteriores, já que na extração convencional não se observa tal fato.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- /1/ BELCHER, R.; MARTIN, R.J.; STEPHEN, W.I.; HENDERSON, D.E.; KAMALIZAD, A. and UDEN, P.C. - "Gas Chromatography of Divalent Transition Metal Chelates". *Analytical Chemistry* 45, 1197-1203 (1973).
- /2/ CASTELLAN, G.W. - "Físico-Química". Rio de Janeiro, Livros Técnicos e Científicos Editora, 1972.
- /3/ CHENG, K.L. - "Increasing Selectivity of Analytical Reactions by Masking". *Analytical Chemistry* 33, 783 (1961).
- /4/ CHOU, F.C.; FERNANDO, Q. and FREISER, H. - "Solvent Extraction Equilibria of Certain 8-Quinolinols and Their Zinc(II) Chelates". *Analytical Chemistry* 37, 361 (1965).
- /5/ CHOU, F.C. and FREISER, H. - "The Role of Adduct Formation in the Extraction of Zinc with Substituted 8-Quinolinols". *Analytical Chemistry* 40, 34 (1968).
- /6/ CLAASSEN, A.; BASTINGS, L. and VISSER, J. - "A High Selective Procedure for the Spectrophotometric Determination of Aluminium with 8-Hydroxyquinoline and its Application to the Determination of Aluminium in Iron and Steel". *Analytica Chimica Acta* 10, 373 (1954).
- /7/ De, A.K., KHOPKAR, S.M. and CHALMERS, R.A. - "Solvent Extraction of Metals". London, Van Nostrand Reinhold Company, 1970.
- /8/ FLASCHKA, H.A. - "EDTA Titrations". Atlanta, Pergamon Press Inc., 1964.
- /9/ FREISER, H. - "Extraction". *Analytical Chemistry* 38, 131R (1966); 40, 522R (1968).
- /10/ GENTRY, C.H.R. and SHERRINGTON, L.G. - "Extraction and Photometric Estimation of Some Metals with 8-Hydroxyquinoline". *Analyst* 75, 17 (1950).
- /11/ GORSUCH, T.T. - "The Destruction of Organic Matter". Oxford, Pergamon Press Ltd., 1970.

- /12/ HULANICKI, A. - "Some Considerations on Masking Effectiveness". *Talanta* 9, 549 (1962).
- /13/ IRVING, H.M.N.H. - "Recommended Nomenclature for Liquid-Liquid Distribution". *Pure and Applied Chemistry* 21, 111 (1970).
- /14/ KAMBARA, T. and HASHITANI, H. - "Solvent Extraction of Aluminium Oxinate". *Analytical Chemistry* 31, 567 (1959).
- /15/ KASSNER, J.L. and OZIER, M.A. - "Colorimetric Determination of Aluminium in Iron Ore and Steel". *Analytical Chemistry* 23, 1453 (1951).
- /16/ KENYON, O.A. and BEWICK, H.A. - "Photometric Determination of Aluminium in Alkalies". *Analytical Chemistry* 24, 1826 (1952).
- /17/ LACROIX, S. - "Propriétés des Oxinates d'Aluminium, de Gallium et d'Indium. Séparation du Gallium par Extraction par le Chloroforme". *Analytica Chimica Acta* 1, 260 (1947).
- /18/ LEYGUE, N.M.R.A. - "Extração Líquido-Líquido por fase única. Estudo da separação de Molibdênio com tiocianato e água-etanol-álcool amílico". Campinas, 1980 (Tese de Mestrado, Instituto de Química, UNICAMP).
- /19/ LURIE, Ju. - "Handbook of Analytical Chemistry". Moscow, Mir. Publishers, 1971.
- /20/ MANZANO, M.F.F.L. - "Extração Líquido-Líquido por fase única. Estudo do comportamento de Cr, Mn, Fe, Co, Ni e Cu no sistema água-acetona-benzeno com acetilacetona". Campinas, 1978 (Tese de Mestrado, Instituto de Química, UNICAMP).
- /21/ MARCUS, Y. - "Solvent Extraction of Inorganic Species". *Chemical Reviews* 63, 139 (1963).
- /22/ MARCUS, Y. and KERTES, A.S. - "Ion Exchange and Solvent Extraction of Metal Complexes". New York, John Wiley Inc. Publ., 1969.
- /23/ MARCZENKO, Z. - "Spectrophotometric Determination of Elements". New York, John Wiley Inc. Publ., 1976.

- /24/ MARTELL, A.E. and CALVIN, M. - "Chemistry of the Metals Chelate Compounds". New York, Prentice Hall, Inc., 1952.
- /25/ MARTINS, J.W. - "Extração Líquido-Líquido por Fase Única - Estudo de separação no sistema Fe - Cu - Co com Tenoiltrifluoroacetona e água-acetona-ciclohexano (ou benzeno). Campinas, 1974 (Tese de Doutorado, Instituto de Química, UNICAMP).
- /26/ MIDDLETON, K.R. - "Spectrophotometric Determination of Iron and Aluminium in Leaves of the Rubber Tree". *Analyst* 89, 421 (1964).
- /27/ MOELLER, T. - "Extraction and Colorimetric Estimation of Certain Metals as Derivatives of 8-Hydroxyquinoline". *Industrial and Engineering Chemistry* 15, 346 (1943).
- /28/ MOORE, W.J. - "Físico-Química". Rio de Janeiro, Ao Livro Técnico S.A., 1968.
- /29/ MORRISON, G.H. and FREISER, H. - "Solvent Extraction in Analytical Chemistry". New York, Wiley, 1957.
- /30/ MORRISON, G.H. and FREISER, H. - "Extraction". *Analytical Chemistry* 30, 632 (1958); 32, 37R (1960); 34, 64R (1962); 36, 93R (1964).
- /31/ MURATA, K. and IKEDA, S. - "Extraction of Mo(VI) by Propylene Carbonate". *Analytical Chemistry* 32, 267-275 (1970).
- /32/ MURATA, K.; YOKOYAMA, Y. and IKEDA, S. - "Homogeneous Liquid-Liquid Extraction Method". *Analytical Chemistry* 44, 805-810 (1972).
- /33/ PERRIN, D.D. - "Masking and Desmasking of Chemical Reactions". New York, Inc. Publ., 1970.
- /34/ PERRIN, D.D. - "The Selection of Masking Agents For Use in Analytical Chemistry". *CRC Critical Reviews in Analytical Chemistry* 5, 85 (1975).
- /35/ RINGBOM, A. - "The Analyst and the Inconstant Constants". *Journal of Chemical Education* 35, 282 (1958).
- /36/ SANDELL, E.B. - "Colorimetric Determination of Traces of Metals". New York, Inc. Publ. Ltd., 1950.

- /37/ SANDELL, E.B. and ONISHI, H. - "Photometric Determinations of Traces of Metals-General Aspects". New York, John Wiley Inc. Publ., 1978.
- /38/ SCHWEITZER, G.K.; NEEL, R.B. and CLIFFORD, F.R. - "Adduct Formation in the Extraction of Zinc Oxinate into Various Organic Solvents". *Analytica Chimica Acta* 33, 514 (1965).
- /39/ SCHWEITZER, G.K. and Van WILLIS, W. - "The Influence of Some Masking Agents on the Solvent Extraction of Zinc Oxinate". *Analytica Chimica Acta* 30, 114 (1964).
- /40/ SIGGIA, S. and HANNA, J.G. - "Analysis of Three-Component Systems Containing Two Mutually Immiscible Components". *Analytical Chemistry* 21, 1086 (1949).
- /41/ SILVA, J. - "Extração Líquido-Líquido por fase única de Fe, Cu e estudo de Sinergismo para Co, Ni, Zn e U; sistema água-acetona-benzeno com tenoiltrifluoroacetona e fosfato de tri-n-butila". Campinas, 1978 (Tese de Mestrado, Instituto de Química, UNICAMP).
- /42/ 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 TTA". Campinas, 1978 (Tese de Mestrado, Instituto de Química, UNICAMP).
- /43/ STARY, J. - "The Solvent Extraction of Metal Chelates". London, Pergamon Press Ltd., 1964.
- /44/ STARY, J. - "Systematic Study of the Solvent Extraction of Metal Oxinates". *Analytica Chimica Acta* 28, 132 (1963).
- /45/ TIKHONOV, V.N. - "Photometric Methods of Determining Aluminium". *Journal of Analytical Chemistry* 21, 737 (1966).
- /46/ WILLARD, H.H.; MERRIT, L.L.J. and DEAN, J.A. - "Instrumental Methods of Analysis". New York, Van Nostrand Reinhold Company, 1965.
- /47/ WOODWARD, C. and FREISER, H. - "Mixed Ligand Complex Formation in the Extraction of Zinc in the Presence of 8-Quinolol and 1,10-Phenanthrolines". *Analytical Chemistry* 40, 345 (1968).
- /48/ ZOLOTOV, Yu A. - "Extraction of Chelate Compounds". London, Ann Arbor H.S. Publ., 1970.