



Instituto de Química

EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO POR FASE ÚNICA
SISTEMA ÁGUA-ETANOL-METILISOBUTILCETONA
NO ESTUDO DA SEPARAÇÃO DE Fe, Co, Ni,
Cu E Pb COM TENOILTRIFLUOROACETONA
JOSÉ FELÍCIO DA SILVA - TESE DE MESTRADO

ORIENTADOR: Prof. Dr. José Walter Martins

CAMPINAS

1978

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

À meus pais João e Waldelíria, por
gerar-me e pela orientação e incent
tivo que propiciaram alcançar tão
elevado ideal de Conhecimento.

À Suely, minha esposa, como uma
prova de dedicação e amor.

À Andréa Cláudia e Christ
tianne, filhas dedicadas
e carinhosas.

AGRADECIMENTOS

- À Universidade do Amazonas por proporcionar minha ma nutenção durante a realização deste trabalho;
- À Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP) e especialmente à Diretoria do Instituto de Química pelas facilidades concedidas à realização deste trabalho;
- À CAPES, pela Bolsa de Estudos, durante a realização deste trabalho;
- À todos os colegas e amigos do Instituto de Química e em especial aos amigos constituintes do meu grupo: José da Silva, Nivaldo Bacann, Fátima Manzano, Izilda e Rodrigo;
- À meus sogros, Ariel e Almira Ferreira, não sôo pela ajuda datilográfica como pelo apoio e incentivo;
- Ao Sr. Celso Gusmão pelo trabalho de desenho das fi guras aqui apresentadas;
- Ao Sr. Luiz Carlos Pinheiro pelo excelente trabalho datilográfico do Índice deste trabalho.

Em especial: ao Prof. Dr. José Walter Mar tins, do Instituto de Química da UNICAMP, que mais co mo amigo, me orientou, apoiou e incentivou durante a realização deste trabalho.

INDICE

Resumo.....	
Abstract.....	
Introdução.....	1
<u>CAPÍTULO I</u>	
I. Objetivos.....	3
<u>CAPÍTULO II</u>	
II. Revisão Bibliográfica....	6
II.1. Extrações Líquido-Líquido convencional.....	6
II.2. Extrações Líquido-Líquido por separação de Fases.....	16
II.2.1.Extração por Fase Única.....	17
<u>CAPÍTULO III</u>	
Extração FU com MIC-etanol-TTA:	
Plano de Trabalho.....	22
<u>CAPÍTULO IV</u>	
IV. Parte Experimental.....	30
<u>CAPÍTULO V</u>	
V. Resultados e Discussão....	47
V.1. Composição do Sistema FU água-MIC-etanol.....	47
V.2. Ácidos, Bases e Sais no Sistema MIC-etanol (FU).....	55
V.2.1. Características Solventes da Fase Única.....	55
V.2.2. Solubilidade de reagentes em FU.....	56
V.2.3. Titulação Ácido-base em FU.....	58
V.2.4. A escala de (p _H FU) no sistema água-MIC-etanol.....	60
V.3. Estudo da Extração e Complexação de Complexos de Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II) e Pb(II) com TTA por Fase Única.....	61
V.3.1. Separação de Fases.....	63
V.3.2. Temperatura da água de separação.....	66
V.3.3. Solução de Separação.....	67

V.3.4. Complexação e Extração de Fe, Co, Ni, Cu e Pb com TTA por Fase Única.....	68
V.3.4.1. Ferro.....	69
V.3.4.2. Fe - Complexação com TTA por FU.....	77
V.3.4.3. Fe - Curva de calibração colorimétrica com TTA por FU.....	74
V.3.4.4. Fe - Extração com TTA 0,10 M por FU.....	77
V.3.4.5. Fe - Extração com TTA 0,05 M e 0,01 M por FU.....	80
V.3.4.6. Fe - Extração sucessiva com TTA por FU....	81
V.3.4.7. Fe - Considerações sobre a extração e complexação com TTA por FU.....	88
V.3.4.8. Cu - Complexação com TTA por FU.....	91
V.3.4.9. Cu - Extração com TTA 0,10 M por FU.....	94
V.3.4.10. Cu - Extração com TTA 0,05 M e 0,01 M por FU.....	96
V.3.4.11. Cu - Considerações sobre a extração e complexação com TTA por FU.....	97
V.3.4.12. Ni - Complexação com TTA por FU.....	101
V.3.4.13. Ni - Extração com TTA 0,10 M por FU.....	104
V.3.4.14. Ni - Extração com TTA 0,05 M e 0,01 M por FU.....	105
V.3.4.15. Ni - Extração sucessiva com TTA por FU...	107
V.3.4.16. Ni - Considerações sobre a extração e complexação com TTA por FU.....	109
V.3.4.17. Co - Complexação com TTA por FU.....	111
V.3.4.18. Co - Extração com TTA 0,10 M por FU.....	114
V.3.4.19. Co - Extração com TTA 0,05 M e 0,01 M por FU.....	116
V.3.4.20. Co - Considerações sobre a extração e complexação com TTA por FU.....	117
V.3.4.21. Pb - Complexação com TTA por FU.....	120
V.3.4.22. Pb - Extração com TTA 0,10 M por FU.....	122
V.3.4.23. Pb - Extração com TTA 0,05 M e 0,01 M por FU.....	124
V.3.4.24. Pb - Considerações sobre a complexação e extração com TTA por FU.....	125

V.3.5. Considerações sobre o efeito conjunto de concentração e (pHFU) na extração de Fe, Co, Ni, Cu e Pb com TTA por FU.....	127
V.3.6. Efeito da concentração do reagente em fase única....	131
V.3.7. Efeito do solvente (MIC) no sistema água-MIC-etanol em extrações FU.....	134
V.3.8. Reações competitivas em FU: efeito do consoluta na complexação de Fe pelo TTA.....	141
V.3.9. Extração conjunta de íons metálicos (Fe, Co, Ni, Cu e Pb), usando uma solução mistura de metais (solução "coquetel") com TTA por FU.....	155
V.3.9.1. Extração conjunta de íons metálicos com TTA 0,10 M por FU.....	156
V.3.9.2. Extração conjunta de íons metálicos com TTA 0,05 M e 0,01 M por FU.....	158
V.3.9.3. Extração sucessiva em FU usando solução "coquetel".....	160
V.3.9.4. Conclusões sobre a extração conjunta de metais com TTA, usando solução "coquetel".....	162
V.3.10. Extração conjunta de íons metálicos (Fe, Co, Ni, Cu, Pb) em ausência de TTA.....	164
V.3.11. Estudo do efeito da adição de outros reagentes em extração FU com TTA.....	167
V.3.11.1. Estudo do efeito da adição de EDTA.....	170
V.3.11.2. Estudo do efeito da adição de tiocianato de amônio.....	173
V.3.11.3. Estudo do efeito da adição de hidroxilamina-ortofenantrolina.....	179
V.4. Extrações seletivas em Fase Única.....	182
V.4.1. Extração seletiva de Fe, com TTA por FU.....	184
V.4.2. Extração seletiva de ferro com TTA por FU, em presença de grande quantidade de Co.....	185
V.4.3. Extração seletiva de Fe com TTA por FU, em presença de grande quantidade de Ni.....	187

V.4.4. Extração seletiva de Fe com TTA por FU, em presença de grande quantidade de Pb.....	189
V.4.5. Conclusões sobre as extrações seletivas de Fe com TTA 0,05 M por FU, em presença de Co, Ni e Pb.....	190
V.5. Determinação de Ni e Pb por extração FU.....	193
V.5.1. Ni - Determinação em meio aquoso.....	193
V.5.2. Pb - Determinação em meio aquoso.....	195
V.5.3. Ni e Pb - Determinação direta na fase orgânica.....	197

CAPÍTULO VI

Conclusões.....	200
Apêndice.....	202
Referências.....	204

FIGURAS

I.1 - Diagrama de blocos: Sistema de Extração líquido-líquido por fase única.....	4
IV.1 - Diagrama de bloco: "Marcha Analítica" de uma extração FU.....	37
IV.2 - Funil de extração ou funil extrator.....	43
IV.3 - Funil de filtração com haste longa estreitada.....	43
IV.4 - Extração FU: esquema de uma separação de fases.....	44
IV.5 - Bequer de extração.....	45
IV.6 - Lavagem no bequer de extração.....	46
IV.7.- Drenagem da fase "aquosa" no bequer de extração.....	46
V.1 - Diagrama de fases para o sistema FU água-MIC-etanol.....	51
V.2 - Diagrama de fases para o sistema FU água-MIC-etanol.....	54
V.3 - Titulação em FU de solução 0,10 M de HClO_4 (25 ml) com NaOH 0,10M	59
V.4 - Titulação em FU de solução 0,10 M de HClO_4 (25 ml) com NH_4OH 0,10 M.....	59
V.5 - Fe - Espectro de absorção Óptica de Fe-TTA em FU.....	72
V.6 - Complexação de Fe por TTA em FU.....	73
V.7 - Curva de calibração de Fe-TTA em FU.....	75
V.8 - Curva de extração de Fe com TTA por FU.....	78
V.9 - Diagrama de blocos de extrações FU sucessivas na fase orgânica...	84
V.10 - Espectro de absorção Óptica de Cu-TTA em FU.....	92
V.11 - Complexação de Cu por TTA em FU.....	93
V.12 - Curva de extração de Cu com TTA por FU.....	95
V.13 - Espectro de absorção de Ni-TTA em Fase Única.....	102
V.14 - Complexação de Ni por TTA em FU.....	103
V.15 - Curva de extração de Ni com TTA por FU.....	104
V.16 - Espectro de absorção Óptica de Co-TTA em FU.....	112
V.17 - Complexação do Co por TTA em FU.....	113
V.18 - Curva de extração de Co com TTA por FU.....	115
V.19 - Espectro de absorção Óptica de Pb-TTA em FU.....	121
V.20 - Complexação de Pb por TTA em FU.....	122
V.21 - Curva de extração de Pb com TTA por FU.....	123
V.22 - Curvas de complexação de Fe, Cu, Co, Ni e Pb com TTA 0,10 M por FU.....	127
V.23 - Curvas de extração de Fe, Cu, Co, Ni e Pb com TTA 0,10 M por FU..	130

V.24 - Moléculas de água deslocadas por moléculas de solventes orgânico oxigenado.....	139
V.25 - Moléculas de água sendo bloqueadas por moléculas do solvente orgânico com formação de ligações hidrogênio estáveis.....	139
V.26 - Espectros da solução água-metal-etanol.....	142
V.27 - Espectros da solução FU sem complexante.....	144
V.28 - Espectros da solução FU sem complexante.....	146
V.29 - Espectros da solução Fu com TTA.....	147
V.30 - Espectro de solução Fu com TTA.....	149
V.31 - Espectros da solução Fu com TTA.....	150
V.32 - Espectro da solução FU com TTA.....	151
V.33 - Espectros da solução FU com TTA.....	152
V.34 - Espectro da solução FU com TTA.....	153
V.35 - Curva de calibração de Ni-TTA em FU com determinação direta na fase orgânica.....	199
V.36 - Curva de calibração de Pb-TTA em FU com determinação direta na fase orgânica.....	199

TABELAS

II.1 - Extração Convencional de Fe com TTA em função do pH da fase aquosa..	9
V.1 - Titulação de solução de MIC e etanol com água.....	48
V.2 - Titulação de solução de MIC e etanol com água.....	49
V.3 - Titulação de solução de etanol e água com MIC.....	50
V.4 - Titulação de solução de etanol e água com MIC.....	50
V.5 - Solubilidade de reagentes em FU.....	57
V.6 - Técnicas de extração por FU.....	65
V.7 - Curva de calibração de Fe com TTA em FU.....	76
V.8 - Extração de Fe com TTA por FU.....	80
V.9 - Extração de Fe com TTA por FU. Extração FU sucesssiva na fase organi- ca.....	82
V.10 - Extração de Fe com TTA por FU.....	89
V.11 - Extração convencional de Fe com TTA em benzeno.....	89
V.12 - Extração de Cu com TTA por FU.....	96
V.13 - Extração de Cu com TTA por FU.....	98
V.14 - Extração convencional de Cu com TTA.....	99
V.15 - Extração de Ni com TTA por FU.....	106
V.16 - Extração de Ni com TTA por FU. Extração FU sucessiva na fase orgâni- ca.....	108
V.17 - Extração de Co com TTA por FU.....	116
V.18 - Extração de Co com TTA por FU.....	119
V.19 - Extração de Pb com TTA por FU.....	124
V.20 - Extração de Pb com TTA por FU.....	126
V.21 - Extração por FU de Fe, Cu, Ni, Co e Pb em função da concentração de TTA.....	128
V.22 - Complexação e Extração de Fe com TTA por FU.....	131
V.23 - Extração de Fe com TTA pela técnica da FU.....	133
V.24 - Extração de Cu e Co com TTA por FU.....	136
V.25 - Extração FU de Cu com TTA em benzeno.....	137
V.26 - Extração FU de Co com TTA em ciclohexano.....	138
V.27 - Extração conjunta de íons metálicos com TTA por FU, usando solução "coquetel".....	156
V.28 - Extração conjunta de metais com TTA por FU, usando solução "coque- tel".....	158

V.29 - Extração conjunta de metais com TTA por FU, usando solução "coquetel".....	159
V.30 - %E total dos elementos extraídos com TTA por FU, seguido de extração FU sucessiva na fase orgânica.....	161
V.31 - Extração conjunta de metais por FU em ausência de TTA.....	166
V.32 - Extração conjunta de metais por FU com TTA-EDTA.....	172
V.33 - Extração de Fe com TTA pela técnica da FU.....	175
V.34 - Extração de Fe com NH_4SCN 2,0M por FU.....	176
V.35 - Extração de Fe com TTA- NH_4SCN por FU.....	177
V.36 - Extração de Fe com TTA- NH_4SCN por FU.....	178
V.37 - Extração de metais com TTA por FU, com adição de hidroxilamina-1, orto-fenantrolina usando a solução "coquetel".....	180
V.38 - Extração seletiva de Fe com TTA, em presença de Co, por FU.....	186
V.39 - Extração seletiva de Fe com TTA, em presença de Ni, por FU.....	188
V.40 - Extração seletiva de Fe com TTA, em presença de Pb por FU.....	190
V.41 - Extração de Ni com TTA por FU.....	194
V.42 - Extração de Pb com TTA por FU.....	196

SUMÁRIO

Sendo metilisobutilcetona (MIC) um solvente bastante empregado em extrações líquido-líquido convencional, investiga-se no presente trabalho o comportamento do sistema MIC-etanol em relação à técnica de extração líquido-líquido por Fase Única. Os complexos formados no sistema de uma só fase líquida água-MIC-etanol (fase única), podem ser extraídos quando esse sistema é separado, pela adição de excesso de água, em duas fases líquidas imiscíveis.

A complexação e a extração de vários íons metálicos, Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II) e Pb(II), são estudadas com relação a tenciltrifluoroacetona (TTA). Em meio fracamente alcalino todos esses metais são extraídos rápida e quantitativamente, para concentrações de TTA na Fase Única da ordem de 10^{-2} M. Em meio moderadamente ácido apenas Fe(III) extrai completamente; Cu(II) extrai parcialmente e os demais metais não são extraídos. Foi possível separar, pela técnica de extração por Fase Única, Fe(III) de grandes quantidades de cobalto, níquel e chumbo (da ordem de mil vezes mais), separações essas normalmente não conseguidas por extração convencional com TTA.

Estudou-se também a determinação direta de Ni(II) e Pb(II) na fase orgânica, após a separação, por meio de espectrometria de absorção atômica.

É estudado ainda o problema da hidrólise parcial de Fe(III) na fase única, que retarda sua complexação com TTA; uma modificação na preparação da fase única foi introduzida, de maneira a se evitar essa inconveniência da técnica da Fase Única.

ABSTRACT

The behavior of the versatile organic solvent methylisobutylketone (MIBK) is studied with respect to use in liquid-liquid Single-Phase extraction employing the system MIBK-ethanol. The metal ion complexes present in the single phase system (water-MIBK-ethanol), may be extracted into the organic phase when an excess of water is added breaking the system down into two immiscible liquid layers.

Thenoyltrifluoroacetone (TTA) was used to study the complexation and the extraction of several metal ions, Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II) and Pb(II). All these metal ions are rapidly and quantitatively extracted from weakly alkaline medium, even for TTA concentrations in the Single-Phase of the order of 10^{-2} M. In moderately acid medium only Fe(III) is completely extracted; Cu(II) extracts partially and the other metal ions are not extracted.

The complete separation of Fe(III) from quantities up to a factor of 10^3 in excess of either Co(II), Ni(II) or Pb(II) was obtained; these separations are not easily obtained by conventional liquid-liquid extraction with TTA.

Also studied was the direct determination of Ni(II) and Pb(II) in the organic phase, after extraction, by atomic absorption spectrophotometry.

A partial hydrolysis of Fe(III) in the Single Phase, which retards its complexation with TTA, was carefully studied, and a modification in the preparation of the single-phase was introduced, in order to avoid this drawback in the technique.

EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO POR FASE ÚNICA

Sistema água-etanol-metilisobutilcetona no estudo da separação de Fe, Co, Ni, Cu e Pb com tenoiltrifluoroacetona.

INTRODUÇÃO

O presente trabalho é o segundo de uma série que investiga as potencialidades da técnica de extração e separação por Fase Única. Inicialmente, MARTINS demonstrou que as diversas variáveis, como concentração hidrogeniônica, concentração do agente quelante e variação do solvente extrator, podem influenciar decididamente na complexação, e portanto na extração, de diversos íons metálicos.

Assim como o primeiro, este trabalho tem um caráter fundamentalmente exploratório. Antes de se iniciar um estudo sistemático visando separações de íons metálicos pela técnica de fase única, é necessário que se tenha uma idéia das melhores combinações de solvente extrator e consolutos(), e desses dois com um complexante ou agente extrator.

O sistema aqui estudado difere do anterior quanto ao solvente extrator e ao consolutos, mantendo-se o complexante o mesmo. Etanol, no lugar de acetona, como consolutos, deve proporcionar uma maior solubilidade de sais, e seria portanto interessante investigar seu efeito; enquanto isso o emprego de metilisobutilcetona como solvente, também deve oferecer características diferentes quando comparada com benzeno e ciclohexano. Como agente complexante, empregamos o mesmo reagente usado no estudo anterior, tenoiltrifluoroacetona (TTA), pois os resultados obtidos foram bastante favoráveis.

A apresentação deste trabalho será feita em seis capítulos.

Nos três primeiros temas, respectivamente, a conceituação do objetivo proposto, um resumo bibliográfico das extrações convencional e por fase única com TTA, dos metais estudados e algumas considerações sobre o sistema FU proposto.

A parte experimental é apresentada por todo o capítulo quatro.

A seguir, por todo o capítulo cinco, são apresentados os resultados experimentais 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.

() A notação empregada neste trabalho é apresentada e comentada no Apêndice.

CAPÍTULO I

I. OBJETIVOS: Gerais e Específicos.

A intenção do presente trabalho foi a de investigar o processo de extração líquido-líquido por Fase Única utilizando o sistema água-etanol-metilisobutilcetona.

O esquema ilustrativo da Figura I.1, em diagrama de blocos, mostra um sistema de extração líquido-líquido por Fase Única, no qual tomamos como exemplo a extração de Ni(II) com tenoiltrifluoroacetona (TTA) em metilisobutilcetona (MIC).

De início temos uma fase aquosa contendo o íon metálico Ni(II); à essa fase aquosa é adicionado um volume de etanol equivalente a quatro vezes o volume da fase aquosa, que sendo miscível em água mantém o sistema em uma só fase líquida; em seguida, adiciona-se, à solução água-etanol, um volume de solução de TTA em MIC, equivalente a duas e meia vezes (2,5) o volume inicial de água. Nestas proporções os três líquidos apresentam um estado de miscibilidade total, e o sistema ainda apresenta apenas uma fase líquida. Essa solução em Fase Única (solução FU) é o solvente da extração em Fase Única (extração FU), e é nesse solvente que se dá a reação entre o íon Ni(II) e o TTA, formando um quelato que é insolúvel em água, mas solúvel em MIC e na solu

ção FU.

Então, o equilíbrio existente é rompido por adição de excesso de água à solução FU, e teremos a separação do sistema homogêneo de uma só fase líquida, em duas fases líquidas: sendo uma essencialmente MIC, e onde se encontra o quelato de Ni-TTA; e outra contendo essencialmente água e etanol.

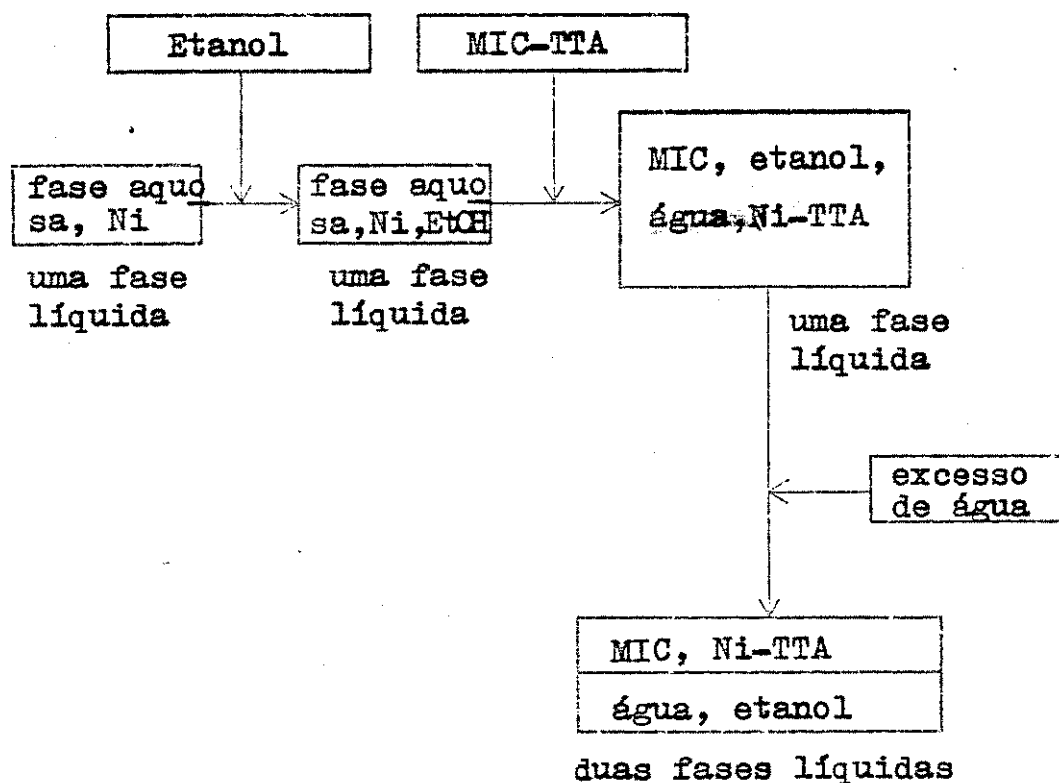


Figura I.1. Diagrama de blocos: Sistema de extração líquido-líquido por Fase Única.

O nosso estudo, deverá ser realizado em três etapas, onde determinaremos a composição do sistema líquido-líquido a ser utilizado, estudaremos a extração líquido-líquido com esse sistema, e tentaremos efetuar separações de íons metálicos.

Colocamos como pontos principais a serem investigados pelo nosso sistema, tomando um grupo de seis (6) íons metálicos, os seguintes:

- estudaremos a composição do sistema ternário em FU a ser utilizado, a solubilidade e o comportamento de ácidos, bases e sais nesse sistema;

- após uma comparação entre os sistemas de extração líquido-líquido convencional e líquido-líquido por Fase Única, tentaremos usando Fe, Co, Ni, Cu e Pb em solução aquosa, tendo TTA como agente extrator, extrair ou evitar a extração dos íons metálicos escolhidos;

- tentaremos conseguir, dentro das técnicas experimentais a serem utilizadas, uma melhoria da técnica de Extração por Fase Única;

- estudaremos a separação de íons metálicos tendo como ponto principal a tentativa de conseguirmos, através do nosso sistema, uma técnica de descontaminação, ou seja, separar metais em quantidade a nível de traços de grandes quantidades (mil ou mais vezes) de outros metais.

CAPÍTULO II

II. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

II.1. Extrações Líquido-Líquido Convencional.

A técnica convencional de extração por solventes ou extração líquido-líquido /68/, emprega um sistema binário, composto de uma fase líquida aquosa e uma fase líquida orgânica. Os íons metálicos, inicialmente presentes na fase aquosa, reagem com um complexante, formando uma espécie mais solúvel no solvente orgânico, efetuando-se por esse processo a extração.

Um parâmetro importante nesta técnica, é a porcentagem de extração E ou %E, definida como a relação percentual do metal contido na fase orgânica em relação a quantidade total do metal inicialmente na fase aquosa /69/.

Para fins de comparação, serão também mencionadas neste trabalho algumas das técnicas utilizadas na extração convencional, definidas como segue:

- lavagem da fase orgânica (backwashing): é uma técnica usada em extrações descontínuas para se obter separações quantitativas de elementos. As fases orgânicas, das várias extrações efetuadas sobre uma mesma fase aquosa, são combinadas e devem conter todos os elementos de interesse e possivelmente algumas impurezas extraídas em peque

nas quantidades. Estas fases orgânicas combinadas, quando agitadas com uma nova fase aquosa contendo a concentração ótima de reagentes, agentes salificadores, etc., ocasionará uma redistribuição das impurezas, bem como dos componentes de interesse, entre as duas fases. Em condições otimizadas a maior parte dos elementos de interesse permanecerá na fase orgânica, e as impurezas irão para a fase aquosa /70/.

- reextração (stripping): é a remoção da fase orgânica com as espécies extraídas, com vistas à etapa seguinte da marcha analítica. O procedimento usual consiste em agitar a fase orgânica com um volume de água contendo ácidos ou outros reagentes, para que os complexos sejam destruídos, e os íons metálicos voltem à fase aquosa. As condições para o emprego desta técnica dependem, evidentemente, do tipo de extração considerado /70/.

- repetição da extração (extração em vários estágios): consiste em repetir-se a extração com a fase aquosa original, empregando-se uma nova fase orgânica, quando o coeficiente de distribuição para uma dada espécie não é favorável /53/.

FERRO

Fe(III) forma com TTA um complexo quelato de coordenação saturada, cujo número de coordenação é igual a duas vezes a sua carga /93/, podendo desta maneira ser extraído até mesmo por solventes considerados inertes, como benzeno, clorofórmio e tetracloreto de carbono. Assim sendo, muitos são os trabalhos publicados que tratam da extra

ção líquido-líquido convencional desse metal com TTA.

Na maioria dos trabalhos realizados a extração de ferro com TTA, em diluentes tais como benzeno /15, 16,78/, xileno /66,67/ e tetracloreto de carbono /85/, é estudada como uma função direta do pH de fase aquosa, levando em conta também outros fatores como o comportamento colorimétrico e o tempo necessário para que a reação do metal com o ligante, na formação de complexo, atinja o equilíbrio.

KHOPKAR e DE /22/ sugeriram o emprêgo do TTA em benzeno como um reagente colorimétrico para Fe(III), e estabeleceram condições para uma rápida extração seguida da determinação colorimétrica do metal. O complexo de Fe-TTA, em benzeno, tem forte absorbância abaixo de 400 nm e pH ótimo para extração é entre 2 e 3. Posteriormente, estudaram a extração do Fe(III) com TTA 0,15M em benzeno, com determinação direta na fase orgânica, mostrando que o ferro é extraído numa faixa de pH entre 0,7-4,4, sendo completa a extração em pH 2,0/39/. Mais tarde, os mesmos autores, verificaram que pelo sistema TTA-benzeno é também possível extrair-se e determinar-se Fe(III) a nível de traços /21/.

CEFOLA e MICCIOLI /16/ estudaram a extração do Fe(III) com TTA em benzeno em função do pH e do tempo de extração. Os valores obtidos são apresentados na Tabela II.1. Concluíram esses autores que, dentro das possibilidades analíticas e dependendo da precisão necessária, com duas extrações e sem interferências, seria possível extrair da fase aquosa aproximadamente 97% do ferro presente.

Tabela II.I

Extração Convencional de Fe com TTA*

Em função do pH da fase aquosa

Solvente Extrator: Benzeno

Concentração TTA: 0,25 M

Tempo de agitação: 2 horas

pH	% E
-1,0	1,0
0,12	14,2
0,53	51,8
1,08	74,0
2,04	84,5
3,02	93,5
4,12	96,8

*CEFOLA e MICCIOLI /16/.

MOORE /66/ que tem trabalhado intensamente com TTA, achou altamente eficiente a extração de Fe (III) com TTA-xileno 0,05 M, altas concentrações de ácido nítrico. Esse autor verificou a extração do Fe-59 na faixa de 1,8 a 10,2 M de HNO_3 , conseguindo extrair nessa faixa cerca de 95% do metal. O mesmo autor também sugere a faixa de pH de 2 a 4, como ótima para trabalhos de caráter analítico, embora a seletividade seja pobre. /67/.

POSKANZER e FOREMAN /78/ estudaram a extração de Fe (III) com TTA-benzeno 0,2 M, em meio ácido veri

ficando que a extração do metal é muito lenta, levando um tempo de agitação de cerca de 12 horas para que o equilíbrio seja atingido. No mesmo trabalho para evitar a redução do Fe(III) em Fe(II), as fases aquosas foram feitas em solução de dicromato, por acharem que esse era um dos fatores que influenciavam no rendimento da extração.

Outros fatores tais como o aumento na velocidade de extração de ferro pelo TTA em benzeno, por adição de solução de tiocianato de amônio, foram estudados, na faixa de pH de 0,6 a 2,0 , por FINSTON e INOUE /28/; em trabalho posterior, empregando como diluente do TTA uma mistura MIC-benzeno, os mesmos autores conseguiram não só manter esse aumento da velocidade como também aumentar de modo notável o rendimento da extração. /29/.

Estudos cinéticos da medida da velocidade de extração de Fe(III) com TTA em tetracloreto de carbono, para esclarecer detalhes do mecanismo desta vagarosa extração, foram feitos por SEKINE e colab. /85/. Além disso, por outros autores, também foram feitos estudos para determinar o mecanismo e a velocidade da extração, assim como a aceleração da velocidade de extração por adição de clorêto /1, 13/.

SEKINE e KOMATSU /86/ estudaram, nas extrações de ferro com TTA, o aumento da velocidade de extração quando o MIC é usado como solvente . Os estudos foram realizados comparativamente ao tetracloreto de carbono e ao clorofórmio, e foi verificado um marcante aumento da velocidade nas extrações com MIC. Também foi realizada uma extensão deste estudo com relação a várias beta-dicetonas /44/.

A distribuição do quelato metálico de Fe(III) com TTA em MIC, para determinar os coeficientes de distribuição em função do pH foram estudados na faixa de pH de 0,4 a 3,0, por JACKSON e GLEASON /34/. Estes autores indicam que o Fe(III) pode ser separado de Ca, Sr, Ba e Ra numa única extração, mas não de Co, Cu, Ni e Pb.

A separação do quelato de Fe-TTA de Cu, Co, Ni e Mn foi conseguida por BERG e McINTYRE /10/, com o emprego da técnica da cromatografia de papel.

COBRE

Cobre (II) forma com TTA compostos complexos que apresentam duas valências de coordenação livres, as quais, em face do meio aquoso em que o complexo é formado, podem ser ocupadas por moléculas de água que dificultam a extração.

A presença de um solvente polar que desloque ou impeça a ação dessas moléculas de água facilitaria a extração /93/. Sabe-se, entretanto, que cobre raramente forma complexos de coordenação insaturada com reagentes bidentados como o TTA, podendo ser facilmente extraído, até mesmo com reagentes inertes tais como benzeno, clorofórmio ou tetracloreto de carbono /93, 45/.

Condições para extração de Cu(II) em pH maior que 2, com TTA em benzeno e com determinação colorimétrica do metal, foram sugeridas por KHOPKAR e DE /22/, ao estudarem o uso do TTA como um reagente colorimétrico. Posteriormente, utilizando a determinação direta na fase orgânica

nica, esses autores estudaram a extração do cobre com TTA, em função do pH da fase aquosa, e verificaram que o cobre é extraído numa faixa de pH de 0,53-7,0 , sendo completa a extração na faixa de pH de 2,4-6,0 /40/.

A extração de cobre com TTA em ciclohexano, em pH 5,5 , usando piridina para evitar a decomposição do complexo formado, durante a remoção do excesso de TTA com hidróxido de sódio, foi realizada por AKAIWA e colab. /3/, que posteriormente, para o mesmo sistema, usaram clorofórmio como diluente do TTA, impedindo deste modo a decomposição do complexo ao remover o excesso de TTA presente em solução /5/.

JACKSON e GLEASON /34/ estudaram a distribuição do complexo de cobre com TTA em MIC, para determinação dos coeficientes de distribuição em função do pH da fase aquosa, na faixa de pH de 0,2-4,3 , determinando pH 1,6 como o ponto de igual distribuição entre a fase aquosa e a fase MIC-TTA. Segundo os mesmos autores Cu(II) pode ser separado de Co, Mn, La, Pb e Zn.

A separação dos quelatos de Cu-TTA de Ni e Mn foi conseguida por BERG e McINTYRE /10/ por cromatografia de papel.

COBALTO

A reação de Co(II) com TTA, em presença de água, dá formação a um diidrato estável, que impede que o complexo metálico seja extraído por solventes inertes tais como o benzeno, clorofórmio e tetracloreto de carbono

/8/. Para que a extração se efetue é necessário a presença de solventes polares, tais como álcoois, cetonas, etc., que irão deslocar ou bloquear as moléculas de água presentes no diidrato /93/.

O comportamento de Co(II) com relação à extração líquido-líquido convencional, com TTA como complexante, tem sido amplamente estudado, utilizando-se solventes polares ou outros reagentes, que por efeito sinérgico possam aumentar o rendimento das extrações /6, 89, 76, 33/.

MAJUMDAR e DE /46/, estudaram a determinação do Co(II) com solução alcoólica de TTA, a nível de miligrama, por precipitação. O comportamento da precipitação do quelato laranja de Co(II)-TTA foi investigado na faixa de pH de 3,2-7,8, sendo o intervalo de pH de 4,0-7,8, considerado apropriado para precipitação quantitativa. O complexo é dissolvido em ácido e determinado como sulfato de cobalto.

JACQUELOT e colab. /36/ estudaram, por extração líquido-líquido e por cromatografia gasosa, o complexo diidratado de Co(II)-TTA, que é pouco solúvel em solventes orgânicos e cuja extração é lenta e incompleta.

Com relação à separação do quelato de Co(II)-TTA dos de outros elementos por cromatografia de papel, estudos foram realizados por BERG e McINTYRE /10/, utilizando como eluente uma mistura de benzeno, metanol e ácido acético. Posteriormente esses autores estudaram, ainda por cromatografia de papel, fatores tais como a relação entre os valores de Rf, solubilidades dos quelatos, polarização total e polarizabilidade, que influenciavam a separação

/8/. Para que a extração se efetue é necessário a presença de solventes polares, tais como álcoois, cetonas, etc., que irão deslocar ou bloquear as moléculas de água presentes no diidrato /93/.

O comportamento de Co(II) com relação à extração líquido-líquido convencional, com TTA como complexante, tem sido amplamente estudado, utilizando-se solventes polares ou outros reagentes, que por efeito sinérgico possam aumentar o rendimento das extrações /6, 89, 76, 33/.

MAJUMDAR e DE /46/, estudaram a determinação do Co(II) com solução alcoólica de TTA, a nível de miligramo, por precipitação. O comportamento da precipitação do quelato laranja de Co(II)-TTA foi investigado na faixa de pH de 3,2-7,8, sendo o intervalo de pH de 4,0-7,8, considerado apropriado para precipitação quantitativa. O complexo é dissolvido em ácido e determinado como sulfato de cobalto.

JACQUELOT e colab. /36/ estudaram, por extração líquido-líquido e por cromatografia gasosa, o complexo diidratado de Co(II)-TTA, que é pouco solúvel em solventes orgânicos e cuja extração é lenta e incompleta.

Com relação à separação do quelato de Co(II)-TTA dos de outros elementos por cromatografia de papel, estudos foram realizados por BERG e McINTYRE /10/, utilizando como eluente uma mistura de benzeno, metanol e ácido acético. Posteriormente esses autores estudaram, ainda por cromatografia de papel, fatores tais como a relação entre os valores de Rf, solubilidades dos quelatos, polarização total e polarizabilidade, que influenciavam a separação

entre os vários quelatos estudados /11/.

Também foram realizados estudos de extração por solventes para determinação dos coeficientes de distribuição do quelato de Co-TTA em MIC; o estudo foi feito na faixa de pH de 1,9-7,8 , sendo verificado que o ponto de igual distribuição ocorre em pH 3,8 /34/.

NÍQUEL

Ni(II), da mesma forma que Co(II), forma com TTA complexos de coordenação insaturada, que na maioria dos casos não são extraídos com solventes inertes /8/. Para que a extração se efetue se faz necessário a utilização de um solvente polar que contenha oxigênio ativo /93/, ou a utilização de reagentes que provoquem um efeito sinérgico no sistema, aumentando o rendimento da extração /6, 76, 37, 77/.

Foram realizados estudos referentes á utilização de TTA como um reagente colorimétrico para Ni (II) em solução acídica /22/. A extração líquido-líquido e a cromatografia em fase gasosa dos quelatos metálicos de Ni(II)-TTA em benzeno, também foram estudadas usando dietil amina como um reagente sinérgico, por ser o complexo diidratado de Ni-TTA pouco solúvel em solventes orgânicos e de extração lenta e incompleta /36/.

BERG e McINTYRE /10, 11/ estudaram, por cromatografia de papel a separação dos quelatos de Ni(II) de Fe(III), Co(II) e Mn(II) com TTA, assim como também os fatores que influenciam a separabilidade dos quelatos formados,

tendo como eluente uma mistura de solventes constituída de benzeno, metanol e ácido acético.

Em extração líquido-líquido também foram realizados estudos referentes à distribuição do quelato de Ni-TTA em MIC, para determinação dos coeficientes de distribuição, na faixa de pH de 1,9-6,1, sendo verificado que o ponto de igual distribuição entre a fase aquosa e a fase MIC-TTA ocorre em pH 3,3. Esses autores também indicam a separação de Ni de Th, Sc, Cd e Ra /34/.

CHUMBO

Chumbo (II), com um número de coordenação que é maior do que duas vezes a sua carga, também não deveria ser extraído muito bem com complexantes bidentados, como o TTA, sem a utilização de um solvente polar contendo oxigênio coordenativamente ativo /93/.

HAGEMANN /31/ no entanto, estudando a extração de Pb(II) com TTA em benzeno, em função do pH da fase aquosa, mostrou pelo estudo da curva de extração, que o metal é extraído numa faixa de pH entre 2,0 - 5,5, sendo completa a extração em pH 5,3.

Estudos referentes à distribuição do complexo de Pb(II) com TTA 0,10 M, em MIC, em meio clorídrico foram realizados por JACKSON e GLEASON, na faixa de pH de 2,1 - 5,9, tendo sido verificado que o ponto de igual distribuição entre a fase aquosa e a fase MIC-TTA ocorre em pH 4,0 /34/. Esse trabalho indica ainda a possível separação de Pb(II) de Th, Sc, Cu e Ra.

Outros trabalhos também foram realizados usando outros complexantes para o $Pb(II)$, tais como o TBP /92/ e metiletilxantato /42/, utilizando MIC como diluente e aproveitando suas propriedades no aumento tanto da velocidade como do rendimento da extração.

II.2. Extrações Líquido-Líquido por Separação de Fases.

Faremos neste ítem um resumo, mais ou menos completo, da técnica de Fase Única /52/, em que o objetivo principal é o de se obter separações por meio da extração a partir de uma só fase líquida. Os demais trabalhos em que pesquisadores empregaram a técnica de separação de fases serão citados brevemente, já que nesses casos não havia o interesse em estudar a possível separação de íons metálicos, como veremos.

MURATA e IKEDA /73/ apresentaram um método, a que denominaram de extração homogênea, no qual uma mistura de água e carbonato de propileno, quando aquecida a $70^{\circ}C$, passava a uma só fase líquida; após esfriar e centrifugar a mistura, obtinham-se de novo as duas fases líquidas iniciais. Foi obtida a extração de molibdênio /74/ e a do quelato de $Fe(III)$ -TTA /75/. Por outro lado, UDEN e colab. /90/, visando a extração preparativa de quelatos de íons metálicos, para injeção posterior em cromatógrafo de gás, empregaram a técnica de adicionar etanol, à mistura da solução aquosa contendo o íon metálico e mais solvente orgânico contendo TTA, e após obter a miscibilidade total, adicionar água para obter a separação de fases e a extração.

II.2.1. Extração por Fase Única.

A técnica de extração por Fase Única foi estudada visando demonstrar a viabilidade de serem obtidas separações de íons metálicos /52/. O sistema selecionado para o estudo foi: solvente extrator - benzeno ou ciclohexano; consoluta - acetona; agente quelante - TTA; e os íons metálicos Fe, Cu, Co.

O trabalho desenvolveu-se estudando inicialmente a Fase Única como solvente e avaliando a solubilidade de uma série de sais, ácidos e bases. A medida da concentração hidrogeniônica apresenta-se como um problema, já que medidas eletrométricas, com eletrodos de vidro e calomelano só indicam o pH para soluções aquosas. É apresentada a sugestão do emprego de uma escala arbitrária, com medida eletrométrica, para a medida de acidez. A escala consiste em acertar-se o pHmetro diretamente com dois padrões, em fase aquosa, e logo a seguir imergir os eletrodos na solução FU; a leitura indicada é tomada como uma avaliação da concentração hidrogeniônica, e a escala assim usada denominada de escala de pH^0 . A validade dessa escala é testada por intermédio de titulação em fase única : várias soluções FU, 0,10 N de, respectivamente, ácido clorídrico, perclórico e nítrico, são tituladas com solução FU 0,10 N de NH_4OH . As curvas obtidas não diferem quanto ao ácido empregado, indicando que o eletrodo de vidro está respondendo apenas ao íon H^+ ou H_3O^+ , e não aos ânions dos ácidos; são tituladas ainda soluções FU desses mesmos ácidos, mas em presença de NaAc, NaNO_3 , não havendo modificações no tipo de curvas

obtidas. As curvas de titulação tanto para FU com benzeno, como para FU com ciclohexano, são semelhantes, mas isso não indica que os valores de pH^0 , em um e em outro solvente, sejam comparáveis, dada a maneira arbitrária como a escala é definida.

Tomando a fase única como solvente é feito um estudo da complexação dos metais Fe, Cu e Co com o agente quelante TTA. A reação é estudada a partir de curvas de complexação, absorbância (A) versus pH^0 . Mostra-se, então que as curvas de complexação de Fe deslocamse para valores menores de pH^0 quanto a concentração do quelante aumenta. As reações são rápidas, podendo-se, após a complexação titular-se a solução com ácido, obtendo-se a curva de dissociação. Por intermédio dessas curvas infere-se que cloreto compete com TTA na complexação de Fe, já que em meio perclórico a curva correspondente é deslocada para valores menores de pH^0 .

Diversos efeitos cinéticos são observados nessas curvas de titulação: as curvas variam com o tempo, a variação diferindo de acordo com a base com que se neutraliza a solução FU.

Curvas de complexação para Cu e Co também são apresentadas, e dada a maior facilidade de complexação em meio perclórico, também para esses íons, o autor decide realizar o estudo de extração apenas em meio perclórico. Efeitos cinéticos também são observados para as curvas de titulação de Cu.

Uma sugestão interessante é a apresentada: a de se poder dosar um íon diretamente em fa

se única, antes de sua extração; Fe é empregado para exemplificar a possibilidade, e a determinação, em presença de TTA, e com a leitura colorimétrica feita a 460 nm, apresentou uma absortividade média de $76,4 \text{ l} \times \text{g}^{-1} \times \text{cm}^{-1}$.

Uma vez investigada a complexação em fase única, é estudada a extração pela técnica de separação de fases. Os volumes empregados nesse estudo foram de: 4 ml de solução aquosa, 40 ml de consoluto (acetona) e 10 ml de solvente extrator (benzeno ou ciclohexano). As soluções são separadas com 150 ml de água, a 40°C.

Para algumas das técnicas normalmente empregadas em extração convencional, foram consideradas as diversas possibilidades de executá-las também na extração por fase única.

A repetição da extração, embora possa ser executada, não apresenta facilidade ou conveniência de emprego em extrações FU, pois teríamos que trabalhar com a fase aquosa, que no sistema FU apresenta-se geralmente em grande volume. (cêrca de 195 ml). Com a extração FU esse processo torna-se lento e desvantajoso.

A reextração que é feita utilizando-se a fase orgânica, não apresentaria problemas para sua execução em FU, pois, bastaria aos 10 ml de solvente extrator (contendo os complexos formados), que constituem a fase orgânica, adicionar-se os 40 ml de consoluto e os 4 ml de uma fase aquosa ácida apropriada que decomporia os complexos presentes em FU; após a separação de fases (que será a reextração), os íons metálicos dissociados retornarão à fase "aquosa".

Esta técnica pode ser feita igualmente por uma ou por outra técnica e sua utilização dependeria somente do interesse de utilizá-la em vez da extração convencional.

Na lavagem em extração convencional, a fase orgânica seria tratada com uma nova fase aquosa de composição análoga à fase aquosa da amostra; em extração por fase única o mesmo resultado poderia de certa forma ser obtido, mas como o processo é diferente implicaria em se efetuar uma segunda extração. Em extração convencional esta técnica deverá oferecer mais vantagem, pois se aplicada na extração por fase única, consistindo basicamente em uma segunda extração, corre-se o risco de reextrair da fase orgânica inicial alguns complexos de interesse e já extraídos. Esta desvantagem tornou-se um recurso de interesse com relação a separações, pois quando efetuada várias vezes constituiu a técnica que mais tarde foi chamada de extrações FU sucessivas na fase orgânica.

A extração de Fe, em ausência do agente quelante é mínima, ao passo que é extraído (250 μ g) com quantidades de TTA próximas à quantidade estequiométrica; Cu também é facilmente extraído, e Co extraído incompletamente.

A comparação entre os dois solventes mostra que benzeno e ciclohexano apresentam efeitos diferentes com relação à quantidade extraída de Cu e Co.

O artifício de serem efetuadas extrações sucessivas a partir de uma mesma fase orgânica é estudado. O processo consiste basicamente em ao separarmos

as fases de uma solução FU, tomarmos a fase orgânica e a ela adicionarmos novamente o volume de consoluto e o volume de água, refazendo desta forma a fase única. Em seguida as fases são separadas novamente em fase orgânica e fase aquosa. A operação é repetida quantas vezes for necessário. A cada separação as fases aquosas são recolhidas e no final da experiência teremos uma fase orgânica e várias fases aquosas. A operação é semelhante a da lavagem da fase orgânica executada em extração convencional, mas que não encontra equivalente em extração FU, apesar de oferecer vantagens, principalmente, em separações.

Foi feita ainda uma comparação entre a extração convencional e a extração FU. Foram comparados os aspectos gerais da extração e o comportamento de cada uma em relação ao emprego do TTA como agente extrator.

Finalizando foram apresentadas várias possibilidades e sugestões para aplicação da técnica de Extração por Fase Única:

- possibilidades de extração com quantidades bem menores de agente quelante, foram sugeridas como de importância econômica, nos casos da utilização de complexantes caros em separações industriais;

- separações radioquímicas: a rapidez com que são efetuadas as extrações FU podem ter imeddiata atenção no campo das separações radioquímicas.

CAPÍTULO III

III. EXTRAÇÃO FU COM MIC-ETANOL-TTA. PLANO DE TRABALHO.

Por sistema nos referimos ao conjunto do agente quelante, do solvente orgânico extrator, do consoluto e dos íons metálicos.

Na extração por Fase Única /52/, o sistema fase aquosa-solvente orgânico, contendo os íons metálicos e o complexante, é levado a um ponto de miscibilidade total, passando a uma só fase líquida, através da adição de um terceiro solvente (o consoluto). As características de complexação e da extração de íons metálicos, nesse sistema, podem ser mais favoráveis quanto à velocidade de complexação (e portanto de extração), quando comparadas com as da extração convencional.

A extração e eventual separação dos íons metálicos presentes, é realizada pela separação da fase única em duas fases líquidas, rompendo-se o equilíbrio pela adição de água. A fase orgânica, ao separar-se, arrasta consigo os complexos formados.

O processo de extração líquido-líquido por fase única foi estudado apenas com relação aos quelatos metálicos da beta-dicetona tenciltrifluoroacetona (TTA), na extração dos íons metálicos Fe(III), Cu(II) e Co(II), usando

um sistema ternário homogêneo formado por água-acetona-benzeno (ou ciclohexano) /52/.

Ao iniciarmos este trabalho, não encontramos na literatura nada que indicasse que o sistema metilisobutilcetona (MIC)-etanol, já tivesse sido investigado com relação à extração líquido-líquido por fase única (extração FU). Sendo MIC um solvente bastante empregado na extração convencional, seria de interesse estudar o seu comportamento em relação à Fase Única. Mais detalhes serão apresentados quando nos referirmos ao emprego do solvente extrator.

O AGENTE EXTRATOR

Para o sistema MIC-etanol, que anàlogamente ao sistema benzeno-acetona, também seria usado em extrações líquido-líquido por fase única, o TTA foi escolhido como complexante (agente extrator) por ser um agente altamente empregado na extração de íons metálicos.

Além da indicação de MARKUS /48/ em sua classificção dos sistemas de extração por solventes e das considerações de MARTINS /52/ sôbre os requisitos necessários para a escolha de um bom agente extrator, foi verificado que o uso de um agente quelante na extração por solventes, não implicaria em que a extração fosse considerada uma função direta do solvente empregado, o que constituiria um fator de interesse para as extrações em fase única.

Um dos fatóres mais importantes que influenciaram a escolha do TTA como agente extrator, foi a possibilidade de podermos comparar o sistema FU estudado neste trabada

lho com o sistema FU benzeno-acetona /52/. Outros fatores, tais como a sua já demonstrada eficiência em extração convencional e a ampla bibliografia existente, relacionada ao estudo dos quelatos metálicos de TTA, também influenciaram a sua escolha.

2- TENOILTRIFLUORACETONA

TTA é um dos componentes do grupo fluorado das beta-dicetonas /81/, e existe nas três formas seguintes/78/:

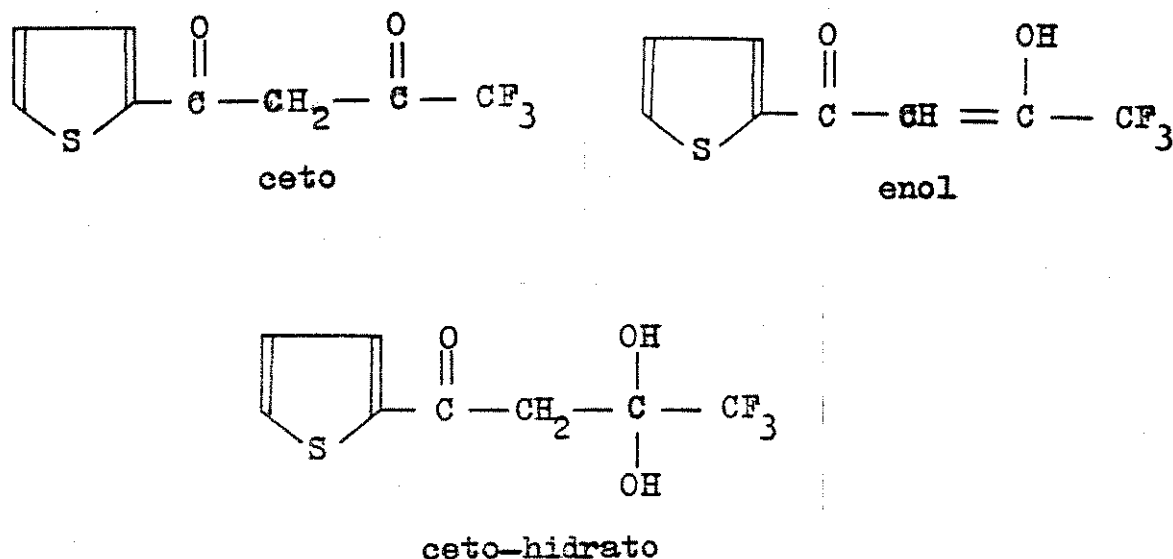


Figura III.1. Formas enol, ceto e ceto-hidrato de TTA.

O grupo trifluorometil foi introduzido na molécula para aumentar a acidez da forma enólica, de modo a se poder efetuar extrações em pH bastante baixo, enquanto que o grupo tenoil serve para diminuir a sua solubilidade em água /66/.

O íon enolato do TTA, forma quelatos metálicos altamente extraíveis e solúveis em solventes orgânicos imis

cíveis em água. Estes quelatos metálicos apresentam a seguinte forma /78/.

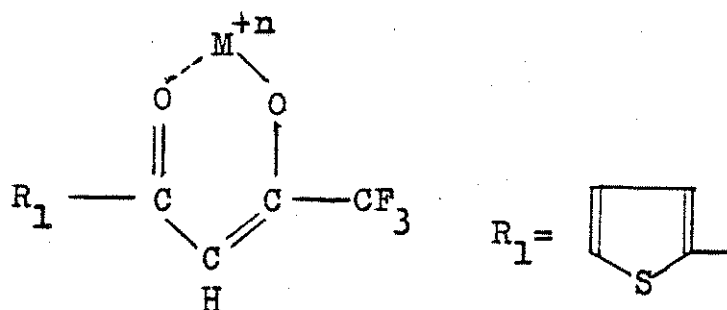


Figura III.2. Quelatos metálicos de TTA.

TTA em benzeno encontra-se em cerca de 11% na forma ceto-hidrato e o restante na forma enol /43/. Com respeito a MIC, nenhum estudo análogo foi encontrado na literatura.

TTA é um composto branco cristalino (P. F. 42,5-43,2°C), pouco solúvel em água e bastante solúvel em solventes orgânicos tais como benzeno, tolueno, xileno /53/ e altamente solúvel em metilisobutilcetona /41, 21, 79/. Em benzeno e em pH aproximadamente 8,0, é convertido totalmente na forma enol e sendo um quelante bastante ácido, com um valor de pKa igual a 6,38, para força iônica zero e a 25°C, o TTA possui certas vantagens sobre outras beta-dicetonas, tais como efetuar extrações em soluções de pH bastante baixo /18, 33, 21/.

Com a elevação do pH da fase aquosa muitos metais são facilmente extraídos /78/. Entretanto, se o pH de uma solução aquosa de TTA é elevado acima de 9,0, a velocidade

dade de ruptura do TTA em ácido trifluoroacético e acetiltiofeno é mais rápida do que a velocidade de enolização /18/. Desta maneira deve-se tomar cuidado ao se elevar o pH de uma solução aquosa de TTA, com base, para que o mesmo não ultrapasse 9,0 , mesmo momentaneamente /78/.

TTA tem sido amplamente empregado em extração por solventes /66, 19, 21, 46/ e a versatilidade desse emprego mostra, pelo grande número de trabalhos realizados, que sua aplicação não se restringe apenas à extrações /11, 15/.

SOLVENTE EXTRATOR

O grande número de trabalhos realizados no campo da extração líquido-líquido, usando benzeno como solvente para o TTA e também o caráter apolar do benzeno, nos levou a crer que a utilização de um solvente polar para o TTA faria com que a distribuição dos íons metálicos, entre a fase aquosa e a fase orgânica, durante a separação de fases, ocorresse mais facilmente e com um maior rendimento. O caráter polar do solvente extrator facilitaria a extração de complexos polares e, provavelmente, causaria uma interação entre o complexo formado e o solvente /4/, provocando um possível aumento tanto na velocidade como na eficiência da extração. Sabemos, ainda que o TTA ao formar compostos quelatos, apresenta posições de coordenação livre que podem ser ocupadas por moléculas de água, e que compostos quelatos deste tipo são fracamente extraídos, pois para aumentar a efetividade da extração é necessário deslocar as moléculas

las de água presentes, o que pode ser feito com um solvente contendo átomos de oxigênio coordenativamente ativos /94/.

O uso corrente do MIC em extração convencional como solvente para o TTA e a ampla bibliografia existente relacionada com a sua utilização, além do exposto acima nos fez seleciona-lo como o solvente extrator indicado para o sistema de extração estudado neste trabalho.

METILISOBUTILCETONA (MIC)

Também chamada 4-metil-2-pentanona, MIC, ou ainda hexona, é um solvente orgânico polar, parcialmente solúvel em água (2,15 ml/100 ml de água) /27, 72/.

Várias são suas características quando empregado em extrações por solventes.

Na técnica de absorção atômica, quando MIC é aspirado diretamente na chama, aumenta a emissividade numa ordem de até mil vezes, quando comparada com a emissividade de uma solução aquosa /26, 80/. A grande eficiência de nebulização do MIC deve ser levada em consideração quando a sensibilidade do processo é importante. /27/.

Pela sua polaridade, quando usado como solvente extrator, tanto pode participar do mecanismo da extração /7/, como pode facilitar a extração de complexos altamente polares, já que a presença do átomo de oxigênio da carbonila, como um doador coordenante, causa provavelmente uma interação entre o complexo e o solvente, aumentando deste modo a eficiência da extração /12/. Isto mostra, por exemplo que MIC pode coordenar inclusive metais alcalinos terrosos como um ligante monodentado /7/.

Uma de suas características mais importantes para este trabalho é a de facilitar a formação de quelatos metálicos e promover a extração desses quelatos na qualidade de agente polar solvatador /7/. Além disso MIC tem a ação de retardar a decomposição de TTA /20/, o que facilita extrações em valores de pH acima daqueles onde o TTA é normalmente decomposto em ácido trifluoroacético e acetiltiofeno /79/.

EMPREGO DO MIC EM EXTRAÇÃO POR SOLVENTES

Muitos trabalhos tem sido realizados com o sistema MIC-TTA. A extração de Cr (VI) com MIC constitui um método rápido para isolar o cromo de outros elementos, e no caso, a intensidade de emissão, quando do uso de absorção atômica, foi aumentada de 15 vezes quando MIC foi aspirado diretamente na chama /14/. Do mesmo modo nas determinações de Al /26/, Th /79/, La /65/, Y e Sc /80/, tanto a emissividade (que chegou a aumentar cerca de mil vezes) como a eficiência da extração foram aumentadas pelo uso do MIC.

SEKINE e KOMATSU /86/ demonstraram que a velocidade da extração de Fe(III) com TTA aumenta quando MIC é usado como solvente.

JACKSON, GLEASON e HAMMONS /35/ mostraram que um sistema de extração constituído por MIC-TTA, como fase orgânica, pode ser usado para separação de muitos elementos dos grupos II e III. O uso de MIC como um solvente para o TTA resulta em um sistema que é estável tanto para soluções aquosas básicas como para soluções aquosas muito ácidas, sendo livre de problemas de emulsificação e de retardamento

na separação de fases.

JACKSON e GLEASON /34/ estudando a distribuição de vários elementos entre uma fase aquosa e uma fase orgânica constituída de TTA-MIC (0,10 M), verificaram que Ra pode ser extraído por esse sistema sob condições de pH apropriadas.

GOLDSTEIN, MENIS e MANNING /30/ estudaram o efeito do ácido acético na extração de Th com TTA em tetracloreto de carbono e hexona. Foi sugerido que o ácido acético aumenta a extração de Th, provavelmente através da formação de compostos de adição Th-TTA-ácido acético.

Do exposto verifica-se que MIC apresenta as características necessárias para sua utilização como um bom solvente extrator para o sistema FU estudado neste trabalho.

CONSOLUTO

Os testes preliminares indicaram que o etanol seria um bom consoluto para o sistema MIC-água.

A opção pelo uso do etanol, como consoluto, deveu-se ao fato de que a acetona já havia sido usada, e resolvemos testar outro consoluto, de modo que ao separarmos as fases, com adição de um excesso de água, a fase orgânica (o solvente extrator) poder separar-se praticamente com o mesmo volume inicial. Outros fatores, como sua completa solubilidade em água, análoga a da acetona /32/, e o seu baixo custo, também concorreram para sua utilização neste trabalho.

CAPÍTULO IV

IV. PARTE EXPERIMENTAL.

IV.1. Material.

a) Instrumental:

1) as medidas de pH e (pHFU)* foram feitas com pHmetro marca Beckman, tipo SS3, com eletrodos de vidro e de calomelano saturado.

2) medidas espectrofotométricas:

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

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

3) as medidas de precisão de volumes foram feitas com uma microbureta Methron; usamos ponteiras de 0,5000 ml e de 5,000 ml, e as medidas tomadas com a ponteira de 5,000 ml nunca foram inferiores a 0,2500 ml.

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.

c) Reagentes: Os reagentes utilizados

* Vide apêndice.

neste trabalho, foram todos de grau analítico.

- tencil-trifluoroacetona (TTA) foi CARLO ERBA (RPE) e foi empregado sem purificação anterior;

- metilisobutilcetona (MIC) foi MATHE SON COLEMAN & BELL e da RHODIA (denominada P.A.);

- etanol para preparação das soluções FU, foi CARLO ERBA e para as lavagens de material foi usado o etanol comum (comercial).

Tanto o etanol como a metilisobutilcetona não tiveram purificação anterior, e os brancos realizados não mostraram contaminação dos íons metálicos utilizados em nosso trabalho.

Solução estoque de FERRO

- usamos 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 à 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 Fe por mililitro;

Solução estoque de COBALTO

- foi preparada a partir do sal $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (BAKER). Foram tomadas 19,753 g do sal ao qual foram adicionados 13 ml de HNO_3 concentrado e o volume elevado à 2000 ml em balão volumétrico, para que a solução apresentasse um pH aproximadamente igual a 1 (hum). à solu

ção foi adicionado um excesso de EDTA¹, sendo o excesso titulado com solução padrão de chumbo. A concentração final foi de 2033 microgramas de cobalto por mililitro;

Solução estoque de NÍQUEL

- foi preparada a partir do sal $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (MERCK). Foram tomadas 19,816 g do sal ao qual foram adicionados 13 ml de HNO_3 concentrado e o volume elevado à 2000 ml em balão volumétrico, para que a solução apresentasse um pH aproximadamente igual a 1 (hum). A solução foi padronizada com EDTA¹ e a concentração final foi de 1949 microgramas de níquel por mililitro;

Solução estoque de COBRE

- foi preparada a partir de cobre metálico (FISCHER), 4,000 g, e atacado diretamente com 20 ml de HNO_3 concentrado e 10 ml de água. Depois da dissolução, antes que elevássemos o volume para 2000 ml, foram adicionados à solução mais 13 ml de HNO_3 concentrado, para manter o meio ácido (aproximadamente 0,10 N). A concentração final foi de 2000 microgramas de cobre por mililitro;

Solução estoque de CHUMBO

- foi preparada a partir de chumbo metálico granular (BAKER), 4,000 g, e atacado diretamente com

3 ml de HNO_3 concentrado. Em face da formação de uma camada de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, sobre os grãos de chumbo, impedindo a dissolução, foram adicionados mais 3 ml de HNO_3 concentrado e 10 ml de água. Como a dissolução se processasse muito lentamente levamos à chapa quente, para uma rápida dissolução do chumbo. A solução foi transferida para um balão de 2000 ml e completado o volume. O pH da solução final foi de aproximadamente 1 (hum) e a concentração final foi de aproximadamente 2000 microgramas de chumbo por mililitro.

Solução Mistura ("Coquetel") para Extrações Conjuntas.

- foi preparada a partir das soluções estoque dos metais. Foram tomados 50,00 ml da solução estoque de cada metal e transferidos para um erlenmayer de 500 ml; a solução mistura foi evaporada em banho-maria até um volume de aproximadamente 180 ml e transferida para um balão volumétrico de 250 ml e elevado o volume. A concentração final da solução para cada metal foi de: Fe - 400,0 microgramas/ml; Co - 406,6 microgramas/ml; Ni - 389,8 microgramas/ml; Cu - 400,0 microgramas/ml; Pb - 397,8 microgramas/ml.

1 - Essa solução de EDTA foi preparada e padronizada em nosso laboratório pelo Sr. José da Silva (Ref.- FLASCHKA, H. & SCHWARZENBACH, G.-Complexometric Titrations. London, Methuen, 1969.

IV.2. Metodologia.

a) Determinação da composição do sistema ou titulação de fase.

Para determinação da composição do sistema ternário água-MIC-etanol, foi utilizado o processo da titulação de fase.

O sistema binário água-metilisobutilcetona foi titulado com etanol até o ponto de turbidez. Os volumes de água e metilisobutilcetona eram conhecidos, e o etanol foi adicionado através de uma bureta de 50,00 ml, até que fosse atingido o ponto de opalescência (turbidez). Neste ponto houve formação de um sistema homogêneo de uma só fase líquida.

b) Soluções em Fase Única (Soluções FU)*.

Foram sempre preparadas, por ordem, na relação 4/10/15 em volume para: fase aquosa, metilisobutilcetona e etanol, respectivamente. As soluções FU usadas nas curvas de titulação e no estudo de (pHFU), foram sempre preparadas na hora e em pequenos volumes, devido ao problema de evaporação dos solventes, que lhes poderia mudar a concentração; nestes casos os solventes orgânicos ou foram pipetados ou buretados. Nos casos gerais em que as soluções fase única seriam usadas no acerto do (pHFU) do meio, foram preparadas soluções FU do reagente. Para lavagem dos eletrodos ou do funil de extração, preparavamos volumes maiores de cerca de 0,5 l, usando provetas graduadas para medidas dos volumes dos reagentes orgânicos.

* Vide apêndice.

c) Medidas de (pHFU).

O eletrodo de calomelano foi sempre cheio com solução saturada de KCl, e essa solução foi constantemente trocada, para evitar, que por difusão, houvesse uma possível contaminação da solução de KCl pela solução FU.

Antes de qualquer medida acertou-se sempre o pHmetro no valor de 4,00 com solução de biftalato de potássio, e no valor de 9,18 com solução de borax. Isto certificava-nos que a expansão da escala mantinha-se correta. Como o pHmetro utilizado não dispõe de controle de expansão da escala, usou-se em seu lugar o controle de temperatura; como as soluções foram lidas à mesma temperatura em que se encontravam as soluções padrão, não foi necessário correção de temperatura.

Curvas de titulação ácido-base com soluções FU (titulação potenciométrica).

Em bequer de 250 ml foram adicionados com pipeta calibrada, 25,00 ml da solução FU a ser titulada. As titulações foram feitas com bureta de vidro de 50,00 ml.

Os eletrodos de vidro e calomelano foram sempre mergulhados na solução após as mesmas serem preparadas e as leituras iniciais no pHmetro foram feitas sem adição alguma do titulante. Para agitação da solução, quando necessário, usou-se sempre um agitador magnético.

Curvas de complexação de íons metálicos
com TTA em FU |absorbância versus
(pHFU)|.

Foram feitas pelas leituras de absorbância de várias soluções em diferentes valores de (pHFU). Para essas curvas, uma série de soluções FU foi sempre preparada e os valores de absorbância e de (pHFU), lidos para cada uma delas. Nos casos em que apresentarmos leituras executadas em tempos diferentes, a solução da cela foi revertida à solução respectiva.

Para evitar problemas de evaporação usamos como depósito para solução FU um frasco de vidro com tampa de pressão.

d) Métodos Analíticos: determinação de
Fe, Co, Ni, Cu e Pb.

Para um melhor entendimento do processamento de uma extração FU, apresentamos na Figura IV.1, um diagrama de blocos que constitui uma espécie de "marcha analítica", que mostra a sequência utilizada durante as extrações FU, tanto com a solução estoque de cada metal como com a solução coquetel.

Ao iniciarmos uma extração FU tomamos uma certa quantidade de água e a ela adicionamos: a solução aquosa do íon metálico (com microbureta); cerca de 20 gotas de HNO_3 concentrado; 15 ml de etanol e 10 ml de solução de MIC-TTA. A fase única está formada. Em seguida ajustamos o (pHFU) no ponto desejado e em um funil de extração,

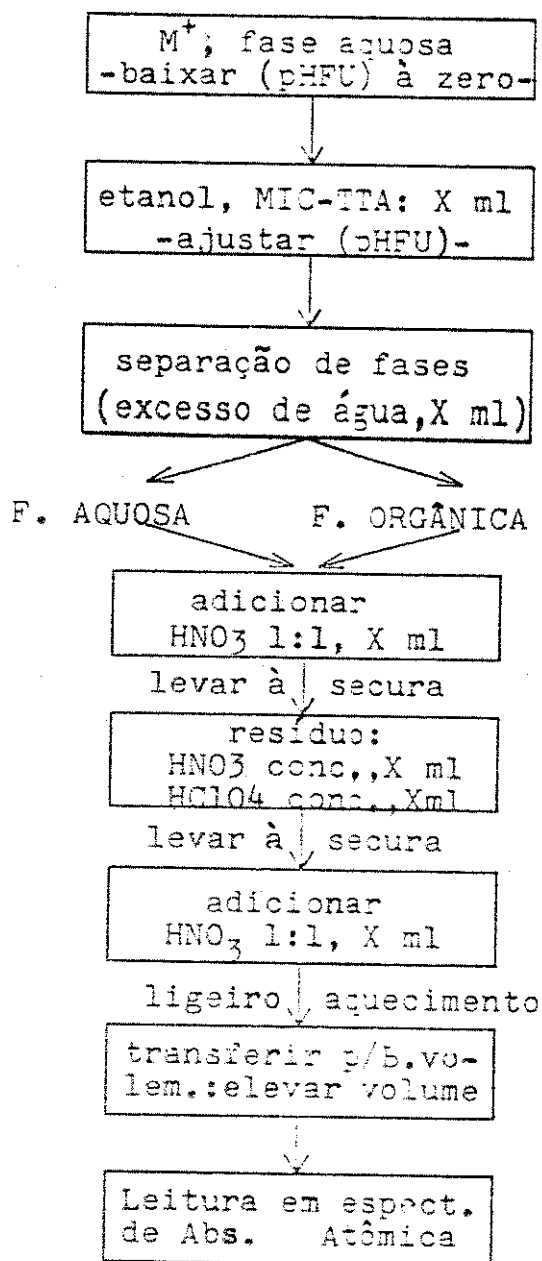


Figura IV.1. Diagrama de blocos: "marcha analítica" de uma extração FU.

com 80 ml de água pura, através de um funil de filtração de haste longa imerso no seio da massa líquida, adicionamos a FU à água, efetuando a separação de fases. A partir deste ponto temos um sistema de duas fases líquidas, uma orgânica na qual está o íon metálico extraído, o solvente extrator e parte do consoluto; e outra "aquosa" onde estão a água de separação e a água inicial, na qual estava dissolvido o íon metálico, o consoluto, e algumas vezes, como nas separações de metais, o metal não extraído. As fases orgânicas e "aquosa" passam a ser igualmente tratadas até o final do processo de extração: as fases "aquosa" e orgânica são acidificadas com 5 ml de HNO_3 1:1 e levadas a secar em banho-maria; ao resíduo são adicionados 5 ml de HNO_3 concentrado e 1 ml de HClO_4 concentrado, com a finalidade de eliminar a matéria orgânica resultante; prosseguindo, são levadas à secura total em chapa quente.

Este processamento analítico sofrerá modificações apenas quando efetuarmos extrações FU sucessivas na fase orgânica. Nestas extrações a fase orgânica será reconstituída, por quantas vezes forem necessárias, por adição de água e consoluto. Neste processo existirão tantas fases "aquosas" quantas forem as extrações efetuadas, e apenas uma fase orgânica.

Nas determinações por espectrofotometria de absorção atômica, à solução, após a eliminação da matéria orgânica, eram adicionados 5 ml de HNO_3 1:1. A solução depois de aquecida ligeiramente era transferida para balão volumétrico de 50 ml sendo o volume completado com água. Em seguida eram efetuadas as leituras em espectrofotometro

de absorção atômica tendo como referência uma curva de calibração feita a partir da solução estoque de cada metal, com as condições do aparelho acertadas de acordo com o manual do instrumento.

Nas determinações colorimétricas, após a eliminação da matéria orgânica foi usado um método colorimétrico apropriado à cada metal /82, 83, 91, 84/, sendo as leituras efetuadas em espectrofotômetro de comprimento de onda fixo, tendo como referência um padrão aquoso feito a partir da solução estoque de cada metal.

Nas determinações diretas de metais na fase orgânica por espectrofotometria de absorção atômica, logo após a separação de fases, a fase orgânica contendo ou não o íon metálico complexado foi transferida para um balão volumétrico de 25 ml, que teve o seu volume completado com solvente extrator (MIC). As leituras espectrofotométricas foram efetuadas de imediato tendo como referência uma amostra aquosa da solução estoque de cada metal. Juntamente com a amostra foi efetuada a leitura do MIC puro, cuja absorbância era depois descontada da absorbância de cada amostra, quando da comparação com a solução aquosa do metal.

e) Extração e Separação de Fases.

Todas as separações de fases, de um modo geral, foram feitas em funil aberto, e dois foram os procedimentos empregados: adicionando a solução FU em água ($FU \rightarrow H_2O$) ou adicionando água à solução FU ($H_2O \rightarrow FU$).

Para o primeiro caso, utilizamos um

funil de separação de 250 ml, que teve sua parte superior cortada e que neste procedimento passamos a designar de FUNIL DE EXTRAÇÃO ou FUNIL EXTRATOR (Figura IV.2). As determinações em paralelo foram feitas utilizando dois desses funis, simultaneamente. Por este método a adição da FU à água foi feita através de um funil de filtração de haste longa e com a ponta da haste ligeiramente estreitada (Figura IV.3), estando sempre a ponta da haste mergulhada na água contida no funil de separação, conforme esquema de montagem (Figura IV.4). Como nas experiências iniciais e na maioria das demais experiências não se efetuou nenhuma agitação da solução, e logo após a separação de fases, a fase "aquosa" inferior foi drenada, em seguida, para um bequer de 250 ml e a fase orgânica para um bequer de 100 ml. Após a drenagem da fase orgânica lavou-se sempre o funil extrator com alguns mililitros de etanol, com auxílio de uma pisseta. A razão pela qual evitamos agitar as duas fases, após a separação, foi para termos certeza de que a extração se estava processando apenas devido à separação de fases. Apenas nas determinações finais, foi feita uma agitação das fases após a separação. Assim nestas determinações foi possível coletar algumas gotículas do solvente extrator que aderiam às paredes do funil de separação, ou fazer com que pequenas quantidades de consoluto e água, que se encontrassem na fase orgânica, então turva, passassem à fase "aquosa", deixando a fase orgânica límpida e transparente.

Segundo procedimento: para adição de água à solução FU, o funil de separação utilizado no processo

dimento anterior não foi conveniente, pois para despreender a grande quantidade de gotículas de solvente extrator, que aderiam às paredes do funil de separação, era necessário uma agitação mais vigorosa e uniforme que a agitação manual. Necessitavamos, portanto, de uma agitação mecânica, para a qual o nosso funil de extração não se adaptava. Passamos a usar, então, o BEQUER DE EXTRAÇÃO mostrado na Figura IV.5. Esse bequer de extração consiste simplesmente de um bequer de 250 ml, ao qual foi adaptada uma torneira no fundo, junto a borda da torneira lateral e no mesmo plano do fundo do bequer. Nesse bequer pode-se então, utilizar um agitador magnético, obtendo-se um procedimento altamente reprodutível. Variando a velocidade de agitação conseguimos rapidamente coletar quaisquer gotas que aderissem às paredes do bequer de extração, e em seguida, sem agitação, efetuava-se a drenagem de cada uma das duas fases.

A drenagem das fases, no bequer de extração requer que o mesmo seja utilizado da seguinte maneira: após a separação das fases, e conseqüentemente uma pequena agitação, para coletar as gotículas aderidas as paredes do bequer, inclinar o bequer, como mostra a Figura IV.6, e proceder à lavagem do tubo de saída, onde se localizam algumas gotas de fase orgânica, lavando primeiramente com fase única pura e em seguida com água deionizada diretamente através do tubo. Prossegue-se, então, com a drenagem da fase aquosa (Figura IV.7), nunca permitindo, porém, que a fase orgânica entre em contato com o tubo de saída. Após a drenagem parcial da fase aquosa para um bequer de 250 ml,

procede-se à lavagem da fase orgânica, adicionando-se, com a pisseta, água diretamente à solução. Este procedimento, no caso de extrações sucessivas, será repetido quantas vezes forem as extrações. Após a lavagem, procede-se a drenagem das fases aquosa e orgânica para os respectivos bequeres de volume apropriado.

Nas extrações sucessivas foi usado indistintamente, tanto o primeiro caso ($FU \rightarrow H_2O$) como o segundo ($H_2O \rightarrow FU$) assim como também, tanto o funil de extração como o bequer de extração.

A técnica consistiu em, após a separação de fases e a drenagem da fase aquosa, refazermos a fase única por nova adição, à fase orgânica restante, de água e consoluto. Após uma pequena agitação manual ou mecânica para homogeneizar a solução, conforme estivessemos usando o funil de extração ou o bequer de extração, procedia-se uma nova separação de fases, por adição de água à fase única. Devemos notar que, nas extrações sucessivas, após a primeira extração, todas as demais quebras de fase foram feitas por adição de água à fase única.

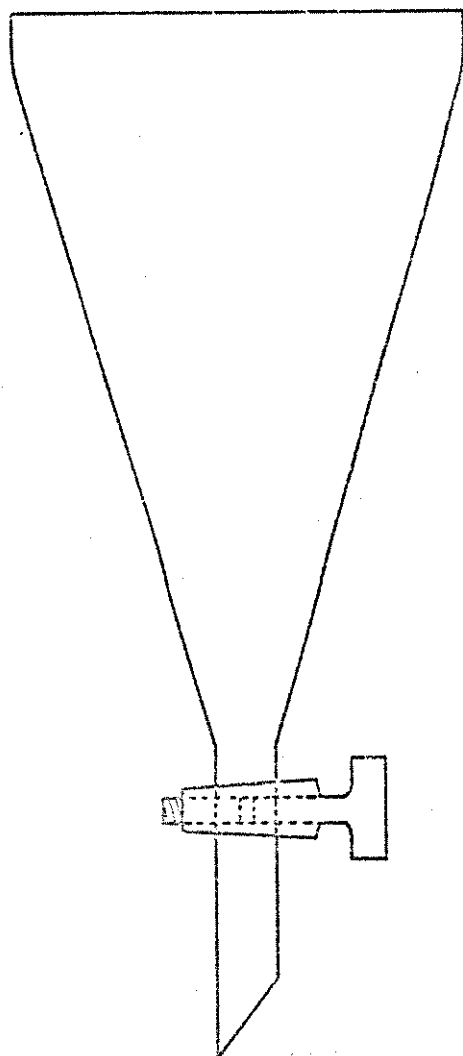


Figura IV.2. Funil de extração ou
funil extrator.

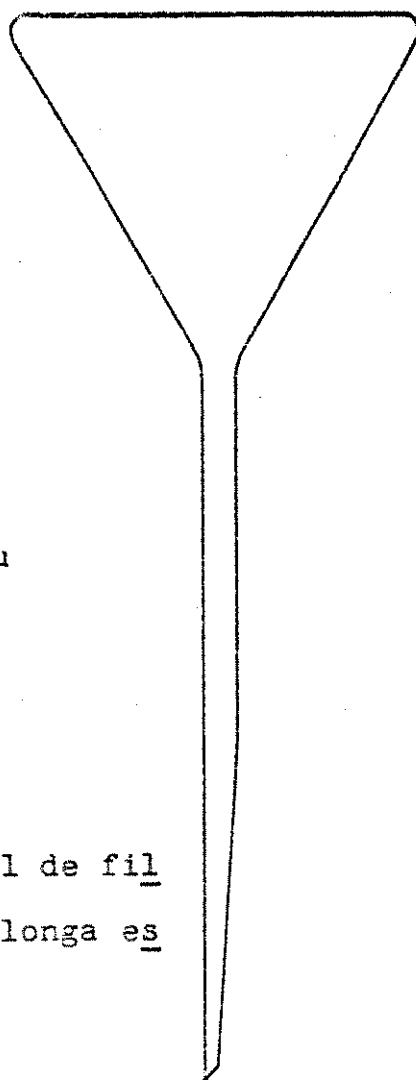


Figura IV.3. Funil de fil_
tração com haste longa es_
treitada.

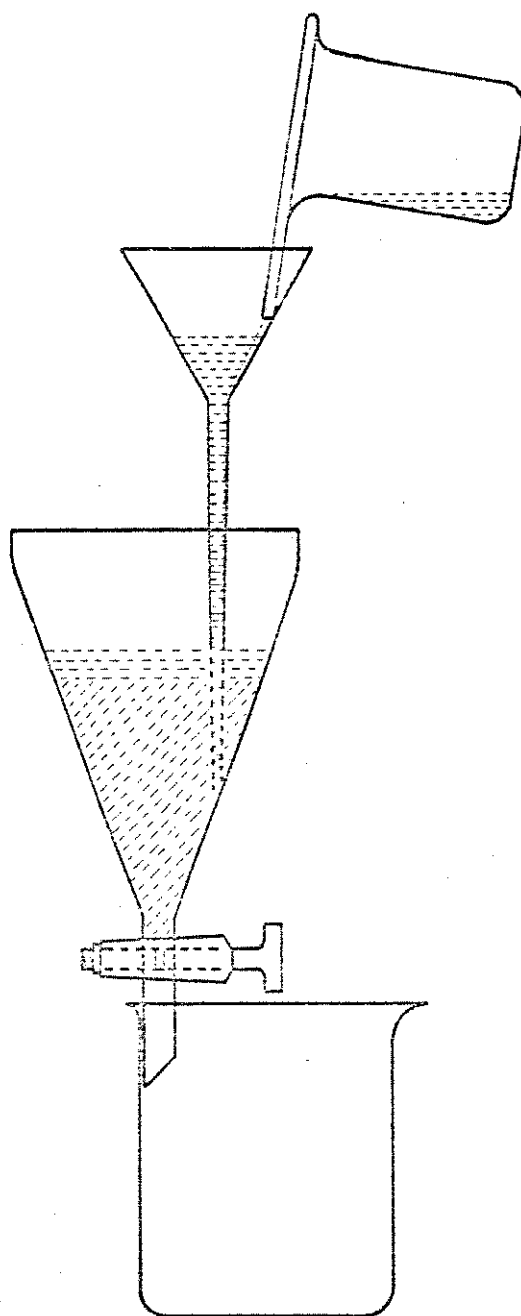


Figura IV.4. Extração FU: esquema de uma se
paração de fases.

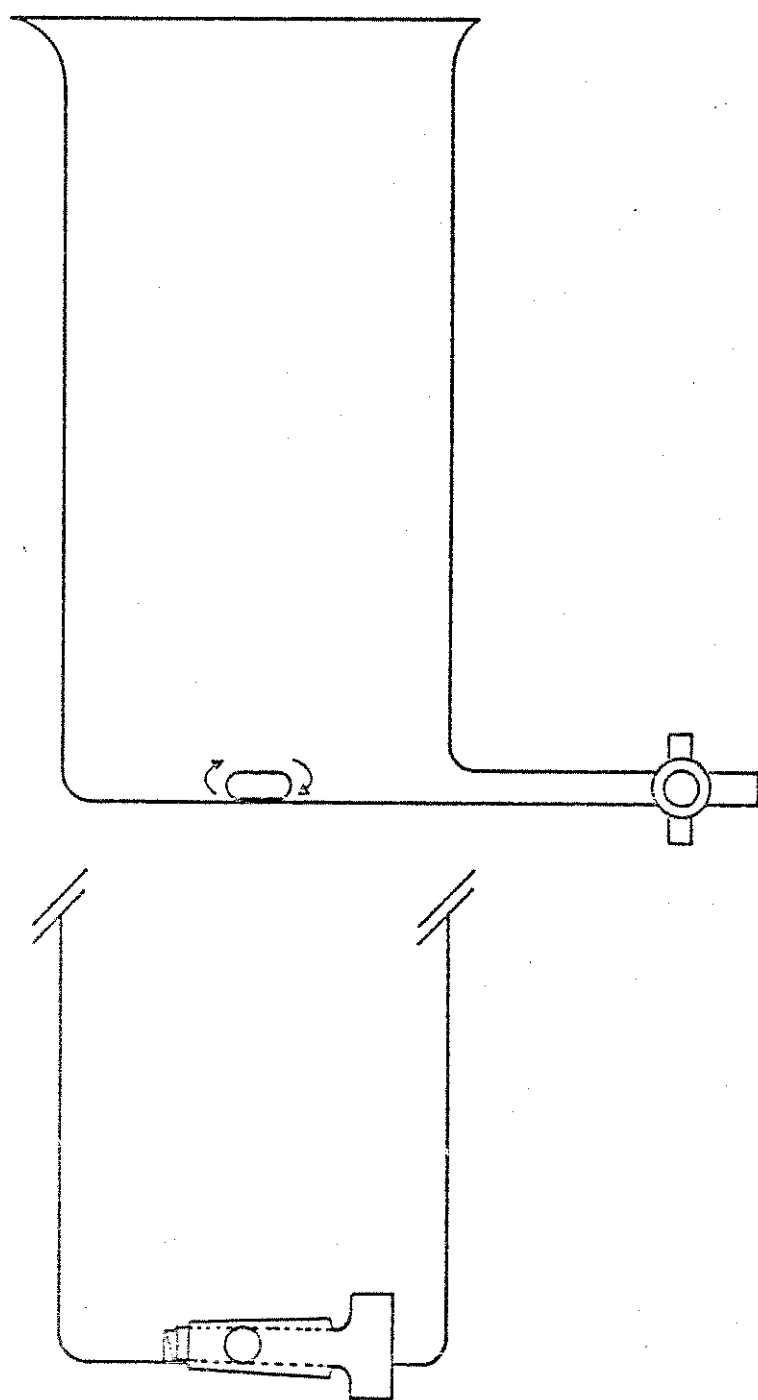


Figura IV.5. Bequer de extração

Figura IV.6. Lavagem no bequer de extração.

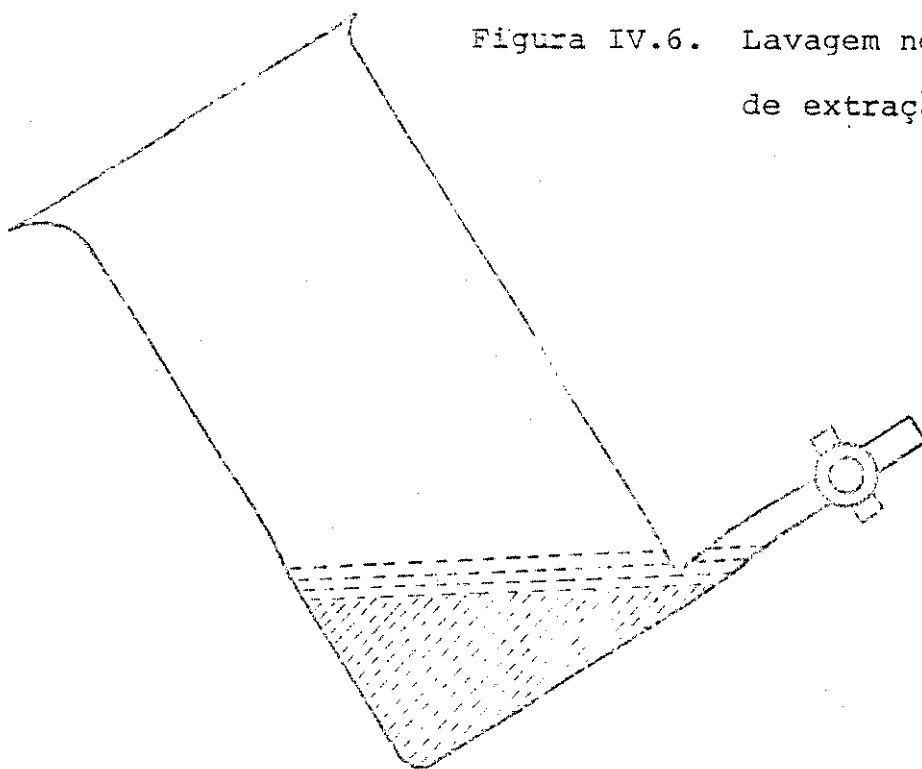
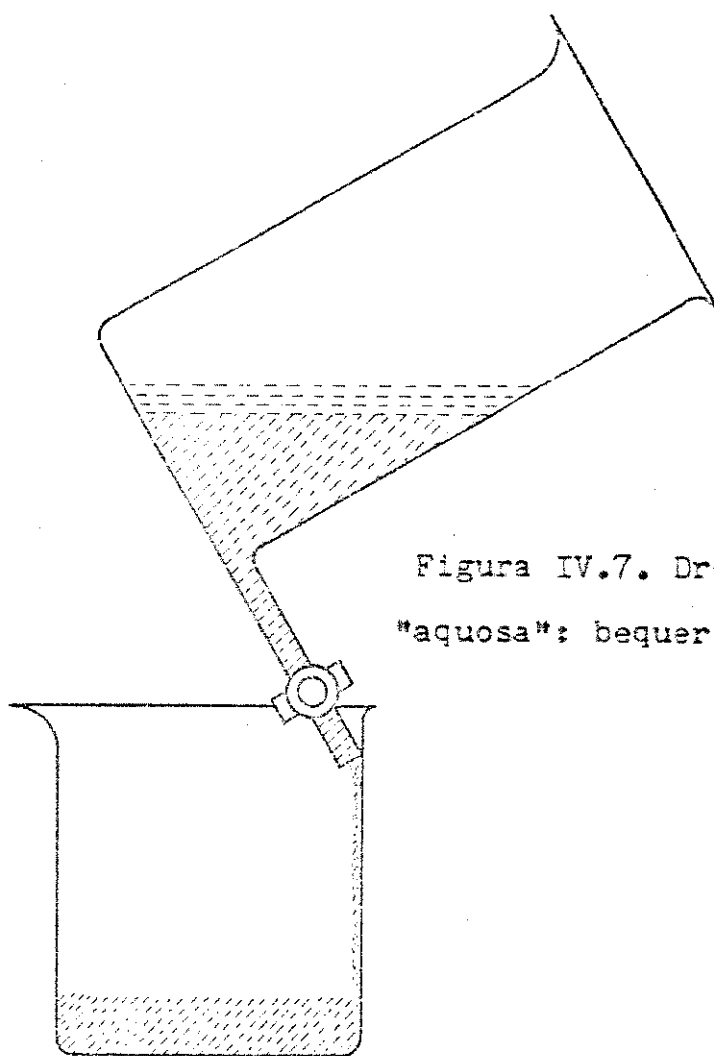


Figura IV.7. Drenagem da fase "aquosa": bequer de extração.



CAPÍTULO V

V. RESULTADOS E DISCUSSÃO.

V.1. Composição do Sistema FU água-MIC-etanol.

Testes preliminares, antes do início deste trabalho, mostraram que água-MIC-etanol formam fácilmente uma solução de uma só fase líquida, não sendo grande o volume de etanol necessário para levar o par MIC-água ao estado de miscibilidade total. Evidentemente, sistemas em que o volume relativo de consolutos seja pequeno, oferecem vantagens para a extração por fase única. Ainda em testes preliminares, verificamos que a adição de excesso de água rompe fácilmente a FU 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.

A técnica geralmente empregada para o estudo de sistemas líquidos ternários, é a da titulação de fases /87/, em que a amostra titulada, 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 MIC-etanol, e empregando MIC como titulante do par água-etanol. No primeiro caso realizamos

duas séries de titulações, uma mantendo fixo o volume de MIC e variando o volume de etanol, e outra em que o volume de etanol foi mantido fixo e variou-se o volume de MIC.

Inicialmente, titulamos, por quatro vezes separadamente, com água, o sistema binário MIC-etanol, mantendo constante o volume de MIC (5ml) e variando o volume de etanol na faixa de 5 a 30 ml. Em seguida, ainda tendo água como titulante, fixamos o volume de etanol e variamos o volume de MIC na faixa de 10 a 50 ml. Os volumes do titulante (água) gastos nas quatro titulações de cada série, até o aparecimento do ponto de opalescência, assim como suas % em peso, são mostrados nas Tabelas V.1 e V.2.

Tabela V.1

Titulação de Solução de MIC e Etanol com Água
Porcentagem em Peso do Sistema Ternário Formado
Volume MIC: 5 ml. Temperatura: 23-25°C

Etanol (ml)	Água (ml)	% em peso*		
		MIC	Etanol	Água
5,0	3,95	33,7	33,2	33,1
10,0	12,7	16,3	32,2	51,5
20,0	40,3	6,68	23,4	66,9
30,0	94,2	3,30	19,5	77,2

* Densidades a 25°C: Água-0,998; MIC-0,802;
etanol-0,791.

Tabela V.2

Titulação de Solução de MIC e Etanol com Água
 Porcentagem em Peso do Sistema Ternário Formado
 Volume Etanol: 10 ml. Temperatura: 23-25°C

MIC (ml)	Água (ml)	% em peso*		
		MIC	Etanol	Água
10,0	7,20	34,7	34,2	31,1
20,0	3,65	58,1	28,7	13,2
40,0	3,05	74,5	18,4	7,20
50,0	2,90	78,8	15,5	5,70

* Densidades a 25°C: Água-0,998; MIC-0,802
 etanol-0,791.

Ao titularmos com MIC o sistema binário água-etanol mantivemos constante o volume de etanol e variamos o volume de água na faixa de 5 a 10 ml, e em seguí da, fixando o volume de água, variamos o volume de etanol na faixa de 5 a 10 ml. Os volumes de MIC gastos nas duas titulações de cada série até o aparecimento do ponto de opalescência, assim como suas % em peso, são mostradas nas Tabelas V.3 e V.4. Para as titulações desta série, com volumes de água e de etanol superiores a 10 ml (20ml, 40ml ou 50ml), não foi possível obter a formação de FU.

Tabela V.3

Titulação de Solução de Etanol e Água com MIC.
 Porcentagem em Peso do Sistema Ternário Formado
 Volume Etanol: 10 ml. Temperatura: 23-25°C

Água (ml)	MIC (ml)	% em peso*		
		MIC	Etanol	Água
5,0	17,7	52,4	29,2	18,4
10,0	7,70	32,9	25,7	41,4

* Densidade a 25°C: Água-0,998; MIC-0,802
 etanol-0,791.

Tabela V.4

Titulação de Solução de Etanol e Água com MIC
 Porcentagem em Peso do Sistema Ternário Formado
 Volume de Água: 5 ml. Temperatura: 23-25°C

Etanol (ml)	MIC (ml)	% em peso*		
		MIC	Etanol	Água
5,0	13,8	55,3	19,8	24,9
10,0	18,7	53,8	28,4	17,8

* Densidades a 25°C: Água-0,998; MIC-0,802
 etanol-0,791.

De posse desses resultados, construímos o diagrama ternário apresentado na Figura V.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 trabalhar mos 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 consti tuintes.

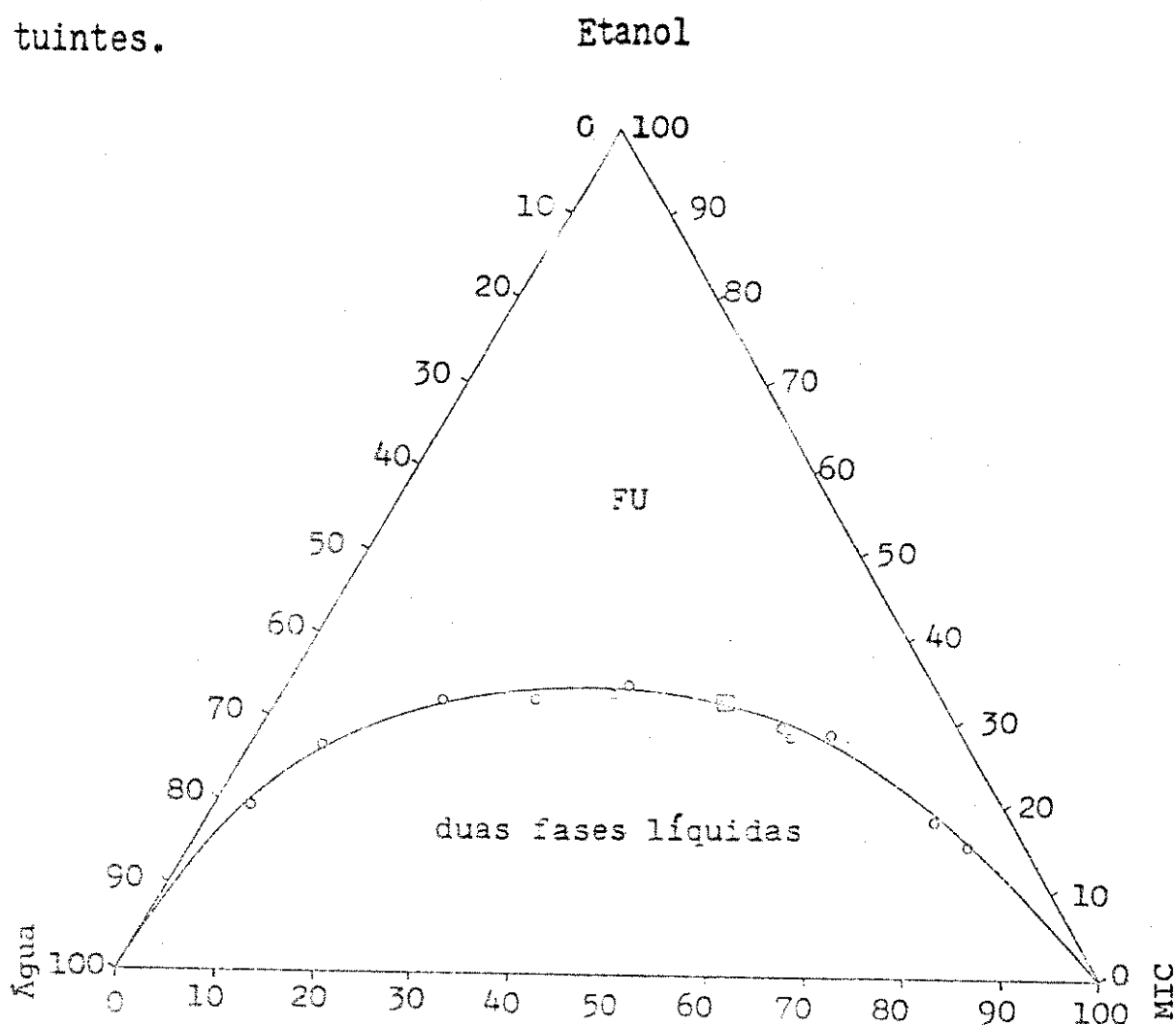


Figura V.1. Diagrama de fases para o sistema FU água-MIC-etanol.

☒ ponto de opalescência (obtido com 7,2 ml de etanol).

Estudamos a seguir a relação de volumes com que trabalharíamos. No estudo com o sistema água-acetona-benzeno (ou ciclohexano) /55/ a relação empregada foi de 1:10:2,5, com os volumes absolutos de 4ml de água, 40ml de acetona e 10ml 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 dois a cinco mililitros, já que esse será o volume de amostra em solução aquosa a ser tomado, e um volume muito pequeno apresentaria problemas de dissolução da própria amostra, e da quantidade de sais, ácidos ou bases a serem adicionados inicialmente. O solvente extrator deverá estar na faixa de cinco a dez mililitros, pois após a extração poderemos querer realizar alguma medida diretamente na fase orgânica separada (colorimetria, absorção atômica, etc.). Martins fixou esses volumes iniciais em 4 ml de água e 10 ml de solvente extrator /55/, e nós fizemos nosso estudo inicial com esses mesmos valores.

Titulando 4ml de água e 10 ml de MIC, com etanol, gastamos 7,2 ml de consoluto para atingir o ponto de fase única (Figura V.1). Para não termos de trabalhar no ponto em que o sistema atinge a miscibilidade total, adicionamos um excesso a mais de etanol, mais 8,0 ml, ficando a relação de fases fixada em 1:2,5:3,75, para água-MIC-etanol, respectivamente, e em valores absolutos 4:10:15 (Figura V.2).

Neste ponto a composição do sistema FU, na forma de porcentagem em volume, é dada por: água-13,79% ; MIC-34,48%; etanol-51,73%.

Após alguns testes, verificamos que podemos trabalhar facilmente com os volumes de 2 ml de água, 5 ml de MIC e 7,5 ml de etanol, e esses foram os volumes empregados no decorrer de todo o trabalho.

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 (MIC), mas, por uma questão de conveniência, não há nenhum interesse em se obter a separação de fase pela adição do solvente extrator, pois em geral, conseguindo a extração de um íon metálico, é vantajoso obtê-lo concentrado em um pequeno volume de reagente, o que facilitará subseqüentemente a sua determinação. Por esse motivo nas determinações dos íons metálicos estudados, foram efetuadas separações com 30, 40 e 80 ml de água (Figura V.2). Verificamos que a melhor separação foi obtida com o uso de 80 ml de água, sendo a partir de então, esse volume utilizado neste trabalho.

A composição do sistema bifásico resultante, após a separação de fases, na forma de porcentagem em volume é dada por: água-77,06%; MIC-9,18%; etanol-13,76%.

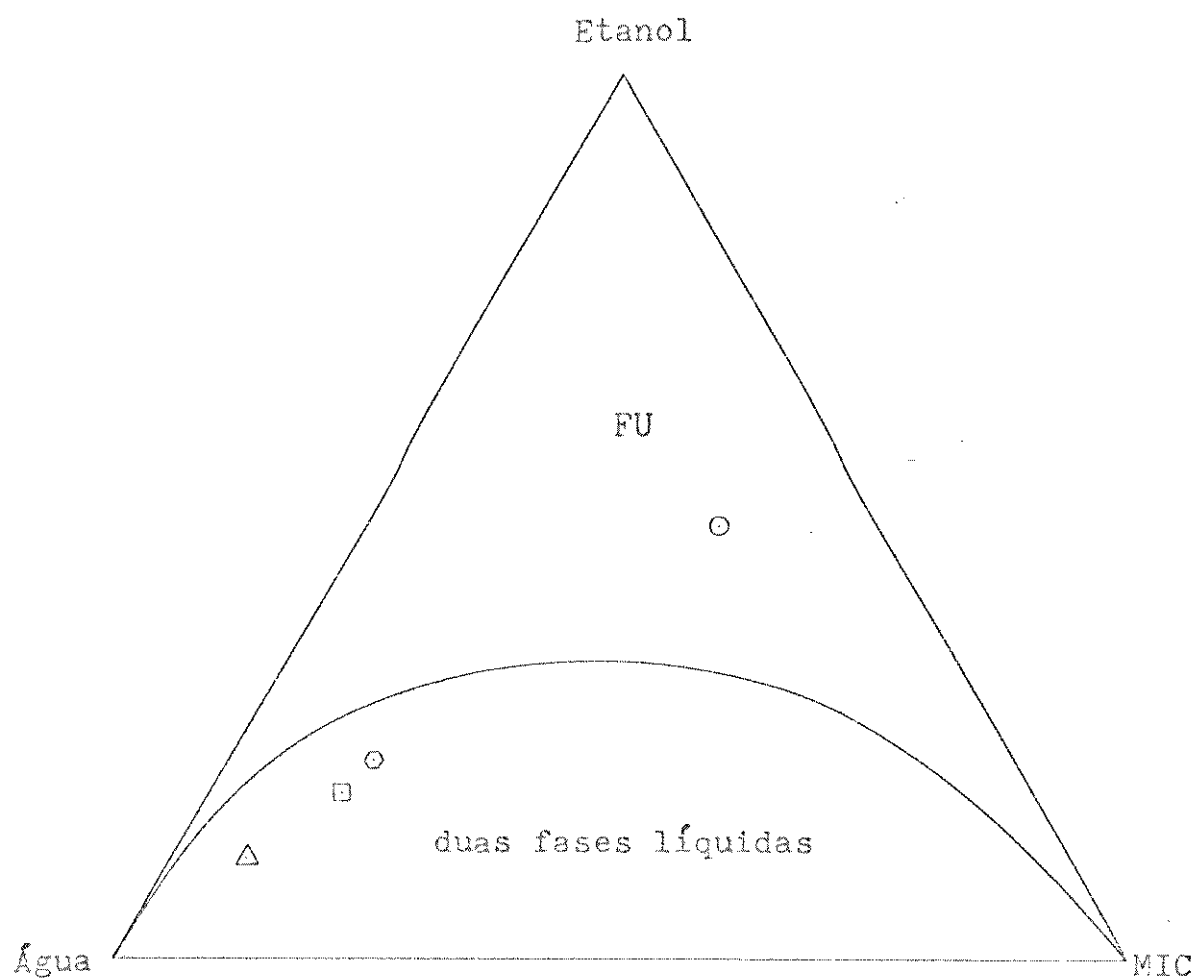


Figura V.2. Diagrama de fases para o sistema FU água-MIC-etanol.

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

○ Separação de fases com 30ml de água.

◻ Separação de fases com 40ml de água.

Δ Separação de fases com 80ml de água.

V.2. Reagentes no Sistema MIC-etanol (FU).

V.2.1. Características solventes da Fase Única.

Já esperávamos que a solução fase única formada por água-metilisobutilcetona-etanol apresentasse as propriedades características de alguns solventes orgânicos (pudesse dissolver substâncias insolúveis em água) e que também apresentasse as propriedades da água (solvente de eletrólitos).

Na proporção em que foi usada 1:2,5:3,75, que em valores absolutos é igual a 4:10:15, para os volumes de fase aquosa, de solvente extrator e de consoluto, respectivamente, teremos, desprezando a variação de volume: 13,79% de água, 34,48% de metilisobutilcetona e 51,72% de etanol. As qualidades apresentadas pela água como um solvente protônico de alta constante dielétrica, será uma contribuição de alto valor, apesar da pequena quantidade utilizada.

Como veremos adiante a fase única é um solvente capaz de dissolver certos reagentes inorgânicos, em uma faixa de concentração razoável (as soluções FU foram quase sempre 0,10 M), pela presença da água e também, de dissolver compostos orgânicos e complexos quelatos, sem carga, de íons metálicos, devido a presença do solvente extrator e do etanol.

V.2.2. Solubilidade de reagentes em FU.

A Tabela V.5 apresenta os resultados da verificação da solubilidade de alguns reagentes em solução FU. A concentração das soluções dos diversos reagentes utilizados foi igual a 0,10 M em fase aquosa, com exceção feita para o EDTA cuja concentração foi de 0,02 M. As concentrações mencionadas referem-se às concentrações dos reagentes em fase aquosa e não em solução FU.

As soluções aquosas dos reagentes foram adicionadas à solução FU pura, à solução FU com metal (Fe^{+3}) e à solução FU com metal e complexante. Na formação da solução FU com metal e complexante, os reagentes orgânicos (o EDTA) foram adicionados antes e depois da adição do complexante. Os resultados mostram que para uma solução FU pura, apenas tiosulfato de sódio não apresenta uma boa solubilidade, pois com a adição da primeira gota do reagente, a solução já apresentou uma intensa turvação.

Com a presença do metal na solução FU pura, a turvação foi apresentada pelo tiosulfato de sódio e pelo ácido fosfórico; as soluções dos outros reagentes apresentaram boa solubilidade. Resultados análogos foram obtidos para soluções FU contendo metal e complexante.

Tabela V.5

Solubilidade de Reagentes em FU

Fe(III): 500 µg. TTA: 5 ml, 0,10 M.

EDTA: 1 ml, 0,02 M.

Ácidos, bases e sais foram adicionados à
FU com conta-gotas.

Solução	Reagentes			
	Na ₂ S ₂ O ₃	H ₃ PO ₄	NH ₄ SCN	NH ₄ Cl EDTA
FU pura	turva	límpida	límpida	límpida
FU pura com metal	turva	turva	límpida	límpida
FU-TTA com metal	turva	límpida	límpida	límpida
FU-TTA-metal-EDTA*	turva	turva	límpida	límpida

* O EDTA foi adicionado antes da adição do MIC-TTA e do etanol.

O reagente do qual tentamos tirar algum proveito foi o sal sódico do ácido etilenodiaminotetracético (EDTA), cuja solução apesar de sua pouca solubilidade em água (foi usada solução aquosa 0,02 M), apresentou boa solubilidade em FU.

V.2.3. Titulação ácido-base em FU.

Apresentamos, a seguir, as curvas de titulação ácido-base em FU em função da escala de (pHFU) utilizada. O volume titulado foi sempre de 25,00 ml. Para uma melhor comparação entre as curvas, esclarecemos que as concentrações dos reagentes referem-se ao volume adicionado, e não à concentração de reagente nos 25 ml titulados.

As curvas das Figuras V.3 e V.4 apresentam as titulações de HClO_4 com NaOH e NH_4OH , respectivamente. As curvas têm o aspecto de curvas de titulação ácido forte-base forte, mesmo para o caso da titulação com NH_4OH , em solução aquosa, indicando que mesmo em fase única o ácido devia apresentar uma alta dissociação, e que NH_4OH não se comporta como uma base fraca em fase única.

Dos estudos realizados por MARTINS /56/, com relação ao assunto, já haviam sido realizadas as titulações de HNO_3 , HClO_4 e HCl com NH_4OH . Verificamos, por comparação que, na curva da Figura V.4, o comportamento dos reagentes é praticamente o mesmo, apesar de trabalharmos com um sistema diferente, porém, ainda em fase única.

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

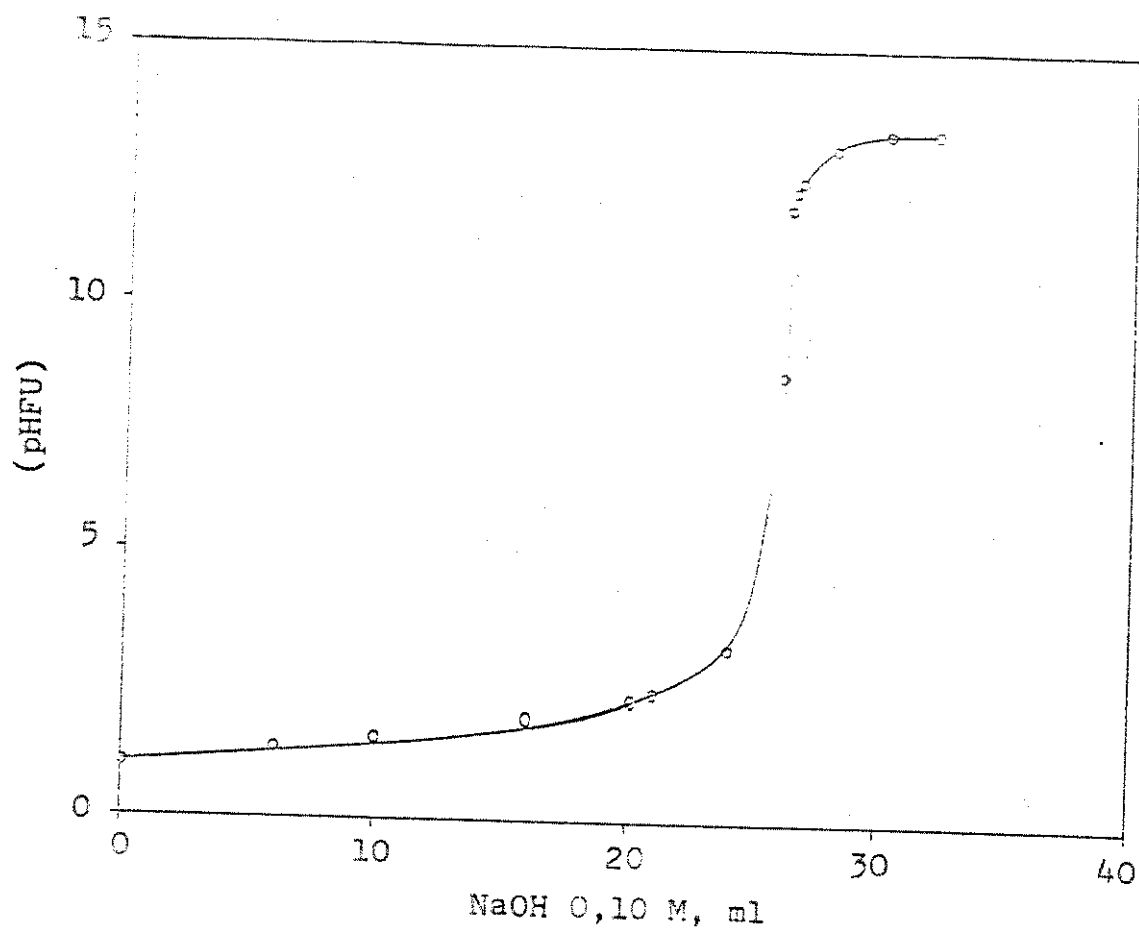


Figura V.3. Titulação em FU de solução 0,10 M de HClO_4 (25 ml) com NaOH 0,10 M.

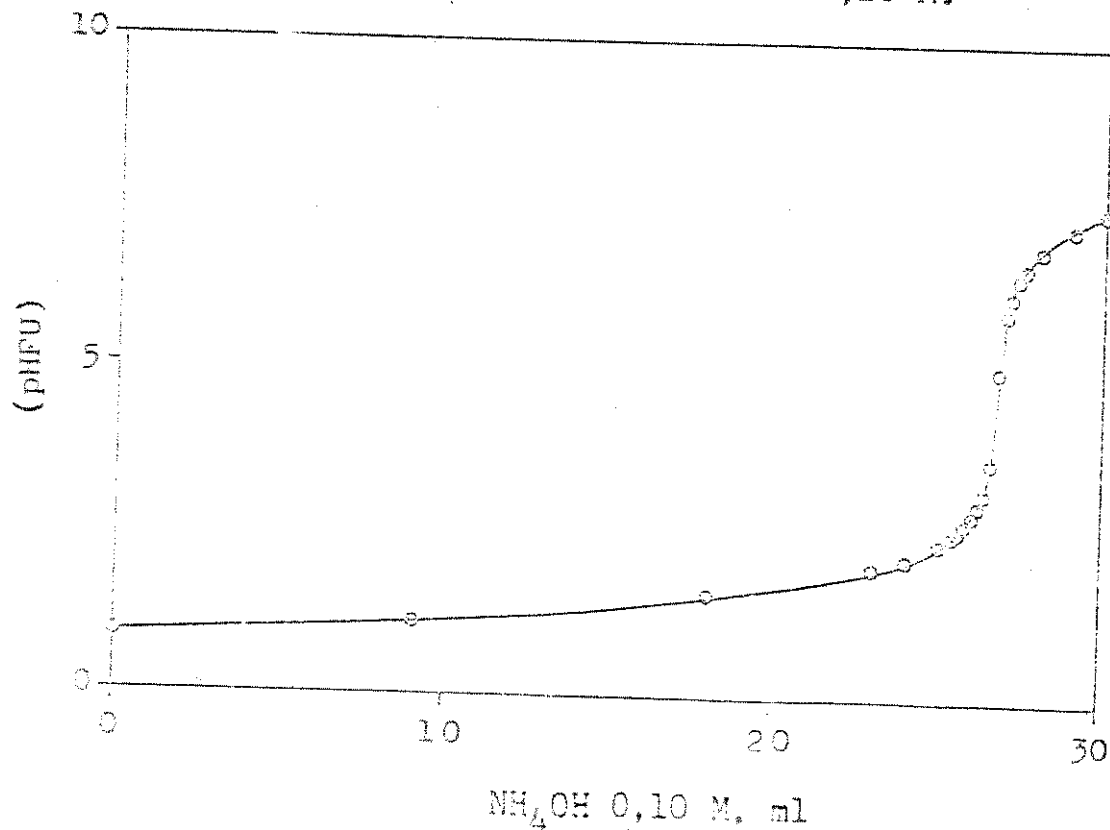


Figura V.4. Titulação em FU de solução 0,10 M, de HClO_4 (25 ml) com NH_4OH 0,10 M.

V.2.4. A escala de (pHFU) no sistema água-MIC-etanol.

Em qualquer trabalho de extração por solventes necessário se faz eleger uma função de acidez que seja de medida fácil e que também possa ser facilmente calculada.

Na extração por solventes pela técnica da fase única, a complexação e a extração fizeram com que também procurássemos adotar uma função específica de acidez, que pudesse ser utilizada durante os estudos analíticos de separação de íons metálicos.

A escala arbitrária de (pHFU) /57/, nas curvas de titulação, comportou-se de maneira semelhante ao trabalho anteriormente mencionado e, coerente com os dados apresentados, pois o eletrodo de vidro respondeu apenas à variação da concentração de íons hidrogênio. A presença de outros cátions, normalmente presentes em solução, tais como sódio e amônio /57/ não mostraram interferências.

Como a escolha de uma função de acidez depende frequentemente da natureza do sistema em uso e da maneira como a informação será utilizada /9/, a escolha da função de acidez, denominada de (pHFU), foi também perfeitamente aplicável, pois à nós interessava apenas medir a variação da concentração de íons hidrogênio em solução.

V.3. Estudo da Extração e Complexação de Complexos de Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II) e Pb(II)* com TTA por Fase Única.

A maioria dos compostos quelatos são extraidos com solventes orgânicos /94/. A extração por solventes usada como meio de extração de compostos de uma fase aquosa para uma fase orgânica imiscível, é hoje um dos métodos mais efetivos para extrair e também para separar elementos /94/. Sua aplicabilidade estende-se hoje, praticamente a quase todos os elementos, em uma faixa de concentração muito variada e pode, muitas vezes, além de extrair, separar misturas complexas de vários elementos, mais rápida e mais eficientemente do que a maioria dos métodos utilizados /94/.

Em Química Analítica e em outros campos a extração com quelatos é usada geralmente como um método de separação, sendo seu maior emprego prático a separação de pequena quantidade de um elemento de grandes quantidades de outros.

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

Utilizando o processo de extração por solventes com aplicação da técnica das extrações por fase única, estudaremos, neste item, a extração de Fe, Co, Ni, Cu e Pb, depois de verificarmos suas complexações em FU, assim como também verificarmos as possibilidades existentes de separação dos mesmos.

Se compararmos a complexação de íons metálicos em FU com a complexação em meio aquoso, verificaremos que podemos proceder da mesma maneira, tanto em um quanto em outro meio. Quando são formados complexos coloridos, que apresentem absorção em comprimento de onda diferente daqueles onde apresenta absorção o íon metálico ou o complexante torna-se possível construir curvas de absorbância versus (pHFU), que indicarão a quantidade de íon metálico complexado em função do (pHFU).

Tais curvas podem também representar, uma vez obtidas, uma curva ideal ou teórica, que será semelhante à curva de extração, desde que possamos separar as fases sem variar a quantidade de íon metálico complexado /57/. São fáceis de serem obtidas pois, em pouco tempo, podemos obter uma curva com um número elevado de pontos, o que não acontece com a curva de extração, para a qual, a obtenção de um número pequeno de pontos, o tempo e o trabalho necessário seriam bem maiores. Quando as curvas de complexação e extração dão valores diferentes, indicam que na extração está havendo variação (para mais ou para menos) com relação à complexação.

V.3.1. Separação de Fases.

O equilíbrio de uma solução fase única pode ser rompido por adição de um excesso de água ou por adição de um excesso de solvente extrator, no caso a metilisobutilcetona /63/.

A separação de fases por adição de um excesso de solvente extrator é totalmente inconveniente, pois ao se conseguir realizar a extração do metal, melhor se torna se o mesmo estiver concentrado em um pequeno volume de fase orgânica (agente extrator). Um pequeno volume de fase orgânica facilita a determinação do metal, tanto se as fases forem evaporadas e a matéria orgânica destruída, como se o metal for determinado por colorimetria, ou for determinado diretamente na fase orgânica por absorção atômica.

O processo utilizado neste trabalho usou sempre a adição de um excesso de água à fase única para obter a separação de fases.

MARTINS /63/ utilizou duas técnicas para a separação de fases com excesso de água: a adição de fase única na água, para a qual ele usou a notação $FU \rightarrow H_2O$, e a adição de água à fase única, com a notação $H_2O \rightarrow FU$.

Verificando as técnicas empregadas e efetuando extrações com as mesmas, encontramos o seguinte.

1. $FU \rightarrow H_2O$.

Através desta técnica Fe foi extraído por fase única. Quando da separação de fases, a fase única foi adicionada à água através do funil de filtração, cuja haste encontrava-se imersa na água de separação (ver Figura V.4 na parte experimental), e deste modo a fase única ao entrar em contato com a água de separação, no seio da massa líquida, rompe o equilíbrio existente no sistema, ocasionando a separação das fases e consequentemente a extração do íon metálico na fase orgânica.

A reprodutibilidade desta técnica é muito boa, pois há um contato contínuo da FU com a água de separação.

2. $H_2C \rightarrow FU$.

a) Neste caso, a água foi vertida diretamente de uma proveta à solução FU, contida no funil ou no bequer de extração, provocando a separação das fases e a extração do metal na fase orgânica. Esta técnica, apesar de não ser muito reprodutível, apresentou bom rendimento desde as extrações iniciais, e por isso foi utilizada no decorrer deste trabalho, principalmente nas extrações sucessivas, tentando-se padronizar o melhor possível a adição de água.

b) A adição da água à fase única foi efetuada através do funil de haste longa imersa na solução FU. Esta técnica deixou muito a desejar, pois apesar de ser reprodutível, não produziu bons resultados. Apresenta falhas com relação à água vertida do funil, a qual após os pri

meiros mililitros não irá mais encontrar FU e sim, apenas a fase "aquosa", pois a separação já teve início.

Mostramos em seguida na Tabela V.6, os resultados obtidos (% E), na extração de Fe por fase única, utilizando as técnicas mencionadas.

Tabela V.6

Técnicas de extração por FU.

TTA: 5 ml, 0,10M.

metal: Fe

(pHFU): 0,8

Técnica	% E
1. $FU \rightarrow H_2O$ (FU adicionada c/funil imerso na água)	74,00
2. a) $H_2O \rightarrow FU$ (água direta na FU)	72,00
b) $H_2O \rightarrow FU$ (água adicionada com funil imerso na FU)	54,00

Pelos resultados apresentados na Tabela V.6, verificamos que ficou fora de cogitação o uso da técnica de adicionar água à FU com funil imerso na FU.

O rendimento entre as duas outras técnicas (ítems 1 e 2a), apesar das marcantes diferenças com respeito a reprodutibilidade, foi considerado satisfatório e isto fez com que pudessemos utiliza-las indistintamen

te neste trabalho, sendo a mais usada nas extrações efetuadas, a adição de FU na água.

Verificamos ainda, em extrações posteriores, usando a técnica da adição de FU à água e utilizando o funil ou o bequer de extração, que além de uma boa reprodutibilidade, foi obtido também um rendimento de mais de 99 % para ambos os casos.

De um modo geral, durante as extrações efetuadas foi feita apenas uma breve agitação com agitador magnético, que serviu apenas para coletar gotículas do solvente extrator dispersas na solução e presas às paredes do bequer de extração.

V.3.2. Temperatura da água de separação.

Em nossos estudos iniciais de extração por fase única, a água de separação foi quase sempre usada à temperatura ambiente (aproximadamente 25°C), com bons rendimentos. Posteriormente, em face de variações de temperatura, resolvemos fixar uma temperatura, que seria usada por todo o resto deste trabalho.

Notamos, porém, que em geral a oscilação diária da temperatura ambiente às vezes alcançava até 5 graus de diferença para mais ou para menos, e isto comprometia a reprodutibilidade das separações de fases realizadas diariamente. Em alguns casos apareciam gotículas do solvente extrator nas paredes do frasco de separação e isto nos levou a efetuar separações com água de separação em tem

peratura superior à ambiente e com muito bom resultado.

Procurando encontrar uma temperatura ideal para as separações de fases do sistema, realizamos separações a 30°, 40°, 50° e 60°C. Sendo que a 30°C ainda poderiam existir partículas do solvente extrator nas paredes do frasco de extração, e que a 50° ou 60°C teríamos problemas com a evaporação da solução, fixamos, então 40°C como a temperatura ideal para a água de separação a ser utilizada neste trabalho.

V.3.3. Solução de separação.

Mesmo sabendo que poderíamos utilizar, para separação de fases, uma solução aquosa que contivesse um ou mais reagentes, os quais poderiam modificar o equilíbrio existente na FU, foi a idéia principal deste trabalho utilizar apenas água como solução de separação.

Soluções aquosas ácidas (5 ml de HNO_3 1 M em 80 ml de água - $6,25 \times 10^{-2}$ M), foram utilizadas apenas como teste para a separação de fases durante as extrações por FU de Fe com $\text{TTA-NH}_4\text{SCN}$.

Os resultados obtidos concordam com aqueles apresentados por MARTINS /64/, pois a solução aquosa ácida impede a complexação do íon metálico, chegando do mesmo, a ocasionar a dissociação do complexo formado, quando foi usada em uma maior concentração de ácido.

V.3.4. Complexação e Extração de Fe, Co, Ni, Cu e Pb com TTA por Fase Única

Diferindo em muito da extração convencional, a complexação do íon metálico na extração FU dá-se rapidamente no momento em que a solução FU é formada.

O estudo da complexação de íons metálicos em FU foi feito através de curvas de complexação, verificando-se a variação da absorbância em função do (pHFU).

As curvas de complexação, para metais que apresentam absorção na mesma região que o quelante, podem ser obtidas tomando-se como referência soluções de mesma composição, quanto aos solventes e quanto ao quelante. Se a relação metal/quelante for pequena será difícil a obtenção dessa curva pois a quantidade de TTA na amostra variará e a absorção obtida não será devida apenas ao complexo formado.

As soluções FU, para as leituras espectrofotométricas, foram preparadas em série de três e em três (pHFU) diferentes. As curvas de complexação serão apresentadas no decorrer deste item concomitantemente com o estudo da extração de cada metal.

V.3.4.1. Ferro.

Seguindo também a sistemática utilizada por MARTINS /59/, Fe em nossos estudos foi utilizado como metal teste na determinação do comportamento de muitas variáveis. A cor vermelha intensa apresentada pelo seu complexo com TTA, o torna muito melhor para os testes iniciais, quando comparado aos outros metais estudados, mesmo porque os outros metais apesar de apresentarem complexos coloridos com TTA, suas cores são bastantes intensas apenas em concentrações muito mais altas (acima de 50 μ g) do que aquela apresentada pelo Ferro (de 1-5 μ g).

Ferro pode ser facilmente extraído em FU, com rendimentos superiores a 98%, sem que sejam necessários refinamentos especiais da técnica empregada. Após a separação de fases, mesmo em nossos testes iniciais, à temperatura ambiente, já se obtinham rendimentos bem próximos a 100% de extração. As fases "aquosa" e orgânica, após o rompimento do equilíbrio, apresentavam -se límpidas, e somente em alguns casos, quando da oscilação da temperatura ambiente, a fase "aquosa" chegou a apresentar gotículas do solvente extrator presas às paredes do frasco de extração.

Nos testes iniciais nenhuma agitação foi feita durante o processamento da extração, e isto comprova a verificação de MARTINS /57/, de que o metal se encontra totalmente complexado na FU antes da se

paração de fases. Isto já mostra claramente alguma vantagem da técnica da extração por fase única quando comparadas com a técnica da extração líquido-líquido convencional. Se por um acaso, gotas do solvente (coloridas de vermelho) aparecerem sobrenadando a fase "aquosa", isso não indica que o complexo se encontra disperso na fase "aquosa", e sim dissolvido no solvente extrator, que se encontra disperso na fase "aquosa".

Posteriormente, quando a validade do nosso sistema FU, aqui apresentado, já havia sido comprovada, passamos a realizar todas as separações de fases, utilizando a água de separação à 40° C, tentando evitar assim, que a quantidade de solvente extrator dissolvida na fase "aquosa", mesmo imperceptível no nosso caso diminuísse. Além disso, uma breve agitação foi utilizada, para diminuir as interações consoluto-solvente-fase aquosa, de modo que houvesse um recolhimento das gotículas de solvente extrator presas as parêdes do frasco de extração e também diminuísse a quantidade de consoluto dissolvido na fase orgânica. Como já foi visto acima a breve agitação utilizada não aumenta o rendimento da extração, mesmo porque o Fe encontra-se totalmente complexado, não ocorrendo, no caso, nenhuma semelhança com mecanismo de extração convencional. Isto ocorre porque, conforme discutiremos adiante, a extração convencional de Fe pelo TTA, é um processo lento e na maioria das vezes parcial /21/.

V.3.4.2. Fe - Complexação com TTA
por FU.

No presente caso, investigamos a complexação de 500 μg de Fe em solução FU contendo 10 ml de solução de TTA 0,10 M. Um simples cálculo indica que a relação moles de Fe/moles de TTA é bem alta e igual a $10^{-3}/8,95 \times 10^{-6} = 111,7$.

Na Figura V.5, apresentamos o espectro do complexo de $\text{Fe}(\text{TTA})_3$, empregando-se como referência uma solução idêntica a não ser pela ausência do metal. A absorbância atinge um máximo em 395 nm, sendo pràticamente desprezível em 600 nm.

Como a banda de absorção é bem caracterizada, poderíamos tomar o seu valor máximo como referência para obtenção da curva de complexação, caso o TTA não absorvesse fortemente nesta região. KHOPKAR e DE /39/, preferem ler o complexo de Fe-TTA, diretamente na fase orgânica (benzeno) em 460 nm, empregando como referência um branco. No entanto, como o TTA deixa de absorver fortemente a partir de 400 nm, realizamos nossas determinações a 410 nm. Embora esse comprimento de onda não seja ideal para uma determinação analítica sua sensibilidade é bem maior que em 460 nm, sendo por isso escolhido por nós para realização da curva de complexação.

A curva de complexação que obtivemos é apresentada na Figura V.6.

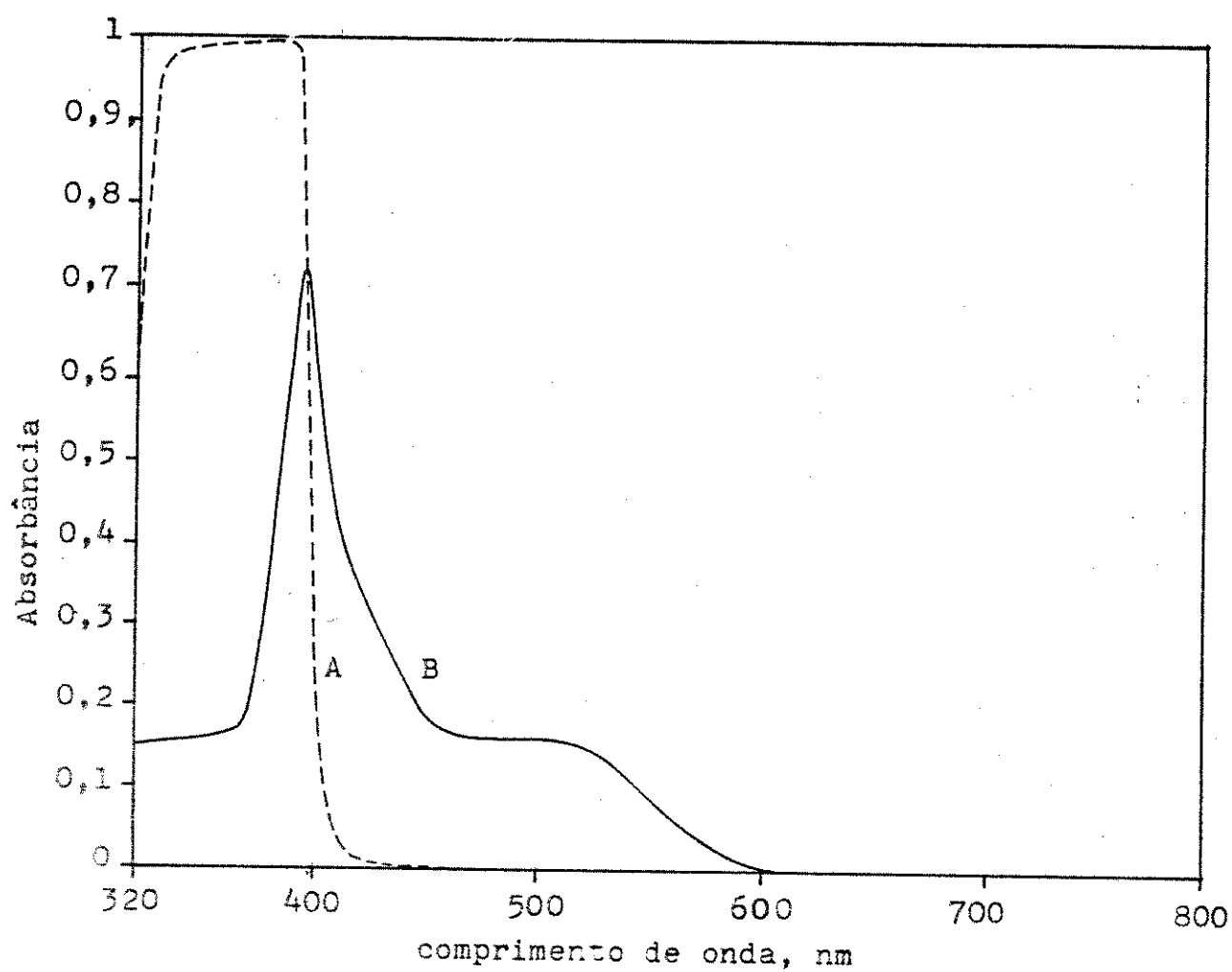


Figura V.5. Fe - Espectro de absorção óptica de Fe-TTA em FU
Referência: solução FU pura.

A - FU com TTA

B - FU com TTA e Fe

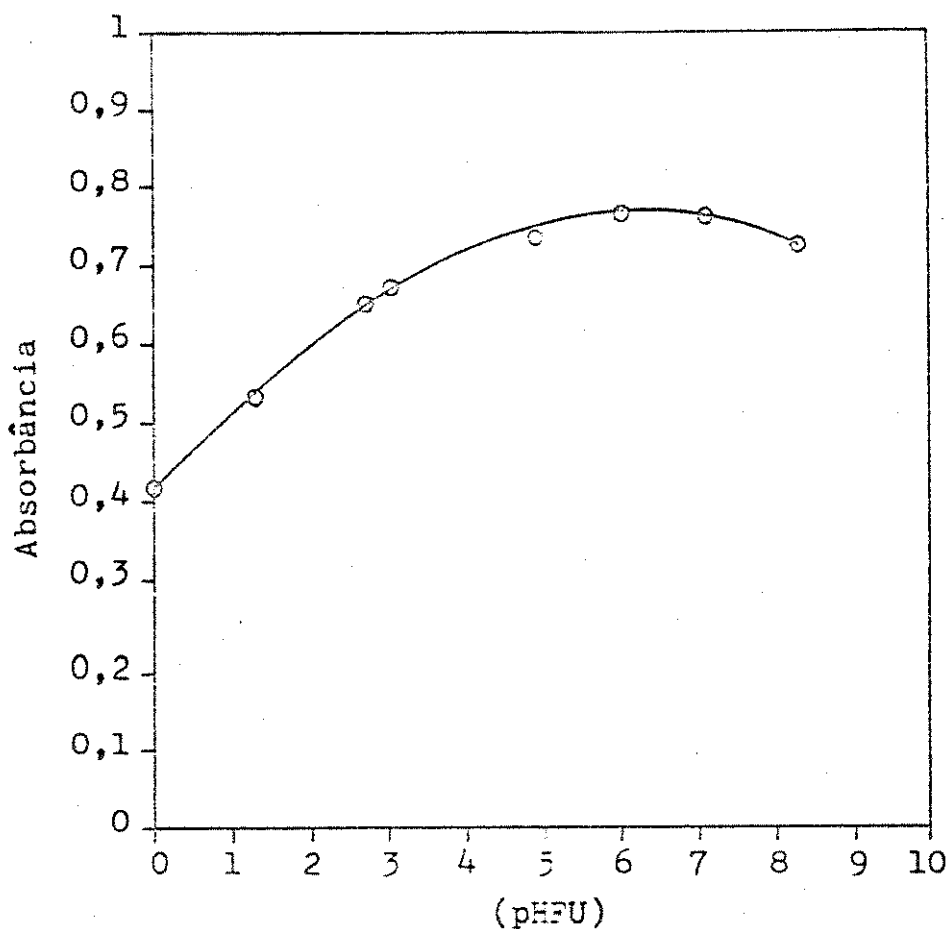


Figura V.6. Complexação de Fe por TTA em FU

Fe: 500 μ g. TTA: 5 ml, 0,10 M.

É interessante notar que a curva de complexação apresenta um máximo em (pHFU) ao redor de 6, decaindo em seguida a complexação. Isso revela a competição da hidrólise em relação a competição com TTA. Fe, portanto, deverá ser extraído quantitativamente em um (pHFU) entre 6-6,5.

Um máximo nas curvas de complexação de Fe foi observado também por MARTINS /57/ no sistema benzeno-acetona.

A curva de complexação obotida para o nosso sistema, que em (pHFU) igual a zero já

complexa cerca de 40% de Fe, indica que será difícil a extração de outros metais sem a concomitante extração de Fe.

V.3.4.3. Fe - Curva de calibração colorimétrica com TTA por FU.

Trabalho semelhante, mas em um sistema diferente, foi feito para Fe, no sistema benzeno-acetona /58/ onde, numa curva de calibração, foi verificada linearidade na faixa de 0 a 10 µg, sendo as leituras efetuadas em 460 nm tendo como referência uma solução FU pura. Desta maneira, passamos a verificar se o Fe complexado pelo TTA em nosso sistema comportava-se do mesmo modo que no sistema benzeno-acetona.

Os resultados obtidos na construção da curva de calibração colorimétrica do complexo Fe-TTA em FU, com o sistema MIC-etanol, são apresentados na Tabela V.7, sendo tomado como ponto de absorção 410 nm, onde também foi obtida a curva de complexação de Fe-TTA, apresentada na Figura V.6 do item V.3.4.2.

Método: a um bequer de 50 ml, adicionamos X ml de água, X ml de solução estoque de Fe (meio nítrico: 2000 microgramas por ml), 20 gotas de HNO_3 concentrado (para evitar a hidrólise do ferro em presença de etanol), 7,5 ml de etanol, 5 ml de solução 0,05M de MIC-TTA; ajustamos o (pHFU) em 2, passamos a

solução para a cela e fazemos a medida espec
trofotométrica.

A lei de Beer foi obedecida na faixa de 0 a 10 μg de Fe por ml e as leituras efetua
das em 410 nm, por motivos expostos no item anterior, tendo
como referência uma solução fase única pura.

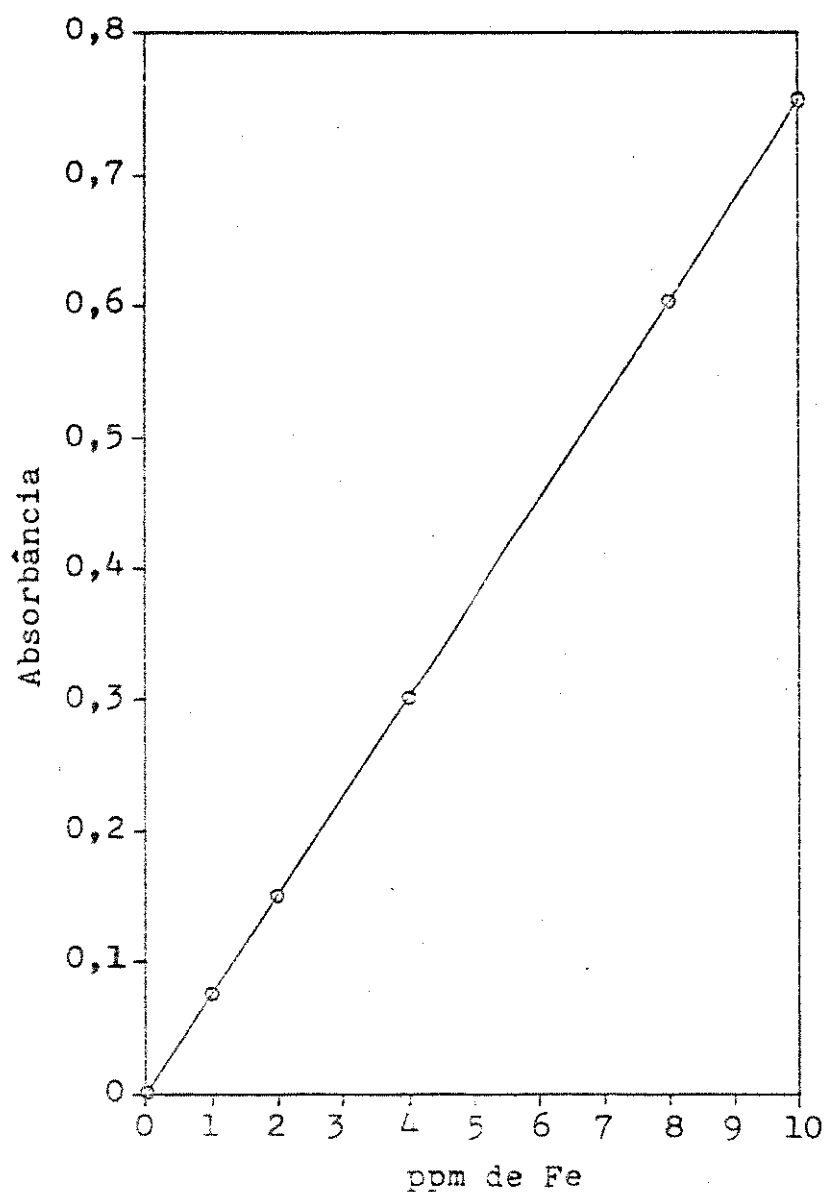


Figura V.7. Curva de calibração de Fe-TTA em FU.

TTA: 5 ml, 0,05 M. (pHFU): 2,0

Tabela V.7

Curva de calibração de Fe com TTA em FU

Leitura em 410 nm. Cella de vidro
de 1,00 cm. Referência: solução
fase única pura.

Fe (ug/ml)	Absorbância	Absortividade ($\text{lxg}^{-1} \times \text{cm}^{-1}$)
0	0,003	-
1	0,078	78,00
2	0,145	72,50
4	0,302	75,50
8	0,602	75,25
10	0,753	75,30

Os resultados do gráfico apresentado na Figura V.7, mostram que a complexação no nosso sistema comporta-se de modo análogo ao sistema benzeno acetona. Verificamos ainda que podemos dosar um íon metálico em FU MIC-etanol antes de sua separação, e que podemos também, conseguir determinar o metal após a extração diretamente na fase orgânica, fato que será estudado mais adiante no item V.5.

Esclarecemos que este estudo foi realizado apenas para o ferro por ter sido este o metal empregado como teste para determinação do comportamento.

to de muitas variáveis do sistema que poderiam influir na complexação. Com os resultados satisfatórios que foram obtidos tornou-se desnecessário realizar o mesmo trabalho para os outros metais estudados, mesmo porque, verificávamos apenas o comportamento do nosso sistema FU com relação às determinações colorimétricas e não o comportamento dos metais em si.

V.3.4.4. Fe - Extração com TTA 0,10 M por FU.

Os resultados obtidos mostram que o ferro é extraído totalmente pela técnica da fase única empregando MIC-etanol. Utilizando TTA 0,10 M, já em (pHFU) igual a zero a extração tem lugar, concordando com a curva de complexação apresentada. Na Figura V.8, apresentamos a curva de extração de ferro com TTA por FU.

As extrações foram efetuadas na faixa de (pHFU) de 0 a 6,8, para estudar o comportamento da extração do ferro com TTA em MIC. A extração está em concordância com a curva de complexação: mesmo em (pHFU) igual a zero a extração já é de cerca de 67%. A extração é completa na faixa de (pHFU) de 1,5 a 6,8. Extrações em (pHFU) superior a 7,0 foram evitadas, em face de possíveis complicações da utilização do TTA em meio considerado alcalino.

A solução FU foi formada seguindo-se a ordem padronizada de adição dos reagentes,

tendo-se o cuidado de baixar o (pHFU) da fase aquosa, com o íon metálico, para aproximadamente zero e, em seguida, adicionando-se ordenadamente etanol e solução MIC-TTA 0,10 M . Baixando-se o (pHFU) da fase aquosa para as proximidades de ze

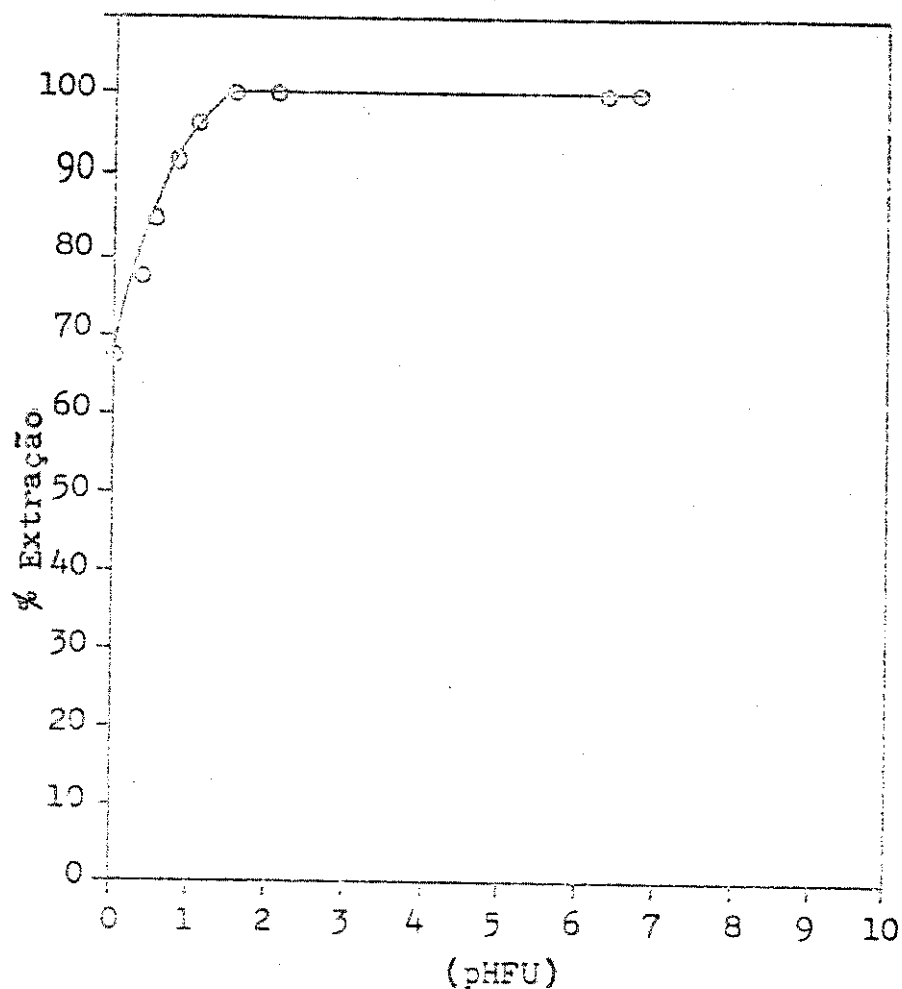


Figura V.8. Curva de extração de Fe com TTA por FU

Fe: 500 μ g. TTA: 5 ml, 0,10 M.

ro, tentamos, desta maneira, evitar que ocorresse a hidrólise do Fe, ao adicionarmos o etanol, conforme veremos no ítem V.3.7. Em seguida o (pHFU) da solução FU foi ajustado novamente no valor desejado por adição de solução de hidróxido de amônio 1 M, com um conta-gôtas.

As fases foram separadas e as fases "aquosas" e orgânica, tratadas conforme o processamento visto no capítulo IV (parte experimental).

Verificamos uma semelhança muito grande ao compararmos a curva da Figura V.8, em meio nítrico, com aquela obtida por Martins /57/, na complexação do Fe em meio perclórico, notando-se ainda que a adição de NH_4OH 1M não produziu nenhuma anomalia quando usado em nosso sistema, como ocorreu no sistema FU água-ciclohexano-acetona /57/.

V.3.4.5. Fe - Extração com TTA
0,05M e 0,01M por FU.

Apresentamos na Tabela V.8 os resultados obtidos na extração por fase única de ferro, em meio nítrico, com TTA 0,05M em MIC, em função, do (pHFU).

Tabela V.8

Extração de Fe com TTA por FU.

Fe: 500 μ g. TTA: 0,05 M e
 0,01 M, 5 ml. Volume total da
 FU: 14,5 ml. Técnica: FU $\rightarrow$ H₂O

TTA (M)	(pHFU)	% E
0,05	1,5	mais de 99
	6,4	mais de 99
0,01	1,2	44,0
	6,4	86,0

Em face dos resultados ob-
 tidos na extração de ferro com TTA 0,10 M, na faixa de
 (pHFU) de 0 a 6,8, as extrações com TTA 0,05 M e 0,01 M fo-
 ram realizadas em pontos extremos da faixa de (pHFU) em que

o ferro é extraído completamente ou seja, em 1,5 e 6,4.

Os resultados obtidos na extração de ferro com TTA 0,05 M, são semelhantes aos obtidos com TTA 0,10 M, ou seja a extração é também completa na faixa de (pHFU) de 1,5 a 6,8.

Na extração de ferro com TTA 0,01 M, comparando os nossos resultados com aqueles obtidos da literatura /39/, verificamos que o rendimento da extração FU é superior, pois enquanto na extração convencional foi extraído apenas 58% de Fe, em fase única conseguimos extrair cerca de 86% do metal, apesar de apresentarem a mesma relação molar.

Nestas concentrações de TTA foram evitadas extrações em (pHFU) superior a 7,0 em face de possíveis complicações advindas do uso do TTA em meio considerado alcalino.

V.3.4.6. Fe - Extração sucessiva com TTA por FU.

Na figura V.9, apresentamos um esquema de extrações FU sucessivas na fase orgânica. Partindo de uma fase aquosa, a fase única é formada, seguindo a sistemática geral, e as fases são separadas. Esta é a extração inicial. As demais, compreendem as extrações FU sucessivas na fase orgânica. Devemos notar que após cada extração a fase "aquosa" é recolhida continuando, no sistema, apenas a fase orgânica, a qual serve

para reconstituir a fase única e dar continuação ao processo.

Visando a possibilidade de conseguir separações entre os íons metálicos estudados, se a porcentagem de extração se mantivesse a mesma nas várias etapas da extração sucessiva, tentamos, inicialmente, a extração do complexo de Fe-TTA e também a verificação do comportamento do sistema FU utilizado neste trabalho, com relação as extrações FU sucessivas na fase orgânica.

Na Tabela V.9, apresentamos os dados referentes à extração sucessiva do Fe com TTA 0,10 M, extraído por quatro vezes na fase orgânica.

Tabela V.9

Extração de Fe com TTA por FU
 Extração FU sucessiva na fase orgânica
 Fe: 500 µg. TTA: 10 ml, 0,10 M.
 Volume inicial da FU: 14,5 ml.
 Volume nas extrações seguintes:
 14,5 ml. (pHFU): 2,0

Extrações	Fe presente (µg)		%Fe na f.aquosa	%E
	na FU	na f.aquosa		
inicial	501,1	13,0	2,6	97,4
na FU org. 1	488,5*	75,0	1,5	98,5
" FU " 2	488,5*	10,0	2,0	98,0
" FU " 3	471,0*	5,0	1,0	99,0
" FU " 4	466,0*	3,5	0,7	99,3

* Valores calculados e não determinados.

O processamento das extrações FU sucessivas na fase orgânica foi feito como segue:

método:

- a um bequer de 50 ml foram adicionados:
 - 3,75 ml de água;
 - 0,25 ml de solução do íon metálico em meio nítrico;
 - 20 gotas de HNO_3 concentrado;
 - 15,0 ml de etanol
 - 10,0 ml de solução de MIC-TTA 0,10 M.

As fases foram separadas com 80 ml de água, a 40°C , logo após ajustarmos o (pHFU) no ponto desejado com NH_4OH 1M, e a solução FU foi adicionada através de funil de filtração com haste longa, imersa na água, que estava contida no bequer de extração: Técnica da fase única na água, $\text{FU} \rightarrow \text{H}_2\text{O}$.

Agitou-se ligeiramente a solução, apenas para clarear a fase orgânica que se apresentava um pouco turva. Em seguida efetuou-se a drenagem da fase "aquosa" para um bequer de 250ml. Temos, então, a extração inicial com as fases iniciais, orgânica e "aquosa", número 1.

- À fase orgânica, no bequer de extração, foram adicionados, 2 ml de água e 7,5 ml de etanol, para reconstituir a solução FU. Em seguida, a separação de fases foi efetuada por adição de 80 ml de água a 40°C .

Técnica da água na fase única: $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{FU}$.

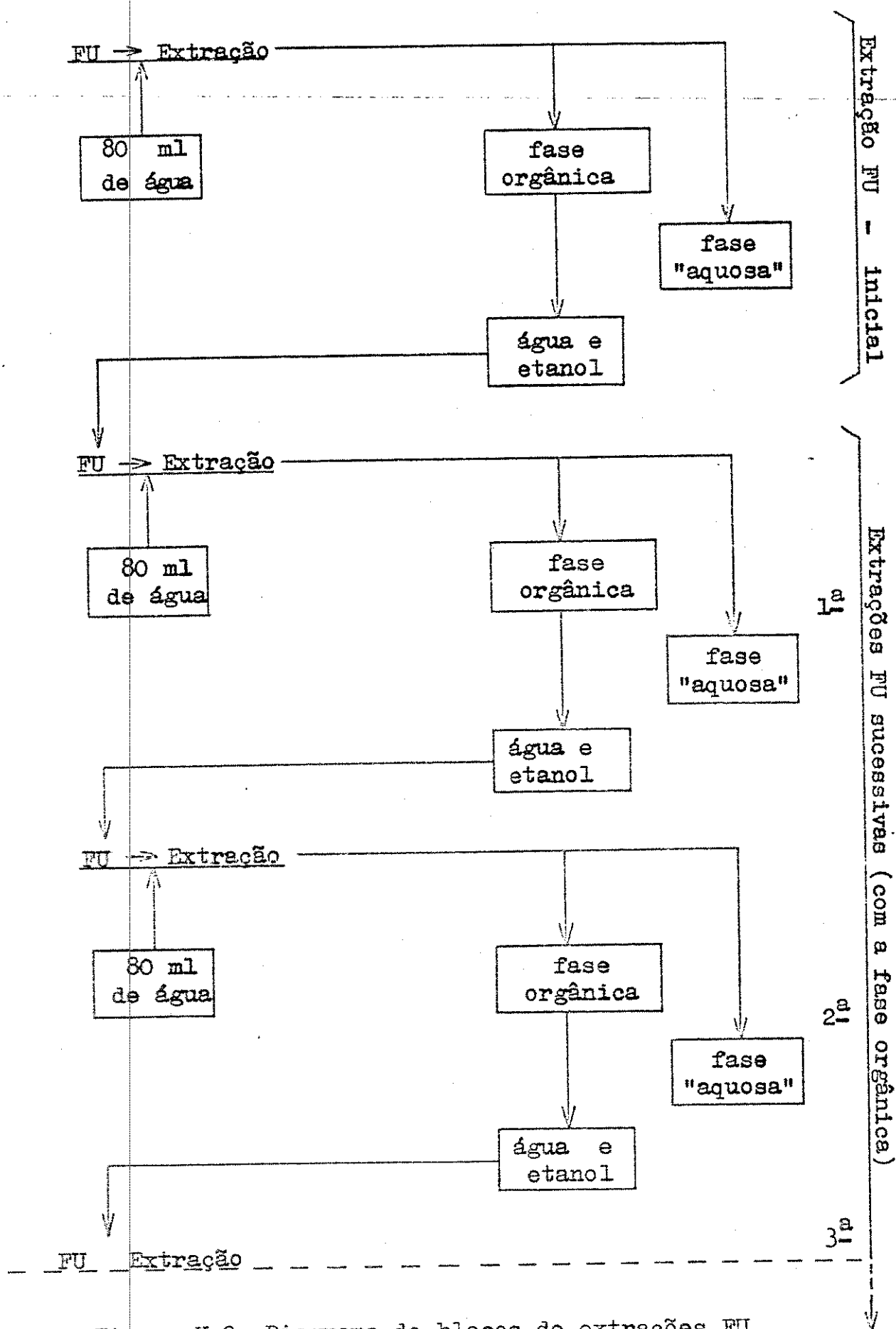


Figura V.9. Diagrama de blocos de extrações FU sucessivas na fase orgânica.

Uma pequena agitação com agitador magnético, e a fase aquosa foi recolhida em um bequer de 250 ml.

Temos então as fases orgânica e aquosa, número 2.

- O processamento anterior foi repetido por mais 3 vezes, sucessivamente. Foram obtidas as extrações de número 3, 4 e 5. Sendo o ferro de terminado nas fases aquosas. Técnica da água na fase única, $H_2O \rightarrow FU$.

Os resultados conseguidos são apresentados na Tabela V.9.

Para cada uma das extrações efetuadas, é possível calcular a %E, a qual poderíamos fazer da seguinte maneira:

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

Como a fase orgânica é usada na extração seguinte, podemos calcular a %E em função das espécies nas fases "aquosas".

$$\%E = \frac{\text{Quant. da esp. na FU} - \text{Quant. da esp. na f. aquosa}}{\text{Quantidade da espécie na fase única}} \times 100$$

Então após as várias extrações F.U. sucessivas na fase orgânica (Tabela V.9), temos:

$$\%E = \frac{501,5 - (13,0 + 7,5 + 10,0 + 5,0 + 3,5)}{501,5} \times 100 = 92,3\%$$

Que constitui a porcentagem de extração total do Fe contido na última fase orgânica em relação ao Fe presente na fase inicial, em função da soma do teor de Fe contido nas várias fases "aquosas".

Os resultados apresentados na Tabela V.9. podem ser considerados como bastante bons embora a porcentagem de extração total tenha apresentado um resultado considerado não satisfatório. Vê-se também que os resultados não são uniformes, havendo grande variação entre êles.

Com a repetição dessa experiência e com uma melhor utilização do comportamento da extração, foram conseguidos resultados quantitativos, utilizando esta mesma técnica.

MARTINS /61/, otimizando seu trabalho inicial e repetindo a experiência conseguiu resultados que foram considerados quantitativos. Porém, utiliizou na extração inicial uma técnica diferente da utilizada em sua primeira experiência, como podemos ver:

1ª experiência (extração inicial) : $FU \rightarrow H_2O$, com funil de filtração imerso na água, com pequena agitação com baqueta (2 vezes).

2ª experiência (extração inicial): $H_2O \rightarrow FU$, com funil de filtração imerso na FU, com agitação constante com agitador magnético.

É aceitável que, para se conseguir melhores rendimentos utilize-se a modificação da técnica inicial desde que os resultados obtidos não tenham sido considerados satisfatórios. Mas foi verificado no ítem

V.3.1. que a técnica $H_2O \rightarrow FU$ (com funil imerso na FU), não é satisfatória para o sistema utilizado neste trabalho. Se confrontarmos os resultados obtidos neste trabalho, com esta técnica, com aqueles obtidos da literatura /61/, para a mesma técnica, verificamos que a agitação mecânica constante, é um fator importante para que fossem conseguidos, os bons resultados mencionados.

Dentro da finalidade deste trabalho, tentamos evitar a repetição de técnicas já usadas em extração convencional porque tentaremos demonstrar vantagens no uso da FU e, assim sendo não poderíamos concordar com o emprêgo da agitação constante. Não porque a técnica quando assim utilizada se tornasse uma extração convencional, até mesmo porque a relação de volume utilizados é bastante desfavorável para tal, mas porque verificamos que a técnica da fase única na água ($FU \rightarrow H_2O$), quando utilizada na extração inicial, sem agitação constante, pode apresentar bons resultados desde que trabalhemos em condições otimizadas, apesar de sabermos que para que as extrações subsequentes sejam realizadas, se torna necessário o emprêgo da técnica da $H_2O \rightarrow FU$ (água vertida diretamente na FU).

Voltaremos ao assunto no item V.3.4.15., quando do estudo do Ni, onde demonstraremos, a correção das nossas proposições aqui apresentadas.

V.3.4.7. Fe - Considerações sobre
a extração e complexação
com TTA por FU.

A extração por FU de Fe com TTA em várias concentrações apresentou um bom rendimento. Estes resultados, quando comparados com os da literatura /78, 34/, mostram claramente, neste caso, a vantagem da utilização da técnica da FU com relação à extração convencional.

A curva de complexação praticamente concorda com a curva de extração, mostrando que o ferro já é grandemente extraído mesmo em (pHFU) igual a 1,5.

Os resultados obtidos são mostrados na Tabela V.10 e comparados, na Tabela V.11, com os resultados da literatura obtidos em extração convencional de ferro com TTA-benzeno em várias concentrações, /39/, e comparando os resultados das Tabelas V.10 e V.11, verifica-se facilmente, neste caso, a vantagem das extrações em FU. Vejamos como exemplo os resultados obtidos com a utilização das duas técnicas, para TTA de concentração 0,01M. Enquanto extraímos em condições quase estequiométricas cerca de 86,0% de ferro, na extração convencional foram extraídos apenas 58,5%. Isto sem levarmos em conta que enquanto a extração convencional necessita de dez (10) minutos para ser processada, seguida de lavagem da fase aquosa, a FU extrai o metal de imediato e com uma simples extração, sem que sejam necessários maiores refinamentos da técnica.

Tabela V.10

Extração de Fe com TTA por FU

Fe: 500 μ g. Técnica: FU H₂O

Volume TTA: 5 ml.

TTA (M)	(pHFU)	Relação Molar Fe /TTA	% E
0,10	1,5	111,7	> 99
	6,4	111,7	> 99
0,05	1,5	55,9	> 99
	6,4	55,9	> 99
0,01	1,5	11,2	44,0
	6,4	11,2	86,0

Tabela V.11

Extração convencional de Fe com TTA em benzeno*

Fe: 200 μ g. TTA: 5 ml. Benzeno: 10 ml.

TTA (M)	pH	Relação Molar Fe/TTA	% E
0,008	2,0	22,4	18,5
0,015	2,0	41,9	58,5
0,150**	2,0	209,5	88,5
0,150	2,0	419,0	100,0

* KHOPKAR e DE /39/.

** Extração efetuada com 5 ml de benzeno.

Quanto à concentração do quelante, verificamos que, mesmo usando TTA 0,05 M, conseguimos obter resultados que foram considerados quantitativos.

Posteriormente, serão efetuadas também, extrações FU sucessivas na fase orgânica, mostrando que esta técnica poderá ser aplicada com sucesso desde que a utilizemos em condições otimizadas, tanto para purificar grandes quantidades de material em relação ao ferro, assim como usá-la como uma técnica de descontaminação, para um material que esteja complexado. A rapidez do processo, os bons rendimentos obtidos e a simplicidade da sua execução são fatores importantes na utilização desta técnica.

COBRE.V.3.4.8. Complexação com TTA por FU.

No presente caso, investigamos a complexação de 500 μg de cobre em solução FU contendo 10 ml de solução TTA 0,10 M. Um simples cálculo nos indica que a relação moles de cobre/moles de TTA é de $10^{-3}/7,87 \times 10^{-6} = 127,1$.

A Figura V.10 apresenta o espectro do complexo de $\text{Cu}(\text{TTA})_2$, em (pHFU) 6,1, empregando-se como referência uma solução FU idêntica a não ser pela ausência do metal. O ponto de máxima absorbância encontra-se em 395 nm, sendo a banda de absorção bem caracterizada. KHOP KAR e DE /40/ preferem ler o complexo de $\text{Cu}(\text{TTA})_2$, diretamente na fase orgânica (benzeno), em 430 nm, empregando também como referência um branco sem cobre.

A curva de complexação que obtivemos é apresentada na Figura V.11.

O complexo de $\text{Cu}(\text{TTA})_2$ a apresenta uma cor verde característica com absorção máxima em 395 nm, absorção essa que torna-se praticamente desprezível a partir de 500 nm. Todas as nossas medidas, para construção da curva de complexação, foram tomadas em 405 nm, tendo como referência uma solução FU sem metal, na faixa de (pHFU) de 0,04 a 8,12, e praticamente fora da faixa de absorção em que teríamos a influência da absorção do TTA (o TTA absorve na faixa de 320-400 nm), se efetuássemos leituras no ponto de absorção máxima do complexo formado.

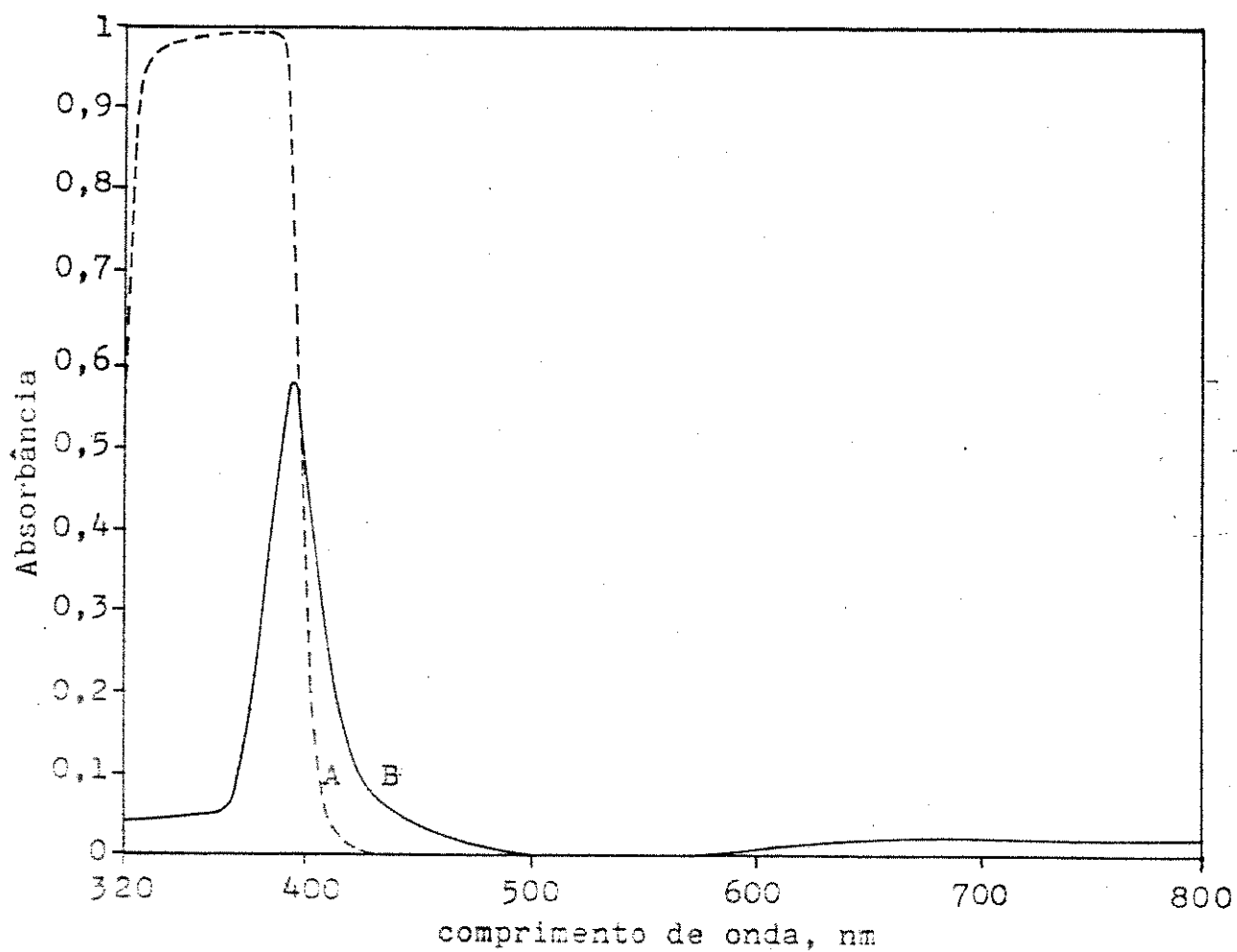


Figura V.10. Espectro de absorção óptica de Cu-TTA em FU
Referência: solução FU pura.

A - FU com TTA

B - FU com TTA e Cu

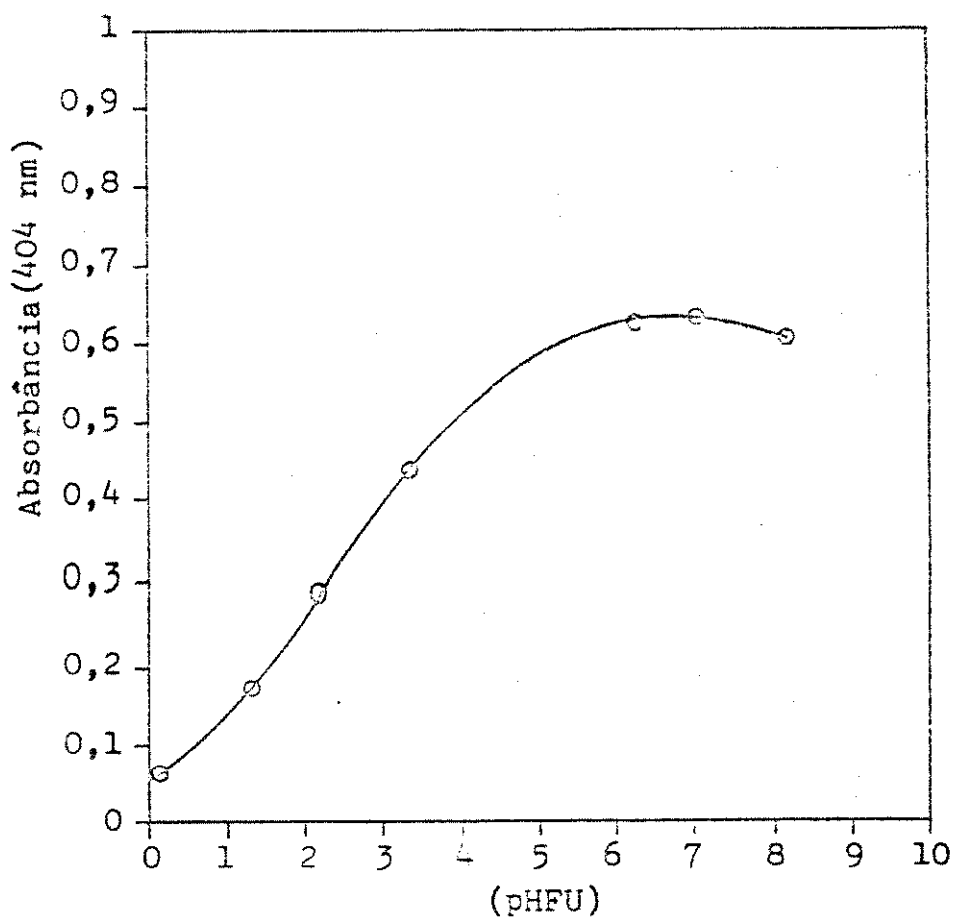


Figura V.11. Complexação de Cu por TTA em FU.

Cu: 500 μ g. TTA: 5 ml, 0,10 M.

Podemos fazer algumas comparações com as curvas análogas obtidas com FU de benzeno e acetona /58/.

Efetuando tais comparações podemos verificar que no nosso caso, a complexação do cobre pelo TTA, ainda não atingiu o estado de equilíbrio.

Na literatura /58/, verificamos que tal equilíbrio só foi praticamente atingido após um período de 20 horas, mas no nosso caso, após um período de apenas 10 minutos, verificamos pela pequena inflexão apre

sentada na curva, que parte do equilíbrio já foi atingido. Acreditamos que isto foi possível, devido ao solvente extrator utilizado neste trabalho, o MIC, que desloca ou bloqueia as moléculas de água, que possam formar possíveis espécies hidratadas, muito melhor que o benzeno que é um solvente inerte, em face da sua marcante polaridade e também por ser um solvente contendo oxigênio livre.

V.3.4.9. Cu - Extração com TTA 0,10

M por FU.

Nossos resultados mostram que o cobre extrai totalmente pela técnica da FU. Com TTA 0,10 M, já em (pHFU) próximo a zero, a extração tem lugar, em concordância com a curva de complexação apresentada. A extração em função do (pHFU) é apresentada na Figura V.12.

Foram efetuadas extrações na faixa de (pHFU) de 0-7,7.

A extração, em concordância com a curva de complexação, inicia-se em (pHFU) 0,3, sendo completa em (pHFU) 6,0. Depois desse (pHFU) há um ligeiro decréscimo na porcentagem de extração e em (pHFU) 6,7 a extração já é de 98%. Extrações em (pHFU) superiores a 8,0 foram evitadas, em face das possíveis complicações que poderiam advir da utilização do TTA em meio alcalino.

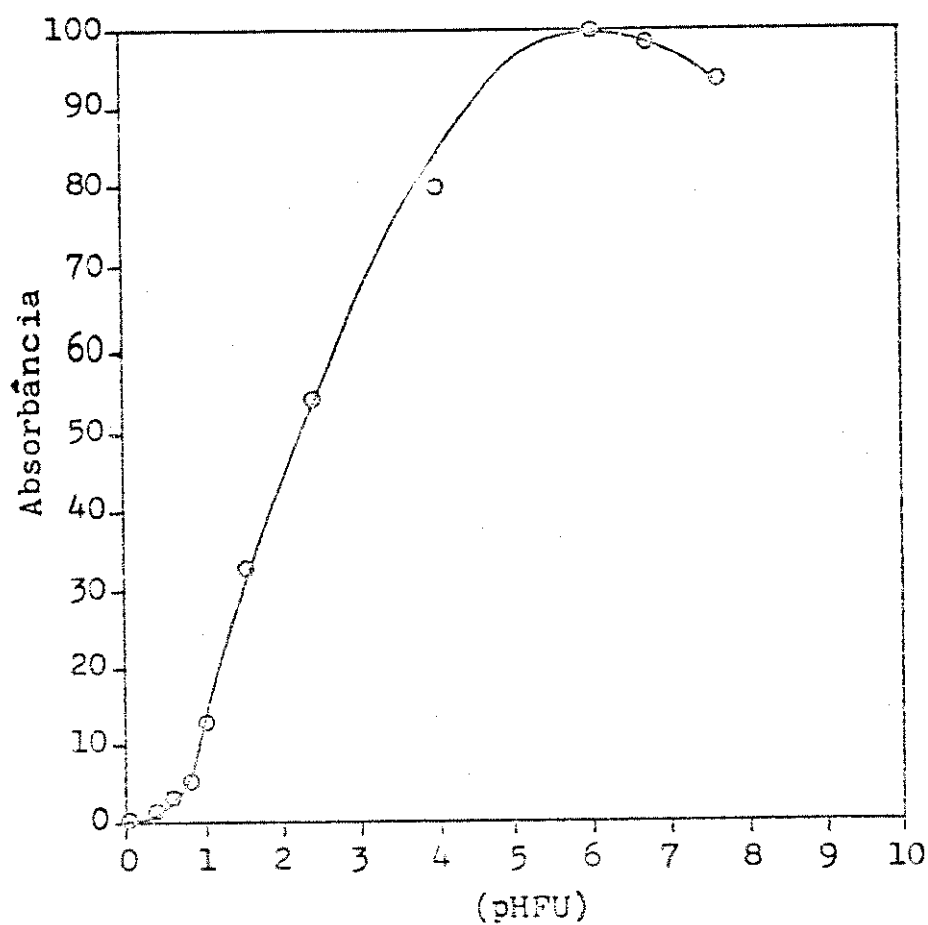


Figura V.12. Curva de extração de Cu com TTA por FU.

Fe: 500 μ g.

TTA: 5 ml, 0,10 M.

V.3.4.10. Cu - Extração com TTA
0,05 M e 0,01 M por FU.

Na Tabela V.12, apresentamos os resultados obtidos na extração por fase única de Cu, em meio nítrico, com TTA 0,05 M e 0,01 M em MIC, em função do (pHFU).

Tabela V.12

Extração de Cu com TTA por FU

Cu: 500 μ g. TTA: 5 ml, 0,05M
e 0,01M. Volume total da FU:
14,5 ml. Técnica: FU $\longrightarrow$ H₂O

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

Em face dos resultados obtidos com TTA 0,10 M, na faixa de (pHFU) de 0 a 7,7, as extrações com TTA 0,05 M e 0,01 M, foram realizadas nos pontos extremos, ou seja onde extrai e onde não extrai cobre.

Os resultados, para TTA 0,05 M, quando comparados aos anteriormente obtidos (com TTA 0,10 M), em (pHFU) 1,5, mostram uma redução de cerca de 50% na porcentagem de extração (apenas 16,2% foi obtido), sendo a extração completa em (pHFU) igual a 6,4. Comparando estes resultados com aqueles da literatura /57/, verificamos que, realmente, com a diminuição da concentração do quelante, as curvas de complexação e consequentemente as curvas de extração são deslocadas para maiores valores de (pHFU).

Evitamos também realizar extrações em (pHFU) superiores a 8,0, para evitar complicações com o uso do TTA em meio alcalino.

V.3.4.11. Cu - Considerações sobre a extração e complexação com TTA por FU.

Os resultados obtidos na extração e complexação de Cu com TTA por fase única, foram considerados muito bons, quando comparados aos resultados obtidos na literatura /40, 61/.

A curva de complexação praticamente concorda com a curva de extração, mostrando que Cu já é extraído mesmo em (pHFU) próximo de zero, sendo a extração completa em (pHFU) 6,0.

Os resultados obtidos e mostrados na Tabela V.13, quando comparados a outros resulta

dos obtidos da literatura /40/, Tabela V.14, mostram algumas das vantagens da utilização da extração por fase única na extração de metais.

Tabela V.13

Extração de Cu com TTA por FU

Cu: 500 μ g. TTA: 5 ml

Vol. total da FU: 14,5 ml

Técnica: FU $\rightarrow$ H₂O

TTA (M)	(pHFU)	Relação Molar Cu/TTA	% E
0,10	6,0	127,0	> 99
0,05	6,0	63,0	> 99
0,01	6,0	13,0	95,0

Tabela V.14

Extração convencional de Cu com TTA*

Cu: 2,12mg. Solvente: benzeno, 10ml

pH: 2,4 - 6,0

TTA (M)	Relação Molar Cu/TTA	% E
0,008	2,4	35,4
0,015	4,5	59,0
0,150**	22,4	81,1
0,150	44,9	100,0

* KHOPKAR e DE /40/.

** Extração efetuada com 5 ml de benzeno.

Quando os resultados das Tabelas V.13 e V.14 são comparados, verificamos que mesmo com TTA 0,01 M, que na FU é aproximadamente 0,003 M, onde por extração convencional foi conseguido extrair apenas 59%, já em nosso sistema FU conseguimos extrair 95% de cobre.

Estes resultados mostram, ainda, a possibilidade de conseguirmos efetuar separações entre Fe, que extrai mais de 99% com TTA 0,10 M, nas mesmas condições, e Cu que extrai apenas 16% em (pHFU) 2,0. A purificação da fase orgânica, contendo todo o ferro complexado, poderia ser realizada utilizando-se a técnica das extrações FU sucessivas. A utilização desta técnica permitiria, após três

ou quatro extrações na FU, eliminar cobre na fase orgânica. Esta possibilidade será verificada posteriormente no item V.3.9.3.

Verificamos também que a concentração do quelante influencia em muito pouco a extração do Cu, pois mesmo com a concentração de TTA em quantidades quase estequiométricas, o complexo Cu-TTA ainda continua sendo extraído quase quantitativamente, e que poderemos extrair o cobre utilizando o TTA 0,05 M, sem nenhum prejuízo para o rendimento da extração, obtendo resultados sempre quantitativos.

NÍQUEL.V.3.4.12. Ni - Complexação com
TTA por FU.

No presente caso, investigamos a complexação de 500 μg de níquel em solução FU contendo 10 ml de solução de TTA 0,10 M. O cálculo da relação metal/quelante (moles de Ni/moles de TTA) apresenta o seguinte resultado: $10^{-3}/8,5 \times 10^{-6} = 117,6$.

Na Figura V.13 apresentamos o espectro do complexo de $\text{Ni}(\text{TTA})_2$, onde empregou-se como referência uma solução FU idêntica a não ser pela ausência do metal. O ponto de absorbância máxima localiza-se em 399 nm.

Podemos fazer uma comparação com a curva análoga obtida em extração convencional de benzeno e acetona /24/, onde verificamos que no nosso caso a absorção máxima verificou-se em comprimento de onda maior, fato talvez explicado pelo uso de MIC e etanol.

As leituras espectrofotométricas em extrações do complexo $\text{Ni}(\text{TTA})_2$, são comumente feitas em 420 ou 430 nm, usando-se como referência um branco sem níquel /76, 2, 24/.

A curva de complexação que obtivemos é apresentada na Figura V.14. O complexo de $\text{Ni}(\text{TTA})_2$ em (pHFU) 6,8, tem cor verde, com absorção máxima em 399 nm, que torna-se desprezível a partir de 500 nm. As leituras para construção da curva de complexação foram efetuadas em 404 nm, na faixa de (pHFU) de 0-8,6, fora, por tanto, da faixa de absorção máxima do TTA.

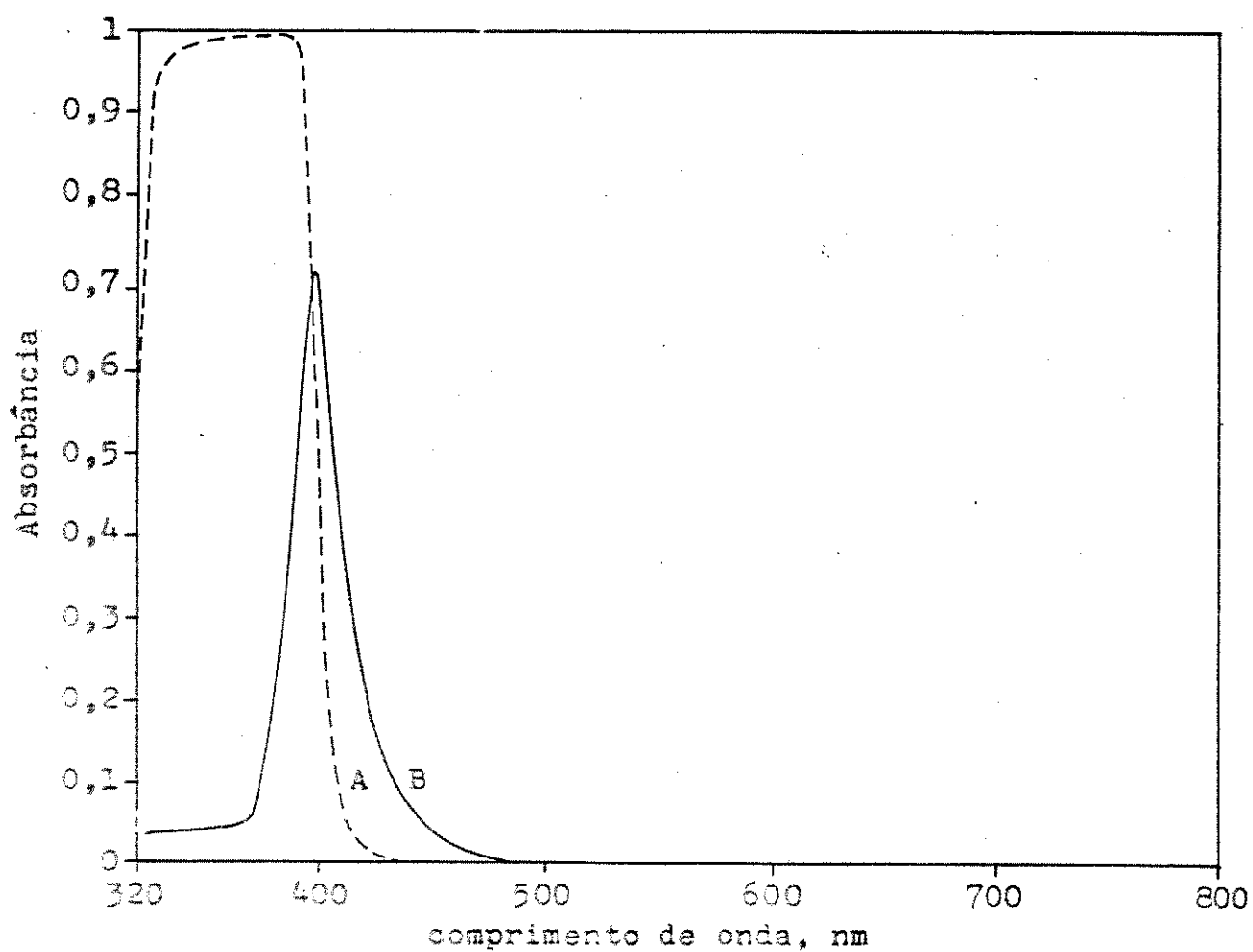


Figura V.13. Espectro de absorção de Ni-TTA em Fase Única .

Referência: solução FU pura.

A - FU com TTA

B - FU com TTA e Ni

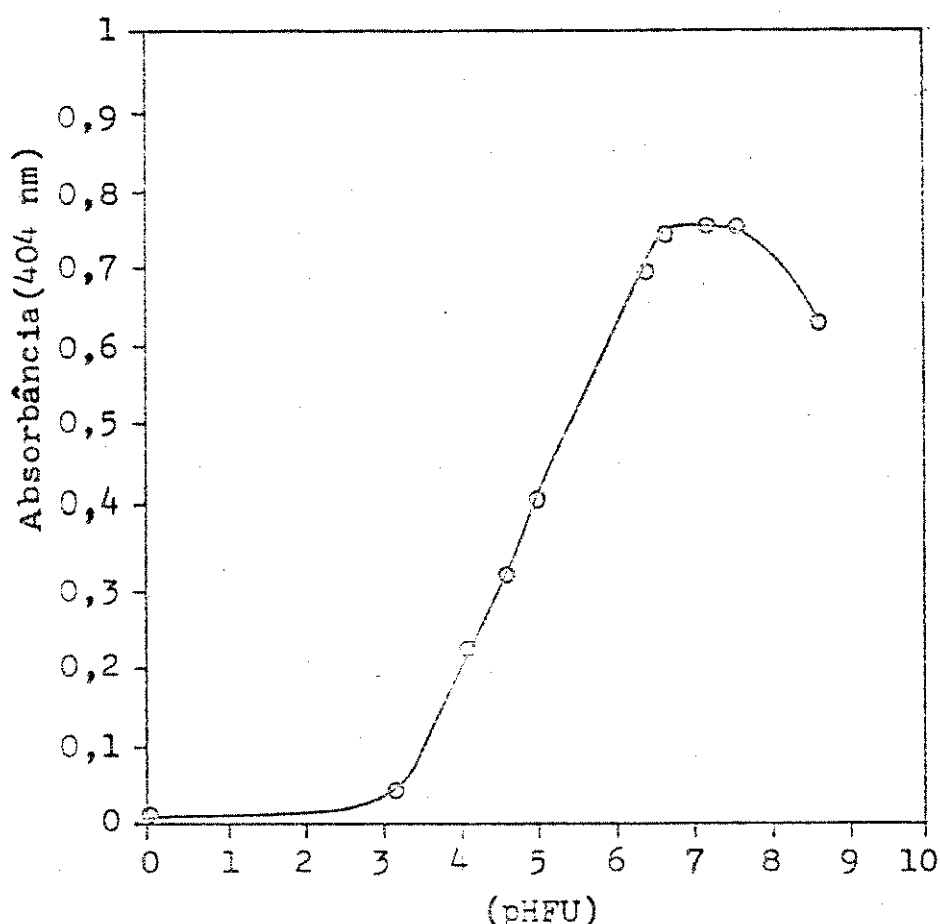


Figura V.14. Complexação de Ni por TTA em FU.

Ni: 500 μ g. TTA: 5 ml, 0,10 M.

A curva de complexação a apresentou um máximo ao redor de (pHFU) igual a 7, decaindo rapidamente a partir daí. O Ni portanto, deverá ser bem extraído em um (pHFU) entre 6,0 e 7,5.

Na curva obtida para o nosso sistema, verificamos que em (pHFU) abaixo de 3,0 a extração não ocorre, indicando possibilidades que poderão ser utilizadas na separação deste metal de outros que atinjam um máximo de extração em valores mais baixos de (pHFU).

V.3.4.13. Ni - Extração com TTA
0,10 M por FU.

Os resultados obtidos mostram que Ni extrai totalmente pela técnica da FU, com TTA 0,10 M em MIC. A extração se inicia em (pHFU) próximo a 2,5, em concordância com a curva de complexação apresentada. A extração em função de (pHFU) é apresentada na Figura V.15.

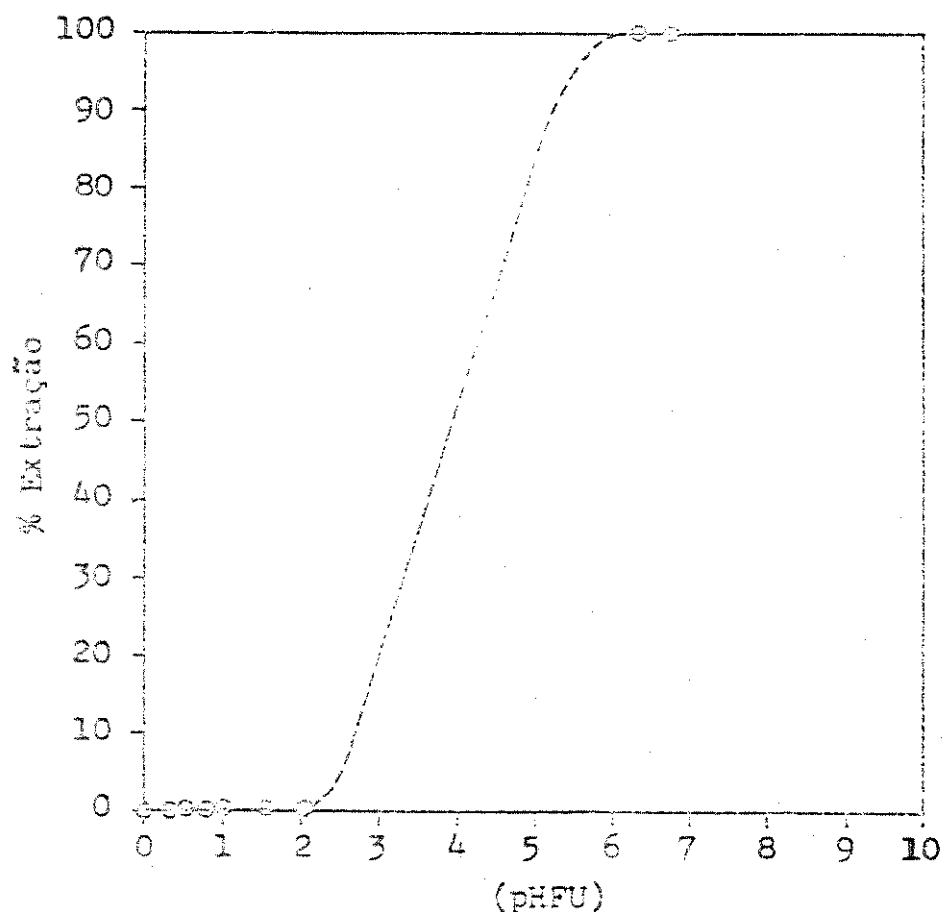


Figura V.15. Curva de extração de Ni com TTA por FU.

Ni: 500 μ g.

TTA: 5 ml, 0,10 M.

Foram efetuadas extrações na faixa de (pHFU) de 0-6,8, para estudar o comportamento da extração do Ni com TTA em MIC. A extração se inicia em (pHFU) 2,5, sendo completa em (pHFU) 6,4. Extrações em (pHFU) superiores a 8,0 foram evitadas, em face das possíveis complicações que poderiam advir da utilização do TTA em meio considerado alcalino.

V.3.4.14. Ni - Extração com TTA
0,05 M e 0,01 M por FU.

De posse dos resultados obtidos na extração do Ni com TTA 0,10 M, passamos a verificar o comportamento da extração em face da redução da concentração do quelante.

Os resultados obtidos são mostrados abaixo na Tabela V.15, onde Ni em meio nítrico, foi extraído com TTA 0,05 M e 0,01 M, em MIC, utilizando-se a técnica de extração por fase única.

Tabela V.15

Extração de Ni com TTA por F.U.

Ni: 500 μ g. TTA: 5 ml, 0,05M
e 0,01M. Volume Total da FU:
14,5 ml. Técnica: FU $\longrightarrow$ H₂O.

TTA (M)	(pHFU)	%
0,05	1,5	0
	6,4	100
0,01	1,5	0
	6,4	82,5

Em face dos resultados obtidos na extração com TTA 0,10 M foram realizadas extrações apenas em pontos extremos, ou seja onde o Ni extrai e onde não extrai.

Os resultados obtidos quando comparados com os anteriores (TTA 0,10 M), concordam que em (pHFU) baixo a extração de níquel não ocorre e que é completa em (pHFU) igual a 6,4, também para o TTA 0,05 M.

Na extração com TTA 0,01 M, o reagente encontra-se quase em quantidades estequiométricas, mesmo assim ainda conseguimos extrair cerca de 82% do níquel em solução.

As extrações em (pHFU) su

periores a 8,0 foram evitadas em face de possíveis complicações do uso do TTA em meio alcalino.

V.3.4.15. Ni - Extração sucessiva com TTA por FU.

No ítem V.3.4.6., estudada a extração sucessiva de Fe por FU na fase orgânica, com TTA 0,10 M. Os resultados obtidos não foram satisfatoriamente adequados aos propósitos pelos quais essa técnica foi empregada.

Tínhamos como finalidade principal conseguir condições que permitissem a separação de íons metálicos. MARTINS /61/ na extração de Fe com TTA 0,10 M, em benzeno, conseguiu efetuar a extração por cinco vezes na fase orgânica, obtendo resultados que foram considerados não quantitativos, usando na extração inicial a técnica da $FU \rightarrow H_2O$. Repetindo a extração, já em condições otimizadas, foram conseguidos bons resultados, considerados quantitativos, porém usando na extração inicial uma técnica diferente daquela usada na primeira experiência. Ele usou a técnica de $H_2O \rightarrow FU$ (água na fase única), com agitação constante, usando um agitador magnético, sendo a água adicionada com funil imerso na fase única.

Por motivos já expostos no ítem V.3.1. e mencionados no ítem V.3.4.6., esta técnica não foi considerada satisfatória para o sistema estudado neste trabalho.

Neste ítem voltamos a extrair por FU sucessivamente na fase orgânica, utilizando a mesma técnica para extração inicial ($FU \rightarrow H_2O$) tentada no item V.3.4.6., usando Ni como íon metálico a ser extraído. A concentração de TTA utilizada foi 0,05 M, pois como vimos no ítem anterior, a extração de Ni nesta concentração também é quantitativa.

O método e as condições experimentais foram as mesmas anteriormente utilizadas, e extraímos sucessivamente por quatro vezes na fase orgânica. Os resultados obtidos são mostrados na Tabela V.16.

Tabela V. 16

Extração de Ni com TTA por FU

Extração FU sucessiva na fase orgânica

Ni: 500 μ g. TTA: 5 ml, 0,05 M. Vo
lume inicial da FU: 14,5 ml. Nas extra
ções seguintes: 14,5 ml. (pH FU): 2,0

Extrações	Ni presente (μ g)		% de Ni na F.aq.	%
	Na FU	Na F.aq.		
Inicial	487,50	0,22	0,045	99,96
Na F. org. 1	(487,28*)	0,18	0,037	99,96
Na F. org. 2	(487,10*)	0,12	0,025	99,98
Na F. org. 3	(486,98*)	0,07	0,014	99,99
Na F. org. 4	(486,91*)	0,07	0,014	99,99

* Resultados calculados, e não determinados.

Dos resultados obtidos calculamos a porcentagem de extração total, obtendo:

$$\%E_{\text{total}} = \frac{487,5 - (0,22+0,18+0,12+0,07+0,07)}{487,5} \times 100 = 99,86\%$$

Esse valor constitui a porcentagem de extração total do Ni contido na última fase orgânica.

Os resultados obtidos a apresentaram rendimento quantitativo e mostram possibilidades de conseguirmos a separação de íons metálicos por extração FU no sistema MIC-etanol. Voltaremos ao assunto, quando da separação dos íons metálicos estudados.

V.3.4.16. Ni - Considerações sobre a extração e complexação com TTA por FU.

Os resultados obtidos na extração e complexação de Ni com TTA por fase única foram considerados bons, quando comparados aos resultados obtidos da literatura /24/.

A curva de complexação concorda com a curva de extração mostrando que o níquel não é extraído em (pHFU) abaixo de 2,0, sendo sua extração com pleta em (pHFU) 6,1.

Os resultados obtidos quando comparados a outros trabalhos já realizados /76,2,24/, mostram algumas vantagens da utilização da técnica da extra

ção por F.U. A facilidade de execução da técnica, pois enquanto em extração convencional /24/, é necessário de 2-5 minutos de agitação seguida de lavagem da fase aquosa para que todo o níquel seja extraído, por fase única a extração é imediata e apenas com uma simples extração o rendimento é quantitativo.

Em ausência do complexante nenhuma extração foi verificada tanto em (pHFU) alto como em (pHFU) baixo, e quando levamos em conta a concentração do quelante, nas várias extrações realizadas, verificamos que TTA 0,05 M pode ser usado, sem acarretar nenhum prejuízo ao rendimento da extração.

Investigando a possibilidade de uma futura separação de níquel de outros metais, efetuamos também, extrações FU sucessivas na fase orgânica, e os resultados obtidos, considerados quantitativos (% Extração total de 99,86%), mostraram que os objetivos foram conseguidos. Posteriormente estes resultados serão valiosos para a tentativa de conseguirmos separar pequenas quantidades de um metal de grande quantidade de outro. O emprego desta técnica permitirá, ainda, purificar ou descontaminar um material que não esteja complexado. A rapidez do processo e a simplicidade da sua execução, são fatores importantes na utilização desta técnica.

COBALTO.V.5.4.17. Co - Complexação com TTA
por FU.

Investigamos neste caso, a complexação de 500 µg de cobalto em solução FU contendo 10 ml de solução de TTA 0,10 M em MIC. O cálculo da relação de moles de Co/moles de TTA indicou que a mesma é de: $10^{-3}/8,48 \times 10^{-6} = 117,9$.

A figura V.16, apresenta o espectro do complexo de Co(TTA)_2 , em (pHFU) 6,8 onde empregou-se como referência uma solução FU idêntica, sem a presença de metal. O ponto de absorbância máxima foi localizado em 396 nm, apresentando boa caracterização, sendo mais intenso no visível que os de Cu, Ni, e Pb. MARTINS /58/ ao obter a curva de complexação do cobalto, em fase única com TTA em ciclohexano-acetona, leu a absorbância em 520 nm, para evitar a influência da presença do TTA, empregando também como referência um branco sem cobalto.

A curva de complexação de Co(TTA)_2 é apresentada na figura V.17. O complexo apresenta cor amarela cristalina, com uma absorção máxima em 395 nm e que torna-se desprezível em 610 nm. O reagente também mostra considerável absorção neste comprimento de onda (390 nm).

As medidas para construção da curva foram todas tomadas em 420 nm, fora da faixa de absorção do TTA, e tendo como referência uma solução FU sem metal.

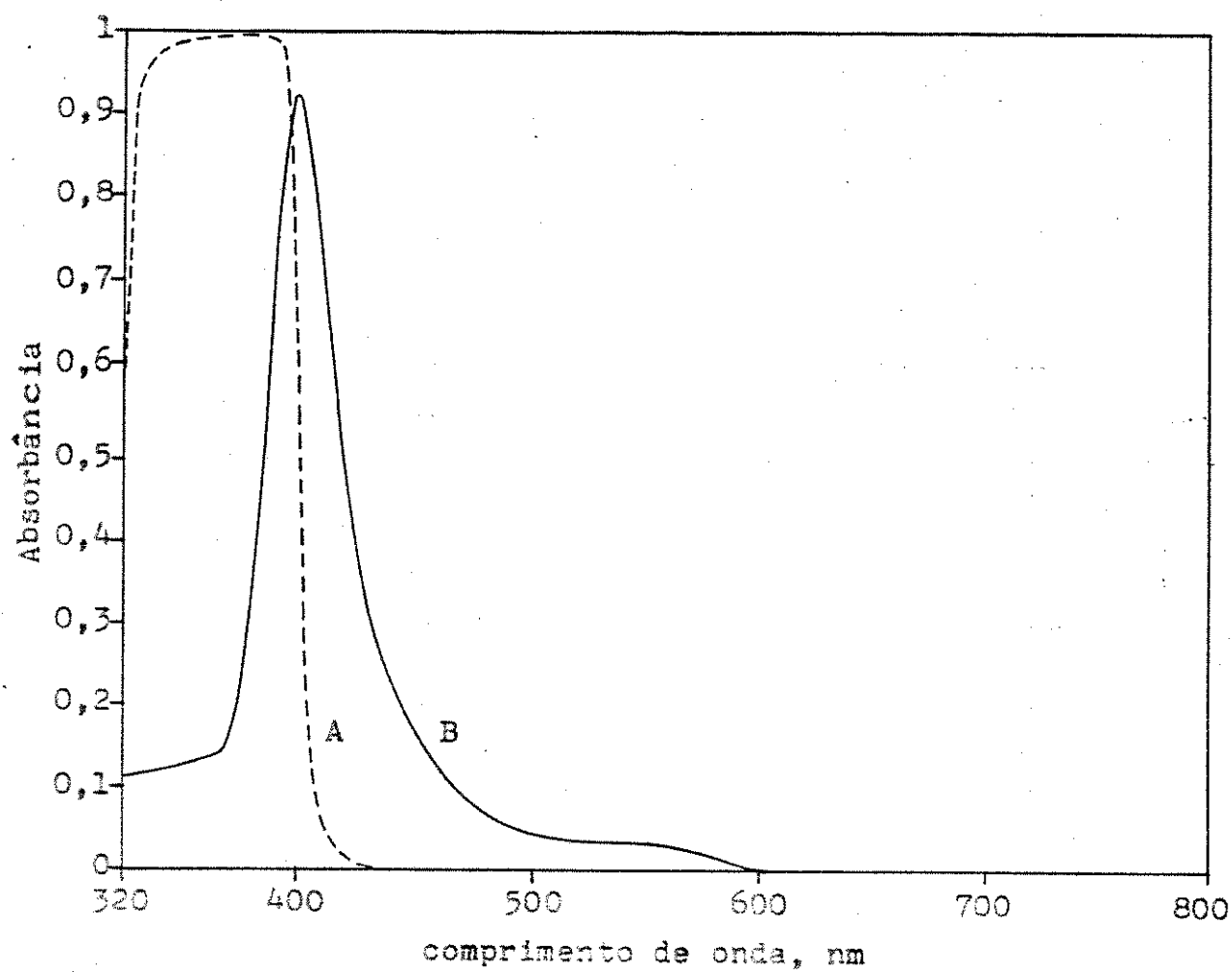


Figura V.16. Espectro de absorção óptica de Co-TTA em FU .
Referência: solução FU pura.

A - FU com TTA

B - FU com TTA e Co

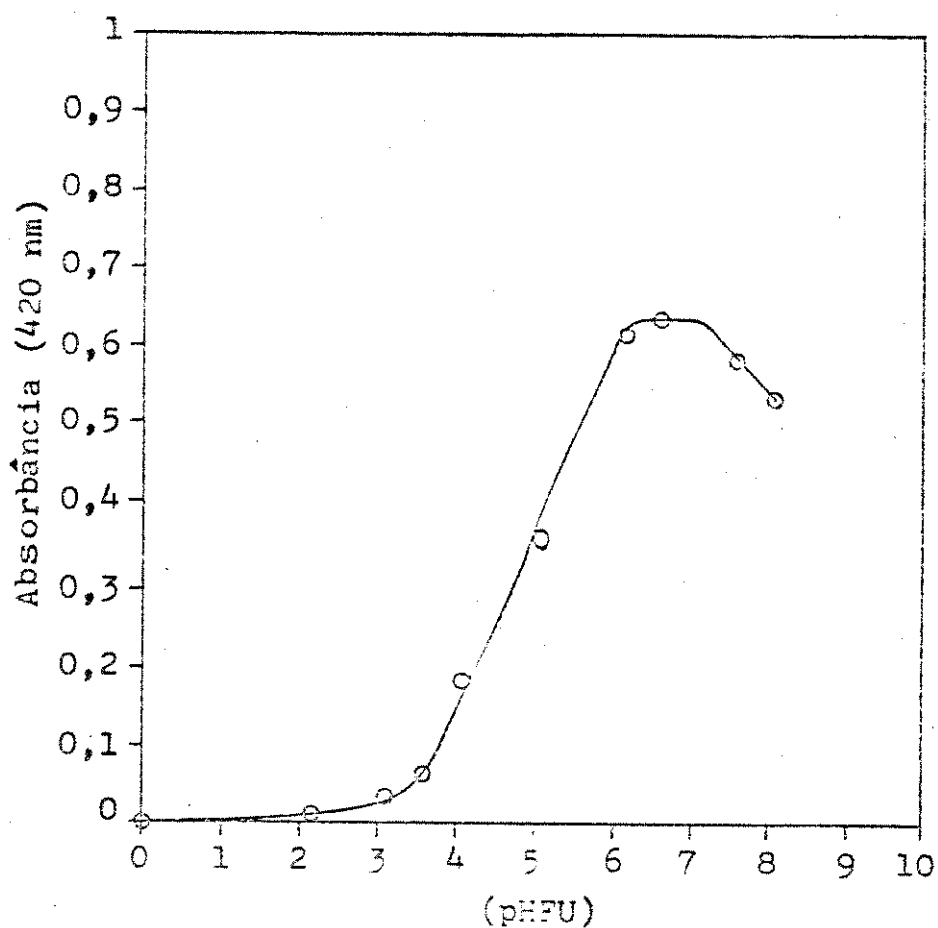


Figura V.17. Complexação de Co por TTA em FU .

Co: 500 ug. TTA: 5 ml, 0,10 M.

Comparando a curva de complexação para Co, do nosso sistema, com as curvas obtidas com FU para ciclohexano-acetona /58/, nota-se uma certa semelhança da curva obtida neste trabalho com aquela obtida em meio clorídrico no sistema mencionado. Dir-se-ia, como ocorreu em meio clorídrico, que estaria havendo uma forte competição entre a ação do íon nitrato e o TTA .

É também interessante notar que o máximo da curva de complexação é apresentado em (pHFU) igual a 7,0 . Portanto, para uma extração quantitativa devemos utilizar um (pHFU) entre 6,0 e 7,5 . Como nenhuma complexação ocorre abaixo de (pHFU) 2,5 , isso indica que, análogamente ao Ni, será fácil separar este metal de outros, por extração FU, desde que se utilize um (pHFU) apropriado para extração.

V.3.4.18. Co - Extração com TTA
0,10 M por FU.

Os resultados obtidos mostram que o Co extrai totalmente pela técnica da fase única.

Com TTA 0,10 M, a extração se inicia em (pHFU) próximo a 3,0 , concordando com a curva de complexação apresentada na Figura V.18 .

As extrações foram efetuadas na faixa de (pHFU) de 0 a 6,8 , para estudar o comportamento da extração do complexo de $\text{Co}(\text{TTA})_2$ em MIC. A extra

ção, como já dissemos, em concordância com a curva de comple_xação, se inicia em (pHFU) aproximadamente 3,0 sendo comple_xa em (pHFU) 6,4. A região de (pHFU) de 6,0 a 6,8 pode ser usada para extrair quantitativamente o cobalto por TTA.

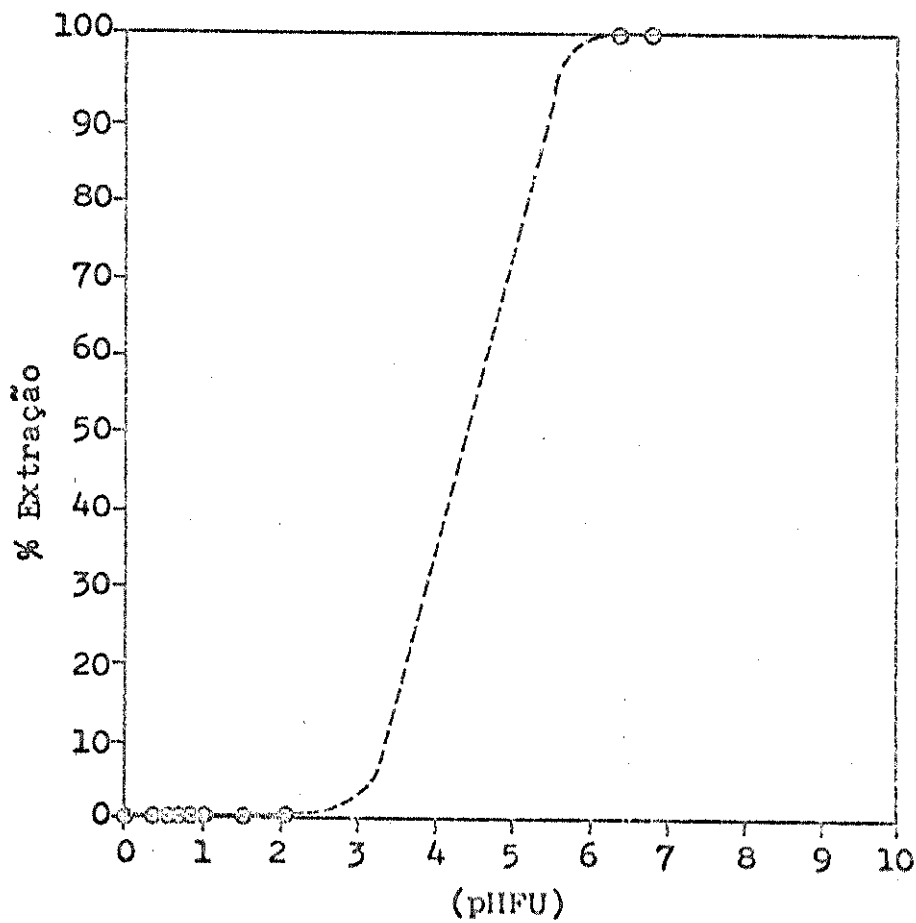


Figura V.18. Curva de extração de Co com TTA por FU.

Co: 500 μ g.

TTA: 5 ml, 0,10 M.

V.3.4.19. Co - Extração com TTA
0,05 M e 0,01 M por FU.

Os dados referentes a ex
 tração de Co com TTA 0,05 M e 0,01 M em MIC, por fase úni
 ca, em função do (pHFU), são mostrados na Tabela V.17.

Tabela V.17

Extração de Co com TTA por FU

Co: 500 µg. TTA: 5 ml, 0,05M
 e 0,01 M. Volume total da FU:
 14,5 ml. Técnica: FU → H₂O.

TTA (M)	(pHFU)	% E
0,05	1,5	0
	6,4	100
0,01	1,5	0
	6,4	51,5

Em face dos resultados ob
 tidos na extração com TTA 0,10 M, na faixa de (pHFU) de 0
 a 6,8, as extrações com TTA 0,05 M e 0,01 M foram efetuadas
 apenas em pontos extremos, ou seja onde extrai e onde não ex
 trai o cobalto.

Os resultados quando comparados aos anteriores (TTA 0,10 M), concordaram que para (pHFU) baixo a extração de cobalto não ocorre. Para o TTA 0,05 M, a extração é completa em (pHFU) 6,4.

Isto mostra que durante as extrações, podemos utilizar TTA 0,05 M sem acarretar prejuízos ao rendimento da extração.

Na extração com TTA 0,01 M, o reagente encontra-se quase em quantidades estequiométricas, mesmo assim ainda conseguimos extrair mais da metade do cobalto em solução. Comparando estes resultados com aqueles obtidos da literatura /57/, verificamos que, realmente, com a diminuição da concentração do quelante as curvas de complexação e consequentemente as curvas de extração são desviadas para maiores valores de (pHFU).

Extrações em (pHFU) superior a 8,0 foram evitadas, em face de possíveis complicações com a utilização do TTA em meio considerado alcalino.

V.3.4.20. Co - Considerações sobre
a extração e complexação
com TTA por FU.

Sabemos que a extração convencional de Co com TTA em benzeno, praticamente não ocorre, a não ser por adição, ao sistema, de um solvente oxigenado /95/. Em extração convencional, a adição de acetona ao

benzeno na razão de 3:1, permite a extração de Co para quantidades iguais ou superiores a 1,2 mg /23/.

Nas extrações FU com o sistema benzeno-acetona, apenas cerca de 73%, foi conseguido no (pHFU) de extração máxima /61/.

Neste trabalho Co foi extraído no sistema MIC-etanol (MIC, um solvente polar) com TTA por fase única, e os resultados obtidos foram considerados quantitativos.

A curva de complexação concorda com a curva de extração, mostrando que cobalto não é extraído em (pHFU) abaixo de 2,5, sendo completa a extração, em (pHFU) 6.4.

Os resultados obtidos são apresentados na Tabela V.18, e quando comparados a outros trabalhos já realizados /61,23/, mostram as vantagens obtidas, com a utilização do nosso sistema FU, tanto com relação á extração convencional como com relação a própria extração FU no sistema benzeno-acetona. Outras vantagens com relação a extração convencional, são que em FU a extração é imediata e apenas uma simples extração proporciona rendimentos quantitativos, até mesmo quando o reagente se encontra em quantidades próximas da quantidade estequiométrica.

Levando em conta a concentração do quelante nas várias extrações realizadas, verificamos também, que o TTA 0,05M pode ser usado, sem nenhum prejuízo ao rendimento da extração.

Tabela V.18

Extração de Co com TTA por FU

Co: 500 μ g. TTA: 5 ml, V_0

lume total da FU: 14,5 ml.

Técnica: $FU \rightarrow H_2O$.

TTA (M)	(pHFU)	Relação molar Co/TTA	% E
0,10	6,4	117,9	> 99
0,05	6,4	58,9	> 99
0,01	6,4	11,8	51,5

Um dos fatores mais importantes que permitiram os bons resultados obtidos nesta extração de Co com TTA, foi o uso do MIC como solvente extrator, pois como solvente polar impediu a formação do hidrato de Co-TTA, favorecendo deste modo a extração total e completa do complexo de maneira simples e quantitativa.

CHUMBO.V.3.4.21. Pb - Complexação com TTA
por FU.

No presente caso, investigamos a complexação de 500 μg de chumbo, em solução FU condo 10 ml de solução de TTA 0,10 M em MIC. A relação moles de Pb/moles de TTA é de $10^{-3}/2,45 \times 10^{-6} = 408,2$.

Na Figura V.19 apresentamos o espectro do complexo $\text{Pb}(\text{TTA})_2$, em (pHFU) 6,5, empregando-se como referência uma solução FU idêntica, a não ser pela ausência do metal. O ponto de máxima absorbância do complexo encontra-se em 394 nm, mas também o reagente mostra forte absorção nesta região. A absorbância do complexo diminui e torna-se praticamente desprezível já em 420 nm.

A curva de complexação que obtivemos é apresentada na Figura V.20, e como o reagente mostra forte absorbância em 394 nm, as medidas de absorbância para construção da curva foram todas tomadas em 410 nm, na faixa de (pHFU) de 0,04 a 7,6, e praticamente fora da faixa de absorção em que teríamos a influência da absorção do TTA, tendo como referência uma solução FU sem metal.

Verificamos ainda que a curva de complexação apresenta um máximo em (pHFU) ao redor de 7,0, decaindo em seguida. Desta maneira, chumbo poderá ser extraído quantitativamente em (pHFU) aproximadamente igual a 7,0. Abaixo de (pHFU) 3,5 nenhuma extração ocorre, facilitando a extração de outros metais que apresentem extração nesse (pHFU).

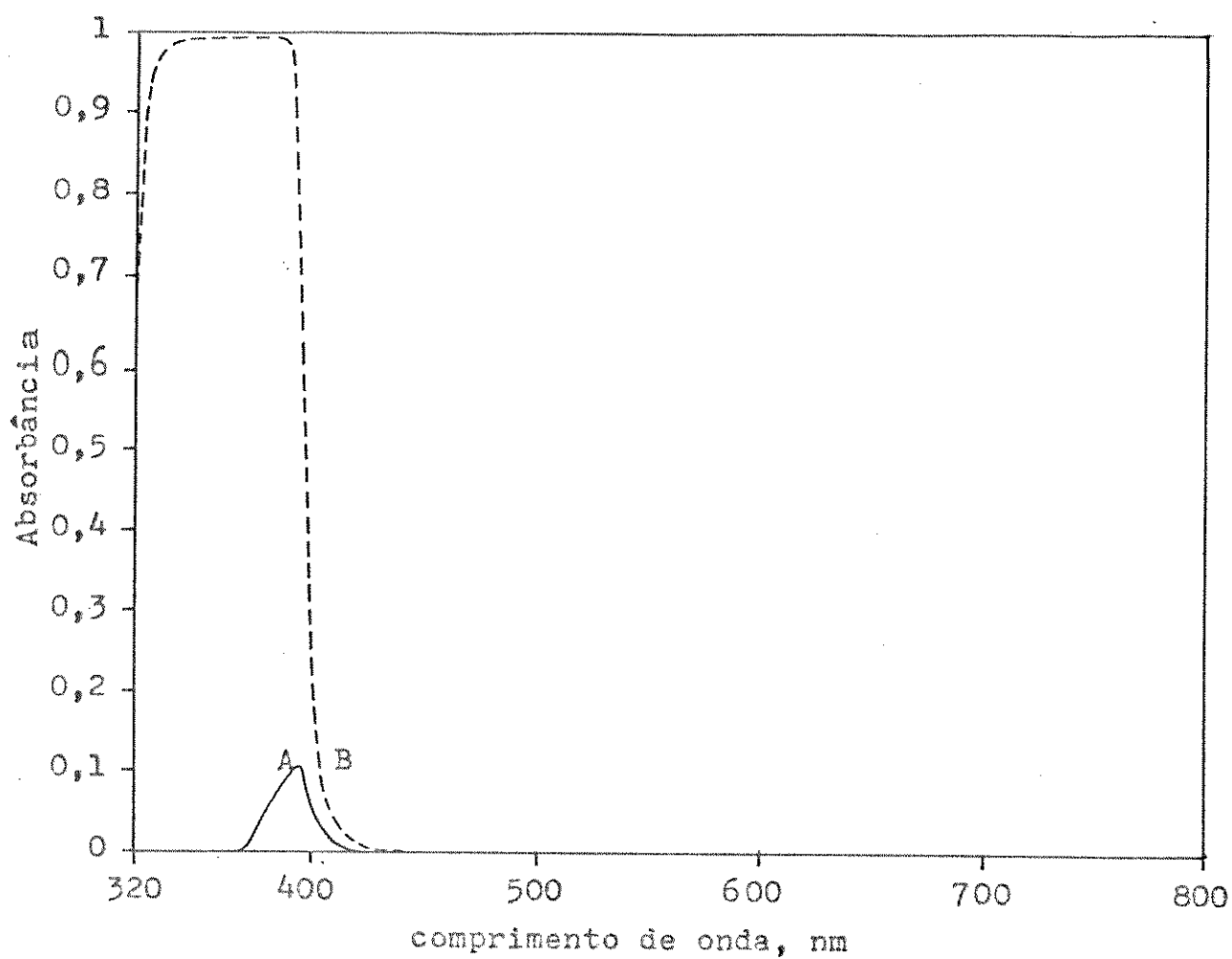


Figura V.19. Espectro de absorção óptica de Pb-TTA em FU .

Referência: solução FU pura

A - FU com TTA

B - FU com TTA e Pb

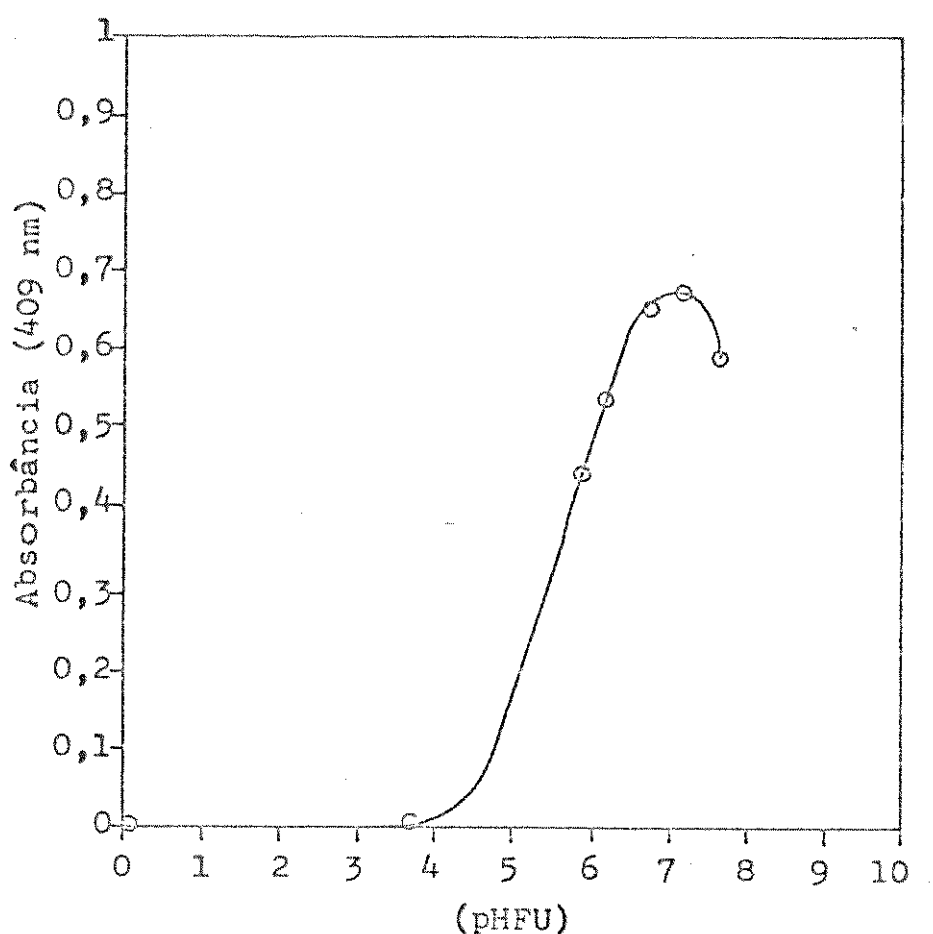


Figura V.20. Complexação de Pb por TTA em FU.

Pb: 500 μ g. TTA: 5 ml, 0,10 M .

V.3.4.22. Pb - Extração com TTA
0,10 M por FU.

Os resultados obtidos mostram que chumbo extrai totalmente pela técnica da fase única. Com TTA 0,10 M somente em (pHFU) próximo a 4,0 a extração tem lugar, concordando com a curva de complexação apresentada. A extração em função do (pHFU) é apresentada na Fi

gura V.21.

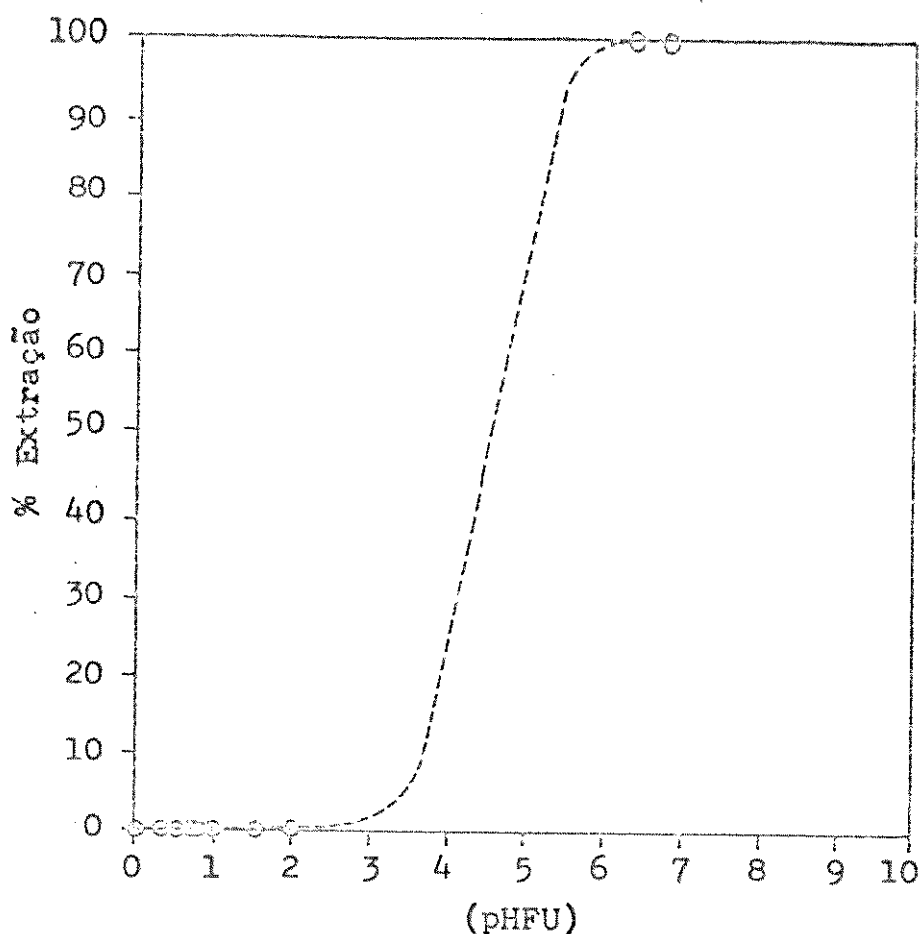


Figura V.21. Curva de extração de Pb com TTA por FU.

Pb: 500 μ g.

TTA: 5 ml, 0,10 M .

As extrações para estudar o comportamento de chumbo com relação ao TTA em MIC, foram efetuadas na faixa de (pHFU) de 0 a 6,8. Em concordância com a curva de complexação, como já dissemos, a extração se inicia em (pHFU) próximo a 4,0 , sendo completa em (pHFU) 6,4 . A constância do resultado obtido, com esta extração, foi ainda verificada até (pHFU) 6,8 . Evitamos efetuar extrações em valores de (pHFU) superiores a 8,0 para evitar possíveis complicações com a utilização do TTA em meio alcalino.

V.3.4.23. Pb - Extração com TTA
0,05 M e 0,01 M por FU.

Os dados apresentados na Tabela V.19 são referentes à extração de Pb com TTA 0,05 M e 0,01 M, em função do (pHFU).

Tabela V.19

Extração de Pb com TTA por FU

Pb: 500 μ g. TTA: 5 ml.

Volume total da FU: 14,5 ml.

Técnica: $FU \longrightarrow H_2O$.

TTA (M)	(pHFU)	% E
0,05	1,5	0
	6,4	> 99
0,01	1,5	0
	6,4	18,0

Pelos resultados obtidos com TTA 0,10 M , na faixa de (pHFU) de 0 a 6,8 , as extrações com TTA 0,05 M e 0,01 M, foram realizadas em pontos extremos ou seja apenas onde extrai e onde não extrai.

Os resultados quando comparados aos anteriormente obtidos com TTA 0,10 M, em (pHFU) 1,5 , concordam em que na faixa de (pHFU) de 0 a 4,0 a extração de chumbo com TTA praticamente não ocorre. Para o TTA 0,05 M , a extração é completa em (pHFU) igual a 6,4 .

Com o reagente, em pequenas quantidades, quando realizamos a extração com TTA 0,01 M, apenas uma pequena quantidade de Pb foi extraída (cerca de 18%), apesar do alto valor da relação molar.

Concluimos, então, que mesmo com TTA 0,05 M, poderemos efetuar extrações de Pb, obtendo resultados quantitativos sem prejuízo do rendimento da extração.

V.3.4.24. Pb - Considerações sobre a complexação e extração com TTA por FU.

O chumbo foi extraído com TTA em várias concentrações, em fase única, e os resultados são mostrados na Tabela V.20.

A curva de complexação concorda com a curva de extração, mostrando que chumbo não é extraído em (pHFU) abaixo de 4,0 , por TTA em fase única, sendo completa sua extração em (pHFU) 6,4 .

Os resultados obtidos, quando comparados a outros trabalhos já realizados /34,

31/, mostram algumas das vantagens da utilização da técnica de extrações FU com relação a extração convencional.

Quanto à concentração do quelante, verificamos que o TTA 0,05 M pode ser usado nas extrações sem acarretar nenhum prejuízo ao rendimento.

Foram verificadas também boas possibilidades de se conseguir separar chumbo de outros metais utilizando a técnica das extrações FU.

Tabela V.20

Extração de Pb com TTA por FU

Pb: 500 μ g TTA: 5 ml.

Volume Total da FU: 14,5 ml.

Técnica: FU $\longrightarrow$ H₂O .

TTA (M)	(pHFU)	Relação Molar Pb/TTA	% E
0,10	6,4	408,2	> 99
0,05	6,4	204,1	> 99
0,01	6,4	40,8	18,0

V.3.5. Considerações sobre o efeito con-
junto de concentração e (pHFU), na
extração de Fe, Cu, Co, Ni e Pb
com TTA por FU.

Conseguindo complexar e extrair completamente, em função do (pHFU), os íons Fe, Co, Cu, Ni e Pb com TTA 0,10M e 0,05M e parcialmente com TTA 0,01M em MIC, passamos a comparar, entre si, os resultados obtidos (Figura V. 22).

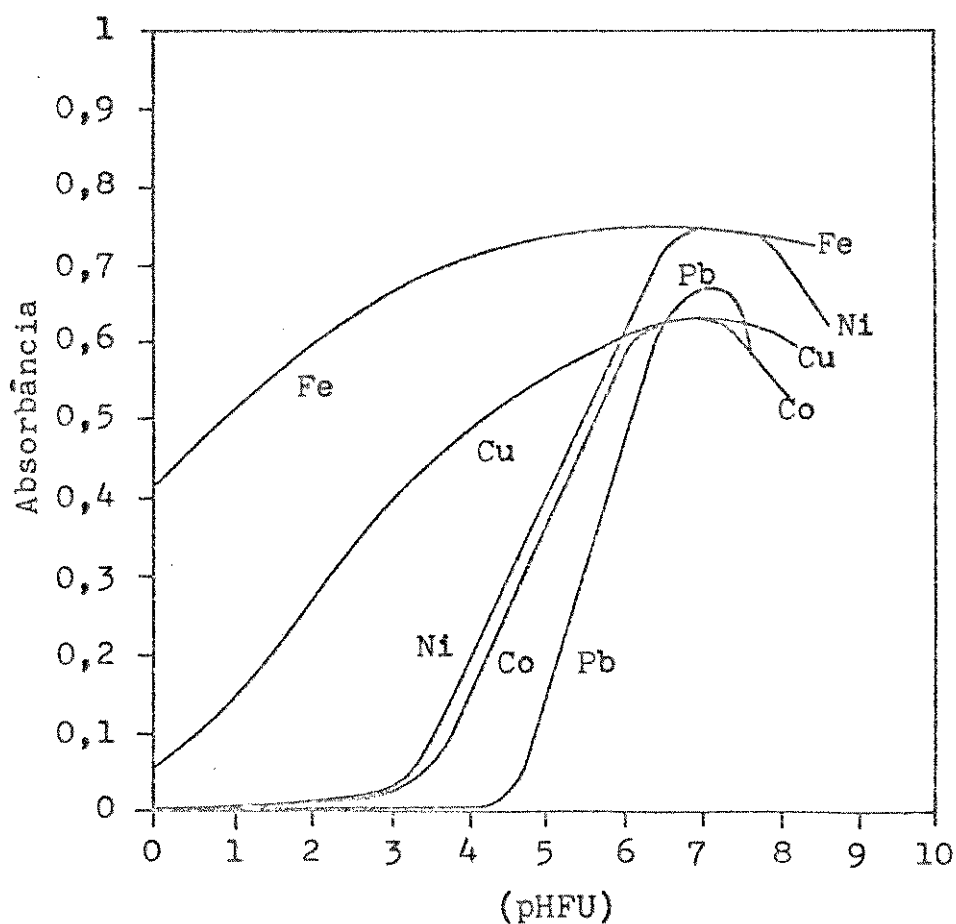


Figura V.22. Curvas de complexação de Fe, Cu, Co, Ni e Pb com TTA 0,10 M por FU.

Os resultados obtidos foram agrupados na Tabela V. 21, dando assim uma visão completa das extrações efetuadas.

Tabela V. 21

Extração por FU de Fe, Cu, Co, Ni e Pb
em função da concentração de TTA.

Íons metálicos: 500 μ g.

Técnica: FU H_2O .

(pHFU)	TTA (M)	% E				
		Fe	Cu	Ni	Co	Pb
1.5	0.01	44.0	0	0	0	0
	0.05	> 99	16.2	0	0	0
	0.10	> 99	32.5	0	0	0

6.4	0.01	86.0	95.0	82.5	51.5	18.0
	0.05	> 99	> 99	> 99	> 99	> 99
	0.10	> 99	> 99	> 99	> 99	> 99

Dos resultados obtidos verificamos que em (pHFU) 1,5, com TTA 0,01M apenas o Fe é parcialmente extraído (44%). Em (pHFU) 6,4 a extração ainda é parcial (86%).

Com TTA 0,10M o Cu é parcialmente

extraído em (pHFU) 1,5 (32,5%), enquanto que o Fe é extraído completamente em alto ou baixo (pHFU).

A extração com TTA 0,05M, análoga_{mente} à do Fe em (pHFU) baixo, extrai completamente o Fe (mais de 99 %) e parcialmente o Cu (16,2%). Em (pHFU) 6,4 todos os metais estudados são extraídos completamente.

Estes resultados evidenciam vá_{rios} pontos característicos decorrentes das extrações efetuadas:

1 - Mostram que é possível extrair_{mos} quantitativamente todos os metais estudados, de modo imediato com TTA, pela técnica de fase única;

2 - Com relação à concentração do quelante, mostram que podemos usar indistintamente, TTA 0,10M ou 0,05M, sem nenhum prejuízo ao rendimento da extração;

3 - Mostram, claramente, que em (pHFU) 1,5, podemos efetuar separações entre os íons metálicos estudados, tanto com TTA 0,10M, como com TTA 0,05M.

Como um complemento para os dados apresentados mostramos na Figura V. 23, em conjunto, as curvas da extração de cada metal com TTA 0,10M, onde verificamos que as mesmas praticamente concordam com as curvas de extração.

Verificamos, ainda, também claramente através das curvas de extração, que realmente podemos separar o Fe dos outros metais estudados, com apenas uma simples extração FU.

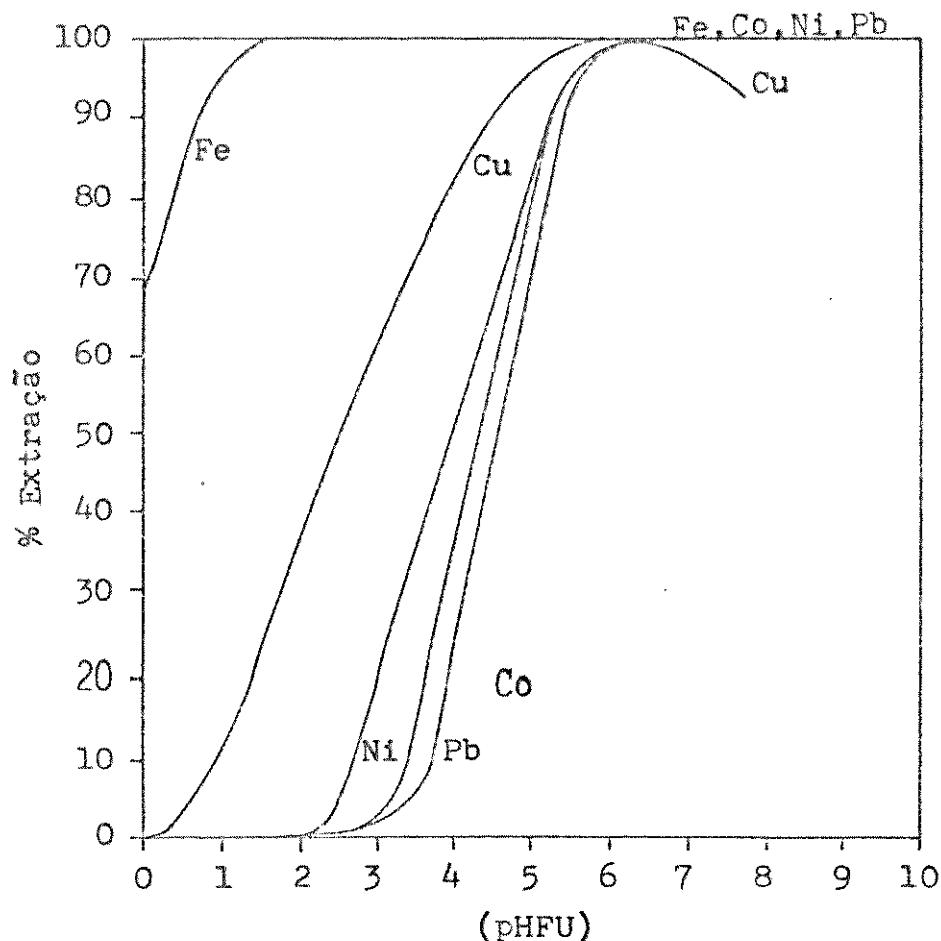


Figura V.23. Curvas de extração de Fe, Cu, Co, Ni e Pb com TTA 0,10 M por FU.

Para as extrações em que Cu estiver presente, será necessário a utilização da técnica das extrações FU sucessivas na fase orgânica, extraíndo sucessivamente por três (3) ou quatro (4) vezes, para conseguir uma purificação da fase orgânica ou seja a eliminação do cobre. A idéia, aqui lançada, será executada em item posterior (V.4.), pois em primeiro lugar será necessário que verifiquemos se, com a utilização da solução "coquetel" (onde todos os íons encontram-se presentes ao mesmo tempo) em extrações FU com TTA, conseguiremos obter os mesmos bons resultados aqui apresentados.

V.3.6. Efeito da Concentração do Reagente em Fase Única.

Os efeitos produzidos pela mudança de concentração do TTA, em FU, nada de novo acrescentaram, aos dados já conhecidos do estudo desses efeitos em extração convencional.

A extratibilidade de um metal com um reagente orgânico depende da concentração do reagente orgânico /88/. A extração aumenta quanto mais alto for a concentração do reagente e, em face disso, a curva de extração muda para valores mais ácidos de pH/94/. Martins verificou que o mesmo também acontecia em fase única /57/, ao estudara complexação, do ferro pelo TTA 0,10M e 0,01M, cujos resultados são mostrados na tabela V.22.

Tabela V.22

Complexação e Extração de Fe com TTA por FU

Fe: 250 μ g. FU (10-25-100). Solvente: ciclohexano. Consoluto: acetona. Separação de fases: adição de 100 ml de água. Volume da FU. 54 ml.

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

* Refere-se às curvas da Ref. /57/.

Um aumento na concentração do reagente, tanto pode apresentar vantagens como desvantagens. O deslocamento da curva de extração para valores de (pHFU) mais ácidos, por um aumento na concentração do reagente, é vantajoso por permitir a extração de soluções muito mais ácidas, e especialmente, por permitir a extração de metais que são facilmente hidrolisáveis (Fe por exemplo).

Nos casos onde os quelatos metálicos são determinados espectrofotomètricamente, um excesso de reagente, é indesejável, se o reagente absorve na mesma faixa do espectro em que absorve o composto quelato.

Nas extrações FU realizadas neste trabalho, os fatores acima mencionados foram considerados desprezíveis, pois o metal, geralmente em meio ácido, ao entrar em contato com os outros componentes do sistema, para formação da fase única, já o faz em condições apropriadas, para que o fenômeno da hidrólise fosse evitado (ver ítem V.3.7.). Ao elevarmos o (pHFU) da solução fase única, o metal já se encontra totalmente complexado, o que faz com que a hidrólise, se ainda existir, ocorra em condições que são consideradas como desprezíveis para o sistema de extração. No presente trabalho, o excesso de reagente presente também foi destruído durante a destruição da matéria orgânica, permitindo, deste modo, uma determinação espectrofotométrica sem nenhum problema.

Na Tabela V.23, resumimos os resultados obtidos na extração de Fe com TTA 0,10M, 0,05M e 0,01M, em meio nítrico, com o sistema água-MIC-etanol, pela técnica da fase única.

Tabela V.23

Extração de Fe com TTA pela técnica da FU

Fe: 500 μg TTA: 5 ml Técnica: FU $\rightarrow$ H₂O Volume da FU: 29ml. (pHFU) 6,4.

TTA (M)	Nº de moldes TTA	Relação molar TTA/Fe	% E
0,10	10^{-3}	111,7	> 99
0,05	5×10^{-4}	55,9	> 99
0,01	10^{-4}	11,2	89,0

Verificamos pelos resultados obtidos na Tabela V.23, que, realmente, ao diminuirmos a concentração de TTA, as curvas de complexação e extração deverão ser deslocadas para maiores valores de (pHFU). Na extração de Fe-TTA com ciclohexano em FU/57/, Martins realçou bem o fato, ao comparar a extração convencional com a extração FU dizendo que "na extração convencional a reação entre o quelante e o íon metálico dá-se na fase aquosa, e como a solubilidade dos quelantes em geral é baixa em meio aquoso (para o TTA em meio fracamente ácido apenas cerca de 2,5% acha-se na fase aquosa /78/), é necessário empregar-se soluções razoavelmente concentradas de quelante na fase orgânica. Já em fase única não há necessidade desse gasto excessivo do complexante: todo êle se encontra em disponibilidade para a reação."

V.3.7. Efeito do solvente (MIC) no sistema água-MIC-etanol em extrações FU.

No presente trabalho estudamos os complexos não carregados de Fe, Co, Cu, Ni e Pb, formados com reagente monobásico bidentado.

Quando compostos quelatos são formados desta maneira, todas as valências de ligação do átomo central são saturadas, mas suas valências de coordenação podem ou não serem completamente saturadas /96/. Quando o número de coordenação é o dobro da carga do íon metálico, temos compostos quelatos de coordenação saturada sem valências livres de coordenação (p. ex. Fe-TTA /96/. Tais complexos não contém água coordenada ao metal. Quando o número de coordenação é maior que o dobro da carga do íon metálico, os complexos resultantes têm vagas de coordenação livre que são ocupadas por moléculas de água /96/.

Esses compostos quelatos hidratados são chamados compostos quelatos de "coordenação insaturada" (p. ex. Cu, Co, Ni e Pb com TTA).

Para a extração de compostos de coordenação insaturada, se faz necessário o deslocamento da água de hidratação, por qualquer substância organofílica que seja coordenativamente ativa ou que forme ligações hidrogênio com a água /96/.

Basicamente tais substâncias podem ser solventes orgânicos contendo oxigênio, que possam deslocar a água ou reagir com ela formando ligações hidrogênio estáveis. De modo que a extração pode ser determinada em gran

de parte pela natureza do solvente./96/.

No caso dos complexos de coordenação saturada, a natureza do solvente não é um fator importante, de modo que tais complexos podem ser extraídos tanto por solventes contendo oxigênio de coordenação ativa como por solventes inertes que não contenham oxigênio (p. ex. Fe-TTA)/96/.

Na extração por fase única, assim como na extração convencional a natureza do solvente orgânico é de grande importância e, o emprego de solventes adequados, tem sido um fator para que se consiga bons resultados.

Neste trabalho utilizamos o MIC como diluente para o TTA, e uma de suas principais propriedades, além de outras já mencionadas no Capítulo II, é ser um bom solvente para o TTA. O emprego do MIC, como solvente extrator para o TTA, na extração FU dos quelatos metálicos de Fe, Cu, Co, Ni e Pb, concorreu para que uma extração total e completa desses metais fosse obtida.

Comparando os resultados obtidos neste trabalho (Tabela V.24) referentes a extração de Cu e Co com TTA, tendo MIC como solvente extrator, utilizando solventes inertes tais como benzeno e ciclohexano, verificamos algumas diferenças no rendimento da extração, caracterizadamente para os metais Cu e Co. Nas Tabelas V.25 e V.26, mostramos os resultados obtidos na extração de Cu e Co com TTA, tendo benzeno ou ciclohexano como solvente extrator.

Pelos resultados obtidos, principalmente com relação à extração do Co, verificamos, realmente, que o MIC, um solvente polar ativo, proporciona melhores rendimentos na extração (extração completa) do que o benzeno ou

outros solventes inertes, quando usados como solventes extratores.

Para uma melhor ilustração do problema, referente a extração convencional de Co com TTA, citamos da literatura o seguinte: "Durante a extração de Co com TTA, há a formação de um diidrato estável que não é extraído em benzeno, mas é extraído em álcoois ou cetonas. Quando solventes oxigenados são usados, a água do hidrato é deslocada (Figura V.24) ou bloqueada pelas moléculas do solvente orgânico extrator (Figura V.25)/96/".

Tabela V.24

Extração de Cu, Co, com TTA por FU

Cu, Co: 500 μ g (pHFU):

6,2. TTA: 5 ml, 0,10 M.

Técnica: FU $\rightarrow$ H₂O

Solvente : MIC .

Metal	Nº da Extração	% Extração
Cu	1	acima de 99
	2	acima de 99
Co	1	acima de 99
	2	acima de 99

Tabela V.25

Extração de Cu e Co com TTA em benzeno *

Cu ,Co :1,000 mg. Adição de 10 ml de
TTA 0,10M. FU (10-25-100). V_0
lume total FU: 54 ml. pH^0 : 5.
Separação com 150 ml de água
(40°C). Adicionando a FU em
água (FU $\rightarrow$ H₂O)

Metal	Nº da Extração	% Extração
Cu	1	acima de 99
	2	acima de 99
Co	1	73,0
	2	73,0

* MARTINS, J. W. /61/.

Tabela V.26

Extração de Cu e Co com TTA em ciclohexano*

Cu, Co:1,000 mg. Adição de 10 ml de TTA
0,10M. FU (10-25-100). Volume to
tal da FU: 54 ml. pH^o : 5. Separa-
ção com 150ml de água (40°C), adicio-
nando a FU em água (FU → H₂O)

Metal	Nº da Extração	% Extração
Cu	1	89.5
	2	97.5
Co	1	32.0
	2	18.0
	3	22.0
	4	20.0

* MARTINS, J. W. /61/.

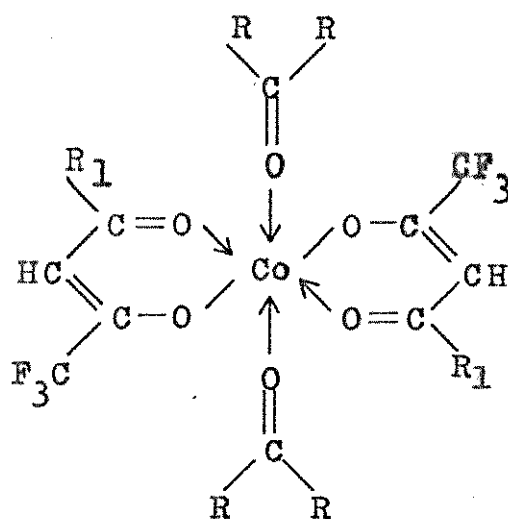


Fig.V.24: Moléculas de água deslocadas por moléculas do solvente orgânico oxigenado.

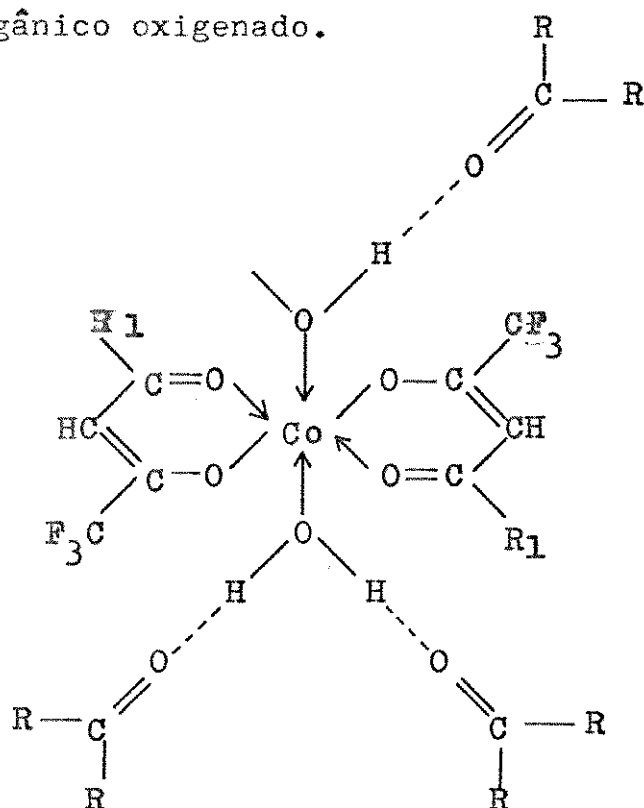
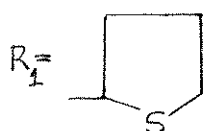


Fig.V.25: Moléculas de água sendo bloqueadas por moléculas do solvente orgânico com formação de ligações hidrogênio estáveis.

Concluimos então, que os resulta
dos obtidos neste trabalho, pela extração FU de Co, Cu, Fe,
Ni e Pb com TTA, tendo o MIC como solvente extrator, foram
considerados muito bons. O bloqueio ou deslocamento das mo
lécúlas de água dos hidratos formados, foi realizado pelo
MIC, e tanto o Co como os outros elementos estudados foram
completamente extraídos.

Os efeitos referentes ao aumento da
emissividade nas determinações espectrofotométricas e outras
propriedades decorrentes do uso do MIC, foram estudad no
Capítulo II.

Em resumo, o estudo do MIC como
solvente orgânico, neste trabalho, nos faz concluir que:

- o MIC como agente polar solvatante
facilita a formação dos quelatos metálicos e aumenta grande
mente a eficiência da extração;

- aumenta grandemente a emissividade
de da chama nas determinações espectrofotométricas. Fato es
te verificado quando da determinação direta de metais na fa
se orgânica (item V.5.3.);

- retarda a decomposição do TTA,
permitindo, no caso, extrações com este complexante, em va
lor de (pHFU) acima daquele considerado como limite para ex
tração convencional de metais com TTA (aproximadamente 9,0),
sem que ocorram problemas relacionados com a quebra da molé
cula do reagente.

V.3.8. Reações Competitivas em FU: Efeito do Consoluto na Complexação de Fe pelo TTA.

Durante as extrações de íons metálicos, com o sistema água-metilisobutilcetona-etanol, pela técnica da fase única, foi sempre seguida a seguinte sequência padronizada de adição dos reagentes para formação da fase única:

água

íons metálico em solução aquosa

etanol

solução MIC-TTA.

Verificamos que a adição do etanol à solução água-íon metálico, dava a solução uma cor amarela brilhante, quando o íon metálico utilizado era o Fe, o que em primeira mão poder-se-ia pensar que o íon metálico estivesse reagindo com o etanol. A adição, em seguida, do solvente extrator e complexante, dava à solução a cor vermelha característica do complexo Fe-TTA. Notamos, também que a extração do íon metálico, quando efetuada rapidamente, apresentava uma diminuição da porcentagem de extração, o que não ocorria quando era efetuada vagarosamente.

Como em processos de extração por solventes, a complexação para ser completa quase sempre leva um pouco mais de tempo para atingir o equilíbrio que a extração (como no caso do Fe), passamos a estudar, através dos espectros de absorção óptica, a ação do consoluto na

complexação de íons metálicos em fase única.

Os espectros de absorção óptica da solução água-íon metálico-etanol, Figura V. 26, mostram que, realmente, há uma reação que se inicia com a adição do etanol e que vai competir com a reação de complexação do Fe pelo TTA, na formação da FU.

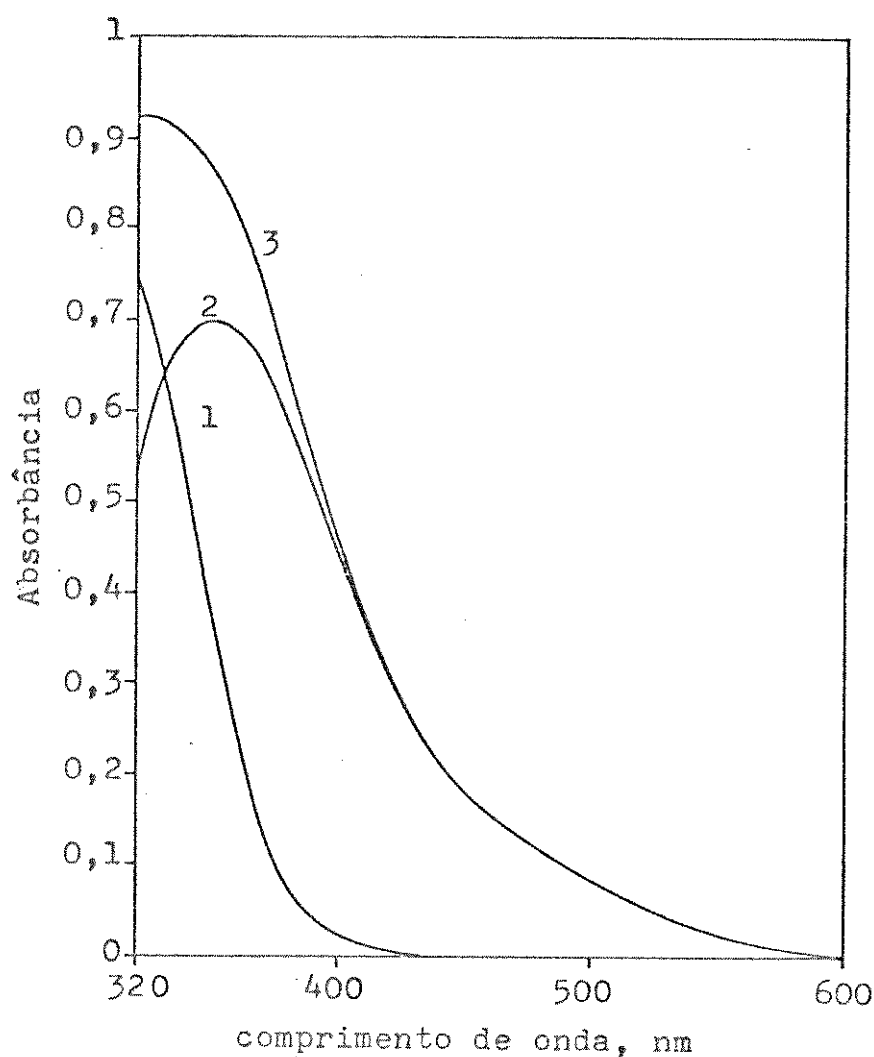


Figura V.26. Espectros da solução água-metal-etanol.

Curva 1: água-metal; referência: água

Curva 2: água-metal-etanol; referência: água

Curva 3: água-metal-etanol; referência: água-metal.

Da literatura sabíamos que, até mesmo com a presença de um ligante no sistema, ainda existe a possibilidade de reações que competem com a complexação, pela hidrólise do íon metálico, principalmente com a presença de hidroxilas em solução/49/. Verificamos, então, que a adição de etanol à solução água-íon metálico (em meio nítrico), tanto aumentava o número de hidroxilas na solução como elevava o (pHFU) da mesma para aproximadamente 5,0, dando à solução as condições necessárias para que ocorresse o fenômeno da hidrólise.

Certo de que era o fenômeno da hidrólise que estava ocorrendo inicialmente com a nossa solução aquosa, tornava-se necessário verificar se o fenômeno permanecia e resistia à adição do solvente extrator na formação da fase única.

A FU foi formada sem complexante, nas condições padronizadas e verificamos a permanência do fenômeno (permanência da cor amarela da solução FU, formada por água-íon metálico-etanol-metilisobutilcetona). A presença da metilisobutilcetona, apesar de ser capaz de complexar Fe, não mostrou nenhuma modificação na solução, tal como o deslocamento de moléculas de água ligadas ao íon metálico, em face da sua atividade como um solvente coordenante, mesmo na ausência do complexante.

Na Figura V. 27, apresentamos os espectros de absorção óptica mostrando que durante um período de 16 horas, foi notado apenas um pequeno aumento da hidrólise.

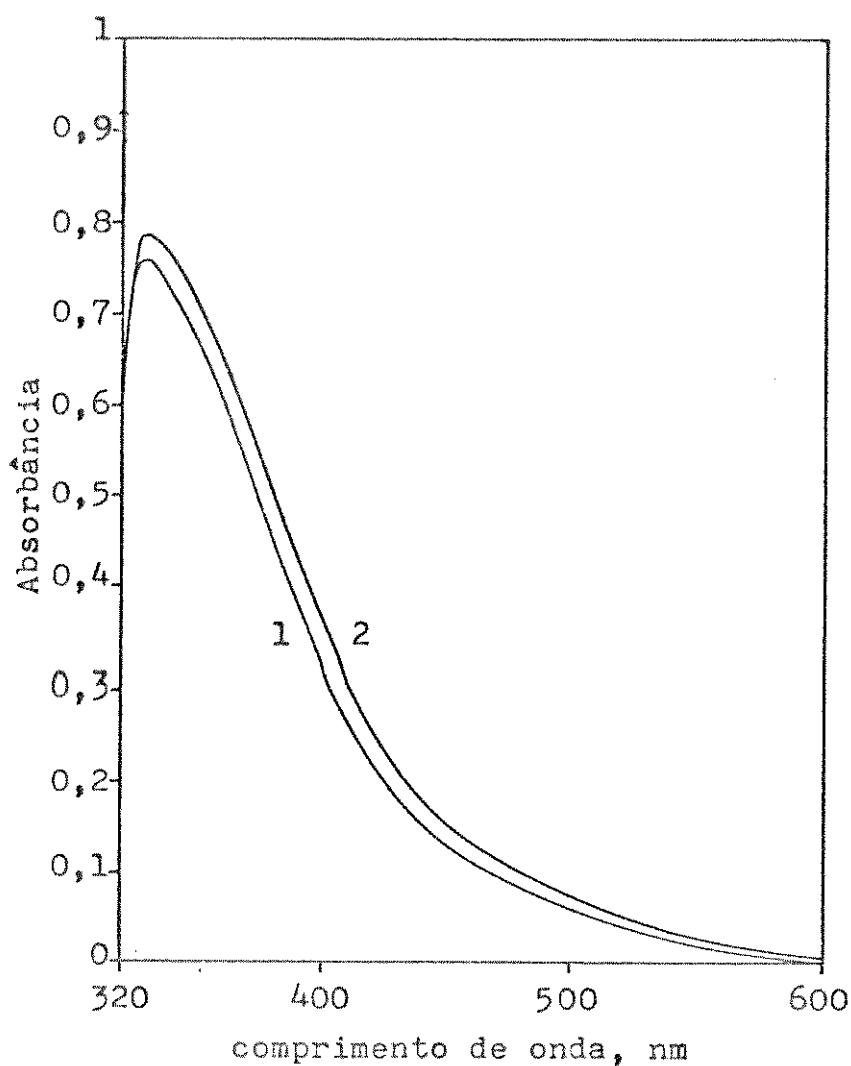


Figura V.27. Espectros da Solução FU sem complexante
 curva 1: solução FU c/metal; ref.: |
 solução FU pura.
 curva 2: mesma solução após 16 hs.

Segundo MARKUS /50/, quando as complicações da hidrólise devem ser evitadas, é necessário se trabalhar em pH tão baixo que todos os produtos de hidrólise possam ser desprezados em comparação com o cátion metálico livre.

Passamos então, após a formação da FU, ainda sem um complexante, a adicionar um determinado

número de gotas de ácido nítrico concentrado à fase única, de modo que o (pHFU) da solução fosse diminuído para aproximadamente zero (precisamente (pHFU) 0,2). Verificamos então, que a cor amarela da solução, que caracterizava a hidrólise do Fe, desapareceu e a solução FU tornou-se incolor.

Os espectros de absorção óptica apresentados na Figura V. 28, mostram uma marcante diminuição no fenômeno que vinha ocorrendo na solução. O presente processo foi verificado por um período de 24 horas, havendo apenas um pequeno aumento da hidrólise, que é característica das soluções aquosas de Fe.

Pelos resultados obtidos, achamos então, que se durante a extração de Fe com a presença do complexante na fase única, modificássemos a ordem de adição dos reagentes, adicionando à fase aquosa contendo o íon metálico, primeiramente um determinado volume de HNO_3 concentrado que diminuísse o (pHFU) da fase aquosa para aproximadamente zero, e em seguida completando a fase única, por adição dos componentes restantes, conseguiríamos assim evitar o aparecimento da hidrólise tanto na fase aquosa como na fase única, onde após formada, o (pHFU) era de aproximadamente 0,2. Para que a separação de fases seja efetuada e leva-se novamente o (pHFU) da FU com uma base apropriada.

Cabe neste ponto citarmos ZOLOTOV, YU. A. /97/, que em seu livro "Extraction of Chelate Compounds", pg. 43, que diz: "a indesejável influência da hidrólise na extração pode variar, dependendo da sequência

de adição dos reagentes. O efeito pode algumas vezes ser reduzido pelo contato da solução aquosa em um pH relativamente baixo, contendo o elemento com o reagente orgânico e então, ajustando o pH novamente ao valor desejado. Este procedimento é puramente empírico e o efeito é provavelmente cinético".

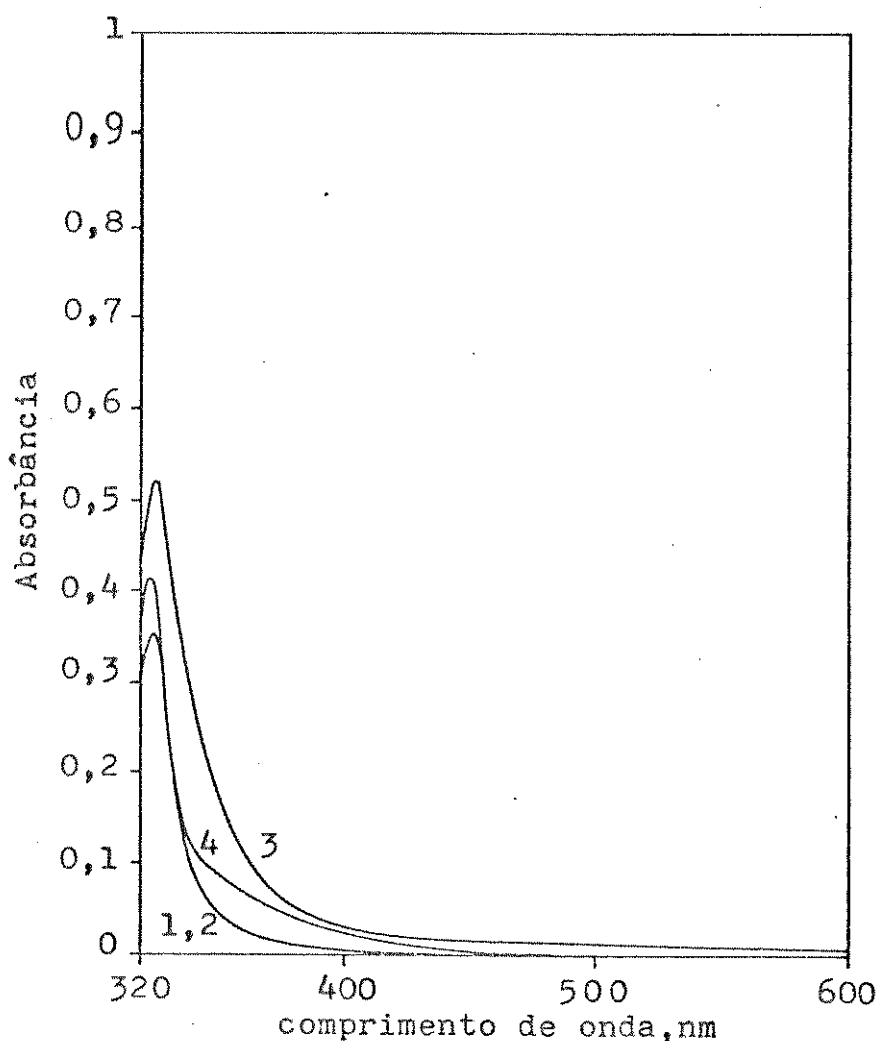


Figura V.28. Espectros da solução FU sem complexante.

curva 1: solução FU c/metal, (pHFU) 0,4;
referência: solução FU pura.

curva 2: a mesma solução depois de 20 min.

curva 3: a mesma solução depois de 24 hs.

curva 4: solução FU c/metal, (pHFU) 0,6;
referência: solução FU pura.

Através dos espectros de absorção óptica, apresentados na Figura V. 29, mostramos que a complexação do Fe, em uma solução que foi feita sem que tivesse seu (pHFU) diminuído para zero, é parcialmente incompleta de início e aumenta com tempo de contrato entre os componentes. Uma solução FU foi preparada e examinamos o seu compor

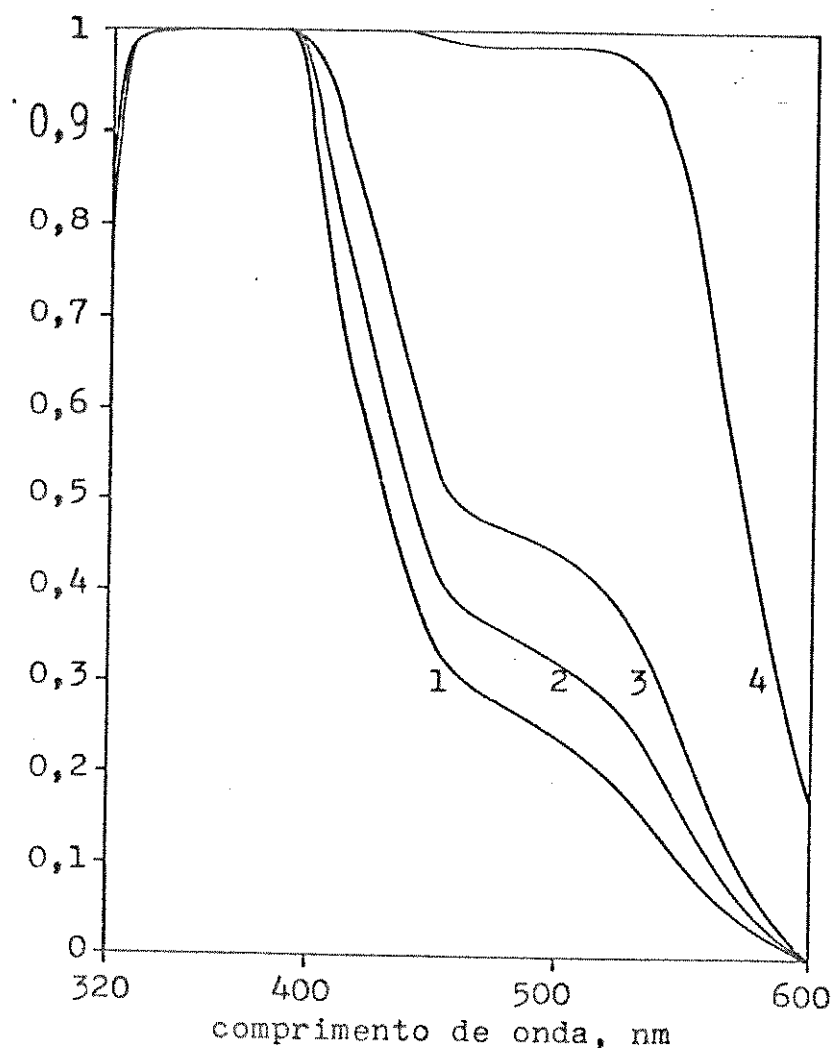


Figura V.29. Espectros da solução FU com TTA.

(pHFU): da própria solução FU.

curva 1: solução FU-TTA-metal; referência: solução FU pura.

curva 2: a mesma solução após 5 min.

curva 3: a mesma solução após 20 min.

curva 4: a mesma solução após 16 hs.

tamento por um período de 24 horas, verificamos que só aproximadamente, após esse período a complexação era completa.

Proseguindo em nossos estudos tomamos a solução aquosa com o íon metálico, onde tivemos o cuidado de adicionar um determinado volume de HNO_3 concentrado (25 gotas) que seria bastante para baixar o (pHFU) à zero. Em seguida, por adição dos componentes restantes, formamos a solução FU, cujo (pHFU) foi ajustado em 2,0 que era o valor desejado. Mostramos através do espectro de absorção óptica, apresentado na Figura V. 30, por um período de 24 horas, que a complexação do Fe já era completa ao ser formada a solução FU, no momento em que o (pHFU) foi elevado para o ponto desejado.

Tentamos ainda, baseados na citação de ZOLOTOV, modificar a ordem sequencial de adição dos reagentes, o que fizemos utilizando a seguinte ordem:

água
íon metálico
solução MIC-TTA
etanol (adicionado com agitação magnética)

Inicialmente formamos a FU, baixando o (pHFU) do meio, quando tínhamos apenas o íon metálico em fase aquosa. Em seguida à adição do complexante, etanol foi adicionado ao sistema de duas fases contendo o íon metálico em fase aquosa e o complexante-solvente extrator, lentamente e com agitação mecânica até formação completa da FU (15 ml de etanol).

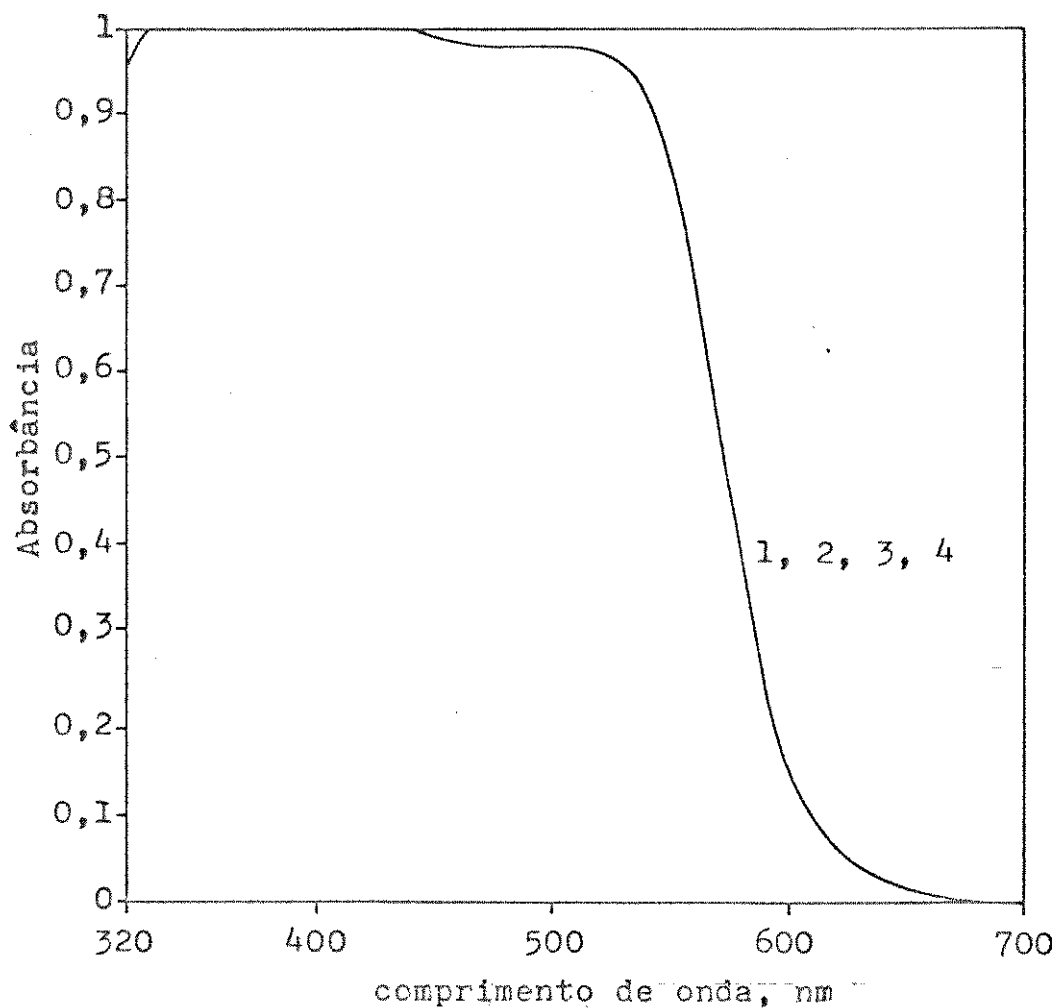


Figura V.30. Espectros da solução FU com TTA. [foram adicionados à solução aquosa 25 gotas de HNO_3 concentrado, antes de formação da FU; (pHFU): 0 (zero)]. (pHFU) durante as medidas espectrofotométricas: 2,0 .

Curva 1 - solução FU-TTA-metal; ref.: solução FU pura.
Curvas 2, 3, 4 - a mesma solução depois de 5 min., 20 min. e 24 horas, respectivamente.

Os resultados, mostrados na Figura V. 31, concordam exatamente com aqueles mostrados na Figura V. 30, onde seguimos a sequência padrão de adição dos reagentes. A solução ainda teve o espectro verificado após um período de 15 horas, não sendo notada nenhuma diferença.

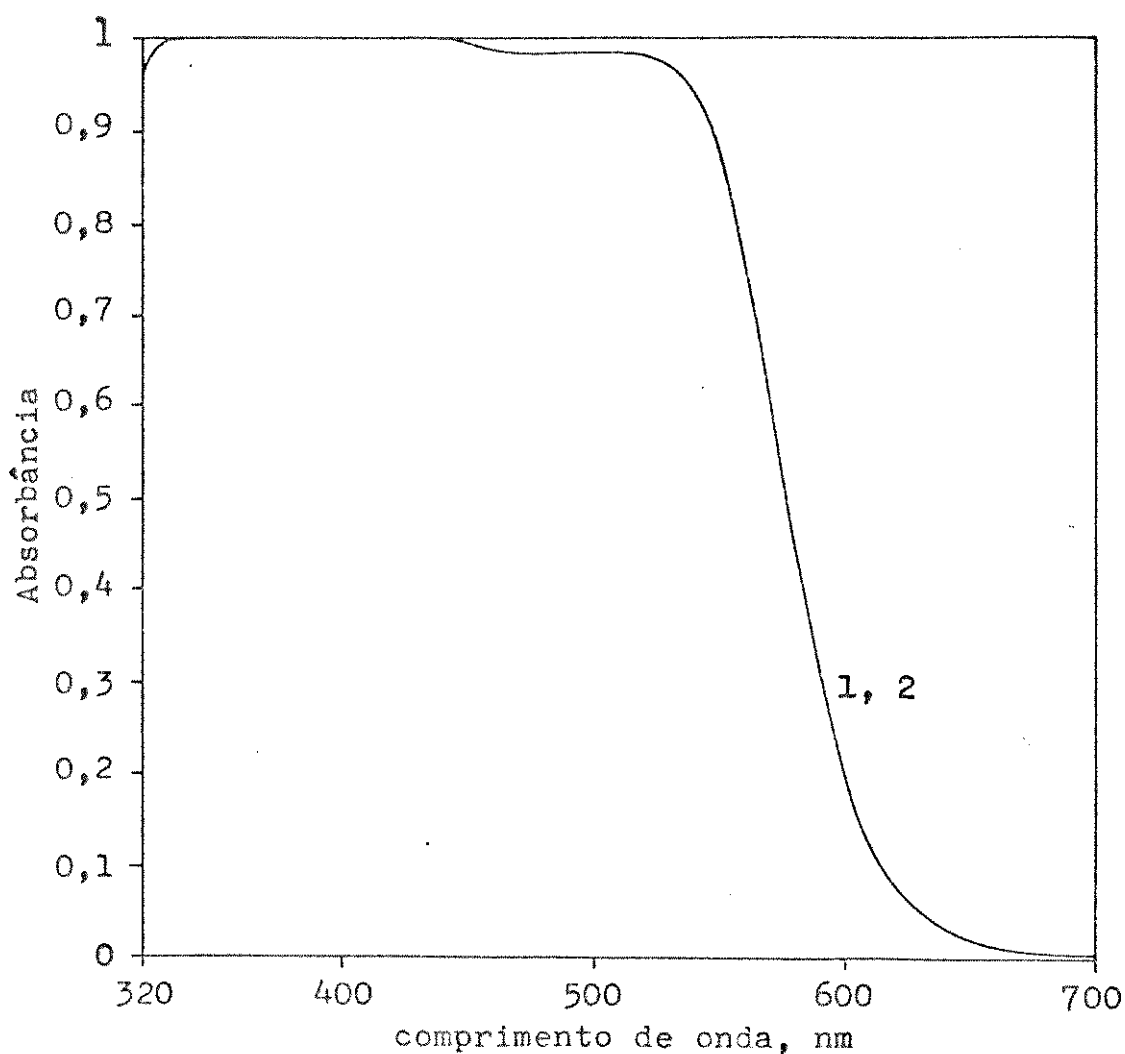
Em seguida, tomamos uma solução semelhante a anterior e utilizamos a mesma sequência de adi

ção dos reagentes para formação da FU, diferenciando apenas com relação a adição do ácido nítrico concentrado, o qual foi omitido nesta solução FU.

Figura V.31. Espectros da solução FU com TTA.

(foram adicionados à solução aquosa 25 gotas de HNO_3 concentrado, antes da formação da FU).

curva 1: etanol adicionado depois de MIC-TTA, agitação mecânica. curva 2: a mesma sol. após 15hs.



Os resultados apresentados pelo espectro de absorção óptica e mostrados na Figura V. 32, concordam formalmente com os apresentados nas Figuras V.30 e

V. 31, onde as soluções foram preparadas em (pHFU) bastante baixo.

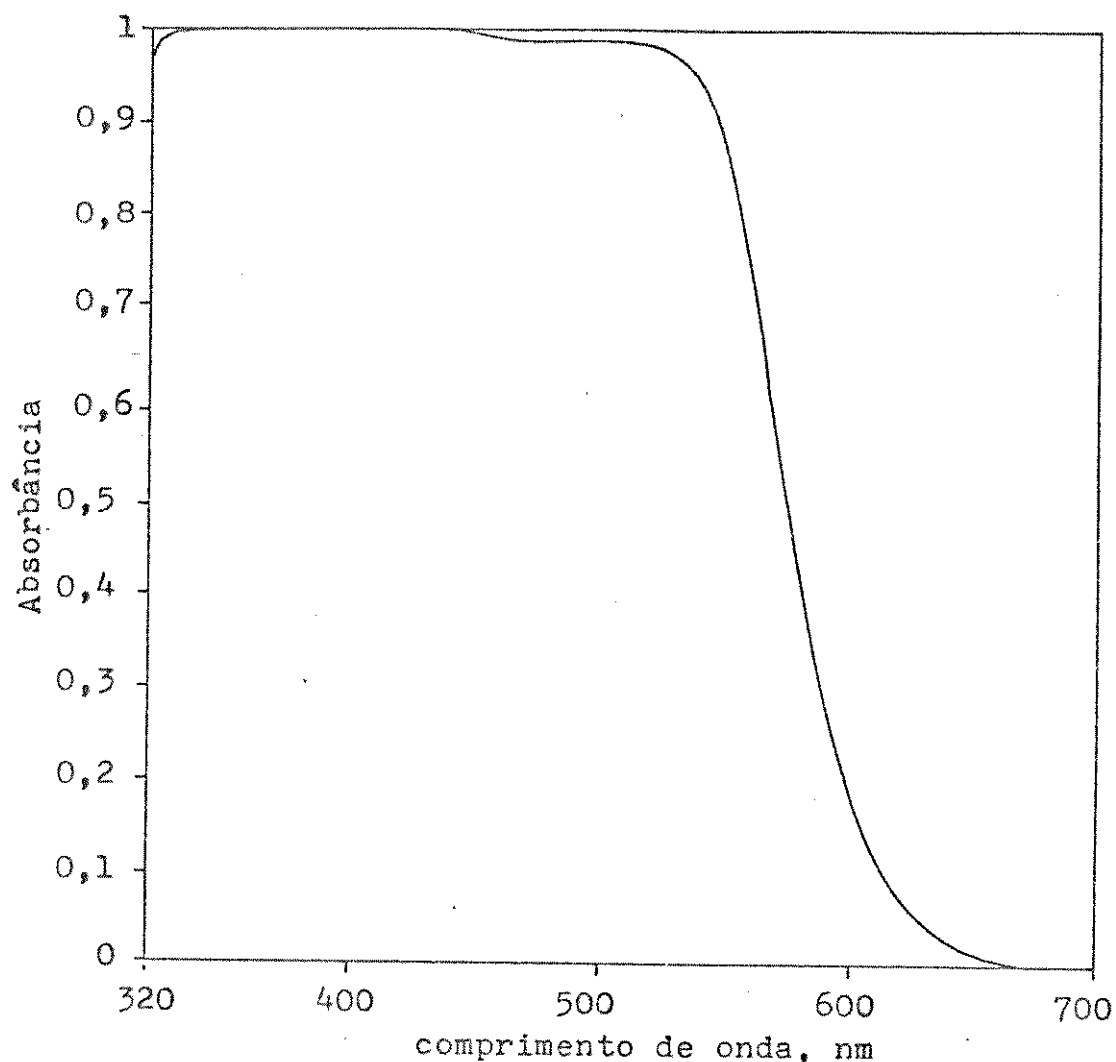


Figura V.32. Espectro da solução FU com TTA.
(pHFU): da própria solução FU (sem adição de HNO_3). Etanol adicionado depois de MIC-TTA, com agitação mecânica.

Para uma melhor confirmação através dos espectros de absorção óptica, diminuimos a concentração de Fe para $50\mu\text{g/ml}$ (p/14,5ml de sol. FU), a que vínhamos usando anteriormente era de $500\mu\text{g/ml}$ (também para 14,5ml de sol FU).

Tanto para os resultados mostrados na Figura V. 33, na solução FU em que o etanol foi adicionado a sol. de duas fases, agitando, como para os resultados mostrados na Figura V. 34, que seguiu a sequência padrão para formação da FU, com adição de ácido nítrico concentrado à solução aquosa, verificamos que os resultados obtidos são os mesmos.

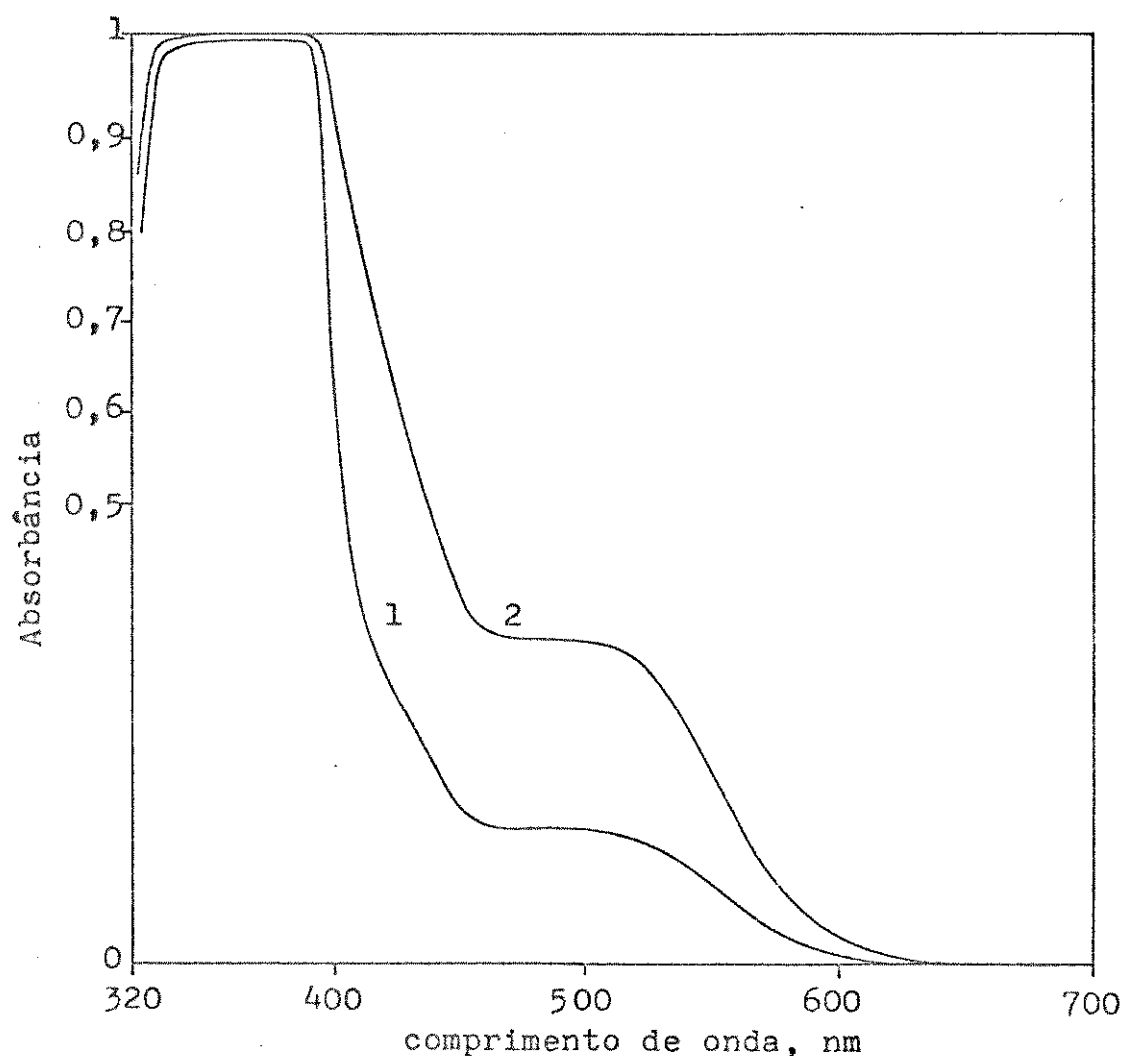


Figura V.33. Espectros da solução FU com TTA.

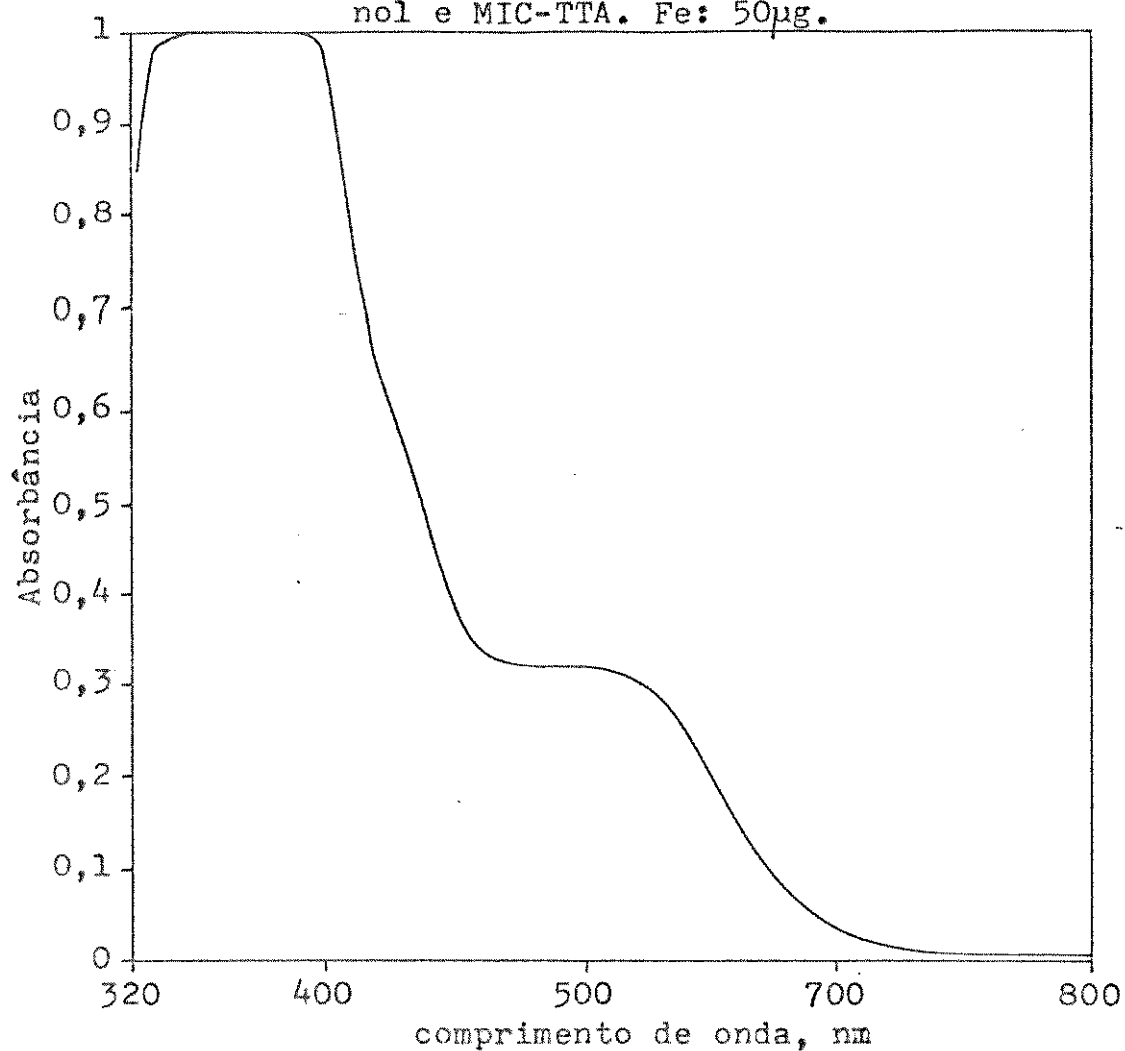
(pHFU): da própria solução FU (sem adição de HNO_3).

curva 1 : etanol adicionado depois de MIC-TTA, com agitação mecânica. Fe: 20µg.

curva 2 : o mesmo procedimento. Fe: 50 µg.

Figura V.34. Espectro da solução FU com TTA.

(Na formação da solução FU, foram adicionadas 25 gotas de HNO_3 concentrado, antes da adição de etanol e MIC-TTA. Fe: 50 μg .)



Pelos estudos realizados e pelos resultados obtidos, concluímos que, realmente, durante a formação da fase única e consequentemente a complexação do íon metálico, há também uma reação de hidrólise que se inicia com a adição do etanol à FU e compete na complexação, efetivamente com o agente extrator.

O problema foi resolvido aumentando-se a acidez da solução, antes da adição do etanol, sem ter sido deste modo, necessário modificar a ordem de adição dos reagentes.

Os resultados obtidos pela mudança da seqüência de adição dos reagentes, foram satisfatórios e praticamente iguais àqueles obtidos com a seqüência padrão. Porém, este processo foi desprezado porque fugiu aos propósitos deste trabalho, desde que, para formação da fase única partimos de uma solução de duas fases. A ordem de adição dos reagentes, dentro do estudo proposto neste trabalho deve ser sempre mantida, de tal modo que, a solução resultante sempre apresente uma única fase líquida.

V.3.9. Extração conjunta dos íons metálicos (Fe, Co, Ni, Cu e Pb) usando uma solução mistura de metais (solução coquetel), com TTA por FU.

Após verificarmos o comportamento do sistema água-MIC-etanol, tendo TTA como complexante, nas extrações de cada um dos metais estudados separadamente, tornava-se necessário conhecer o comportamento do sistema com relação a extração dos mesmos íons metálicos, quando conjuntamente misturados formando uma solução "coquetel". Pelos resultados mostrados nas extrações de cada metal, foram verificadas possibilidades de se conseguir esta extração.

A solução mistura de metais ou solução "coquetel", como passaremos a chamá-la daqui por diante, foi preparada conforme explicamos na parte experimental deste trabalho.

A seqüência de trabalho para processamento das amostras foi a mesma utilizada na extração de cada metal e que neste trabalho foi denominada de seqüência padrão.

V.3.9.1. Extração conjunta de íons metálicos com TTA 0,10M, por FU.

Na Tabela V.27 abaixo, mostramos os resultados obtidos com extração conjunta de íons metálicos, com TTA 0,10M em MIC, por fase única, utilizando a solução "coquetel".

Tabela V.27

Extração conjunta de íons metálicos com TTA por FU, usando solução "coquetel".

Fe, Co, Ni, Cu e Pb: 400µg

Vol. total da FU: 14,5ml

TTA: 5ml, 0,10M. Técnica: FU → H₂O

(pHFU)	%E				
	Fe	Co	Ni	Cu	Pb
1.5	> 99	0	0	32.0	0
6.4	> 99	> 99	> 99	> 99	> 99

Pelos resultados obtidos verificamos não haver diferença, quando comparados com aqueles obtidos na extração dos metais separadamente. Em valores altos de (pHFU) (aproximadamente 6,4), a extração é completa para todos os metais. Em valores baixos de (pHFU) (aproximadamente 1,5), somente ferro (100 %) e cobre (32 %), são extraídos com TTA 0,10 M por fase única.

Verificamos ainda também que, mesmo com a solução coquetel, o comportamento de cada metal, é semelhante aquele apresentado quando extraído separadamente.

Já agora vemos claramente, pelos resultados da Tabela V.27, que em (pHFU) 1,5 é possível conseguirmos efetuar uma separação entre os íons metálicos estudados, apresentando-se como um pequeno problema, apenas a quantidade de Cu, que também foi extraída (32 %) , mas que poderá ser resolvido com a utilização da técnica das extrações FU sucessivas na fase orgânica.

Convém notarmos também , ao compararmos estes resultados com aqueles obtidos por outras técnicas, que para obtê-los apenas uma simples extração FU foi realizada.

V.3.9.2. Extração conjunta de íons metálicos com TTA 0,05 M e 0,01 M por FU.

Os resultados obtidos com a extração conjunta de íons metálicos com TTA 0,05 M e 0,01 M em MIC, por fase única, são mostrados nas Tabelas V.28 e V.29.

Tabela V.28

Extração conjunta de metais com TTA por FU, usando solução coquetel.

Fe, Co, Ni, Cu e Pb: 400 µg.

Volume total da FU: 14,5 ml.

Técnica: FU → H₂O

TTA: 5 ml, 0,05 M.

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

Tabela V.29

Extração conjunta de metais com TTA
por FU, usando solução coquetel.

Fe, Co, Ni, Cu e Pb: 400 μ g.

Vol. total da FU: 14,5 ml

TTA: 5 ml, 0,01 M.

Técnica: FU $\longrightarrow$ H₂O

(pHFU)	% E				
	Fe	Co	Ni	Cu	Pb
1,5	31,25	0	0	1,7	0
6,4	83,75	40,0	82,5	79,0	1,25

Dos resultados obtidos na Tabela V.28, verificamos que a extração dos metais com TTA 0,05 M, ainda é completa em (pHFU) aproximadamente 6,4. Em (pHFU) aproximadamente 1,5, apenas Fe extrai completamente (mais de 99 %) e Cu extrai parcialmente (16,5%). Isto mostra, como foi visto anteriormente, que na extração de cada metal, podemos usar o TTA na concentração de 0,05 M, em extrações FU, sem nenhum prejuízo do rendimento da extração.

Dos resultados da Tabela V.29, verificamos que todos os metais foram parcialmente extraídos em (pHFU) 6,4 , e que em (pHFU) 1,5, só Fe e Cu foram extraídos parcialmente, enquanto que os outros metais não extraem.

V.3.9.3. Extração sucessiva em FU, usando solução coquetel.

Pelos resultados obtidos com as extrações FU dos íons metálicos contidos na solução "coquetel", com TTA 0,10M; 0,05M e 0,01M em MIC, verificamos que o comportamento dos metais misturados entre si em fase única, é semelhante àquele quando foram extraídos separadamente.

Para o Fe, no item V.3.4.6. e para o Ni, no item V.3.4.15.. a técnica das extrações F.U. sucessivas na fase orgânica, usada como um meio de purificar a fase orgânica, contendo o íon metálico complexado, apresentou muito bom resultado.

Para uma verificação do comportamento desta técnica na extração de vários metais ao mesmo tempo, extraímos 4 (quatro) vezes na fase orgânica, usando a solução "coquetel" (solução contendo todos os metais misturados) e tendo como complexante o TTA 0,05M em MIC.

Os resultados obtidos nesta experiência, são mostrados na Tabela V.30 e referem-se à

porcentagem de extração total, para cada metal extraído (Fe, Co, Cu, Ni e Pb).

A extração foi efetuada em (pHFU) igual a 2,0, porque como já vimos de resultados obtidos anteriormente, neste (pHFU) apenas o Fe extrai completamente.

Tabela V.30

% E total dos elementos extraídos com TTA por FU, seguido de extração FU sucessiva na fase orgânica.

Solução coquetel (Fe, Co, Cu, Ni, Pb):

400 µg. TTA: 5 ml, 0,05 M. Volume
total FU: 14,5 ml. (pHFU): 2,03.

METAL	Relação molar M^{+}/TTA	% E TOTAL
Fe	55,9	96,7
Cu	63,5	0,2
Co	58,9	não extrai
Ni	58,7	não extrai
Pb	206,6	não extrai

Os resultados obtidos de monst^ram que a extração FU, seguida de extrações FU sucessivas na fase orgânica podem ser aplicadas à extração conjunta de metais sem que seja necessário um maior refinamento da técnica utilizada nas extrações anteriores.

Verificamos também que a

técnica das extrações FU sucessivas na fase orgânica poderia ser usada, neste trabalho, pois em (pHFU) baixo (aproximadamente 2,0 como é este caso), apenas Fe extrai completamente (mais de 99 %) e o Cu extrai parcialmente (16%, com TTA 0,05M), enquanto que os outros íons metálicos (Co, Ni e Pb) não extraem. O emprego das extrações sucessivas, executada por três ou quatro vezes na fase orgânica, elimina o Cu, permanecendo apenas o Fe complexado.

V.3.9.4. Conclusões sobre extração conjunta de metais com TTA, usando solução "coquetel".

Os resultados obtidos com a extração conjunta de metais com TTA em várias concentrações, usando a solução "coquetel", foram consideradas como muito bons e o comportamento do sistema FU nestas extrações, foi semelhante àquele obtido quando da extração de cada metal separadamente.

O problema da eliminação do cobre existente em presença de Fe, foi resolvido quando, em seguida, aplicamos às extrações conjuntas, a técnica das extrações FU sucessivas na fase orgânica. Na Tabela V.30, ítem V.3.9.3., são mostrados os resultados obtidos, onde extraímos sucessivamente por 5 (cinco) vezes na fase orgânica, realizando desta maneira, a purificação da fase orgânica, onde apenas o ferro permaneceu complexado.

Uma comparação dos re

sultados aqui obtidos, com aqueles apresentados na Figura V. 22, do ítem V.3.5. mostram que as possibilidades de se conseguir uma separação entre os metais estudados torna-se muito fácil, desde que se mantenha as condições otimizadas.

V.3.10. Extração conjunta de íons metálicos (Fe, Cu, Co, Ni e Pb) em ausência de TTA.

O MIC como solvente polar pode ria apresentar, como na extração convencional, propriedades que permitissem a extração, de íons metálicos em fase única.

No sistema utilizado neste traba lho, esperava-se que a utilização do MIC como solvente extra tor, fosse secundada, também, por uma ação complexante, em face da ausência do agente extrator. Sua polaridade é um fa tor que permite e alguns casos até facilita a extração de com plexos altamente polares, através de uma possível intera ção com o complexo, e ainda também participa do mecanismo da ex tração /12/. Vimos, da literatura, que em pH 8, na extração de metais alcalinos terrosos, MIC pode funcionar como um li gante monodentado /7/.

A emulsão do metal na fase orgâ nica, também não ocorre na presença do MIC /35/.

Faltava-nos, então, verificar se as extrações realizadas neste trabalho, tendo MIC em presen ça de TTA, não ocorriam por um mecanismo no qual o MIC esti vesse extraíndo os íons metálicos em paralelo com TTA e nas mesmas proporções.

Passamos a expor os resultados obtidos com a extração de Fe, Cu, Co, Ni e Pb, pela téc nica da fase única, em ausência de TTA.

Segundo MARTINS /60/, Fe quando na ausência de TTA, em face da separação de fases que ocorre

rapidamente, poderia sofrer uma emulsão na fase orgânica. A naliticamente isto representa uma extração do Fe e uma reação competitiva com a extração através do quelante.

A extração na ausência do complexante, pelos resultados obtidos e mostrados na Tabela V.31, foi considerada desprezível, na faixa de (pHFU) de 0 a 2,0, onde a extração não chega a 4%, e para maiores valores de (pHFU) foi verificado que a hidrólise compete ativamente com a extração, precipitando o ferro existente em solução, por volta de (pHFU) 4,5-5,0. Mesmo assim, a extração na ausência do complexante, serviu para mostrar que a extração de ferro, no caso, ocorre como um complexo de TTA, sem nenhuma interferência do solvente com relação a complexação.

Para maiores valores de (pHFU), o Fe hidrolisa, chegando mesmo a precipitar, podendo ser essa precipitação rápida ou lenta, dependendo do (pHFU) da solução. De um modo geral, a hidrólise na ausência do complexante, já existe mesmo em (pHFU) próximo de 1,0 (hum).

Com relação aos outros íons metálicos estudados (Cu, Co, Ni e Pb), a extração por FU, na ausência do complexante (TTA) em (pHFU) aproximadamente 2 (dois), foi praticamente nula. Se a extração for feita em (pHFU) mais alto (aproximadamente 6,0), a extração dos íons metálicos, como na extração anterior, em (pHFU) 2,0, também não ocorre.

Concluimos, então, que no sistema utilizado neste trabalho, as extrações ocorrem quase que única e exclusivamente tendo como complexante o TTA. Os efeitos produzidos pelos outros componentes, são de natureza



diversa daquela a que se destina o TTA, como complexante.

É com relação a esse efeito, que a purificação da fase orgânica apresenta vantagem, limpando a fase orgânica dos íons extraídos e permitindo, desta maneira, que se possam efetuar separações entre os metais estudados.

Tabela V.31

Extração conjunta de metais por FU em ausência de TTA.

Fe, Co, Ni, Cu e Pb: 500 μ g

(pHFU): 0 (zero) Técnica:

FU $\rightarrow$ H₂O. Volume total da

FU: 14,5 ml.

Extração	% E				
	Fe	Co	Ni	Cu	Pb
1	3,2	ne	ne	ne	ne
2	2,3	ne	ne	ne	ne

(ne = não extrai)

V.3.11. Estudo do efeito da adição de ou
tros reagentes em extração FU com
TTA.

Pelos resultados obtidos nas extrações efetuadas, para cada metal separadamente ou usando a solução "coquetel", verificamos, como já mencionamos anteriormente, boas possibilidades de conseguirmos efetuar separações entre Fe e os demais metais estudados.

Um esquema geral de separação para isolar um elemento particular de uma mistura complexa, em extração convencional, pode ser feita simplesmente por um ajuste do pH da solução a um valor no qual o elemento desejado, mais todos aqueles outros elementos, sejam completamente extraídos na fase orgânica. Em seguida é feita uma reextração na fase orgânica, com uma fase aquosa cujo valor de pH tenha sido ajustado em um ponto onde o elemento desejado retorne à fase aquosa, permanecendo os outros elementos ainda na fase orgânica. /51/.

Em FU, esta técnica poderia ser facilmente repetida, porém não daria resultado satisfatórios no nosso caso, onde desejamos separar elementos em um determinado (pHFU) mas também onde os mesmos sejam extraídos completamente.

Para resolução do problema, face a dificuldade em separar os metais estudados, seria necessário adicionar à solução um reagente que competisse com o agente extrator, formando complexos solúveis em água e conseqüentemente solúveis na fase aquosa.

A técnica é denominada de MASCARAMENTO (MASKING), e é uma das técnicas mais populares e efetivas utilizadas para melhorar a seletividade de uma extração /98/.

Agentes mascarantes são agentes complexantes de metais (não necessariamente agentes quelantes) que em uma extração evitam que um determinado metal interfira na reação de extração, tomando parte na mesma /71/. Ex: TTA em pH de 6-10, em presença de tartarato, reage com Co. Se a trietilenotetramina, que mascara Co, é adicionada ao mesmo tempo, a reação torna-se específica para Mn /17/. A adição de agentes mascarantes dá formação, com os elementos interferentes, à complexos estáveis, solúveis em água e que não são extraídos na fase orgânica /98/. A formação de complexos não extraíveis aumenta grandemente a seletividade da extração onde o mascarante é empregado.

A aplicação de agentes mascarantes é restrita a sistemas de extração de quelatos metálicos, pois sendo bases fracas, não funcionam muito bem em sistemas de extração inorgânicos, que são normalmente soluções muito ácidas /71/.

A escolha de um agente mascarante apropriado depende de fatores tais como:

1 - a forma do agente mascarante;
p. ex.: o sal de sódio de EDTA mascara totalmente Cu na extração com hidroxiquinolina, enquanto na presença do sal de cálcio de EDTA, o Cu é extraído em pH de 6-9 /17/ ;

2 - a eficiência do mascaramento é

uma função do pH da solução; p. ex.: a faixa de pH da extração de titânio e zircônio com hidroxiquinolína é a mesma. Em pH acima de 8,2, o titânio é mais fortemente ligado pelo peróxido de hidrogênio e não é extraído com clorofórmio, o zircônio é extraído. Em pH de 2-3 acontece o oposto: o zircônio é mascarado pelo peróxido de hidrogênio e não é extraído enquanto o titânio pode ser extraído;

3 - deve-se evitar a utilização de substâncias mascarantes que possam reagir com o elemento a ser extraído, pois a extração desse elemento pode tornar-se muito lenta, e o pH ótimo para a extração ser deslocado para valores mais altos /99/;

4 - o agente mascarante pode reagir com o elemento principal. Contanto que a extração resulte na decomposição do complexo formado desta maneira e também na reação entre o elemento e o reagente principal /100/.

Estudaremos então os efeitos da adição de EDTA, tiocianato de amônio, hidroxilamina e ortofenantrolína, em uma solução FU, durante a extração por fase única de Fe, Co, Ni, Cu e Pb com TTA em MIC .

V.3.11.1. Estudo do efeito da adi
ção de EDTA.

EDTA é um dos mais comuns agentes mascarantes utilizado em extração por solventes /71/. A propriedade de reagir com metais, formando complexos solúveis em água permite que EDTA seja utilizado, em alguns casos, para impedir a extração na fase orgânica, de um determinado elemento.

No sistema de extração FU com TTA, utilizado neste trabalho, em (pHFU) 6-7, foram feitas extrações com a adição de EDTA. Os resultados são mostrados na Tabela V.32, abaixo, para TTA 0,10 M e 0,05 M, com a adição do EDTA antes e depois do TTA.

Verificamos então, pelos resultados obtidos que a ordem de adição dos reagentes, desempenhou papel importante no rendimento da extração.

Com a adição do EDTA antes da formação da FU, conseqüentemente antes da adição do TTA (0,10 M), apenas o Fe teve sua extração parcialmente impedida, enquanto que os outros elementos estudados com exceção do Pb, que diminuiu 44% na porcentagem de extração, apresentaram altos índices de extração, mesmo assim, também parciais. Poderíamos tentar, não fosse o caso da extração parcial dos outros elementos estudados, utilizando a técnica das extrações FU sucessivas na fase orgânica, eliminar o Fe com duas (2) ou três (3) extrações sucessivas.

Com EDTA sendo adicionado depois do TTA 0,10 M, consequentemente depois de formada a fase única, os resultados mostraram pouca diferença quando comparados com aqueles das extrações com TTA sozinho. Uma excessão ainda foi feita para o Pb que sofreu um decréscimo na porcentagem de extração da ordem de 35%.

Nas extrações com TTA 0,05 M, em que o EDTA foi adicionado antes de formada a fase única, os resultados apenas mostraram que para menores concentrações de reagentes, no caso o TTA, o (pHFU), para que se obtenha uma extração completa, é deslocada para valores mais altos.

Concluimos então, que a presença do EDTA em FU, em um sistema tendo TTA como complexante, impede apenas parcialmente a extração do Fe em (pHFU) 6,4,. Em vista dos dados obtidos, verificamos tornar-se praticamente impossível conseguir uma separação entre os elementos estudados neste (pHFU) (separar Fe de Cu, Co, Ni, e Pb), utilizando o EDTA para impedir a extração de um dos elementos (efeitos mascarantes).

Tabela V.32

Extração conjunta de metais por FU com TTA-EDTA

Fe, Co, Ni, Cu e Pb : 400 µg. TTA:
 0,10 M e 0,05 M, 5 ml. EDTA: 0,10 M,
 1 ml. Técnica: FU→H₂O. Volume to
 tal da FU : 14,5 ml.

% E						
Metais	Fe	Co	Ni	Cu	Pb	
(pHFU)	1,5	6,4	1,5	6,4	1,5	6,4
TTA (M)						
EDTA antes do TTA						
0,10	5,6	5,6	0	96,3	37,5	93,8
0,05	5,0	4,3	0	87,5	8,4	90,0
TTA antes do EDTA						
0,10	90,0	98,2	0	97,5	1,3	99,9
					8,8	88,8
					0	65,3

V.3.11.2. Estudo do efeito da adi
ção de tiocianato de
amônio.

A extração de íons metálicos pela técnica da Fase Única, usando TTA como complexante, mostrou que a extração de Fe, em (pHFU) aproximadamente, 2,0, é total e completa. Também provou, que em (pHFU) 0 (zero), a porcentagem de extração é de aproximadamente 80 %.

A solubilidade do NH_4SCN , em fase única, e a complexação do Fe pelo tiocianato, quando presente em solução, sugeriu-nos a possibilidade de conseguirmos impedir (mascarar) a extração desse íon metálico em FU e em (pHFU) zero, mesmo em presença do TTA.

Sistemas de extração com benzeno - TTA ou benzeno-MIC-TTA, com a adição de tiocianato de amônio, foram estudados por FINSTON e INOUE /28,29/.

Para sistema benzeno-TTA /28/, verificaram que a extração do íon Fe pelo TTA, para ser completa levaria aproximadamente de 12 a 15 hs, e que com a adição de tiocianato ao sistema, a velocidade de extração era grandemente aumentada e o tempo necessário para se completar a extração era diminuído para mais ou menos 20min. Explicaram também, para este sistema, que o possível mecanismo da reação ocorrida durante a extração seria o seguinte : a formação do complexo Fe-SCN (rápida) é seguida da extração do Fe-SCN na fase orgânica (rápida) e, então o deslocamento do SCN^- pelo TTA na fase orgânica (rápida). A inconveniência

do sistema foi a diminuição da porcentagem de extração pela adição do tiocianato de amônio, talvez gerada pela competição entre o tiocianato e o complexo formado pelo TTA, ou talvez atribuído também à redução do íon férrico por ação do tiocianato.

Para o sistema benzeno - TTA- NH_4SCN , baseados no mecanismo da reação mencionada em seu trabalho anterior /28/, os mesmos autores conseguiram, por adição de metilisobutilcetona /29/, tanto um aumento da velocidade de extração do Fe como também um aumento da porcentagem de extração.

Verificamos ainda, através dos trabalhos mencionados em /28,29/, que os autores não tentaram a possibilidade de realizar estudos utilizando 100 % de MIC como solvente para TTA.

Tendo como base a complexação do Fe pelo NH_4SCN 1M e 2M, durante os estudos realizados para a verificação da solubilidade de sais em FU, e também os resultados da literatura mencionada, iniciamos os nossos estudos na tentativa de conseguirmos impedir a extração do complexo de Fe-TTA, em (pHFU) igual a zero e em FU.

Como mostram os resultados apresentados na Tabela V.33, fizemos a extração do Fe utilizando TTA, em várias concentrações (0,10M, 0,15M; 0,20 M) através do sistema FU (água-MIC-etanol), verificando que o metal foi parcialmente extraído em (pHFU) zero.

Tabela V. 33

Extração de Fe com TTA pela técnica da FU

Fe: 500 μ g. Volume total da FU: 14,5 ml

Determinação: Espectrofotometria de absorção atômica, (pHFU): zero, TTA: 5 ml

Técnica: $FU \longrightarrow H_2O$

TTA (M)	% E
0,10	67,50
0,15	80,00
0,20	86,30

A confirmação da extração parcial dos elementos estudados em fase única, para várias concentrações de TTA, levou-nos a pensar que a utilização do tiocianato de amônio, que forma como o Fe em meio ácido, complexos que são facilmente solúveis em água, poderia impedir a extração desse íon metálico em FU (mascaramento).

Passamos então, a extrair em FU, com o sistema água-MIC-etanol, utilizando o tiocianato de amônio 2M, como complexante em (pHFU) zero.

Os resultados obtidos mostraram que a porcentagem de extração varia diretamente com a

acidez da solução, mostrando que o coeficiente de distribuição do tiocianato em MIC também é muito pequeno.

A Tabela V.34 apresenta os resultados obtidos na extração FU de Fe com tiocianato de amônio 2M.

Tabela V. 34

Extração de Fe com NH_4SCN 2,0M por FU

Fe: 500 μg . Complexante: tiocianato de amônio, 2M, 1 ml. Volume total da FU: 14,5 ml. pHFU: zero
Determ. espectrofotometria de Abs. atômica. Técnica: $\text{FU} \longrightarrow \text{H}_2\text{O}$.

(pHFU)	% E
0,00	38,75
0,32	37,75
0,52	23,25
0,80	20,63
1,40	19,38

Verificamos pelos resultados que a extração ocorreu, apesar de parcial e com rendimento muito baixo.

Com os resultados obtidos das extrações com TTA e com tiocianato de amônio, usados separadamente, efetuamos duas novas extrações, adicionando

tanto ao TTA 0,10 M como ao TTA 0,20 M, soluções de tiocianato de amônio 1,0 M e 2,0 M.

Os resultados apresentados nas Tabelas V.35 e V.36, mostraram que não ocorreu nenhum impedimento da extração. O rendimento até sofreu um pequeno acréscimo, o que talvez seja resultado de parte do complexo de Fe-SCN, que foi extraído na fase orgânica.

Tabela V.35

Extração de Fe com TTA-NH₄SCN por FU

Fe 500 μ g. TTA: 0,10 M, 5 ml. NH₄SCN 1 M e 2 M, 1 ml. (pHFU) : 0 (zero) .
Volume total da FU: 14,5 ml. Determinação: espectrofotometria de Absorção Atômica. Técnica: FU $\longrightarrow$ H₂O.

NH ₄ SCN (M)	% E
1,0	71,25
2,0	78,75

Tabela V.36

Extração de Fe com TTA-NH₄SCN por FU

Fe: 500 µg. TTA: 0,2 M, 5 ml NH₄SCN:
 1,0 M e 2,0 M, 1 ml (pHFU): 0 (zero)
 Volume total da FU: 14,5 ml. Determi
 nação: espectrofotometria de Absorção
 atômica. Técnica: FU → H₂O

NH ₄ SCN (M)	% E
1,0	83,75
2,0	88,20

Comparando os resultados obtidos nas experiências realizadas com aqueles obtidos da literatura /28,29/ verificamos o seguinte:

1 - A presença de tiocianato de amônio na extração de Fe com TTA 0,10 M, diminui o rendimento da extração desde que o diluente para TTA seja inerte.

2 - A diminuição da extração é uma função direta da concentração de TTA e inversa da concentração de tiocianato, isto é, para menores concentrações de TTA e maiores concentrações de tiocianato, maior será o impedimento da extração.

3 - Quando a extração é efetuada em presença de um solvente ativo (no caso o MIC, como solvente para o TTA ou por adição a um sistema com benzeno), nenhum impedimento ocorre, havendo até um pequeno aumento do rendimento da extração para o primeiro caso, e um grande aumento tanto da velocidade como do rendimento da extração para o segundo caso.

V.3.11.3. Estudo do efeito da adição de hidroxilamina--ortofenantrolina.

Em um determinado sistema de extração (convencional), a extração de Fe^{+3} pode ser evitada, por uma redução do mesmo à Fe^{+2} com a utilização de ortofenantrolina como um agente mascarante /47/.

Como vimos da literatura ortofenantrolina é um reagente seletivo para Fe^{+2} , desta maneira, seria então necessário, na própria fase única, a presença de um outro reagente que servisse como redutor do Fe^{+3} à Fe^{+2} . O reagente utilizado foi hidroxilamina.

A hidroxilamina, seguida da adição da ortofenantrolina foi adicionada à solução aquosa do íon metálico, e o pH da solução resultante ajustado em 4,2, (que é o pH ótimo para complexação do Fe^{+2} pela ortofenantrolina), com acetato de sódio 1,0 M. Em seguida a solução fase única foi completada por adição dos componentes restantes: consolutos, solvente extrator e agente ex

trator (etanol e MIC-TTA). A solução FU apresentou um (pHFU) final de 1,7. O processamento das amostras seguiu, d'êste ponto em diante, o processamento padrão para extração por fase única.

Na tabela V.37 apresentamos os resultados obtidos na extração.

Tabela V.37

Extração de metais com TTA por FU, com a adição de hidroxilamina-ortofenantrolina, usando a solução "coquetel".

Solução "coquetel" (Fe, Cu, Co, Ni, Pb):
400 µg. TTA: 0,05 M, 5 ml. Agente mascarante: hidroxilamina 10%, 0,5 ml e ortofenantrolina 1%, 0,5 ml. Volume total da FU: 14,5 ml. Técnica: $FU \rightarrow H_2O$.

(pHFU)	% E				
	Fe	Co	Ni	Cu	Pb
1,7	77,5	ne*	ne*	4,7	ne*
6,5	94,8	>99	>99	>99	>99

* não extrai.

Concluimos então pelos resultados obtidos, quando comparados com aqueles obtidos para TTA sozinho, que quando ocorreu a adição dos outros componentes para formar a FU, e que o pH passou de 4,2 para 1,7 , já como (pHFU), houve então a complexação do Fe^{+3} não reduzido em solução, obtendo-se desta maneira, um rendimento na extração que foi muito superior ao esperado.

V. 4. Extrações Seletivas em Fase Única

A técnica da extração por solventes em química analítica é, na maioria das vezes, empregada para separar um determinado elemento de outros que possam interfeir na sua determinação quantitativa final.

Este processo normalmente é realizado por uma transferência seletiva do elemento problema de uma fase líquida, onde ele está dissolvido, para uma outra fase líquida, embora algumas vezes seja possível extrair seletivamente os elementos interferentes e manter o elemento de interêsse na fase líquida original.

Muitos são os trabalhos realizados que tratam da separação entre íons metálicos /31, 10, 11, 25/ e técnicas tais como a utilização de diferenças nas constantes de extração, mascaramento, mudança no estado de valência, reextração, reatividade diferente entre os elementos e muitas outras, são variadas e comumente utilizadas.

Em fase única, como já vimos pelos resultados obtidos nas extrações dos elementos estudados, verificamos ser também possível realizarmos extrações seletivas, aplicando as mesmas técnicas da extração convencional, sem que fossem necessários refinamentos especiais para o seu emprêgo.

Passamos então, dentro das evidências obtidas, a extrair seletivamente os metais estudados, em um (pHFU) que permitisse extrair quantitativamente apenas o Fe, (pHFU) aproximadamente 2,0. Nas extrações realizadas nes

se (pHFU) não extraímos só o Fe (quantitativamente) como extraímos também, com TTA 0,05M cêrca de 16% de Cu.

Problemas importantes tais como a contaminação do material (estávamos extraíndo Fe), poderiam advir da utilização demasiada desta técnica, com relação à extrair muitas vêzes na fase orgânica. Não que isto atrapalhasse os resultados satisfatórios obtidos com o emprêgo desta técnica, como já foi comprovado nas extrações realizadas.

Entretanto, se condições otimizadas forem utilizadas, verificamos que simplesmente duas extrações na fase orgânica, são suficientes para se conseguir resultados quantitativos, mesmo tratando-se da extração de Fe /61/.

Passamos então, em primeiro lugar, a extrair seletivamente em FU com TTA, usando a solução "coquetel" e utilizando o (pHFU) como fator de extração. Em conjunto com a técnica das extrações FU sucessivas, para conseguir uma total purificação da fase orgânica com relação ao Cu, extraímos por cinco vêzes na fase orgânica.

Em segundo lugar, sabendo que na faixa de (pHFU) de 0 a 4,0, Ni, Co e Pb não extraem e que o Fe extrai quantitativamente, utilizando os metais estudados aos pares, Fe - Ni; Fe - Co e Fe - Pb, passamos a extrair nessa faixa de (pHFU), sempre usando uma pequena quantidade de Fe e uma grande quantidade de outro metal, e extraíndo sucessivamente por duas (2) vêzes na fase orgânica.

Os bons resultados conseguidos são mostrados nos ítems subsequentes.

V.4.1. Extração seletiva de Fe, com TTA,
por FU.

Os resultados da extração seletiva de Fe, como uma função do (pHFU), onde o Fe foi praticamente separado dos outros metais, utilizando a técnica das extrações FU sucessivas, são mostrados no item V.3.9.3. Tabela V.30..

A evidência da possibilidade de que tal separação poderia ser efetuada foi vista ao longo das diversas extrações efetuadas e também mostrada na Figura V.22 do item V.3.5.

A primeira extração foi efetuada em (pHFU) 2,1, onde só extraiu Fe (completamente) e o Cu (parcialmente). Em seguida, extraímos sucessivamente por mais quatro vezes na fase orgânica e no mesmo (pHFU) obtendo desta maneira, com relação ao Cu, uma purificação da fase orgânica.

Conseguimos, assim, em fase única, partindo de uma solução líquida (solução ccquetel), efetuar uma separação entre os íons metálicos estudados. O fato é inédito em extrações líquido-líquido por fase única, onde apenas evidências dessas possibilidades haviam sido mencionadas anteriormente /61/.

V.4.2. Extração seletiva de ferro com
TTA por FU, em presença de grande
quantidade de Co.

No presente item efetuamos a extração seletiva com TTA 0,05M, de 0,1 mg de ferro, de uma amostra contendo 100,0 mg de cobalto. A extração foi efetuada em (pHFU) 2,1, onde apenas o ferro extrai, e após a extração inicial extraímos sucessivamente por mais uma (1) vez na fase orgânica. Parte do cobalto que ainda foi extraída na fase orgânica, na extração inicial, em face da grande quantidade presente (cêrca de mil vêzes mais que o ferro), passou para a fase aquosa na segunda extração deixando livre a fase orgânica, e foi determinado colorimètricamente pelo método da acetona /83/. O ferro também ainda presente na segunda fase aquosa, foi determinado colorimètricamente pelo método do tiocianato /82/.

O ferro extraído na fase orgânica foi determinado por espectrofotometria de absorção atômica. Colorimètricamente, também, o cobalto foi determinado na fase orgânica, usando o método da acetona /83/.

Os resultados obtidos são apresentados na Tabela V.38, onde mostramos as quantidades de ferro e cobalto na fase orgânica e na segunda fase aquosa, assim como a porcentagem de extração na fase orgânica.

Tabela V. 38

Extração seletiva de Fe com TTA em presença de Co por FU.

Fe: 0,10mg. Co: 100,0 mg. TTA: 0,05M, 5 ml. (pHFU): 2,1. Volume total da FU: 14,5 ml. Técnica: $FU \rightarrow H_2O$ (se guida de extração FU sucessiva na fase orgânica.

metal	na fase orgânica (μg)	na 2ª fase aquosa (μg)	% extração na fase orgânica
Fe	100	<10,0	mais de 99
Co	9,4	<10,0	menos de 0,01

Pelos resultados obtidos verificamos que utilizando o nosso sistema FU conseguimos efetuar separações entre íons metálicos, até mesmo quando um deles se apresenta em quantidade muito pequena e o outro em quantidade muito grande. Os resultados mostram ainda, que o cobalto foi praticamente purificado de maneira quantitativa, quanto à presença de ferro.

Nenhuma interferência foi verificada nas determinações, em face do ferro em presença de cobalto.

Além do emprego da técnica das extrações sucessivas, o processamento das amostras seguiu a sequência já padronizada para extrações FU.

V.4.3. Extração seletiva de Fe com TTA por FU, em presença de grande quantidade de Ni.

Mostramos aqui os resultados obtidos com a extração FU com TTA 0,05 M, usando a técnica das extrações sucessivas na fase orgânica, para separar 0,10 mg de ferro de 100,0 mg de níquel.

As extrações foram efetuadas por duas vezes na fase orgânica em (pHFU) 2,1, onde apenas o ferro é extraído. Na extração inicial, grande quantidade de Ni é extraído na fase orgânica, talvez em face da grande quantidade presente (cêrca de mil vezes mais que ferro), porém com a segunda extração, praticamente todo o Ni presente, passou para a fase aquosa.

O ferro foi determinado espectrofotometricamente por absorção atômica e o níquel foi determinado colorimetricamente pelo método da dimetilglioxima /91/, tanto na fase orgânica como na fase aquosa.

Os resultados obtidos são mostrados na Tabela V.39, onde são apresentadas as quantidades de ferro e níquel nas fases orgânica e aquosa, assim como também a porcentagem de extração na fase orgânica.

Tabela V. 39

Extração seletiva de Fe com TTA, em presença do Ni por FU.

Fe: 0,10mg. Ni: 100,0 mg. TTA: 0,05M,
5 ml. Volume total da FU: 14,5 ml.
(pHFU): 2,1. Técnica: $FU \rightarrow H_2O$ (seguir da de extração FU sucessiva na fase orgânica).

metal	na fase orgânica (μg)	na 2ª fase aquosa (μg)	% extração na fase orgânica
Fe	100,0	0,01	mais de 99
Ni	10,0	1.095,0	menos de 0,01

Os resultados mostram que o ferro foi separado do níquel quantitativamente, apesar da grande quantidade de níquel presente.

Com relação a possíveis interferências nas determinações espectrofotométricas, em face da presença do ferro ou de níquel conjuntamente em solução, nada foi registrado. Além do emprego da técnica das extrações sucessivas, o processamento das amostras seguiu a sequência padrão das extrações FU.

V.4.4. Extração seletiva de Fe com TTA por FU, em presença grande quantidade de Pb.

Na tabela V.40 mostramos os resultados referentes a extração por fase única com TTA 0,05M, para separar 0,10 mg de ferro de 100,0 mg de chumbo, empregando a técnica das extrações sucessivas.

Após a extração inicial extraímos sucessivamente por mais uma (1) vez na fase orgânica. As extrações foram efetuadas em (pHFU) 2,1, onde apenas o ferro extrai quantitativamente. Chumbo não extrai nesse (pHFU).

Tanto o ferro como o chumbo foram determinados por colorimetria, respectivamente na segunda fase aquosa e na fase orgânica. Para o ferro foi empregado o método do tiocianato /82/ e para o chumbo foi empregado o método da ditizona /84/.

Pelos resultados obtidos, verificamos que é também possível conseguirmos separar ferro de grandes quantidades de chumbo (cêrca de mil vêzes mais), empregando a técnica da extrações FU.

Nenhuma enterferência foi determinada durante as determinações espectrofotometricas. O processamento seguiu a seqüência já padronizada para as extrações FU.

Tabela V.40

Extração seletiva de Fe com TTA,
em presença de Pb por FU.

Fe: 0,10 mg. Pb: 100,0 mg. TTA: 0,05 M,
5 ml. Volume total da FU: 14,5 ml. Téc
nica: $FU \rightarrow H_2O$ (com extração sucessiva
na fase orgânica). (pHFU): 2,1.

metal	Fe na 2ª fase aquosa (μg)	Pb na fase or gânica (μg)	% extração na fase orgânica
Fe	2,0	-	98,0
Pb	-	20,0	0,02

V.4.5. Conclusões sobre as extrações
seletivas de Fe com TTA 0,05 M,
por FU, em presença de Co, Ni e
Pb.

Conforme foi sugerido por MAR
tins /62/, a técnica da extração em fase única pode ser uti
lizada como um processo para se obter separações entre me
tais.

No decorrer da realização dêste
trabalho, verificamos após extrairmos os íons metálicos estu

dados, utilizando a técnica da fase única, que em condições otimizadas e sem maiores refinamentos da técnica, poderíamos facilmente conseguir efetuar tais separações. Até esta data, nenhuma separação entre íons metálicos, utilizando a técnica das extrações em fase única, foi realizada.

Verificamos também que, com o sistema FU utilizado neste trabalho, bastaria utilizarmos como fator de separação o (pHFU) da extração ou da não extração completa dos íons estudados, para que conseguíssemos obter a separação desejada.

Sabendo já através dos resultados obtidos, que em (pHFU) 2,0, somente o ferro é extraído completamente, as extrações foram efetuadas utilizando a solução "coquetel" e empregando a técnica das extrações sucessivas para eliminar o cobre da fase orgânica que também é parcialmente extraído nesse (pHFU). Conseguimos assim efetuar a separação de Fe de todos os outros metais estudados.

De posse desses resultados e sabendo que, com excessão do cobre, nenhum dos outros metais (Ni, Co e Pb) extrai em (pHFU) 2,0. efetuamos as extrações com os metais aos pares como Fe-Ni, Fe-Co e Fe-Pb, utilizando sempre uma pequena quantidade de Fe (0,10 mg) e uma grande quantidade do outro metal (100,0 mg). Em face do metal a ser separado do Fe estar presente em grande quantidade foi que utilizamos a técnica das extrações sucessivas, extraíndo por apenas mais uma vez após a extração inicial.

Os resultados obtidos foram bons, pois o ferro foi separado quantitativamente, apesar da grande quantidade do outro metal presente.

Concluimos então, agora de maneira mais concreta, que a técnica das extrações líquido- líquido por fase única pode ser utilizada como uma técnica de separação.

Concluimos também que, pelos resultados obtidos nas extrações efetuadas nos itens V.4.1. , V.4.2, V.4.3 e V.4.4, a extração líquido-líquido por fase única, pode ser usada como uma técnica de purificação ou mesmo como uma técnica de descontaminação, pois verificamos que com uma simples extração, já conseguíamos extrair todo o ferro presente nas amostras de Ni, Co e Pb.

V.5. Determinação de Ni e Pb por Extração FU.

V.5.1. Ni — Determinação em meio aquoso.

Utilizando a técnica das extrações FU e o sistema TTA-MIC-etanol, tentamos verificar através de extrações em várias concentrações de níquel com TTA 0,05M e em (pHFU) 6,1, se poderíamos efetuar extrações em baixas concentrações do metal. As extrações foram efetuadas numa faixa de 20-500 μ g de níquel por mililitro de solução. Os resultados obtidos são mostrados na Tabela V.41.

Em extração convencional, Ni forma complexos com TTA, que não são extraídos em solventes inertes, tais como o benzeno. Porém, a adição de acetona ao sistema acetona-benzeno na razão de 3:1, para quantidades de níquel maiores que 1 mg, e na razão 2:1, para quantidades de níquel menores que 1 mg, proporciona extrações com TTA 0,15M de maneira quantitativa /24/.

Tabela V.41

Extração de Ni com TTA por FU.

TTA: 0,05M, 5 ml. Volume

total da FU: 14,5 ml.

(pHFU): 6,1. Técnica: FU H₂O

Ni (μ g)	Relação Molar Ni /TTA	%E
20,0	1470,6	> 99
50,0	588,2	> 99
200,0	147,1	> 99
400,0	73,5	> 99
500,0	58,9	> 99

Vemos que mesmo em baixas concentrações de níquel (20 μ g), a extração com TTA 0,05M ainda é quantitativa. Isto sugere que pequenas quantidades de níquel podem ser separadas de quantidades maiores de outros metais com apenas uma simples extração por fase única, mostrando uma nítida vantagem sobre as extrações convencionais onde até mesmo para extrair o níquel necessário se torna efetuar reextrações.

V.5.2. Pb — Determinação em meio aquo
so.

Chumbo, em nosso sistema, forma complexos não coloridos, ao reagir com o TTA em fase única. Poucos são os trabalhos publicados que tratam da extração de chumbo com TTA, e como a maioria dos trabalhos realizados em extração por solventes a determinação do metal é feita colorimetricamente, torna-se difícil, desta maneira, a determinação do chumbo. Apenas HAGEMANN /31/, fala de uma extração de chumbo com TTA, em benzeno, com uma extração máxima obtida em pH 5,3, sem apresentar maiores detalhes como referência para este trabalho. Em trabalho mais recente, a separação de Pb de Th e de outros radioisótopos, assim como também os coeficientes de distribuição do complexo TTA-Pb em MIC, também foram determinados, sem que o trabalho mostre maiores detalhes de sua execução /34/.

No nosso caso, já que usamos uma técnica de extração diferente daquela usada em extração convencional e o Pb, assim como o Ni, ainda não havia sido extraído em fase única, em baixas concentrações, tornava-se necessário saber se o nosso sistema seria capaz de também extrair quantitativamente pequenas quantidades de chumbo.

Os dados obtidos são apresentados na Tabela V. 42, onde, de 20 a 500 μ g de Pb por mililitro de solução, foram extraídos com TTA 0,05M em MIC e em (pHFU) 6,3.

Tabela V.42

Extração de Pb com TTA por Fu.

TTA: 0,05m, 5ml. Volume

total da FU: 14,5 ml.

(pHFU): 6,3. Técnica: FU H₂O

Pb (μ g)	Relação Molar Pb/TTA	%E
20,0	5000,0	> 99
50,0	2083,3	> 99
200,0	515,5	> 99
400,0	259,1	> 99
500,0	206,6	> 99

Verificamos que mesmo em baixas concentrações de chumbo, (20 μ g) ainda foram conseguidos resultados quantitativos. Isto sugere que pequenas quantidades de chumbo podem ser separadas, por fase única e com uma simples extração, de grandes quantidades de outros metais. Poderia, também, ser aplicada como uma técnica de descontaminação, principalmente no caso de materiais radiotivos, onde a extração convencional é lenta e além de necessitar de extrações sucessivas, emprega também a reextração para conseguir obter bons resultados /34/.

V.5.3. Ni e Pb — Determinação direta na fase orgânica

Os resultados anteriores mostraram que Ni e Pb podem ser extraídos por FU e determinados por absorção atômica mesmo em baixas concentrações de metal. Visando aplicações futuras, passamos a tentar não só a possibilidade de conseguir determina-los diretamente na fase orgânica, mas também, do mesmo modo, conseguir construir curvas de calibração para os respectivos metais.

No nosso sistema, a presença do MIC como solvente extrator, constituindo quase que totalmente a fase orgânica, deveria produzir aumentos significativos na sensibilidade da determinação dos referidos metais.

As extrações foram efetuadas, usando tanto para o Ni como para o Pb, 20, 50, 100, 200, 400 e 500 μ g de metal por mililitro de solução. Após a separação de fases, a fase aquosa foi abandonada e a fase orgânica tratada para leitura no espectrofotômetro de absorção atomica. Foi feito, em conjunto, um padrão aquoso com 50 e 400 μ g de metal, a partir da solução estoque de cada metal, que serviu de referência nas determinações. Antes da leitura de cada metal foi lida uma amostra de MIC puro, cuja leitura de absorbância era-depois descontada da amostra, para fins de comparação com o padrão aquoso.

As curvas de calibração obtidas por determinação direta na fase orgânica, são mostradas nas Figuras V.35 e V.36, respectivamente para Ni e Pb e nas

mesmas Figuras, para fins de comparação, são mostradas tam
bém os dois pontos do padrão aquoso do metal. Verifica-se
realmente que a determinação do metal diretamente na fase
orgânica apresentou uma maior emissividade nas duas determi
nações, comprovando o efeito do MIC como solvente extrator.

Estes resultados mostram possibi
lidades futuras de efetuarmos extrações por fase única com
a determinação dos metais diretamente na fase orgânica. Es
te processo seria então, de grande aplicação no caso de efe
tuarmos a extração de um metal que mudasse seu número de o
xidação, ao efetuarmos a evaporação da fase orgânica duran
te o processamento da extração FU para sua determinação na
fase aquosa.

Em trabalhos futuros, também po
der-se-á verificar o aumento da sensibilidade provocado pe
lo MIC, ao determinarmos metais em concentrações muito bai
xas.

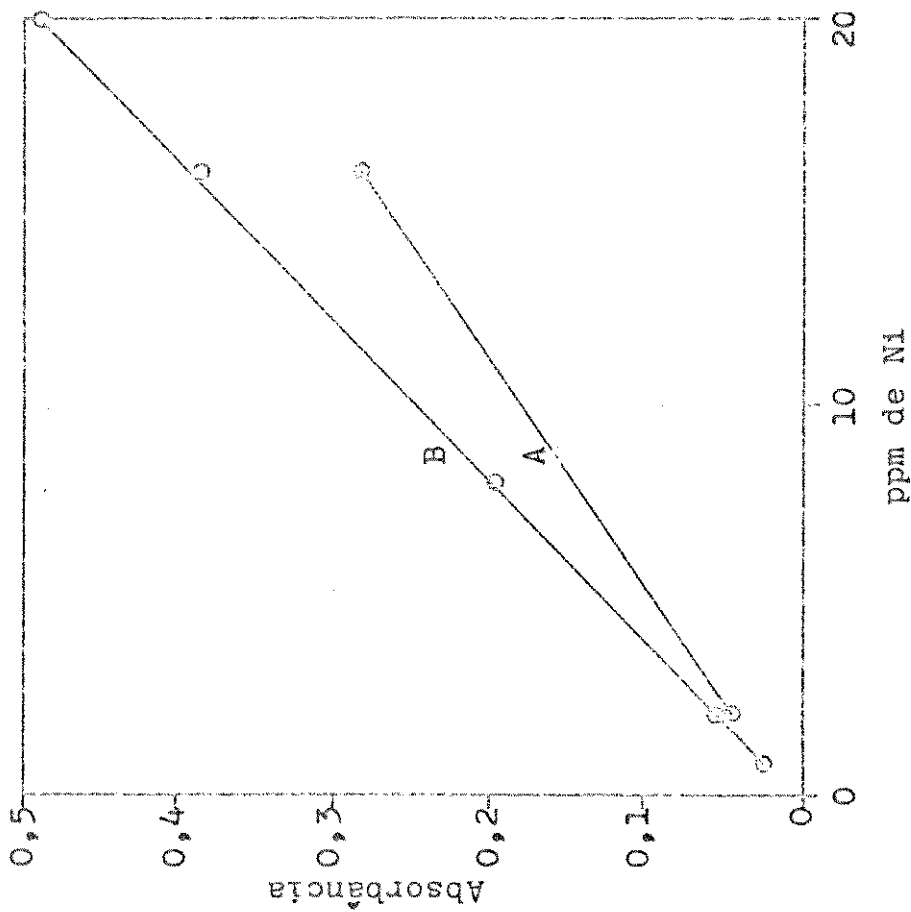


Figura V.35. Curva de calibração de Ni-TTA em FU com determinação direta na fase orgânica.
Curva A : em meio aquoso
Curva B : em MIC

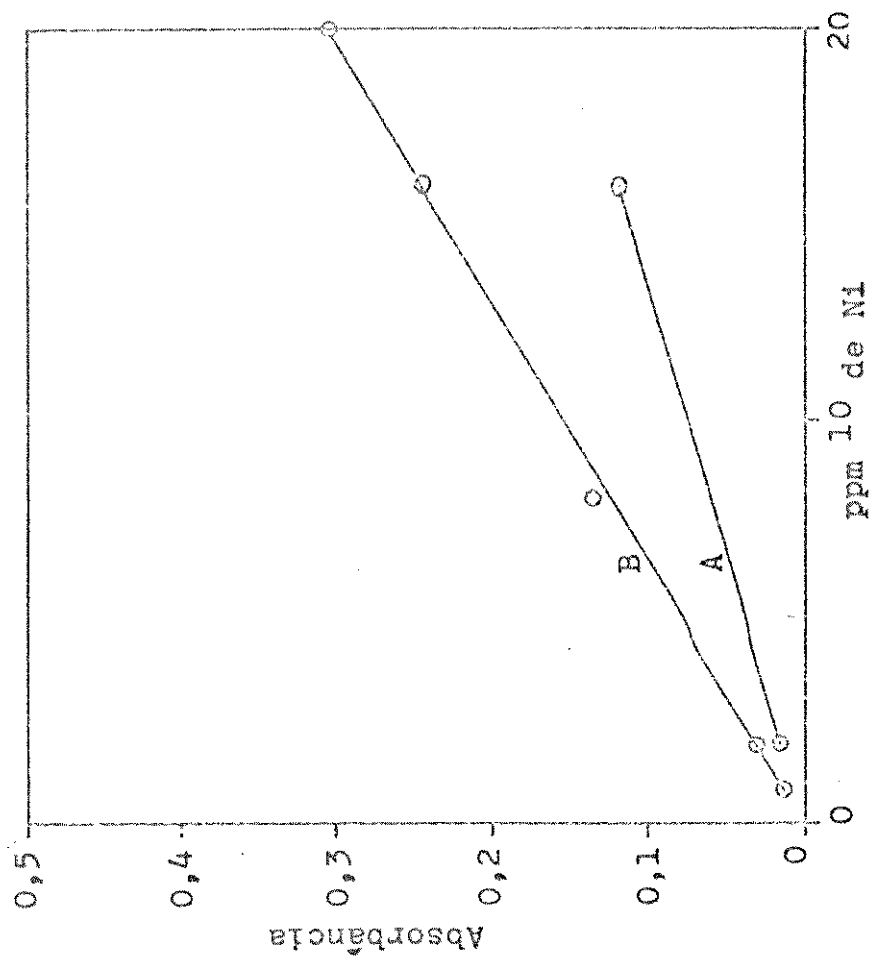


Figura V.36. Curva de calibração de Pb-TTA em FU com determinação direta na fase orgânica.
Curva A : em meio aquoso
Curva B : em MIC

CAPÍTULO VI

VI. CONCLUSÕES.

Pelo que foi visto, e pelos resultados conseguidos, concluimos que os objetivos do presente trabalho, devidamente especificados no Capítulo I, foram alcançados.

O estudo aqui relatado, do sistema FU MIC-etanol-TTA, demonstrou:

- que MIC e etanol apresentam bom comportamento como solvente extrator e consoluto, respectivamente;
- que podemos com esse sistema efetuar extrações líquido-líquido por Fase Única de Fe, Co, Ni, Cu e Pb;
- que podemos ainda, utilizando esse sistema, conseguir efetuar separações entre os íons metálicos estudados, como Fe dos demais íons;
- que numa comparação entre as duas técnicas a extração FU apresentou diferenças marcantes em relação à extração convencional;
- que a determinação de íons metálicos, extraídos nesse sistema FU, pode também ser realizada diretamente na fase orgânica, por espectrofotometria de absorção atômica;

- que a determinação de íons metálicos extraídos nesse sistema FU, também pode ser feita diretamente na fase orgânica por colorimetria;
- que é possível separar pequenas quantidades de Fe de grandes quantidades de Co, de Ni e de Pb;
- que uma promissora linha de pesquisas pode advir da utilização de MIC-etanol-TTA como sistema Fase Única, no estudo de extração e separação de outros íons metálicos.

APÊNDICENOTAÇÃO E DEFINIÇÃO DE TERMOS

Solução em

fase única: é definida como uma solução líquida ternária formada por uma fase líquida e composta de uma solução aquosa, um solvente orgânico imiscível em água e um segundo solvente orgânico que é miscível, em qualquer proporção, com a água e com o primeiro solvente orgânico.

Solução em

FU ou solu

ção f.u. : essa abreviação será sempre empregada tendo o sentido de solução em fase única, para uma maior clareza e para evitar repetições da expressão fase única.

Extração FU

ou extração

f.u. : essa abreviação será empregada sempre no sentido de extração por fase única e refere-se à extração efetuada a partir de uma solução FU, pela separação de fases com adição de uma solução de separação; será usada em contraposição, a expressão "extração (líquido-líquido) convencional".

Consoluto: por definição, neste trabalho, é o solvente que sendo miscível em dois outros, imiscíveis entre si, quando adicionado em excesso leve o sistema

líquido ternário à uma só fase líquida.

Água (ou so
lução) de se

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

Fase orgâni

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

Fase aquosa: após a separação de fases, é a fase não orgânica; ela não contém apenas água, mais a maior parte de consolutos e provavelmente quantidades pequenas de solvente orgânico extrator; o termo será usado análogamente ao termo fase aquosa da extração convencional.

(pHFU): por definição, neste trabalho, refere-se a escala arbitrária de leitura em pHmetro, com eletrodos de vidro e de calomelano, relativa às soluções em fase única. E como o símbolo pH^0 , usado na literatura /57/, para indicar a função de acidez do sistema FU, de acordo com a simbologia atual, poderia ser confundido com pH padrão, e mesmo porque, também não foi definida, para pH^0 , uma solução tampão como referência, passamos a usar a notação (pHFU), para indicar as medidas de acidez do sistema utilizado neste trabalho, que achamos melhor se enquadrar dentro da escala de não operacionalidade a que se destina.

REFERÊNCIAS

- /1/ ADIN, A. & NEWMAN, L.-The Formation of the Aqueous Iron (III)-TTA Complex in Relation to the Uncatalyzed and Chloride Catalyzed Extraction of Iron (III) by TTA into Benzene. J. Inorg. Nucl. Chem. 32: 3321-3331, 1970.
- /2/ AKAIWA, H. & colab.-Spectrophotometric Determination of Manganese with Dithizone using the Synergistic Effect of Pyridine. Anal. Chim. Acta 40: 407-412, 1968.
- /3/ AKAIWA, H., KAWAMOTO, H. & ABE, M.-Extraction and Spectrophotometric Determination of Copper(II) with 2-thenoyltrifluoroacetone. Bull. Chem. Soc. Japan 44: 117-120, 1971.
- /4/ AKAIWA, H., KAWAMOTO, H. & HARA, M.-Spectrophotometric Determination of Fe(II) with TTA and the Synergic Effect of Pyridine. Anal. Chim. Acta 43: 297-301, 1968.
- /5/ AKAIWA, H., KAWAMOTO, H. & IZUMI, F.-Extraction and Spectrophotometric Determination of Copper(II) with 1,1,1-Trifluoro-3-(2-Thenoyl)acetone. Talanta 23: 403-404, 1976.
- /6/ AKAIWA, H. & KAWAMOTO, H.-Selectivity in the Synergic Extraction of Cobalt(II) and Nickel (II) with a Mixture of 2-Thenoyltrifluoroacetone and Pyridine Bases. Anal. Chim. Acta 48: 438-441, 1969.
- /7/ AKAZA, I.-The Liquid-Liquid Extraction of Alkaline Earth Metals with 2-Thenoyltrifluoroacetone. Bull. Chem. Soc. Japan 39: 971-980, 1966.
- /8/ ALIMARIN, I.P. & ZOLOTOV, Y.A.-The Influence of the Nature of the Organic Solvent on the Extraction of Chelate Compounds. Talanta 9: 891-899, 1962.

- /9/ BATES, R.G.-Acidity Functions for Amphiprotic Media. In LAGOWSKI, J.J., ed.-The Chemistry of Non-Aqueous Solventes. New York, Academic Press, 1966. v. I, p.97-128.
- /10/ BERG, E.W. & McINTYRE, R.T.-Paper Chrometography of Metal 2-Thenoyltrifluoroacetone Chelates. Anal. Chem. 26: 813-814, 1954.
- /11/ _____.-Paper Chromatography Separation of Metal 2 Thenoyltrifluoroacetone Chelates. Anal. Chem. 27:195-198, 1955.
- /12/ BERGER, S.A.-Solvent Extraction of Copper(II) with Chlorendic Acid. Talanta, 23: 475-477, 1976.
- /13/ BOLOMEY, R. & WISH, L.-Thenoyltrifluoroacetone as a Complexing Agent for the Isolation and Purification of Carrier-free Radioberyllium. J. Am. Chem. Soc. 72: 4483-4486, 1955.
- /14/ BRYAN, H.A. & DEAN, J.A.-Extraction and Flame Spectrophotometric Determination of Chromium. Anal. Chem. 29: 1289-1292, 1957.
- /15/ CEFOLA, M., ANDRUS, W.S., MICCIOLI, B.R. & YANOWSKI, L. K.-A Study of the Color Reaction of Iron with TTA. Mikrochemie 35: 439-442, 1950.
- /16/ CEFOLA, M. & MICCIOLI, B.R.-A Study of the Extraction of Iron with Thenoyltrifluoroacetone as a Function of pH. Report NYO-721, 1951.
- /17/ COOK, E.H. & TAFT, R.W.-Concerning the Behavior of Aqueous Thenoyltrifluoroacetone. J. Am. Chem. Soc.
- /17/ CHENG, K.L.-Increasing Selectivity of Analytical Reactions by Masking. Anal. Chem. 33: 783-790, 1961.
- /18/ COOK, E.H. & TAFT, R.W.-Concerning the Behavior of Aqueous Thenoyltrifluoroacetone. J. Am. Chem. Soc. 74: 6103-6104, 1952.
- /19/ CRANDALL, H.W. & HICKS, T.E.-The Chelate Process. Report LWS-24702(Del.): 157-171 (s.d.).

- /20/ CROWTHER, P. & MOORE, F.L.-Liquid-Liquid Extraction of Cesium with 2-Thenoyltrifluoroacetone. Anal. Chem. 13: 2081-2085, 1963.
- /21/ DE, A.K. & KHOPKAR, S.M.-Analytical Applications of Thenoyltrifluoroacetone. J. Sci. Industr. Res. 21 A: 131-135, 1962.
- /22/ _____.-Thenoyltrifluoroacetone as a Colorimetric Reagent. Chem. Industr. june 27: 854, 1959.
- /23/ DE, A.K. & MAJUMDAR, S.K.-Extraction and Spectrophotometric Determination of Cobalt (II) with 2-Thenoyltrifluoroacetone. Anal. Chim. Acta 27: 153-157, 1962.
- /24/ DE, A.K. & RAHAMAN, S.-Rapid Extraction of Nickel with 2-Thenoyltrifluoroacetone. Spectrophotometric Determination in the Organic Phase. Anal. Chim. Acta 27: 591-594, 1962.
- /25/ _____.-Selective Extraction and Spectrophotometric Determination of Titanium (IV) with 2-Thenoyltrifluoroacetone. Anal. Chim. Acta. 31: 81-85, 1964.
- /26/ ESHELMAN, H.C., DEAN, J.A., MENIS, O. & RAINS, T.C.- Extraction and Flame Spectrophotometric Determination of Aluminum. Anal. Chem. 31: 183-187, 1959.
- /27/ EVERSON, R.J. & PARKER, H.E.- 3-Heptanone Vs. 4-Methyl 2-Pentanone as Extracting Solvents in Atomic Absorption Spectrophotometry. Anal. Chem. 46: 2040-2042, 1974.
- /28/ FINSTON, H.L. & INOUE, Y.-The Effect of SCN^- on the Extraction of Fe(III)-TTA. J. Inorg. Nucl. Chem. 29: 199-208, 1967.
- /29/ _____.-A rate Promoted Synergistic Effect on the Solvent Extraction System Fe(III)-TTA-SCN. J. Inorg. Nucl. Chem. 29: 2431-2440, 1967.
- /30/ GOLDSTEIN, G., MENIS, O. & MANNING, D.L.-Extraction of Thorium with Thenoyltrifluoroacetone. Anal. Chem. 32: 400-404, 1960.

- /31/ HAGEMANN, F.-- The Isolation of Actinium. J. Am. Chem. Soc. 72: 768-773, 1950.
- /32/ HODMAN, C.C.--Handbook of Chemistry and Physics. Cleveland, Ohio, The Chemical Rubber Publishing Co., 42 a ed., 1960-1961.
- /33/ IRVING, H. & EDGINGTON, D.N.--Synergic Effects in Solvent Extraction. J. Inorg. Nucl. Chem. 27: 1359-1367, 1965.
- /34/ JACKSON, W.M. & GLEASON, G.I.--Distribution Studies of Radium and Other Metallic Elements Between Thenoyltrifluoroacetone in Methyl Isobutyl Ketone and Aqueous Solutions. Anal. Chem. 45: 2125-2129, 1973.
- /35/ JACKSON, W.M., GLEASON, G.I. & HAMMONS, P.J.--Distribution Studies between Thenoyltrifluoroacetone (TTA) in Methyl Isobutyl Ketone (MIBK) and Aqueous Solutions Using Radiotracers of Group II and Group III Elements. Anal. Chem. 42: 1242-1246, 1970.
- /36/ JACQUELOT, P., MEILLE, J.P. & THOMAS, G.--Extraction Liquid-Liquid et Chromatographie en Phase Gazeuze de Chelates Mixtes de Ni(II) et Co(II): Complexes Metal-TTA-Diethylamine. Anal. Chim. Acta 60: 335-343, 1967.
- /37/ KAWAMOTO, H. & AKAIWA, H.--Synergistic Effect of Pyridine Bases on the Solvent Extraction of Nickel(II) with 2-Thenoyltrifluoroacetone. J. Inorg. Nucl. Chem. 31: 1141-1148, 1969.
- /38/ KHOPKAR, S.M., DE, A.K. & CHALMERS, R.A.--Solvent Extraction of Metals. London, Van Nostrand Reinhold Company, 1970. p. 57.
- /39/ KHOPKAR, S.M. & DE, A.K.--Rapid Extraction of Iron(III) with 2-Thenoyltrifluoroacetone. Direct Determination in the Organic Phase. Anal. Chim. Acta 22: 223-228, 1960.

- /40/ _____.- Rapid Extraction of Copper(II) with 2-Thenoyltrifluoroacetone. Direct Colorimetric Determination in the Organic Phase. Z. Anal. Chem. 171: 241-246, 1959.
- /41/ KIBA, T. & MIZUKAMI, S.-Rapid Separation of Radioactive Strontium by Solvent Extraction with TTA-Hexone . Bull. Chem. Soc. Japan 31: 1007-1013, 1958.
- /42/ KIBOKU, M. & AIHARA, M.-Atomic Absorption Spectrophotometric Determination of Micro Amounts of Lead by Using Solvent Extraction with Potassium Ethyl Xanthate-MIBK. Japan Analyst (Bunseki Kagaku) 22: 1581-1585, 1973.
- /43/ KING, E.L. & REAS, W.H.-The Hydration of Thenoyltrifluoroacetone in Benzene Solution. J. Am. Chem. Soc. 73: 1806-1808, 1951.
- /44/ KOMATSU, Y., HONDA, H. & SEKINE, T.-Kinetics Studies of the Solvent Extraction of Metal Complexes. J. Inorg. Nucl. Chem. 38: 1861-1864, 1976.
- /45/ LAITINEN, H.A.-Chemical Analysis. McGraw-Hill Book Company, Inc. 1960. p. 247 .
- /46/ MAJUMDAR, S.K. & DE, A.K.-Thenoyltrifluoroacetone as a Reagent for Cobalt. Z. Anal. Chem. 177: 97-100, 1960.
- /47/ MARGERUM, D.W., SPRAIN, W. & BANKS, C.V.-Spectrophotometric Determination of Aluminum in Thorium. Extraction of Aluminum with 8-Quinolinol in Chloroform. . . . Anal. Chem. 25: 249-252, 1953.
- /48/ MARKUS, Y.-Solvent Extraction of Inorganic Species. . Chem. Rev. 63: 139-170, 1963.
- /49/ MARKUS, Y. & KERTES, A.S.-Ion Exchange and Solvent Extraction of Metal Complexes. Wiley-Interscience, 1969. p. 386.
- /50/ _____.-ibid., p. 230.
- /51/ _____.-ibid., p. 57.

- /52/ MARTINS, J.W.-Extração Líquido-Líquido por Fase Única. Estudo de Separação no Sistema Fe-Cu-Co com Tenoiltrifluoroacetona e Água-Acetona-Ciclohexano (ou Benzeno). Campinas(SP), 1974 (Tese, Instituto de Química, UNICAMP, mimeografada).
- /53/ _____.-ibid., p. 9-18.
- /54/ _____.-ibid., p. 21.
- /55/ _____.-ibid., p. 24.
- /56/ _____.-ibid., p. 33-37.
- /57/ _____.-ibid., p. 41-60.
- /58/ _____.-ibid., p. 67-71.
- /59/ _____.-ibid., p. 87.
- /60/ _____.-ibid., p. 92.
- /61/ _____.-ibid., p. 95-106.
- /62/ _____.-ibid., p. 131.
- /63/ _____.-ibid., p. 79.
- /64/ _____.-ibid., p. 83.
- /65/ MENIS, O., RAINS, T.C. & DEAN, J.A.-Extraction and Flame Spectrophotometric Determination of Lanthanum. Anal. Chem. 31: 187-191, 1959.
- /66/ MOORE, F.L.-Metals Analysis with Thenoyltrifluoroacetone. In: Symposium on Solvent Extraction in the Analysis of Metals. Special Technical Publication nº 238 , ASTM: 13-26, 1958.
- /67/ MOORE, F.L., FAIRMAN, W.D., GANCHOFF, J.G. & SURAK, J. G.-Selective Liquid-Liquid Extraction of Iron with 2-Thenoyltrifluoroacetone-Xylene. Anal. Chem. 31: 1148-1151, 1959.
- /68/ MORRISON, G.H. & FREISER, H.-Solvent Extraction in Analytical Chemistry. New York, John Wiley & Sons, Inc., 1957.
- /69/ _____.-ibid., p. 10-12.

- /70/ _____.-ibid., p. 107-108.
- /71/ _____.-ibid., p. 110-111.
- /72/ MUNRO, D.C.-Effects of Acidity and Extraction Ratio in a Solvent-Extraction Procedure for Atomic Absorption Flame Spectrophotometry. Appl. Spectrosc. 22: 199-200, 1968.
- /73/ MURATA, K. & IKEDA, S.-Homogeneous Liquid-Liquid Extraction Method. Japan Analyst (Bunseki Kagaku) 18: 1137, 1969.
- /74/ MURATA, K. & IKEDA, S.-Extraction of Molybdenum (VI) by Propylene Carbonate. J. Inorg. Nucl. Chem. 32: 267-275, 1970.
- /75/ MURATA, K., YOKOYAMA, Y. & IKEDA, S.-Homogeneous Liquid-Liquid Extraction Method. Extraction of Iron(III) Thenoyltrifluoroacetone by Propylene Carbonate. Anal. Chem. 44: 805-810, 1972.
- /76/ NORIKI, S.-Effects of Quaternary Ammonium Bases on Valence-Saturated but Coordination-Unsaturated Chelates. Extraction of Nickel- and Cobalt-Thenoyltrifluoroacetone Chelates. Anal. Chim. Acta 76: 215-218, 1975.
- /77/ OHZEKI, K., TAMURA, T. & KAMBARA, T.-Reaction of Nickel Ion Fixed on the Ion Exchange Resin with 2-Thenoyltrifluoroacetone. Bull. Chem. Soc. Japan 48: 2829-2831, 1975.
- /78/ POSKANZER, A.M. & FOREMAN, B.M., Jr.-A Summary of TTA Extraction Coefficients. J. Inorg. Nucl. Chem. 16: 323-336, 1961.
- /79/ RAINS, T.C., FERGUNSON, M. & HOUSE, H.P.-Separation of Macro Quantities of Thorium with 2-Thenoyltrifluoroacetone. Anal. Chem. 33: 1645-1647, 1961.
- /80/ RAINS, T.C., HOUSE, H.P. & MENIS, O.-Flame Spectra of Sc, Y and Rare-Earth Elements. Anal. Chim. Acta 22: 315-327, 1960.

- /81/ REID, J.C. & CALVIN, M.--Some New -Diketones Contai
ning the Trifluoromethyl Group. J. Am. Chem. Soc.
72: 2948-2952, 1950.
- /82/ SANDELL, E.B.--Colorimetric Determinations of Traces
of Metals. 2a ed., New York, Interscience Publishers
Ltd., 1950, 363-373.
- /83/ _____.-ibid., p. 279-282.
- /84/ _____.-ibid., p. 392-400.
- /85/ SEKINE, T., YUMIKURA, J. & KOMATSU, Y.--Kinetics Stu
dies of the Solvent Extraction of Metal Complexes: The
Rate of the Extraction of Iron(III) with TTA in CCl₄.
Bull. Chem. Soc. Japan 46: 2356-2360, 1973.
- /86/ SEKINE, T. & KOMATSU, Y.--Kinetics Studies of the Sol
vent Extraction of Metal Complexes. The Increase in
the Rate of Iron (III) Extraction with Thenoyltrifluo
roacetone with Methyl Isobutyl Ketone as Solvent. J.
Inorg. Nucl. Chem. 37: 185-189, 1975.
- /87/ SIGGIA, S. & HANNA, J.G.--Analysis of Three-Components
Systems Containing Two Mutually Immiscible Components.
Anal. Chem. 21: 1086-1089, 1949.
- /88/ STARY, J.--The Solvent Extraction of Metal Chelates .
Oxford, Pergamon Press Ltd., 1964. p. 25.
- /89/ TAMURA, T., OHZEKI, K. & KAMBARA, T.--The Synergistic
Extraction of Cobalt Ion Fixed on the Ion Exchange Re
sin with a Mixture of 2-Thenoyltrifluoroacetone and
Pyridine Bases. Bull. Chem. Soc. Japan 49: 2108-
2110, 1976.
- /90/ UDEN, P. C., HENDERSON, D.E. & KAMALIZED, A.--Gas Chro
matographic Determination of Cu(II) and Ni(II) -Ke
toamine Chelates Using ⁶³Ni and Scandium Tritide Ele
ctron Capture Detection. Abstract, 1973.
- /91/ VOGEL, A.I. - Quimica Analítica Cuantitativa. Vol.II.
KAPELUSZ Editores, 1961. pg. 916.

- /92/ YADAV, A.A. & KHOPKAR, S. M.- Liquid-liquid Extraction of Lead (II) with Tributyl Phosphate. *Talanta* 18:833-837, 1971.
- /93/ ZOLOTOV, Y.A.-Extraction of Chelates Compounds. Ann Arbor-Humphrey Science Publishers. London, 1970. p.10-12.
- /94/ _____.-ibid., p. 30-31.
- /95/ _____.-ibid., p. 87.
- /96/ _____.-ibid., pgs. efeito do solvente.
- /97/ _____.-ibid., p. 43.
- /98/ _____.-ibid., p. 154.
- /99/ _____.-ibid., p. 58.
- /100/ _____.-ibid., p. 158.