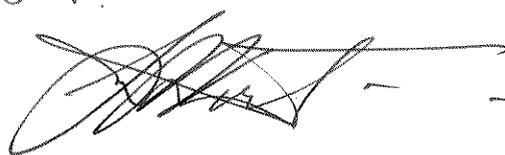


UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA

"Este exemplar corresponde a relação final da tese defendida por Marina Menezes Santos Filha e aprovada pela Comissão Julgadora"

21/09/87



EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO POR FASE ÚNICA.
ESTUDO DO COMPORTAMENTO DE Fe, Co, Ni e Cu
COM SOLUÇÕES DE SEPARAÇÃO
DE DIFERENTES COMPOSIÇÕES
SISTEMA: ÁGUA-ETANOL-METILISOBUTILCETONA
COM TENOILTRIFLUOROACETONA
Marina Menezes Santos Filha
Tese de Mestrado

Orientador: Prof.Dr. JOSÉ WALTER MARTINS

Campinas
- 1987 -

UNICAMP

BIBLIOTECA CENTRAL

Aos meus pais.

Aos meus irmãos.

AGRADECIMENTOS

- Ao Departamento de Química da Universidade Federal de Sergipe por proporcionarem minha manutenção durante a realização deste trabalho;
 - A Universidade Estadual de Campinas, em especial à Diretoria do Instituto de Química, pelas facilidades concedidas para a realização deste trabalho;
 - Ao Centro de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa concedida para realização deste curso;
 - À Financiadora de Estudo e Projeto (FINEP) pelo apoio concedido através do Instituto de Química (UNICAMP);
 - Ao Dr. Frederick Carl Strong III, professor do Departamento de Ciência de Alimentos da Faculdade de Engenharia de Alimentos e Agrícola, pela utilização temporária do espectrofotômetro de absorção atômica - UNICAM SP 90 A;
 - Ao Prof.Dr. Nivaldo Baccan do Departamento de Química (UNICAMP) pelas proveitosas sugestões no decorrer deste trabalho.
 - A Profª Drª Carol H. Collins do Departamento de Química (UNICAMP) pela valiosa colaboração;
 - Aos professores, funcionários e colegas do Instituto de Química da UNICAMP que, direta ou indiretamente colaboraram no decorrer deste trabalho, em especial aos amigos Paulo e Iraídes;
 - Aos meus amigos de trabalho agradeço pela amizade e participação durante todo esse período: Rodrigo, Gilberto, Ângelo, Benjamim, Efraim, Lúcia Seron e Solange;
 - À Valda pelo trabalho datilográfico;
 - Ao Iveraldo e Eliane pelos desenhos;
- Ao Prof.Dr. José Walter Martins agradeço pela amizade e orientação durante a realização deste trabalho.

ÍNDICE

	Página
RESUMO	x
ABSTRACT	xi
NOTAÇÃO E DEFINIÇÃO DE TERMOS	xii
<u>CAPÍTULO I</u>	
INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	1
<u>CAPÍTULO II</u>	
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
II.1 - Extração líquido-líquido convencional	5
II.1.1 - Agentes mascarantes em extração conven- cional	9
II.2 - Extração por separação de fases após miscibilida- de total	16
II.2.1 - Extração homogênea	16
II.2.2 - Extração preparativa por fase única	17
II.3 - Extração líquido-líquido por fase única	17
II.3.1 - Sistema FU: água-etanol-MIC/TTA	24
II.3.1.1 - Tenoiltrifluoroacetona (TTA) agente complexante	24
II.3.1.2 - Metil isobutilcetona (MIC) agente extrator	28
II.3.1.3 - Etanol-consoluto	29
II.3.2 - Composição do sistema fase única	29
II.3.3 - Separação de fases de uma solução fase única	31

II.3.4 - Temperatura da solução de separação	35
II.3.5 - Extração FU sucessivas na fase orgânica	35
II.3.6 - A determinação dos metais no estudo de fase única. Complexação e extração por fase única de Fe, Co, Ni e Cu com TTA ..	37
II.3.6.1 - Ferro	38
II.3.6.2 - Cobalto	40
II.3.6.3 - Níquel	42
II.3.6.4 - Cobre	43
II.3.8 - Efeito da presença de complexantes auxi- liares em extração por fase única	47
II.3.9 - Efeito da adição de sais em extração por fase única	49
II.3.10 - Possibilidade de reextrair por fase única	52
II.3.11 - Aumento da sensibilidade em AAS mediante o uso de solventes orgânicos	53

CAPÍTULO III

PARTE EXPERIMENTAL	58
III.1 - Aparelhagem e reagentes	58
III.1.1 - Aparelhagem	58
III.1.2 - Reagentes	58
III.2 - Material de vidro	59
III.3 - Soluções	59
III.4 - Metodologia	62
III.4.1 - Medidas de pHFU	62

III.5 - Marcha analítica para o processo de extração por fase única	62
III.6 - Quantificação dos íons metálicos	65
III.6.1 - Espectrofotometria de absorção atômica	65
III.6.2 - Determinação colorimétrica	65

CAPÍTULO IV

APERFEIÇOAMENTO DA TÉCNICA EXPERIMENTAL EM EXTRAÇÃO POR FASE ÚNICA	68
IV.1 - Passagem dos íons da fase orgânica para uma fase aquosa, através da extração por fase única	68
IV.2 - A fase única como solvente, para medidas em absorção atômica: uma alternativa viável	70

CAPÍTULO V

APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	75
V.1 - Considerações sobre a extração de Fe, Co, Ni e Cu com TTA por fase única	75
V.2 - Extrações efetuadas	78
V.2.1 - Efeito da água pura	78
V.2.2 - Efeito da acidez da SS	78
V.2.3 - Efeito da SS alcalina	82
V.2.4 - Efeito dos sais na SS	83
V.2.5 - Efeito do EDTA	84
V.3 - Considerações sobre a extração conjunta de Fe, Co, Ni e Cu (solução coquetel) com TTA por fase única	87
V.4 - Extrações efetuadas	88
V.4.1 - Efeito da água pura	88

V.4.2 - Efeito do tiocianato	93
V.4.3 - Efeito de ácidos orgânicos na SS	94
V.4.3.1 - Efeito do ácido acético	94
V.4.3.2 - Efeito do ácido cítrico	96
V.4.3.3 - Efeito do ácido tartárico	98
V.4.4 - Efeito de sais na extração conjunta	100
V.4.5 - Efeito do cloreto estanoso e fluoreto de potássio	102
V.4.5.1 - Efeito do cloreto estanoso	102
V.4.5.2 - Efeito do fluoreto de potássio .	103
V.4.6 - Efeito de acetilacetona (Acac)	104
V.4.7 - Efeito da água saturada com MIC	105
V.4.8 - Efeito do ácido oxálico	106
V.5 - Efeito da mistura dos quelantes Acac e TTA em ex- tração por fase única	109
V.6 - Discussão geral dos efeitos observados	111
V.6.1 - Possibilidade de separação de Fe, Co, Ni e Cu em função da solução de separação utili- zada	111
 <u>CAPÍTULO VI</u>	
CONCLUSÕES	118
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	120
 FIGURAS	
I.1 - Diagrama de blocos: Extração convencional e extração por fase única	3
II.1 - Formas enol, ceto e ceto-hidrato de TTA	25

II.2 - Quelatos metálicos de TTA	26
II.3 - Extração FU: esquema de uma separação de fases ..	32
II.4 - Funil de filtração com haste longa estreitada ...	34
II.5 - Funil de extração ou funil extrator	36
III.1 - Marcha analítica de uma extração fase única	63
III.2 - Tratamento da fase orgânica. Recomposição da fase única, a partir da fase orgânica para reextração dos metais	66
V.1 - Curva de extração de Fe, Co, Ni e Cu com TTA por FU em função do pHFU. SS: EDTA 10^{-2} M pH = 4,6	86
V.2 - Curva de extração conjunta de Fe, Co, Ni e Cu com TTA por FU em função do pHFU. SS: água pura: pH = 5,8	91
V.3 - Curva de extração de Fe, Co, Ni e Cu com TTA 0,10 M por FU utilizando NaOH para o ajuste do pHFU. SS: água pura: pH = 6,0	92
V.4 - Curva de extração conjunta de Fe, Co, Ni e Cu com TTA por FU em função do pHFU. SS: tiocianato de amônio pH = 5,0	95
V.5 - Curva de extração conjunta de Fe, Co, Ni e Cu com TTA por FU em função do pHFU. SS: ácido acético pH = 2,7	97
V.6 - Curva de extração conjunta de Fe, Co, Ni e Cu com TTA por FU em função do pHFU. SS: ácido cítrico pH = 1,6	99

TABELAS

II.1 - Alguns agentes mascarantes para Fe, Co, Ni e Cu .	12
II.2 - Solubilidade de reagentes em FU no sistema água-etanol-MIC	51
II.3 - Resultados obtidos através do estudo do efeito do solvente em medidas de AAS para uma solução contendo 50 ppm de Ni em diferentes solventes	55
II.4 - Dados caracterizando as propriedades de alguns solventes orgânicos	56
IV.1 - Determinação direta na FO e na solução FU, na presença e ausência do quelante TTA, de Fe, Co, Ni e Cu presentes na solução coquetel	72
V.1 - Condições utilizadas para extração de cada metal .	77
V.2 - Relação molar TTA/Metal para Fe, Co, Ni e Cu	77
V.3 - Extração de Fe, Co, Ni e Cu com TTA por FU em função do pHFU. SS: água pura pH = 6,2	78
V.4 - Extração de Co, Ni e Cu com TTA por FU em função do pHFU. SS: HNO ₃ pH = 2,0	79
V.5 - Extração de Co, Ni e Cu com TTA por FU em função do pHFU. SS: HNO ₃ pH = 4,0	79
V.6 - Extração de Fe com TTA por FU em função do pHFU. SS: HCl pH = 2,0 e pH = 4,0	80
V.7 - Extração de Fe, Co, Ni e Cu com TTA por FU em fun-	

ção do pHFU.	
SS: $\text{NH}_4 \text{ OH}$ pH = 8,0	82
V.8 - Extração de Fe, Co, Ni e Cu com TTA por FU em função do pHFU.	
SS: NaNO_3 [10^{-3} M] pH = 5,6	83
V.9 - Extração de Fe, Co, Ni e Cu com TTA por FU em função do pHFU.	
SS: EDTA [10^{-2} M] pH = 4,6	84
V.10 - Condições de extração para cada metal quando presente na solução coquetel	88
V.11 - Extração conjunta de Fe, Co, Ni e Cu com TTA por FU em função do pHFU.	
SS: água pura pH = 5,8	88
V.12 - Extração conjunta de Fe, Co, Ni e Cu com TTA por FU em função do pHFU.	
SS: $\text{NH}_4 \text{ SCN}$ [0,50 M] pH = 5,0	93
V.13 - Extração conjunta de Fe, Co, Ni e Cu com TTA por FU em função do pHFU.	
SS: $\text{CH}_3 \text{ COOH}$ [0,50 M] pH = 2,7	96
V.14 - Extração conjunta de Fe, Co, Ni e Cu com TTA por FU em função do pHFU.	
SS: $\text{C}_3 \text{ H}_4 \text{ OH}(\text{COOH})_3 \text{ H}_2 \text{ O}$ [0,05 M] pH = 1,6	98
V.15 - Extração conjunta de Fe, Co, Ni e Cu com TTA por FU em função do pHFU.	
SS: $\text{HOOC}(\text{COOH})_2 \text{ COOH}$ [0,42 M] pH = 1,7	100
V.16 - Extração conjunta de Fe, Co, Ni e Cu com TTA por	

	FU em função do pHFU.	
	SS: NaNO_3 [10^{-3} M] pH = 5,7	
	NaNO_3 [10^{-2} M] pH = 4,7	100
V.17	- Extração conjunta de Fe, Co, Ni e Cu com TTA por FU em função do pHFU.	
	SS: SnCl_2 [0,030 M] pH = 1,5	102
V.18	- Extração conjunta de Fe, Co, Ni e Cu com TTA por FU em função do pHFU.	
	SS: KF [0,25 M] pH = 6,8	103
V.19	- Extração conjunta de Fe, Co, Ni e Cu com TTA por FU em função do pHFU.	
	SS: $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$ [0,10 M] pH = 4,6	104
V.20	- Extração conjunta de Fe, Co, Ni e Cu com TTA por FU em função do pHFU.	
	SS: água saturada com MIC pH = 5,0	105
V.21	- Extração conjunta de Fe, Co, Ni e Cu com TTA por FU em função do pHFU.	
	SS: $(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [0,42 M] pH = 0,90	107
V.22	- Extração conjunta de Fe, Co, Ni e Cu com TTA por FU em função do pHFU.	
	SS: $(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [0,42 M] pH = 1,7	107
V.23	- Extração conjunta de Fe, Co, Ni e Cu com TTA por FU em função do pHFU.	
	SS. $(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [0,10 M] pH = 2,1	108
V.24	- Extração conjunta de Fe, Co, Ni e Cu com TTA po FU em função do pHFU.	

SS: $(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [0,10 M] pH = 7,0	109
V.25 - Extração conjunta de Fe, Co, Ni e Cu com TTA por FU em função do pHFU.	
SS: água pura pH = 6,3	
a) Quelantes: TTA 5×10^{-2} M, Acac 5×10^{-2} M	
b) Quelantes: TTA 5×10^{-2} M, Acac 1,0 M	110
V.26 - Extração conjunta de Fe, Co, Ni e Cu com TTA por FU em função de pHFU.	
Ordem decrescente de extração dos metais para di- ferentes soluções de separação em pHFU 6,0	112
V.27 - Valores de pKa para Fe, Co, Ni e Cu com alguns complexantes auxiliares	117

Título: EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO POR FASE ÚNICA. ESTUDO DO COMPORTAMENTO DE Fe, Co, Ni E Cu COM SOLUÇÕES DE SEPARAÇÃO DE DIFERENTES COMPOSIÇÕES.

SISTEMA: ÁGUA-ETANOL-METILISOBUTILCETONA COM TENOILTRIFLUOROACETONA

Orientador: Prof.Dr. José Walter Martins

Aluna: Marina Menezes Santos Filha

Endereço: Instituto de Química - UNICAMP
Caixa Postal 6154
13081-Campinas-SP

RESUMO

A extração líquido-líquido por fase única possui uma série de variáveis experimentais, não encontradas na extração convencional, tais como: mudança do consoluta, da concentração do quelante e da composição da solução de separação.

Fe(III), Co(II), Ni(II) e Cu(II) são extraídos no sistema água/etanol/metilisobutilcetona (MIC) e tenoiltrifluoroacetona (TTA), com diversas soluções de separação de várias composições e concentrações.

Os resultados obtidos evidenciam que o pH e os ânions presentes na solução de separação influem na extração, exceto para Fe(III), que, em meio nítrico, variando o pHFU de zero a um, continua a ser extraído entre 50 e 99%.

Usando ácidos orgânicos (acético, cítrico, tartárico e oxálico), bem como EDTA (etilenodiaminotetracético, sal dissódico), tiocianato de amônio, nitrato de sódio, cloreto estânico, fluoreto de potássio, acetilacetona e água saturada com MIC, como solução de separação, verificamos que a ordem de extração é modificada, para os metais estudados, quando se varia a composição da solução de separação, não prevalecendo a ordem das curvas de complexação ou de extração com água pura.

Verificamos também a viabilidade da determinação direta dos metais na fase orgânica e na solução fase única por espectrofotometria de absorção atômica.

Title: LIQUID-LIQUID SINGLE-PHASE EXTRACTION. A STUDY OF THE BEHAVIOUR OF Fe, Co, Ni AND Cu TOWARD SEPARATING SOLUTIONS OF ETHANOL-METHYLISOBUTYKETONE (MIBK) AND THENOYLTRIFLUORO-ACETONE (TTA).

Thesis Supervisor: Prof.Dr. José Walter Martins
Student : Marina Menezes Santos Filha
Address : Instituto de Química - UNICAMP
Caixa Postal 6154
13081 - Campinas-SP

ABSTRACT

Liquid-liquid single-phase extraction presents a series of experimental variables without counterpart in conventional extraction procedures, such as: change of consolute, chelate concentration and composition of the separating solution.

In this work Fe(III), Co(II), Ni(II) and Cu(II) are extracted with several separating solutions of diverse composition and concentration within the system: water-ethanol-methylisobutylketone and thenoyltrifluoroacetone (TTA).

The data obtained show that the pH as well as the anions present in the separating solutions influence the extent of the extraction for the metal ions studied, and exception being Fe(III), at high chloridric acid concentrations, which is still highly extracted (between 50 and 99 percent).

The use in the separating solutions of acetic, citric, tartaric and oxalic acids, EDTA, ammonium thiocyanate, sodium nitrate, stannous chloride, potassium fluoride, acetylacetone and a saturated solution of MIBK in water, have the effect of altering the order in which the metal ions are extracted, as compared with extractions performed with pure water.

The possibility of determining the metal ions directly in either the organic phase or in the single-phase is investigated using atomic absorption spectrometry and seems to be of potential interest.

NOTAÇÃO E DEFINIÇÃO DE TERMOS

- Solução em fase única: por definição, neste trabalho, uma solução líquida ternária em uma só fase líquida, composta de uma solução aquosa, um solvente orgânico imiscível em água e um terceiro solvente orgânico mutuamente miscível em água e no primeiro solvente orgânico.
- Solução FU : essa abreviação será empregada tendo sempre o sentido de solução em fase única.
- Consoluto : por definição, qualquer solvente que, sendo miscível com dois outros, imiscíveis entre si, adicionado em excesso leva o sistema líquido ternário a uma só fase líquida.
- pHFU : por definição, neste trabalho, a escala arbitrária de leitura em pHmetro, com eletrodos de vidro e de calomelano, relativa às soluções em fase única.
- Solução de separação ou SS : refere-se sempre à solução aquosa de diferentes reagentes usada para romper o equilíbrio de uma solução fase única, separando-a em duas fases líquidas.
- Sistema : nos referimos ao conjunto do agente quelante do solvente orgânico extrator, do consoluto e dos íons metálicos.

- Fase aquosa (FA) : após a separação de fases, é a fase não orgânica; ela não contém apenas água, mas a maior parte do consoluto e provavelmente quantidades pequenas do solvente orgânico extrator.
- Fase orgânica (FO) : após a separação de fases, é a fase contendo o solvente orgânico extrator (solvente orgânico, não miscível em água).
- Reextração em FU : operação em extração por FU análoga à "extração de volta" na extração convencional, sendo a fase orgânica proveniente da separação de fases utilizada na recomposição da fase única, mediante adição de consoluto e solução ácida.

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

Vários trabalhos foram desenvolvidos com o objetivo de investigar a potencialidade da técnica de extração e separação líquido-líquido por fase única como técnica analítica.

A avaliação dessa técnica é feita comparando os resultados obtidos com os descritos na literatura para a extração convencional, e isso nos possibilita discutir as possíveis vantagens e desvantagens da extração por fase única.

Basicamente, a extração líquido-líquido por fase única difere da extração líquido-líquido convencional, em virtude de que, em extração por fase única, as reações dão-se todas na solução fase única e o sistema apresenta-se com uma só fase líquida até o momento da separação de fases, ocorrendo, assim, a extração. Por outro lado, em extração convencional as reações ocorrem essencialmente na fase aquosa, e, conseqüentemente, parte do quelante é deslocado para esta fase, sendo necessária uma concentração mais elevada do quelante do que em extração por fase única.

Como em extração por FU as reações são rápidas e ocorrem na solução fase única, então, utilizando água pura como solução de separação, é possível separar íons metálicos com base nas constantes de formação dos quelatos, mesmo utilizando baixa concentração do quelante.

Em extração convencional, a extratibilidade varia de acordo com a concentração hidrogeniônica da fase aquosa e a concen-

tração do reagente, estando na dependência da valência do íon metálico, dos coeficientes de partição e das constantes de dissociação das várias espécies moleculares envolvidas [32].

Os esquemas da Figura I.1 apresentam a seqüência para o procedimento de extração com as técnicas acima mencionadas.

O objetivo principal deste trabalho consiste na investigação do comportamento de alguns metais de transição como Fe(III), Co(II), Ni(II) e Cu(II) no sistema fase única água/etanol/metilisobutilcetona (MIC) e tenoiltrifluoroacetona (TTA), através de um estudo do pH, dos ânions presentes na solução de separação, mediante a adição de sais e outros reagentes no preparo desta solução, com o intuito de verificar as possibilidades de separação e enriquecimento de íons metálicos.

Como em outros trabalhos de fase única, procuramos modificar e aprimorar a técnica experimental. O aperfeiçoamento dessa técnica, bem como uma avaliação da possibilidade de se dosar o metal diretamente na fase única por espectrofotometria de absorção atômica são descritos neste trabalho, o qual será apresentado da seguinte maneira:

Capítulo I - Introdução ao assunto e objetivos.

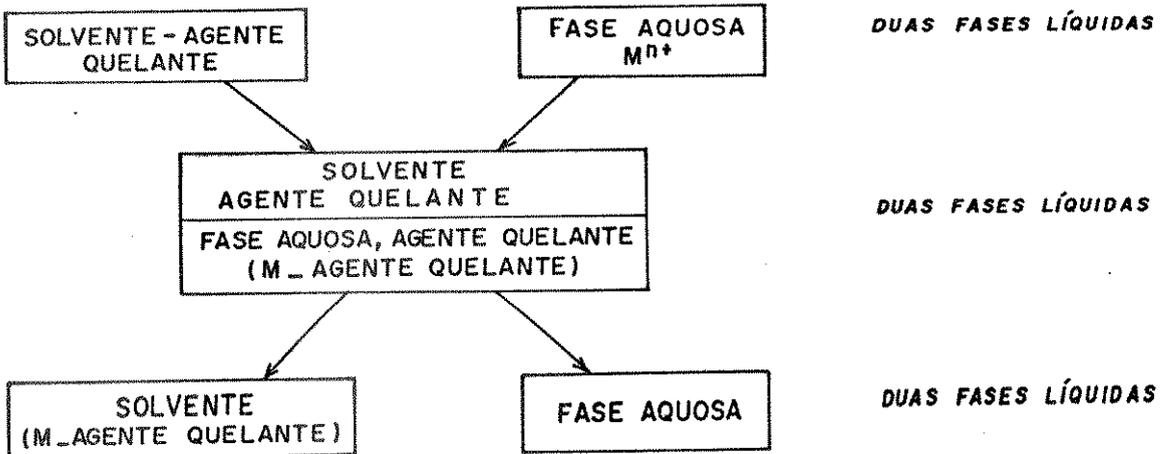
Capítulo II - Revisão bibliográfica sobre:

- extração líquido-líquido convencional;
- extração por separação de fases após miscibilidade total;
- extração líquido-líquido por fase única.

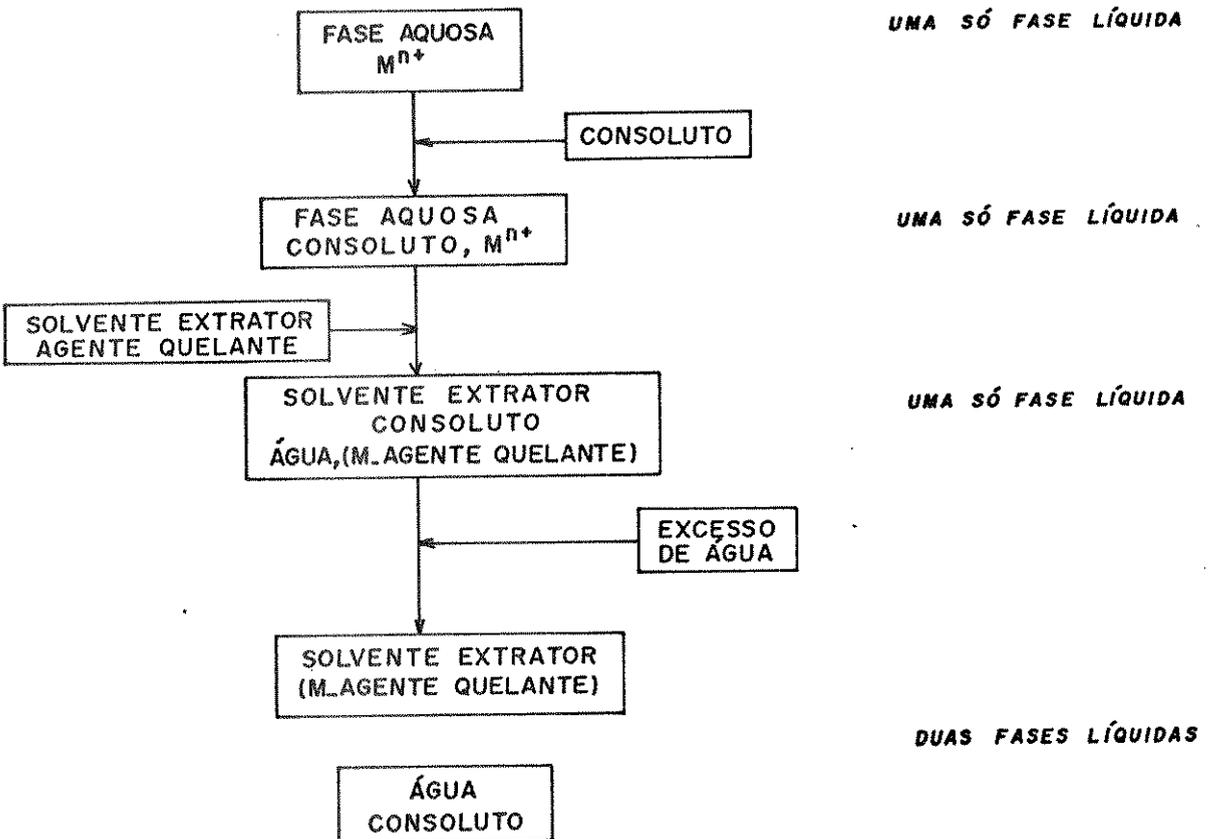
Capítulo III - Parte experimental.

FIGURA 1.1 - DIAGRAMA DE BLOCOS
EXTRAÇÃO CONVENCIONAL E EXTRAÇÃO POR FASE ÚNICA.

ESQUEMA I - EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO CONVENCIONAL



ESQUEMA II - EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO POR FASE ÚNICA



Capítulo IV - Aperfeiçoamento da técnica experimental em
extração por fase única.

Capítulo V - Apresentação e discussão dos resultados.

Capítulo VI - Conclusões.

CAPÍTULO II

II - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

II.1 - Extração Líquido-Líquido Convencional

A extração líquido-líquido constitui um dos mais importantes métodos de separação analítica e preconcentração, utilizada, geralmente, quando métodos diretos não podem, por alguma razão, alcançar os objetivos de uma análise [113].

Por se tratar de uma técnica de simples execução, é amplamente utilizada em análise inorgânica, embora a sua teoria envolva processos físico-químicos não tão simples.

Íons livres em solução aquosa não podem ser extraídos diretamente por um solvente orgânico, pois o íon e a água formam ligações íon-dipolo bastante fortes, as quais mesmo moléculas orgânicas não conseguem quebrar. Isso faz com que o sistema permaneça hidrofílico e resista à extração [13][72].

Conseqüentemente, torna-se necessário efetuar a neutralização da carga mediante a formação de quelatos, complexos de associação iônica ou micelas. Assim, um ligante com carga, como um agente quelante, é suficientemente eletrofílico para quebrar a ligação íon-água e produzir uma superfície mais hidrófoba favorecendo a extração [13].

Basicamente, a extração de um íon metálico M^+ de uma fase aquosa, com um reagente orgânico HR e um solvente não miscível, ocorre de acordo com as seguintes reações [67]:



Há dissociação do reagente orgânico, determinada pela constante de dissociação K_{HR} ;



Íon metálico reage com o ânion do reagente em uma quantidade determinada pela constante de estabilidade;



O quelato é extraído pelo solvente imiscível em uma quantidade determinada pelo coeficiente de distribuição E_{MR} .

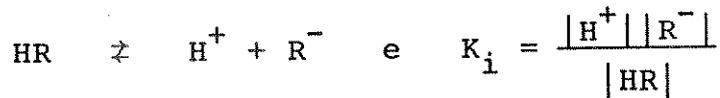
Segundo Morrison e Freiser [60], agentes quelantes mais comuns são complexantes fracamente acídicos, que apresentam os seguintes equilíbrios na extração:

- Distribuição ou partição do quelante entre as duas fases:

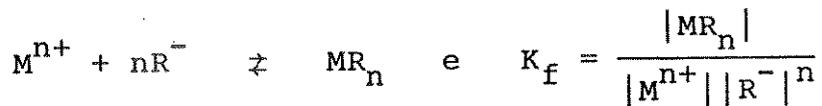
$$K_{HR} = \frac{\text{concentração total*da espécie na FO}}{\text{concentração total da espécie na FA}}$$

Concentração total* - concentração estequiométrica ou analítica, não importando a forma em que o metal esteja presente.

- Dissociação do quelante na fase aquosa (ionização):



- Formação do quelato que pode ocorrer por etapas, podendo-se considerar uma constante de formação total, K_f , definida como:



- Distribuição, ou partição, do quelato entre as duas fases:

$$K_{\text{MR}_n} = \frac{|\text{MR}_n|_{\text{FO}}}{|\text{MR}_n|_{\text{FA}}}$$

Diferenças nas constantes de formação têm sido exploradas para separação de íons metálicos por extração líquido-líquido [5].

A avaliação da extração de um metal M pode ser feita através dos seguintes parâmetros [103][59]:

- Coeficientes de distribuição (D)

$$D = \frac{\text{concentração total de M na FO}}{\text{concentração total de M na FA}} = \frac{C_{\text{M,org.}}}{C_{\text{M,aq.}}}$$

- Percentagem de extração (%E)

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

O coeficiente de distribuição está relacionado com a percentagem de extração, de acordo com a seguinte expressão:

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

sendo V_a - volume da FA

V_b - volume da FO

Na aplicação da extração líquido-líquido são empregadas as seguinte técnicas:

- Extração em vários estádios

Consiste em repetir a extração com fase aquosa original, utilizando uma nova fase orgânica. Isso é feito quando o coeficiente de distribuição para uma dada espécie não é favorável [45]. A operação pode ser repetida várias vezes, sendo as fases orgânicas dos diversos estádios combinadas.

- Reextração (stripping)

O emprego desta técnica possibilita efetuar a remoção de uma substância da fase orgânica, agitando esta fase com uma solução ácida ou de outros reagentes. Isso provoca a decomposição do

complexo formado, possibilitando o retorno do íon metálico para a fase aquosa |61|.

- Lavagem da fase orgânica (backwashing)

É uma técnica empregada em extrações descontínuas visando separações quantitativas de elementos.

As várias fases orgânicas de extrações sobre uma mesma fase aquosa são combinadas e devem então conter todos os elementos de interesse, além de algumas impurezas extraídas em pequena quantidade. Essas fases orgânicas combinadas, quando agitadas com uma nova fase aquosa, contendo a concentração ótima de reagentes, ocasionarão uma redistribuição das impurezas, bem como dos constituintes de interesse, entre as duas fases |61|.

Em condições otimizadas, a maior parte dos elementos de interesse permanecerá na fase orgânica, e as impurezas irão para a fase aquosa |61|.

II.1.1 - Agentes mascarantes em extração convencional

Uma das mais efetivas técnicas utilizadas em análise química, quando se deseja obter seletividade, é o mascaramento* |68|.

Mascaramento*-processo no qual substâncias interferentes formam complexos com ligantes apropriados, de tal modo que suas concentrações livres em solução são reduzidas a níveis abaixo de certo limite e nenhuma reação pode ocorrer num tratamento posterior |68|.

Condições devem ser selecionadas, para que um dos elementos seja facilmente extraído, enquanto o outro permanece inteiramente na fase aquosa, tendo-se, assim, reações altamente seletivas. Como alguns agentes mascarantes contêm numerosos grupos hidrófilos, estes garantem a retenção na fase aquosa [31].

Essas condições envolvem controle do pH, concentração do agente mascarante, presença de outras substâncias complexantes, temperatura e mudança no número de oxidação [31].

Modificações na composição da fase aquosa devem alterar a quantidade do metal extraído, mesmo quando o pH e a quantidade de excesso de reagente são mantidas [31].

Agentes mascarantes são usados para evitar a interferência de outros íons, pela formação de complexos mais estáveis, solúveis em água e que não são extraídos na fase orgânica [106].

Em princípio, H^+ é um agente mascarante para o ligante livre. A maior parte dos agentes mascarantes aceita facilmente íons hidrogênio, de modo que a formação do complexo é uma reação competitiva, na qual a extensão da complexação do íon metálico depende da concentração hidrogeniônica da solução [69].

Agentes mascarantes também são utilizados em separações cromatográficas.

Um detalhado estudo foi desenvolvido para os quelatos de TTA de Fe(III), Co(II), Ni(II), Mn(II) e Cu(II) por cromatografia de papel [5]. Vários solventes puros e mistura de solventes foram usados sendo que a mistura metanol/benzeno/ácido acético glacial com cloreto de sódio resolveu as misturas dos seguintes

quelatos metálicos:

Fe(III), Co(II) e Ni(II);

Fe(III), Ni(II) e Mn(II);

Cu(II), Ni(II) e Co(II);

Co(II), Ni(II) e Mn(II) |5|.

Risner e Jezorek |79| utilizaram soluções aquosas de HNO_3 , H_2SO_4 , H_3PO_4 , ácido ftálico, maleico, cítrico, tartárico e oxálico, como eluentes na separação cromatográfica de íons metálicos (Mn, Cd, Pb, Zn, Co e Ni), usando 8-quinolina como agente quelante. Redução na concentração do ácido na fase móvel tem como conseqüência, o aumento da retenção dos íons metálicos.

Em condições determinadas e para concentração do eluente da ordem de 10^{-2} M a força relativa da fase móvel parece ser oxálico < cítrico < ftálico < tartárico < maleico, embora exista exceção para esta ordem. Melhores resultados são obtidos através da combinação gradiente de concentração pH/tampão do que quando se faz uso de um simples gradiente de pH |79|.

O uso de substâncias mascarantes que possam reagir com o elemento a ser extraído deve ser evitado, pois a extração do mesmo pode ocorrer lentamente, deslocando o pH ótimo da extração para valores mais altos |108|.

Geralmente o mascaramento de cátions inorgânicos é feito mediante redução da constante de estabilidade condicional para o complexo do íon metálico interferente com o reagente principal, sem reduzir, consideravelmente, a constante de estabilidade condicional do complexo do íon metálico que será determinado |69|.

Com poucas exceções, devidas principalmente a efeitos estereoquímicos, as constantes de estabilidade de íons complexos de metais de transição divalentes seguem a seqüência |69|:

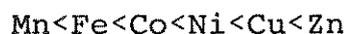


TABELA II.1 - Alguns agentes mascarantes para Fe, Co, Ni e Cu |107|

Elemento	Agente Mascarante
Fe	Fluoreto, pirofosfato, fosfato, tiosulfato, tiocianato, etilenodiaminotetracético, citrato, tartarato, tiron, etc.
Co	Nitrito, tiosulfato, peridrol, amônia, cianeto, tiocianato, etilenodiaminotetracético, citrato, tartarato, etc.
Ni	Cianeto, tiocianato, amônia, etilenodiaminotetracético, citrato, tartarato, etc.
Cu	Iodeto, tiosulfato, sulfeto, amônia, cianeto, tiocianato, etilenodiaminotetracético, citrato, tartarato, etc.

EDTA (ácido etilenodiaminotetracético) é um bom agente mascarante para metais polivalentes em meio altamente ácido ou

alcalino |10|. Quando as quantidades dos metais presentes em solução são conhecidas, a quantidade deste agente mascarante pode ser facilmente calculada, já que eles reagem estequiometricamente na proporção de 1:1 |10|.

Na determinação de Pd por 2-nitroso-1-naftol, EDTA é usado para mascarar Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II) e outros elementos |109|.

O efeito do mascaramento depende também da forma do agente mascarante. O sal de sódio de EDTA mascara Cu(II) na extração com hidroxiquinolina, enquanto que em presença do sal de Ca de EDTA, Cu(II) deve ser extraído na faixa de pH de 6 a 9 |10|.

O uso de citrato, tartarato e cianeto é efetivo. A principal finalidade do uso destes ácidos hidrôxidos, como agentes mascarantes, é evitar a precipitação de íons metálicos. Como o efeito da hidrólise aumenta rapidamente com o pH, o emprego destes ácidos fica restrito ao meio neutro ou solução fracamente ácida |69|.

Finston e Inoue |25| realizaram estudos para verificar o efeito de tiocianato na extração de Fe(III)-TTA.

Fe(III) é extraído em meio perclórico utilizando o quelante TTA no solvente extrator benzeno. A reação é lenta, consumindo um tempo considerável (12 a 15 h) para se atingir o equilíbrio.

A adição de tiocianato é efetiva, acarretando o aumento da velocidade de extração sem que haja necessidade de um longo período para a complexação (20 min).

Esses autores sugerem que o possível mecanismo para pro-

mover a velocidade de extração, utilizando o sistema benzeno-TTA, pode ser descrito da seguinte maneira: formação de Fe-SCN (rápida) seguida da extração de Fe-SCN na fase orgânica (rápida) e ocorrendo posteriormente, o deslocamento do tiocianato pelo TTA na fase orgânica (rápida). A inconveniência deste sistema é a diminuição do %E pela adição de tiocianato, devido à competição entre tiocianato e o complexo formado pelo TTA e, também, à redução de Fe(III) pela ação de tiocianato durante a extração.

Uma vez que os resultados obtidos foram atribuídos ao baixo coeficiente de distribuição do complexo de tiocianato para benzeno, Finston e Inoue [26] usaram o solvente MIC na extração de Fe-SCN. A adição de um solvente ativo ao benzeno na extração de Fe(III), em presença de tiocianato, aumenta o coeficiente de distribuição e, conseqüentemente, a velocidade de extração [26].

Marston e Dewey [81] usam uma solução 0,2% de ditizona em clorofórmio para remoção de Cu de uma solução de citrato na faixa de pH 3 a 4 sem coextração de Co. Para eles a extração de Co com ditizona em meio básico utilizando citrato é um bom método para separar Fe, Ti, Cr, V e outros metais.

Para Anil e Rahaman [16] o uso de TTA 0,5 M em xileno e de um meio acetato-citrato-fosfato contendo nitrito de sódio constitui um método modificado, mais seletivo e sensível do que os anteriores, para a extração e determinação espectrofotométrica de Co(II). A faixa de pH de 3,2 a 5,5 é utilizada para a extração quantitativa de Co(II).

Segundo Forsythe, Magee e Wilson [29] os tiocianatos de

piridina de Co e Ni são facilmente formados. Se excesso de tiocianato é acrescentado à solução de Co, e o pH é ajustado em 2,5, a adição de piridina causa precipitação de $\text{Co-py}_4(\text{SCN})_2$, quando o pH atinge 5,6. No caso do Ni a precipitação de $\text{Ni-py}_4(\text{SCN})_2$ é completa em pH 4,2. Estes compostos são solúveis em solventes orgânicos e com base nestas observações preliminares foi possível efetuar a separação dos dois metais.

Um meio de separar Co de Fe e Ni é a extração do complexo Co-SCN com álcool amílico ou sua mistura com éter. Fe pode ser mantido na fase aquosa pela redução a Fe(II) ou através da complexação. A adição de citrato até o desaparecimento da cor vermelha do Fe-SCN ajusta o pH em 3,5, que é considerado o pH ótimo |82|.

Na extração de Cu(II) de solução aquosa de tiocianato com clorofórmio observou-se que a presença de cianeto, cianato e tiocianato aumenta a extração do complexo de Cu(II), quando se usa piridina-aldeído-2-piridilhidrazona (PAPHY), 2-benzoilpiridina-2-piridilhidrazona (BPPH) e 2,2'-diperidil-2-piridilhidrazona (DPPH) em clorofórmio |104|.

Através do espectro de BPPH-Cu, BPPH-Cu-SCN, DPPH-Cu e BPPH-Cu-SCN, os autores chegaram à conclusão de que não existe efeito sobre o espectro de BPPH-Cu e DPPH-Cu de SCN na fase aquosa. Por outro lado, SCN aumenta a extração destes complexos, e o grau de extração de BPPH-Cu e DPPH-Cu em presença de clorofórmio depende da concentração de SCN |104|.

A extração de Cu(II) de solução aquosa de tiocianato é

quase completa 97% como BPPH-Cu-SCN, e 95% como DPPH-Cu-SCN |104|.

Quando cianeto ou tiocianato é acrescentado à solução contendo Cu(II), ocorre redução para Cu(I) com formação de cianogênio ou tiocianogênio |69|.

No entanto, para Markus e Kertes a técnica de mascaramento em extração convencional pode ser realizada mediante o ajuste do pH da solução a um valor que permita que, tanto o elemento de interesse como os outros, sejam extraídos na fase orgânica. Posteriormente, é feita uma reextração na fase orgânica utilizando uma fase aquosa, cujo pH tenha sido convenientemente ajustado para possibilitar o retorno do elemento de interesse à fase aquosa, enquanto os demais elementos permanecem na fase orgânica |43|.

II.2 - Extração por Separação de Fases após Miscibilidade Total

II.2.1 - Extração homogênea

O método de extração líquido-líquido homogênea foi desenvolvido por Murata e Ikeda |62|.

Esse método consiste em aquecer à temperatura de 70°C uma mistura de água e carbonato de propileno tendo-se, assim, uma só fase líquida.

Posteriormente, a mistura é resfriada à temperatura ambiente e centrifugada, sendo obtidas novamente as duas fases líquidas iniciais.

Em virtude de sua baixa pressão de vapor, o uso de car-

bonato de propileno, como solvente, permite a extração a temperaturas mais elevadas, e sua solubilidade em água a temperaturas mais altas origina a extração líquido-líquido homogênea.

Por essa técnica foi obtida a extração de molibdênio(VI) |63| e do quelato de Fe(III)-TTA |64|.

II.2.2 - Extração preparativa em fase única

Uden e seus colaboradores |4| adicionaram etanol a uma mistura da solução aquosa do íon metálico e do agente quelante TTA no solvente orgânico benzeno, obtendo, assim, uma solução ternária de uma só fase líquida. A adição de água a esta solução acarreta a separação de fases, com a conseqüente extração.

Essa técnica foi utilizada para a separação de quelatos por cromatografia em fase gasosa.

II.3 - Extração Líquido-Líquido por Fase Única

A extração líquido-líquido por fase única foi inicialmente desenvolvida por Martins |44|, utilizando o sistema água/acetona/ciclohexano ou benzeno (solvente extrator) e tetrakis(trifluoroacetona) (TTA), como complexante no estudo de Fe(III), Co(II) e Cu(II), mediante o emprego do fenômeno de separação de fases, a partir de uma solução em uma só fase líquida, constituída de uma solução aquosa, um solvente orgânico extrator imiscível em água e um outro solvente orgânico que, por sua vez, é mutuamente miscí-

vel, tanto em água, como no solvente orgânico extrator.

Após a separação de fases pela adição de excesso de água pura como solução de separação, usada para romper o equilíbrio da solução fase única, separando-a em duas fases líquidas, o quelato formado é extraído e incorporado à fase orgânica.

Através das extrações dos íons escolhidos são feitas considerações quanto às variáveis que, de alguma forma, influenciam os diversos equilíbrios do processo que a extração líquido-líquido por fase única permite, tais como: concentração hidrogeniônica, concentração do quelante, variação do solvente extrator, composição da solução de separação, etc.

Como um dos objetivos do autor era a introdução de uma nova técnica de análise química, foi necessário efetuar um estudo e controle:

- das variáveis na FU, sendo verificado o comportamento e solubilidade de ácidos, bases e sais nesta solução e como proceder para efetuar medidas da concentração hidrogeniônica em FU;
- da extração por FU, sendo que mediante modificações nas variáveis do processo pode-se favorecer ou evitar a extração;
- da técnica experimental, observando durante a etapa de separação de fases, algum parâmetro crítico que dificulte o contato da FU com a solução de separação;
- da viabilidade de separação de íons metálicos, pela utilização dos mesmos recursos da extração convencio-

nal, tentando obter separações pela técnica em FU.

Para avaliar a solubilidade de uma série de ácidos, bases e sais, Martins [44] realizou o estudo da FU como solvente. Da maneira como o sistema é caracterizado, deve apresentar propriedades da água (dissolver eletrólitos), como também propriedades dos solventes orgânicos (dissolver não eletrólitos e substâncias insolúveis em água).

Conseqüentemente, a FU é um solvente capaz de dissolver ácidos, sais, bases inorgânicas, compostos orgânicos e complexos quelatos (sem carga) de íons metálicos.

O estudo da FU em relação a ácidos e bases indica a existência de regiões de pHFU* possíveis de serem tamponadas, possibilitando extrações sem aparente modificação na complexação.

Como as medidas eletrométricas efetuadas com eletrodos de vidro e calomelano indicam apenas o pH para soluções aquosas, a medida da concentração hidrogeniônica apresentou-se como um problema, pois a fase única não é solvente aquoso e nem não aquoso mas um solvente aquo-orgânico. Por isso, Martins [44] propôs uma escala arbitrária que permite avaliar se uma solução FU apresenta maior ou menor concentração hidrogeniônica.

Inicialmente, é feita a calibração do pHmetro com dois

pHFU* - sigla para designar a escala arbitrária de leitura em pHmetro, com eletrodos de vidro e de calomelano, relativas às soluções fase única.

padrões aquosos. Posteriormente, os eletrodos são imersos em solução FU. A leitura indicada é uma avaliação da concentração hidrogeniônica e a escala é denominada pHFU.

A validade desta escala é comprovada mediante titulações efetuadas em FU, chegando-se à conclusão de que cátions e ânions presentes no sistema não acarretam maiores problemas.

Utilizando outros sistemas, é suficiente efetuarem-se algumas titulações para averiguar o comportamento da escala nesse outro meio.

Um estudo da complexação dos íons metálicos foi desenvolvido, utilizando a FU como solvente. Nele, a complexação é estudada por intermédio de curvas de complexação (Absorbância, A, versus pHFU) sendo evidenciados efeitos cinéticos. Com o decorrer do tempo as curvas se apresentam modificadas, e essas variações são decorrentes da base utilizada para neutralizar a solução FU [46].

Essas curvas representam uma curva de extração ideal ou teórica, no caso apenas em que o metal já complexado tenha sido extraído.

Em geral, as reações de complexação em FU são rápidas; após a complexação, a curva de dissociação pode ser obtida, titulando a solução com ácido.

Investigada a validade da técnica de extração por FU, e conseguindo-se demonstrar que através desta técnica é possível obter boas separações analíticas, outros trabalhos foram desenvolvidos visando a uma maior versatilidade da técnica (através de modificações que permitissem melhores separações, maior seletivi-

dade e melhor rendimento) e/ou um melhor conhecimento das variáveis presentes.

Silva, J.F. Da [91] realizou extrações de Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II) e Pb(II) em FU, utilizando o sistema água/etanol/metilisobutilcetona (MIC) e TTA como complexante. Em meio fracamente alcalino, estes metais são extraídos quantitativamente para concentrações de TTA na FU da ordem de 10^{-2} M. No entanto, em meio moderadamente ácido, apenas Fe(III) é extraído quantitativamente, enquanto Cu(II) é extraído parcialmente, e os demais metais não são extraídos. Um fato importante a ser considerado nessa técnica é a separação de Fe(III) de grandes quantidades de Co(II), Ni(II) e Pb(II) (da ordem de mil vezes maior). Isto não ocorre em extração convencional, quando se faz uso do complexante TTA.

Silva, J. Da [90] fez extrações FU de Fe(III), Cu(II) e também um estudo de sinergismo para Co(II), Ni(II), Zn(II) e U(VI), no sistema FU água/acetona/benzeno com TTA e fosfato de tri-n-butila (TBP) como complexante. Percentuais de extração >99% são obtidos para Fe(III) e Cu(II) com TTA. Para Co(II), Ni(II), Zn(II) e U(VI) em extração FU com misturas de TTA e TBP, não ficou evidenciada a presença de sinergismo.

Leygue, N.M.R.A. [36] estudou separações do complexo Mo-SCN, utilizando o sistema FU água/etanol/álcool amílico em duas diferentes proporções. Rendimentos da ordem de 70-90% foram obtidos na extração.

Manzano, M.F.F.L. [39], utilizando o sistema FU água/acetona/benzeno e acetilacetona (Acac) como agente quelante, efe-

tuou extrações FU para os metais Cr(III), Mn(II), Fe(III), Co(II), Ni(II) e Cu(II). Rendimentos de extração em torno de 98% foram obtidos para Fe(III). Cu(II) e Co(II) não são extraídos quantitativamente, enquanto a eficiência de extração para Ni é de 0%. Mn(II), que não é extraído convencionalmente por Acac, apresenta alguma extração.

Seron, L.H. [86], com o objetivo de verificar o efeito de um solvente orgânico extrator mais denso que a água, em extração FU, fez extrações de Al(III), Fe(III), Cu(II) e Zn(II) utilizando o sistema água/etanol/clorofórmio e 8-hidroxiquinolina como quelante, sendo verificados os mesmos altos índices de extração que aqueles obtidos com solventes menos densos já estudados. Al(III), Fe(III) e Cu(II) são extraídos quantitativamente, à medida que o pHFU aumenta. Zn(II) apresenta comportamento anômalo com relação à variação da concentração do quelante; diminuindo a concentração da oxima a extração é favorecida e isso é atribuído à formação de adutos do quelato com a forma ionizada do quelante, o que não ocorre em extração convencional.

Eiras, S.P. [17] efetuou extrações FU de Cr(III) e Mn(II) verificando a influência de trietanolamina (TEA) no sistema FU água/etanol/MIC e TTA como agente quelante.

De acordo com a base utilizada (NaOH ou TEA), as curvas de complexação de Mn(II) evidenciam a presença de várias espécies. Utilizando concentração de TTA na FU de $1,7 \times 10^{-2}$ M e NaOH no acerto do pHFU, Mn(II) é precipitado parcialmente, não sendo, portanto, extraído. Duplicando a concentração de TTA ou usando TEA,

Cr(III) extrai apenas 80%. No entanto, mediante utilização de solução de separação a pH 8,0 ou solução de separação de NaNO_3 ($1,2 \times 10^{-4}$ - $1,2 \times 10^{-3}$ M), a extração é quantitativa. O efeito de adição de sais é verificado, pela primeira vez, na técnica de FU. A adição de TEA à FU modifica, consideravelmente, o comportamento da extração. Para alguns íons a percentagem de extração aumenta, como é o caso de Cr(III) e Mn(II), enquanto que, para Cu(II) e Pb(II), as curvas de extração têm sua posição alterada.

Silva, E.A.B. Da [89] realizou um estudo da técnica de bloqueio com Cu(II), Co(II) e Ni(II), utilizando o sistema água/etanol/MIC e TTA como complexante. A técnica consiste em separar dois íons metálicos pela adição de um terceiro íon (íon bloqueador), que consome parte do quelante, evitando a extração de um dos íons. A disposição das curvas de extração (%E versus pHFU) de Cu(II), Ni(II) e Co(II) mostra viabilidade para aplicação da técnica. A curva de Ni(II) encontra-se entre a de Cu(II) e Co(II). O estudo mostra que o bloqueio existe para o par Cu(II)-Co(II) com excesso de Ni(II).

Reis, E.L. [74] mediante o estudo do comportamento de Y(III), La(III), Pr(III), Eu(III) e Gd(III) no sistema água/etanol/MIC em meio nítrico, com o quelante TTA, obteve extração quantitativa para estes íons, utilizando TTA numa concentração de $1,7 \times 10^{-2}$ M na FU. Reduzindo-se a concentração de TTA para $3,4 \times 10^{-3}$ M na FU, a percentagem de extração diminui. As curvas de extração situam-se quase todas numa mesma região de pHFU.

Pela utilização de TEA no acerto do pHFU para Eu(III),

La(III) e Pr(III) o autor conseguiu passar de percentagem de extração nula a uma extração quantitativa numa faixa de pHFU relativamente pequena, conseguindo, com isso, um enriquecimento de Eu(III) > 99%, a partir de uma mistura em partes iguais de Eu(III) e La(III).

II.3.1 - Sistema FU: água-etanol-MIC/TTA

Algumas considerações são feitas a respeito do agente quelante tenoiltrifluoroacetona (TTA) bastante usado em extração por solvente, do agente extrator metilisobutilcetona (MIC) e do consoluta etanol.

II.3.1.1 - Tenoiltrifluoroacetona (TTA)-agente complexante

Reid e Calvin [73] foram os primeiros pesquisadores a introduzir como reagente analítico o agente complexante TTA, denominado 2-tenoiltrifluoroacetona ou 1,1,1-(trifluoro)-3-(2-tenoil)acetona.

TTA é uma beta-dicetona fluorada e existe nas formas: ceto, enol e ceto-hidrato [73], sendo muito utilizado em extrações de metais [42].

Para aumentar a acidez da forma enólica, o grupo trifluorometil foi introduzido na molécula, possibilitando extrações em pH bastante ácido com relação às outras beta-dicetonas, como é o caso da acetilacetona, evitando, assim, o fenômeno de hi-

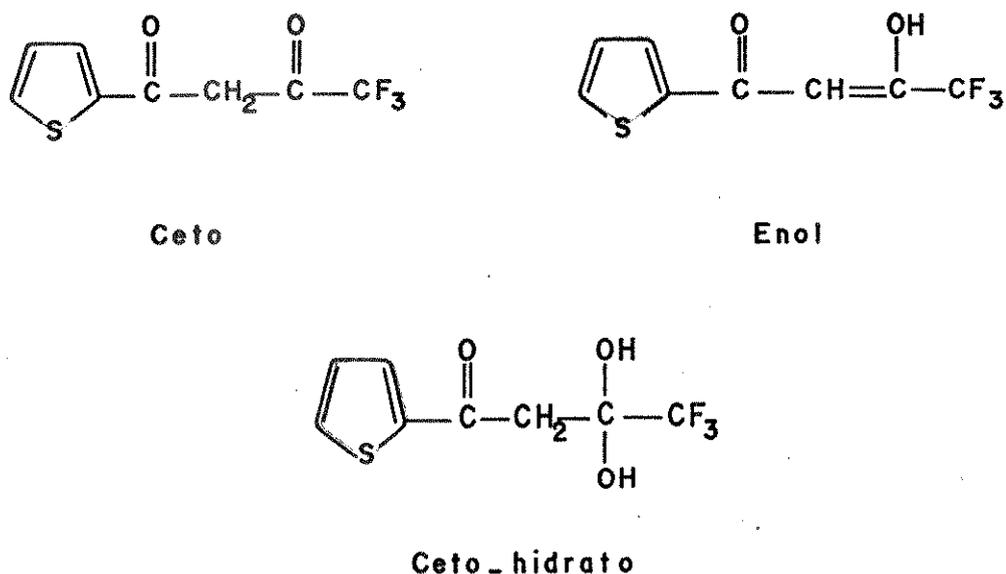


FIGURA II.1 - Formas ceto, enol e ceto-hidrato de TTA.

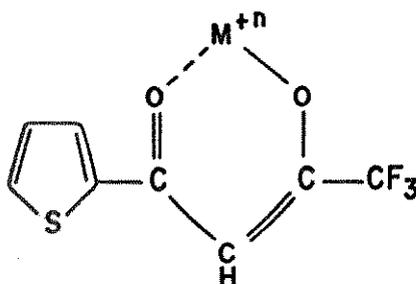
drólise, enquanto o grupo tenoil diminui a solubilidade de TTA em água [56].

Assim, por ser um quelante ácido com um valor de pKa igual a 6,38, para força iônica zero e a 25°C, o uso de TTA apresenta mais vantagens [11][14][15].

TTA é obtido como um sólido cristalino amarelado, pouco solúvel em água, de massa molecular 222,2 e ponto de fusão 42,5^o-43,2^oC, que pode ser purificado a vácuo [18] sendo, porém,

sensível à luz.

Acima de pH 8, TTA pode ser completamente convertido na forma enol [14]. Quelatos metálicos extraíveis e solúveis em solventes orgânicos imiscíveis em água são formados através do íon enolato de TTA [70].



n - carga do íon metálico M não complexado

FIGURA II.2 - Quelatos metálicos de TTA.

TTA e seus complexos apresentam uma elevada solubilidade em uma variedade de solventes orgânicos, tais como: benzeno, ciclohexano, hexano, xileno e MIC [71].

Moore, Fairman, Ganchoff e Surak observaram que, em pH acima de 3,0, a seletividade é baixa, favorecendo a extração de vários metais. Entretanto, mediante a utilização de extrações sucessivas, é possível separar metais cujas curvas de extração diferem pouco entre si [57].

À medida que o pH aumenta, TTA é convertido no íon eno-

lato, com conseqüente diminuição no seu coeficiente de distribuição; portanto, em pH próximo de 8, quase que a metade do TTA passa a ser extraído na fase aquosa [70].

A velocidade de ruptura de TTA em ácido trifluoroacético e acetiltiofeno é maior que a velocidade de enolização em pH acima de 9 [11]. Por isso, ao se elevar o pH de uma solução de TTA com uma base, esse não deverá ultrapassar a 9, mesmo momentaneamente [70|102]

O emprego de TTA não está restrito apenas à extração por solventes, podendo ser utilizado em métodos eletroanalíticos (polarografia), em separações analíticas (cromatografia), e em troca iônica [5||6||23||33].

Consideráveis investigações têm sido feitas sobre TTA como um agente quelante para vários íons metálicos. Os quelatos formados são intensamente coloridos, relativamente estáveis, facilmente formados e insolúveis em solução aquosa, mas solúveis em muitos solventes orgânicos [5].

Essas propriedades fazem com que os quelatos sejam usados na separação e purificação de certos íons metálicos, por técnica de extração por solvente. Dados coletados sugerem que a purificação de metais pode ser acompanhada de uma separação cromatográfica dos quelatos de TTA [5].

Devido à ampla bibliografia existente, e levando-se em consideração sua versatilidade, ou seja, sua capacidade de complexar com vários íons metálicos, sua estabilidade em pH baixo e sua insolubilidade em solução aquosa ácida e neutra, TTA é bastante utilizado em extração FU.

Ao formar compostos quelatos, TTA apresenta posições de coordenação livre que podem ser ocupadas por moléculas de água. Compostos quelatos desse tipo são fracamente extraídos. Para aumentar a efetividade da extração é necessário deslocar as moléculas de água presentes, o que pode ser feito mediante o uso de um solvente contendo átomos de oxigênio coordenativamente ativos [110], como é o caso do metilisobutilcetona.

II.3.1.2 - Metilisobutilcetona (MIC)-agente extrator

Em se tratando de um solvente orgânico polar, parcialmente solúvel em água (2,15 ml em 100 ml de água) [24], MIC ou 4-metil-2-pentanona, quando usado como solvente extrator, tanto pode participar do mecanismo da extração [1], como também facilita a extração de quelatos polares, já que a presença do átomo de oxigênio da carbonila deve ocasionar uma interação entre o complexo e o solvente, como se fosse um doador coordenante [7].

Quelatos hidratados de coordenação insaturada são normalmente pouco extraídos. Para que a extração seja efetiva, é necessário deslocar a água usando moléculas de um solvente orgânico ativo, possibilitando, assim, uma extração melhor do que com solventes oxigenados [2].

A presença deste solvente no sistema faz com que a decomposição do TTA [12] seja retardada, o que é muito importante em extração, visto que, acima de certos valores de pH, o TTA é decomposto.

Visando a obter uma melhor distribuição dos íons metálicos entre a fase aquosa e a fase orgânica, durante a separação de fases, fez-se uso de um solvente polar para o TTA, obtendo-se, assim, um aumento, tanto na velocidade, como na eficiência da extração.

II.3.1.3 - Etanol-consoluto

O etanol é selecionado como consoluto devido a sua solubilidade em água e MIC, por apresentar baixo custo, e porque ao separarem-se as fases, com adição de um excesso de solução de separação, a fase orgânica é praticamente obtida com o mesmo volume inicial.

II.3.2 - Composição do sistema fase única

Segundo Silva, J.F. Da [91] água/etanol/MIC formam facilmente 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. Um estudo detalhado do sistema água/etanol/MIC foi desenvolvido.

A técnica utilizada para o estudo de sistemas líquido ternário é a da titulação de fases [88] em que a amostra, consistindo de dois componentes miscíveis, é titulada com o terceiro componente (miscível em relação a um dos componentes da mistura).

Titulações foram efetuadas empregando-se água como ti-

titulante do par etanol/MIC e empregando MIC como titulante do par água/etanol. Com os resultados obtidos pode-se construir o diagrama de Gibbs e Roozeboom [58][8].

Através da análise do diagrama [43], verifica-se que as regiões de uma só fase líquida e de duas fases líquidas são aproximadamente iguais, indicando que o sistema pode ser mantido tanto em um, como em outro desses estados de equilíbrio.

Sistemas nos quais uma dessas regiões fosse muito restrita, acarretariam dificuldades, pois o equilíbrio poderia ser rompido a qualquer momento por um pequeno excesso de algum dos componentes.

Tendo-se conhecimento prévio do sistema, um estudo para fixar a relação de volume dos componentes na mistura é desenvolvido.

Martins [44] fixou esses volumes em 4 ml de água e 10 ml do solvente extrator.

Utilizando o sistema água/etanol/MIC, um volume de 7,2 ml de etanol é requerido para que se atinja o ponto de miscibilidade total. Para não ter que trabalhar neste ponto, Silva, J.F. Da [92] adiciona um excesso de etanol (mais 8,0 ml), ficando a relação de fases fixada em 1:3,75:2,5, para água/etanol/MIC, respectivamente, em valores absolutos 4:15:10.

Posteriormente, foi feito um estudo para determinar a quantidade de água que separava este sistema FU em duas fases líquidas bem definidas.

Foram efetuadas separações com diferentes volumes de

água; no entanto, a melhor separação [93] é obtida utilizando-se 80 ml de água.

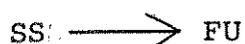
II.3.3 - Separação de fases de uma solução fase única

Martins [46] utilizou duas técnicas para a separação de fases, Figura II.3, com excesso de água como solução de separação:

- adição de fase única à solução de separação;



- adição de solução de separação à fase única



Quando da separação de fases, através da técnica

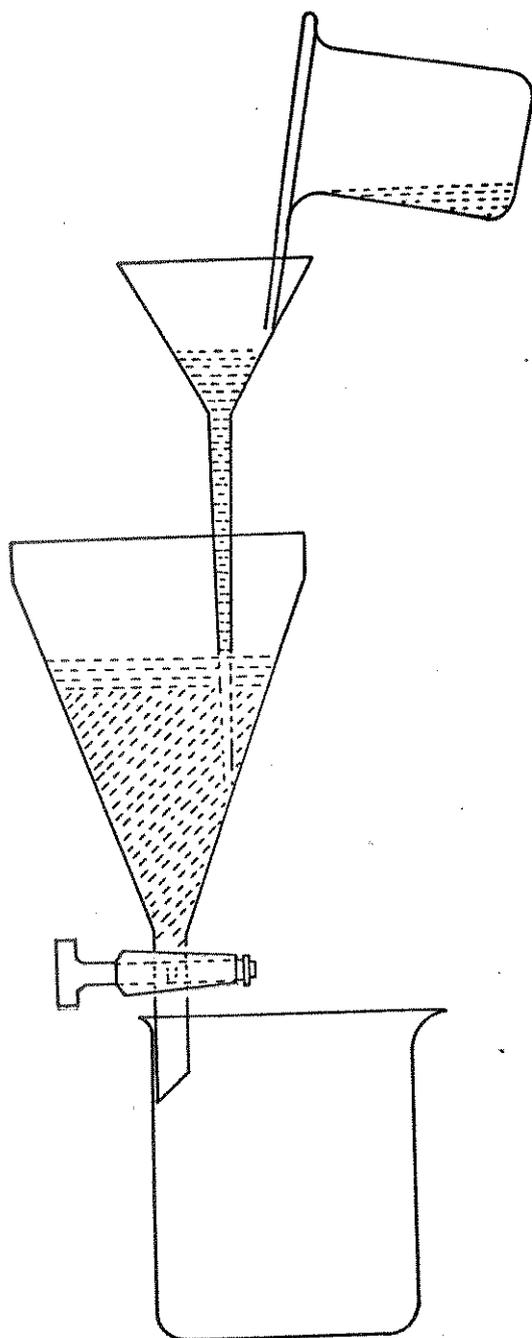
$FU \longrightarrow SS$, a fase única pode ser adicionada à solução de separação, através do funil de filtração, cuja haste encontra-se imersa na SS. À medida que a FU entra em contato com a SS, o equilíbrio existente no sistema é rompido, ocasionando a separação de fases com conseqüente extração do íon metálico na fase orgânica.

A técnica $SS \longrightarrow FU$ pode ser realizada de duas maneiras:

- a água é vertida diretamente de uma proveta à solução FU, contida no funil de separação, provocando a separação de fases e a extração do metal na fase orgânica. Esta técnica apesar de não ser muito reprodutível, apresentou bom rendimento.

SS* - sigla para designar solução de separação.

Figura 11.3 - EXTRAÇÃO FU: ESQUEMA DE UMA SEPARAÇÃO DE FASES.



- a adição de água à FU é efetuada através do funil de haste longa, Figura II.4, imerso na solução FU. Apesar de ser reproduzível, esta técnica não produz bons resultados, pois, após os primeiros mililitros, a água não entrará em contato com a FU e sim com fase "aquosa", visto que a separação já teve início.

A técnica FU \longrightarrow SS foi sempre utilizada, por proporcionar contato contínuo da FU com a SS, obtendo-se uma boa reprodutibilidade através do seu uso.

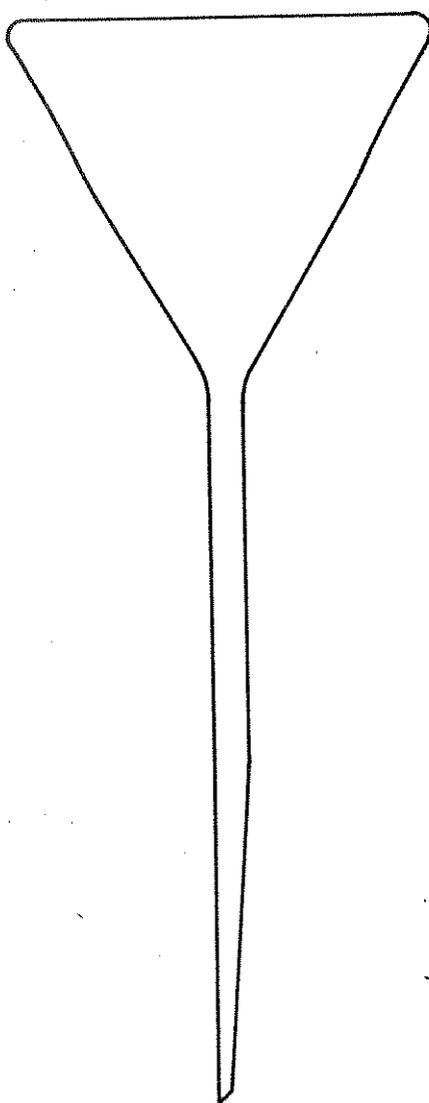
Durante a separação de fases observou-se ser crítica a altura do funil de filtração, bem como o seu diâmetro. Este, por sua vez, deveria ser de tal maneira que permitisse que a solução FU entrasse em contato com um grande volume da SS por um fino jorro através da ponta do funil de separação [46].

Quando o FU toca a SS, gotas de MIC são rodeadas por moléculas de SS; essas gotas vão aumentando e são deslocadas para a parte superior ocorrendo, assim, a separação de fases.

Isso ocorre a uma velocidade tão alta, que torna-se difícil o estudo do mecanismo deste processo.

Convém salientar que a SS é usada num volume aproximadamente três vezes maior que o volume da solução FU, obtendo-se, assim, separações nítidas e, tanto a fase aquosa como a fase orgânica, apresentam composição e densidade diferentes, impedindo que essas duas fases se misturem ou interpenetrem facilmente.

Figura II.4 - FUNIL DE FILTRAÇÃO COM
HASTE LONGA ESTREITADA.



II.3.4 - Temperatura da solução de separação

Levando-se em consideração as oscilações diárias da temperatura ambiente, tornou-se necessário fixar uma temperatura para a SS. Usando água à temperatura ambiente, Silva, J.F. Da [94] observou que gotículas da fase orgânica ficam aderidas às paredes do funil de extração, Figura II.5, sendo necessário imprimir movimento rotatório ao funil de extração para reagrupar essas gotas.

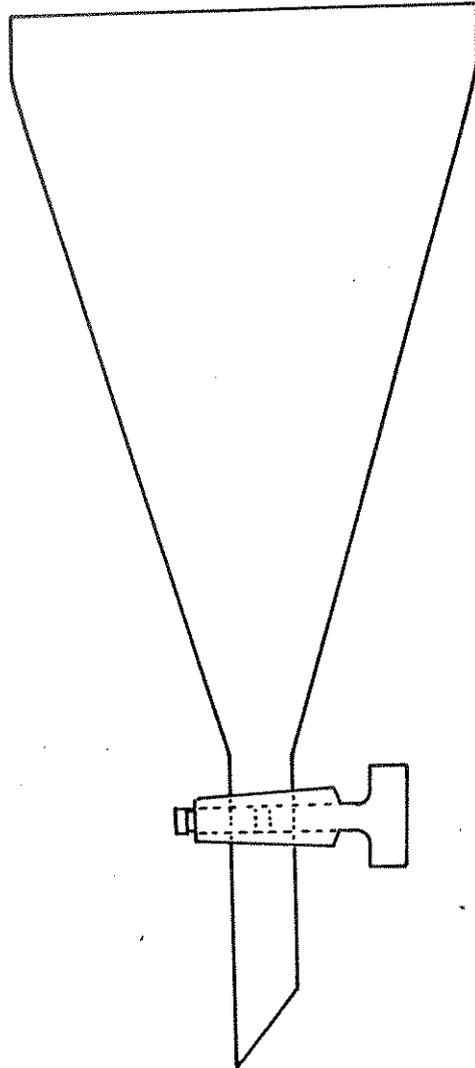
Procurando encontrar uma temperatura ideal, separações de fases foram realizadas na faixa de temperatura de 30^o-60^oC. No entanto, a 30^oC poderia existir gotículas de solvente extrator nas paredes do funil de extração. Por outro lado, a 50^o ou 60^oC poderia ocorrer evaporação seletiva dos solventes, por isso a temperatura em torno de 40^oC foi fixada como temperatura ideal para a solução de separação, em extração por FU [94].

II.3.5 - Extração FU sucessivas na fase orgânica

A possibilidade de realizar em FU algumas técnicas normalmente empregadas na extração líquido-líquido convencional foi também estudada.

Em extração convencional, a lavagem da fase orgânica tem uma operação equivalente em extração FU, que foi denominada por Martins [47] de purificação de fase orgânica. Como esta operação pode ser efetuada várias vezes em seguida, ela foi designada, então, de extração FU sucessivas na fase orgânica. A sistemática ge-

Figura II.5 _ FUNIL DE EXTRAÇÃO OU FUNIL
EXTRATOR.



ral para este processo consiste em efetuar a primeira extração a partir da fase aquosa contendo a amostra, sendo esta etapa, portanto, a extração FU inicial; as demais compreendem as extrações FU sucessivas na FO. As diversas FA são postas de lado após cada extração FU, e apenas as fases orgânicas entram no processo.

Mediante o uso desta técnica, a possibilidade de separação (ou pelo menos enriquecimento de uma espécie em relação a outra) poderá existir, se, após três a quatro extrações na FU, o metal extraído em menor quantidade é eliminado da FO, sem reduzir significativamente o %E do metal extraído quantitativamente. A técnica pode ser empregada para purificar ou descontaminar um material que não tenha sido complexado.

Reis [75] fez uso desta técnica para o enriquecimento de Eu em relação a La (três extrações sucessivas foram efetuadas).

II.3.6 - A determinação dos metais no estudo de fase única. Complexação e extração por fase única de Fe, Co, Ni e Cu com TTA

A complexação em FU pode ser estudada de maneira análoga à que se procede em meio aquoso.

Esses estudos são realizados através de curvas de absorvância (A) versus pHFU, obtidas por titulação espectrofotométrica, ou através da leitura de absorvância em várias soluções FU com diferentes valores de pHFU.

Variação de absorvância e de pHFU com o tempo podem ser

observadas.

A obtenção dessas curvas, que indicam a quantidade de íon metálico complexado em função do pHFU, requer que o complexo colorido apresente absorção em um comprimento de onda onde nem o complexante nem o íon metálico a apresentem.

Admitindo a possibilidade de separar as fases sem variar a quantidade do íon complexado, essa curva representa a curva de extração %E versus pHFU. Isso é vantajoso, pois, em um tempo relativamente curto, obtém-se uma curva com um número elevado de pontos, enquanto que, para se obter poucos pontos na extração, o tempo e o trabalho são bem maiores.

II.3.6.1 - Ferro

- Complexação

Martins [44] realizou o estudo da complexação de Fe(III) em meio clorídrico e perclórico, observando mudanças consideráveis no comportamento da complexação nesses dois meios. Os resultados indicam haver maior facilidade de complexação em meio perclórico. Conseqüentemente, cloreto em FU compete ativamente com TTA, já que em pHFU próximo a zero não houve complexação. Por outro lado, o preclorato não complexando o metal permite uma competição ativa entre a hidrólise e a complexação com TTA; justificando, então, a mudança de comportamento.

Silva, J.F. Da [91] observou que no sistema água/eta-

nol/MIC a curva de complexação para Fe apresenta um máximo em pHFU ao redor de 6,0, decaindo gradativamente após atingir esse máximo. Isso sugere um efeito menos intenso de competição da hidrólise em relação à competição com TTA, o que não ocorre no sistema água/acetona/benzeno, onde, após atingir um máximo, verifica-se uma queda brusca na complexação.

Diante do exposto, o estudo de Fe(III) foi realizado em meio nítrico por Silva, J. Da [90]. O aspecto da curva evidencia que o comportamento da complexação em meio nítrico é diferente daquele em meio clorídrico, o que leva a crer que em FU parece não haver competição do ânion nitrato com o TTA. Como foram verificadas semelhanças de comportamento em meio nítrico e perclórico para o Fe(III), nesses sistemas FU, ambos os ânions têm igual comportamento quanto à complexação.

- Extração

Martins [44] verificou que Fe(III) pode ser facilmente extraído quantitativamente por fase única tanto em benzeno, como em ciclohexano.

Utilizando a técnica de extração FU sucessivas na fase orgânica, após se efetuar um total de três extrações, ainda obtém-se percentual de extração >99%, sendo este um recurso que pode ser empregado na tentativa de separação de íons metálicos e para purificar ou descontaminar um material que não esteja complexoado.

Silva, J.F.Da [91] conseguiu extrair Fe(III) totalmente pela técnica da fase única, utilizando uma concentração de TTA na FU de $3,4 \times 10^{-2}$ M, sendo as extrações efetuadas na faixa de pHFU de 0 a 6,8. Extrações em diferentes concentrações de TTA na FU foram realizadas. Usando, no entanto, uma concentração de TTA na FU de $3,4 \times 10^{-3}$ M, ocorre redução do %E do metal para 86%.

Silva, J.Da [90], utilizando o sistema água/acetona/benzeno, verificou que, em meio nítrico ou perclórico, o rendimento da extração não é afetado. O %E obtido nesse sistema para Fe(III) em pHFU 1,6 é de 89,7%, e, em pHFU 6,1, obtém-se extração quantitativa desse metal.

Comparando estes resultados com os obtidos no sistema água/etanol/MIC verifica-se que pHFU 1,5 e 6,4 obtém-se extração quantitativa de Fe(III). Este fato pode ser atribuído à presença do solvente extrator MIC que facilita a extração de quelatos polares.

II.3.6.2 - Cobalto

- Complexação

A complexação de Co(II) com TTA por FU foi realizada em meio clorídrico e perclórico por Martins [44]. Em meio clorídrico, titulações foram efetuadas com bórax e NH_4OH , não havendo diferença entre as curvas obtidas. Uma forte competição entre cloreto e TTA também ocorre em relação ao Co(II). O comportamento de

Co(II) em relação à complexação com TTA indica que o mesmo complexa completamente a valores provavelmente acima de pHFU 9,0, mesmo em meio perclórico. Isso sugere que o quelato Co-TTA se encontra mais dissociado do que os de Fe(III) e Cu(II).

Silva, J.F. Da [91], comparando a curva de complexação do Co(II) com a obtida por Martins [44] em meio clorídrico, observou uma certa semelhança entre elas. Segundo o autor, então, estaria havendo uma forte competição entre a ação do íon nitrato e o TTA, ou ocorrendo hidrólise. Como nenhuma complexação ocorre abaixo de pHFU 2,5, será fácil separar este metal de outros que atinjam um máximo de extração em valores mais baixos de pHFU, por extração FU, desde que se utilize um pHFU apropriado para extração.

Silva, J. Da [90] observou que a curva de complexação obtida para o Co(II) apresenta semelhança com a obtida por Martins [44] em meio clorídrico. Os pontos de complexação mínima e máxima são iguais tanto em meio clorídrico, como em meio nítrico. Em meio perclórico isso não ocorre, pois a complexação se inicia a valores de pHFU próximos a zero, enquanto, que, em meio clorídrico, a complexação se inicia a pHFU 1,5.

- Extração

A tendência de cloreto competir com TTA na complexação de certos íons metálicos, Fe(III), Co(II) e Cu(II), fez com que o

estudo da extração desses íons fosse realizado por Martins [44] em meio perclórico.

O complexo Co-TTA é preferencialmente extraído por benzeno, obtendo-se um rendimento de 73% em pHFU de extração máxima.

De acordo com os resultados obtidos por Silva, J.F. Da [91], Co(II) é extraído quantitativamente em MIC na faixa de pHFU de 3,0 a 6,4. Extração em diversas concentrações do quelante foram realizadas, verificando-se que uma concentração de TTA na FU de $1,7 \times 10^{-2} \text{M}$ pode ser usada sem nenhum prejuízo para o rendimento da extração.

Os bons resultados obtidos na extração desse metal nesse sistema são devidos ao uso do solvente extrator MIC que, sendo um solvente polar, impede a formação do hidrato de Co-TTA favorecendo a extração.

II.3.6.3 - Níquel

- Complexação

Silva, J. Da [90] observou que a complexação de Ni(II) tem início em baixos valores de pHFU, alcançando seu valor máximo em torno de pHFU 7,0, a partir do qual ocorre decréscimo. Como a complexação ocorre em baixos valores de pHFU (entre 0 e 0,1), é possível que não esteja ocorrendo competição do nitrato com TTA.

Silva, J.F. Da [91] verificou, através da curva de complexação obtida, que, em pHFU abaixo de 3,0, a extração não ocorre, indicando a possibilidade de separação desse metal de outros como Fe(III) e Cu(II), que atingem um máximo de extração em valores mais baixos de pHFU.

- Extração

Silva, J.F. Da [91], utilizando TTA $3,4 \times 10^{-2}$ M na FU, conseguiu extrair quantitativamente Ni(II). A seguir, o autor verifica o comportamento da extração decorrente da redução da concentração do quelante. Para concentração de TTA na FU de $1,7 \times 10^{-2}$ M obtém-se extração quantitativa em pHFU 6,4. No entanto, quando se faz uso de TTA $3,4 \times 10^{-3}$ M na FU consegue-se extrair cerca de 82% do metal em pHFU 6,4. Extrações sucessivas foram realizadas por quatro vezes na fase orgânica com TTA $1,7 \times 10^{-2}$ M na FU e o percentual total de extração é >99%.

Silva, J. Da [90] realizou extrações em dois pHFU diferentes: 1,6 (42% de Ni) e 6,1 (96% de Ni). O autor fez estudos posteriores de sinergismo, escolhendo a faixa de pHFU onde os rendimentos de extração fossem mínimos para os ligantes isoladamente (TTA e TBP).

II.3.6.4 - Cobre

- Complexação

Martins [44] observou, através de testes qualitativos, que, em FU, cloreto compete com TTA na complexação de Cu(II), sendo que a coloração amarela, adquirida pela solução FU, sugere a presença de cloro-complexos de Cu(II) em presença de excesso de acetona.

Em meio clorídrico foi observado que a curva de complexação encontra-se em pHFU mais elevado. Variando o meio para perclórico, a complexação tem início em valores menores de pHFU. Estudos realizados nesse sentido indicam que nitrato e perclorato parecem não competir com a complexação de Cu(II) com TTA.

Silva, J.F. Da [91] verificou que, é requerido um período de 20 h. para atingir o estado de equilíbrio na complexação de Cu(II) pelo TTA no sistema água/acetona/benzeno utilizado por Martins [44], enquanto que no sistema água/etanol/MIC, após 10 min, parte do equilíbrio é atingido, o que é verificado pela pequena inflexão observada da curva de complexação. Esse fato foi atribuído ao solvente extrator MIC, que desloca ou bloqueia as moléculas de água que poderiam formar espécies hidratadas, dada a sua marcante polaridade e também por ser um solvente contendo oxigênio livre. Isso não ocorre para o benzeno, que é um solvente inerte.

Silva, J. Da [90] observou, através da curva de complexação com o metal em meio nítrico, que somente a partir de pHFU 1,5 a complexação ocorre. No entanto, as soluções nesse meio

já apresentavam coloração esverdeada em pHFU zero; portanto, cloreto, mesmo em pequena quantidade, compete ativamente com o TTA pelo Cu(II) em FU. Por sua vez, a curva de complexação em meio perclórico, sem nenhuma adição de ácido clorídrico, já apresentava absorvância considerável em pHFU próximo de zero.

- Extração

Martins [44] obteve em pHFU 5,0 rendimento de 89 e 97% para Cu(II), usando como solvente extrator ciclohexano. Rendimento 99% foi obtido quando se fez uso de benzeno.

Silva, J.F. Da [91], utilizando TTA $3,4 \times 10^{-2}$ M na FU e o sistema água/etanol/MIC, obteve extração quantitativa de Cu(II). A extração inicia-se em pHFU 0,3, sendo completa em pHFU, 6,0. Após este pHFU, há um ligeiro decréscimo do %E e em pHFU 6,7 a extração é de 98%. Os resultados obtidos com TTA $1,7 \times 10^{-2}$ M na FU, quando comparados aos obtidos anteriormente em pHFU 1,5, mostram uma redução de cerca de 50% no percentual de extração. As curvas de extração são deslocadas para maiores valores de pHFU devido à diminuição da concentração do quelante.

Silva, J. Da [90] verificou que, no sistema água/acetona/benzeno, as extrações de Cu(II) em meio nítrico em pHFU abaixo de 6,0 são muito mais efetivas do que as obtidas no sistema água/etanol/MIC.

Eiras, S.P. [18], utilizando trietanolamina (TEA) no ajuste do PHFU, observou um efeito altamente favorável na extração de Cu-TTA.

II.3.7 - Efeito das bases utilizadas no ajuste do PHFU em extração por fase única

Algumas soluções básicas utilizadas no ajuste do PHFU em extração líquido-líquido por fase única. O uso dessas bases acarretou alguns problemas no que diz respeito à complexação dos íons metálicos.

Inicialmente Martins [44] fez uso de solução FU de uma base para esse ajuste, mas, como havia alteração nas proporções dos reagentes que compõem a solução FU, provocando modificações na complexação, o seu uso foi evitado.

Posteriormente, foi feito o ajuste do PHFU com solução aquosa de NaOH. Por se tratar de uma base forte, o seu uso poderia provocar a decomposição dos complexos formados ou mesmo do próprio quelante, além de se ter o problema de carbonatação da solução de NaOH.

Para verificar o efeito de uma base fraca, solução de NH_4OH foi utilizada no acerto do PHFU [91]. Como o volume dessa base requerido para esse ajuste é um tanto elevado, isso poderia ocasionar a separação de fases no próprio frasco de formação da solução FU, o que seria um inconveniente na técnica de extração FU.

Mediante o estudo da complexação de Mn-TTA, verificou-se que a presença da hidroxila (NaOH) acarreta a hidrólise do Mn(II) [19]. Tomando como base trabalhos publicados na literatura [27][28] com respeito à extração de Mn(II), que recorre ao uso de uma amina terciária (trietanolamina - TEA) no procedimento de extração convencional, Eiras [19] efetuou um estudo do efeito dessa base em extração FU, verificando que a presença de TEA evita a formação do precipitado de Mn(II) hidrolizado.

Para verificar a possibilidade de estar havendo extração de um complexo de Mn-TEA, extrações foram realizadas na ausência de TTA. Os resultados obtidos evidenciam que a contribuição de TEA para o percentual de extração é desprezível. É possível que um aduto provavelmente do tipo $(TEA)Mn(TTA)_2$ seja extraído, evitando a hidrólise do íon metálico [20].

Os resultados das extrações de Mn-TTA, utilizando TEA foram altamente satisfatórios.

Mudanças consideráveis nos percentuais de extração dos íons metálicos que compõem uma solução coquetel foram também observadas.

O uso de TEA torna o processo de extração líquido-líquido por FU mais eficiente, quando comparado com o uso das bases minerais.

II.3.8 - Efeito da presença de complexantes auxiliares em extração por fase única.

Partindo do pressuposto de que, em extração convencional, o uso de agentes complexantes é bastante efetivo, Silva, J. F. Da [95] realizou estudos para verificar o efeito da presença de complexantes auxiliares em extração FU, utilizando EDTA, tiocianato de amônio e hidroxilamina-ortofenantrolina durante a extração de Fe(III), Co(II), Cu(II) e Pb(II) com TTA e MIC.

Utilizando TTA $3,4 \times 10^{-2}$ M e $1,7 \times 10^{-2}$ M na FU, extrações foram realizadas, com a adição do EDTA antes e depois do TTA. O autor conclui que a presença do EDTA em FU, em um sistema tendo TTA como complexante, impede apenas parcialmente a extração do Fe(III) em pHFU 6,4, tornando praticamente impossível conseguir uma separação entre os elementos nesse pHFU..

Levando em consideração a solubilidade do NH_4SCN em fase única e a complexação do Fe(III) pelo tiocianato, Silva, J.F. Da [95] verificou a possibilidade de impedir a extração desse íon metálico em FU e em pHFU zero, mesmo em presença de TTA.

Várias concentrações de TTA na FU ($3,4 \times 10^{-2}$ M; $5,2 \times 10^{-2}$ M; $6,9 \times 10^{-2}$ M) foram utilizadas, no entanto, Fe(III) foi parcialmente extraído em pHFU zero, enquanto que os outros metais foram também extraídos parcialmente.

Em extração convencional, a extração de Fe(III) pode ser impedida, através da redução do mesmo a Fe(II), mediante a utilização da ortofenantrolina como agente mascarante [41]. Um estudo do efeito da adição de ortofenantrolina em FU foi realizada.

Como a ortofenantrolina é um reagente seletivo para

Fe(II), então seria necessário, na própria FU, a presença de um outro reagente que servisse como redutor do Fe(III) a Fe(II), sendo a hidroxilamina utilizada para esta finalidade.

No entanto, em pHFU 6,5, esse metal apresenta percentual de extração de 94,8%, sendo os demais elementos extraídos quantitativamente. Conseqüentemente, mediante comparação desses resultados com os obtidos para TTA sozinho, o autor admite que, durante a adição dos outros componentes para formar a FU, houve completação de Fe(III) não reduzido em solução.

II.3.9 - Efeito da adição de sais em extração por fase única

A adição de sais inorgânicos na fase aquosa é um recurso utilizado em extração convencional para melhorar a eficiência da extração, pois admite-se que o sal deve atuar como agente desidratante, ajudando na formação do quelato. Este efeito é evidenciado em extração por associação iônica, como também em extrações por agentes quelantes [111].

O efeito da presença de eletrólitos, na fase aquosa, tende a ser muito variável, dependendo do elemento extraído, do reagente, do solvente e da natureza do sal, provocando mudanças na constante dielétrica e na força iônica da fase aquosa com conseqüente mudanças nas constantes de: equilíbrio, dissociação do reagente, estabilidade do complexo formado, distribuição do reagente e do complexo extraído [111].

De início, a idéia de separar uma solução FU foi median-

te o emprego de água pura como solução de separação, mas isso não excluía a possibilidade de utilizar uma solução aquosa de outros reagentes que, durante a etapa de separação de fases, poderiam modificar os equilíbrios existente entre os íons metálicos e o complexante.

A maioria dos trabalhos realizados através da técnica de extração FU fizeram uso de água pura como SS.

Em extração líquido-líquido por fase única, o estudo do efeito da adição de sais pode ser realizado de duas maneiras distintas: dissolvendo o sal na parte aquosa da solução fase única, ou na solução de separação. Devido ao problema de insolubilidade de sais na FU, Tabela II.2, as experiências foram sempre realizadas de acordo com a segunda possibilidade.

Martins [48] observou, através da titulação da solução de NaNO_3 com solução de HNO_3 , HClO_4 e HCl em fase única, que a presença de NaNO_3 produz um efeito tampão podendo servir de um excelente meio para o ajuste do pHFU nas experiências de complexação e extração. Parece que o efeito tampão em FU encontra-se ligado diretamente à manutenção da força iônica da solução.

Em virtude da dificuldade de extrair quantitativamente Cr(III) , Eiras [21] desenvolveu um estudo sobre o pH e a presença de eletrólitos na solução de separação em extração FU.

Utilizando água pura como solução de separação, o autor consegue rendimento de 81% em pHFU 6,0. Mediante o emprego de solução de NaNO_3 (10^{-3} - 10^{-4} M) para a separação de fases, Cr(III) é extraído quantitativamente neste pHFU, evidenciando, assim, que o

TABELA II.2 - Solubilidade de reagentes em fase única no sistema água/etanol/MIC [96]

Fe(III): 500 µg TTA: $3,4 \times 10^{-2}$ M na FU

EDTA: 1 ml; 0,02 M

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

Solução	Reagentes				
	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	H_3PO_4	NH_4SCN	NH_4Cl	EDTA
FU pura	turva	límpida	límpida	límpida	límpida
FU pura com metal	turva	turva	límpida	límpida	límpida
FU-TTA com metal	turva	límpida	límpida	límpida	límpida
FU-TTA-metal-EDTA*	turva	turva	límpida	límpida	límpida

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

uso de NaNO_3 na separação de fases produz um efeito altamente favorável em extração FU.

Reis [76] verificou o efeito de NaNO_3 na solução de separação durante a extração de La(III) com TTA $1,7 \times 10^{-2}$ M na FU, chegando à conclusão de que a adição de NaNO_3 desloca a curva de extração para maiores valores de pHFU. Segundo o autor, talvez a própria zona de pHFU em que ocorre a ação estabilizadora do NaNO_3 esteja um pouco acima da região onde se situa a curva de extração

sem a presença de NaNO_3 . Portanto, a solução de separação estaria provocando a descomplexação até um valor limite onde ocorre a estabilização.

II.3.10 - Possibilidade de reextrair por fase única

A técnica de reextração em extração convencional consiste na transferência de uma substância totalmente ou em parte, de um extrato orgânico para uma fase aquosa, pela agitação conjunta de ambos, e isso é feito após a separação de fases, sendo a fase orgânica tratada com uma solução ácida. Estando o meio ácido, o complexo dissocia-se, e o íon metálico livre passa para a solução ácida [61].

Esta técnica, portanto, não acarreta maiores dificuldades.

Segundo Sandell e Onishi, o uso dessa técnica pode ocasionar variações para metais complexados pelo mesmo reagente, já que nem todas as extrações são reversíveis. Por exemplo, os complexos de Ni e Co com ditizona em clorofórmio não são facilmente reextraídos em uma fase aquosa ácida. Esse comportamento parece ser devido à formação de complexos inertes. Por outro lado, Pb e Zn como ditizonatos podem ser reextraídos rapidamente para uma fase aquosa. No entanto, os complexos de TTA com Fe(III), Sr, Co e Zn em benzeno são dissociados em íons metálicos, em um curto espaço de tempo, pela lavagem da FA com HCl [83].

Diante do exposto, foi estudada a possibilidade de rea-

lizar em FU a técnica de reextração empregada em extração líquido-líquido convencional.

Como a extração é realizada fazendo uso da fase orgânica, não haverá maiores problemas em executá-la por fase única [49]. Após a separação de fases, é suficiente adicionar consoluto e uma solução ácida à fase orgânica, ocorrendo, assim, a decomposição dos complexos formados em FU; após a separação de fases, os íons metálicos dissociados retornarão à fase "aquosa".

Em extração convencional certos quelatos, uma vez extraídos, são de difícil reextração, fazendo com que a técnica seja seletiva. Em se tratando de extração FU, deve ser mais difícil de se obter essa seletividade na reextração, já que a FO retorna ao estado de FU, onde a complexação e dissociação podem ocorrer mais facilmente.

Seron [87] utilizou a técnica de reextração das espécies da fase orgânica por extração convencional, em virtude de o complexo formado pelo quelante com os metais ser bastante volátil, mesmo em meio altamente ácido, volatilizando-se sem se decompor durante o aquecimento da amostra para o tratamento das fases, mediante a destruição da matéria orgânica.

II.3.11 - Aumento da sensibilidade em AAS mediante o uso de solventes orgânicos

Em extração líquido-líquido, a correta escolha do solvente é muito importante uma vez que o solvente é o componente

principal na extração |112|.

Lemons e McClellan |37| admitem que, com solventes orgânicos, um aumento no valor da absorbância para um dado metal é geralmente observado, em comparação com o valor da absorbância para um sistema aquoso de mesma concentração.

Segundo Robinson |80|, quando um metal está dissolvido em água, ele é iônico e quase que certamente hidratado. Ao ser introduzido na chama, ele existe por um curto período de tempo, mesmo não sendo a água muito volátil. Isso significa que, depois que toda a água é evaporada, obtém-se o íon metálico hidratado que deve ser desidratado, antes que o estado atômico seja alcançado. Depois que o metal torna-se atômico, ele está apto a absorver energia em suas linhas características. O processo de formação de átomos livres em solução aquosa é endotérmico, e requer um tempo finito e energia considerável |80|.

Em se tratando de soluções orgânicas, provavelmente o metal se encontra combinado com uma molécula orgânica ou em solução. Quando a solução é introduzida na chama, ela não apenas evapora, mas também queima, assegurando uma rápida vaporização da amostra. Este processo é rápido, comparado às soluções aquosas e resulta em uma maior eficiência na produção de átomos metálicos |80|.

Conseqüentemente, em solventes orgânicos, ocorre uma maior produção de população de átomos excitados, resultando em uma maior absorção de solução orgânica do que de solução aquosa |80|, vide tabela II.3

Solventes, orgânicos de baixa tensão superficial, baixa

TABELA II.3 - Resultados obtidos através do estudo do efeito do solvente em medidas de AAS para uma solução contendo 50 ppm de Ni em diferentes solventes |80|

Solvente	Intensidade de absorção
Acetona	144
Nitrobenzeno	72
Tetracloreto de carbono	65
Acetilacetona	48
Ciclohexano	36
Etanol	34
Água	4

viscosidade e baixa densidade e que na sua maioria são imiscíveis em água dão uma maior sensibilidade |9|.

Lerner, Rusanov e Nedler |38| fizeram uso de solução de Cu, contendo 80 µg/ml em diferentes solventes orgânicos, e também de uma solução aquosa de Cu, contendo 500 µg/ml, para verificar o efeito de algumas propriedades dos solventes orgânicos em medidas por AAS.

De acordo com os dados apresentados na Tabela II.4, o máximo de sensibilidade (relativa à água) é obtido para o solvente MIC. Neste caso, portanto, amilacetato e MIC são os solventes mais favoráveis para extração, uma vez que suas solubilidades em água são baixas e eles dissolvem facilmente os quelatos de muitos ele-

TABELA II.4 - Dados caracterizando as propriedades de alguns solventes orgânicos |38|

Solvente	Viscosidade, CP	Tensão superficial, dyn/cm	Velocidade de atomização, ml/min	Aumento relativo em sensibilidade (para Cu)	Eficiência de atomização, %	Eficiência relativa (com relação à água)	Diâmetro médio da gota (além da câmara de atomização)	$d'_{\text{água}}/d'_{\text{solvente orgânico}}$	Diâmetro médio da gota (sem a câmara de atomização), d''	$d''_{\text{água}}/d''_{\text{solvente orgânico}}$
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Água	1	73,0	4,5	1	6,7	1	7,2	1	18	1
Álcool Isoamílico	2,96	23,44	3,1	1,4	9,2	1,37	6,6	1,1	-	-
Amilacetato	0,85	25,2	3,2	2,0	14,0	2,1	5,0	1,45	9	2
Metil-sobutilcetona	0,58	23,64	4,4	2,8	18,6	2,7	3,0	2,4	6,5	2,8

mentos |38|.

O efeito do tipo do solvente sobre a sensibilidade, em análise por AAS, é determinado pela eficiência com que eles são atomizados. Em condições semelhantes, eficiência de atomização depende do grau de dispersão do aerosol que é afetado pelas propriedades físico-químicas (viscosidade, tensão superficial, etc.) do solvente |38|.

Segundo Everson e Parker, a maior eficiência de nebuliza-

ção de MIC deveria ser levada em consideração, quando a sensibilidade do procedimento é importante |24|.

CAPÍTULO III

III - PARTE EXPERIMENTAL

III.1 - Aparelhagem e Reagentes

III.1.1 - Aparelhagem

- Microbureta Methrom com ponteira de 0,5000 ml foi utilizada para medidas de pequenos volumes.
- pHmetro Methrom, tipo E-512, com eletrodo conjugado vidro-calomelano foi utilizado nas medidas de pHFU e pH.
- Balança analítica Mettler H54AR
- Espectrofotômetro de absorção óptica Micronal, modelo B-382.
- Espectrofotômetro de absorção atômica Zeiss, modelo FMD-3.

III.1.2 - Reagentes

Os reagentes utilizados neste trabalho foram todos de grau analítico.

- Tenoiltrifluoroacetona (TTA) INLAB e ALDRICH, sem purificação anterior.
- Metilisobutilcetona (MIC) RHODIA denominada P.A., empregado sem purificação anterior.
- Etanol MERCK P.A.

III.2 - Material de Vidro

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

III.3 - Soluções

- Solução estoque de ferro

No preparo desta solução utilizamos 2,00328 g de fio de ferro J.T.Baker 99,9%, que foi atacado com 15 ml de HNO₃ concentrado e 7,5 ml de água, sendo posteriormente aquecido até dissolução total. O volume foi elevado a 1000 ml depois da adição de 6,5 ml de HNO₃ concentrado, para manter o meio ácido (aproximadamente 0,10 N). A concentração final foi de 2005 microgramas de Fe por mililitro.

- Solução estoque de cobalto

Preparada a partir de Co(NO₃)₂.6H₂O Baker. Após dissolução de 19,75300 g do sal em água, adicionamos 13 ml de HNO₃ concentrado e completamos o volume a 2000 ml em balão volumétrico para se obter um pH aproximadamente 1,0. A padronização dessa solução foi efetuada com solução padrão de EDTA |85|. A concentração final foi de 2064 microgramas de Co por mililitro.

- Solução estoque de níquel

Utilizamos 2,15129 g de níquel metálico Merck 99,7% que foi

atacado com 15 ml de HNO_3 concentrado e 10 ml de água sendo aquecido até dissolução completa; o volume foi elevado a 1000 ml, depois da adição de 7,0 ml de HNO_3 concentrado, para manter o meio ácido (aproximadamente 0,10 N). A concentração final foi de 2157 microgramas de Ni por mililitro.

- Solução estoque de cobre

Preparada a partir de 2,02012 g de cobre metálico Fischer, que foi atacado com 10 ml de HNO_3 concentrado e 50 ml de água. Depois da dissolução adicionamos 6,5 ml de HNO_3 concentrado à solução, para manter o meio ácido (aproximadamente 0,10 N) e elevamos o volume a 1000 ml em balão volumétrico. A concentração final foi de 2020 microgramas de cobre por mililitro.

- Solução coquetel

Esta solução é obtida a partir da solução estoque de cada metal (Fe, Co, Ni e Cu). 100,00 ml da solução estoque de cada metal são transferidos para um bêquer de 1000 ml. A solução mistura foi evaporada em banho-maria até quase secura. A seguir, adicionamos HNO_3 concentrado e água; o volume foi elevado a 100,00 ml em balão volumétrico obtendo um pH aproximadamente 0,050. A concentração final de cada metal na solução coquetel foi de: 1998 microgramas de ferro por mililitro; 2057 microgramas de cobalto por mililitro; 2149 microgramas de níquel por mililitro; 2013 microgramas de cobre por mililitro.

Uma outra solução coquetel foi preparada a partir de 50,0 ml da solução estoque de cada metal, obtendo um pH aproximadamente 0,20. A concentração final de cada metal nesta solução coquetel foi de: 2015 microgramas de ferro por mililitro; 2074 microgramas de cobalto por mililitro; 2168 microgramas de níquel por mililitro; 2030 microgramas de Cu por mililitro.

Para verificar a viabilidade da determinação direta dos metais na fase orgânica e na solução fase única, preparamos as seguintes soluções nas concentrações de 2 µg/ml e 10 µg/ml, para os metais presentes na solução coquetel:

- Solução FU pura em pHFU 1,0

4,0 ml solução aquosa ácida contendo os metais;

15 ml de etanol;

10 ml de MIC.

As amostras são transferidas para balão volumétrico, sendo o volume elevado a 50,00 ml com FU pura no mesmo pHFU.

- Solução FU + TTA em pHFU 6,0

4,0 ml solução aquosa ácida, contendo os metais;

15 ml de etanol;

10 ml de solução de TTA em MIC.

As amostras são transferidas para balão volumétrico sendo o volume elevado a 50,00 ml com solução FU + TTA no mesmo pHFU.

- Solução FU + TTA em pHFU 6,0

Os volumes dos reagentes utilizados no preparo dessa solução são iguais aos descritos para a solução anterior, sendo que neste caso efetuamos a extração, conforme procedimento a ser descrito. A FO resultante da separação de fases é recolhida em balão volumétrico, e o volume elevado a 50,00 ml com MIC.

III.4 - Metodologia

III.4.1 - Medidas de pHFU

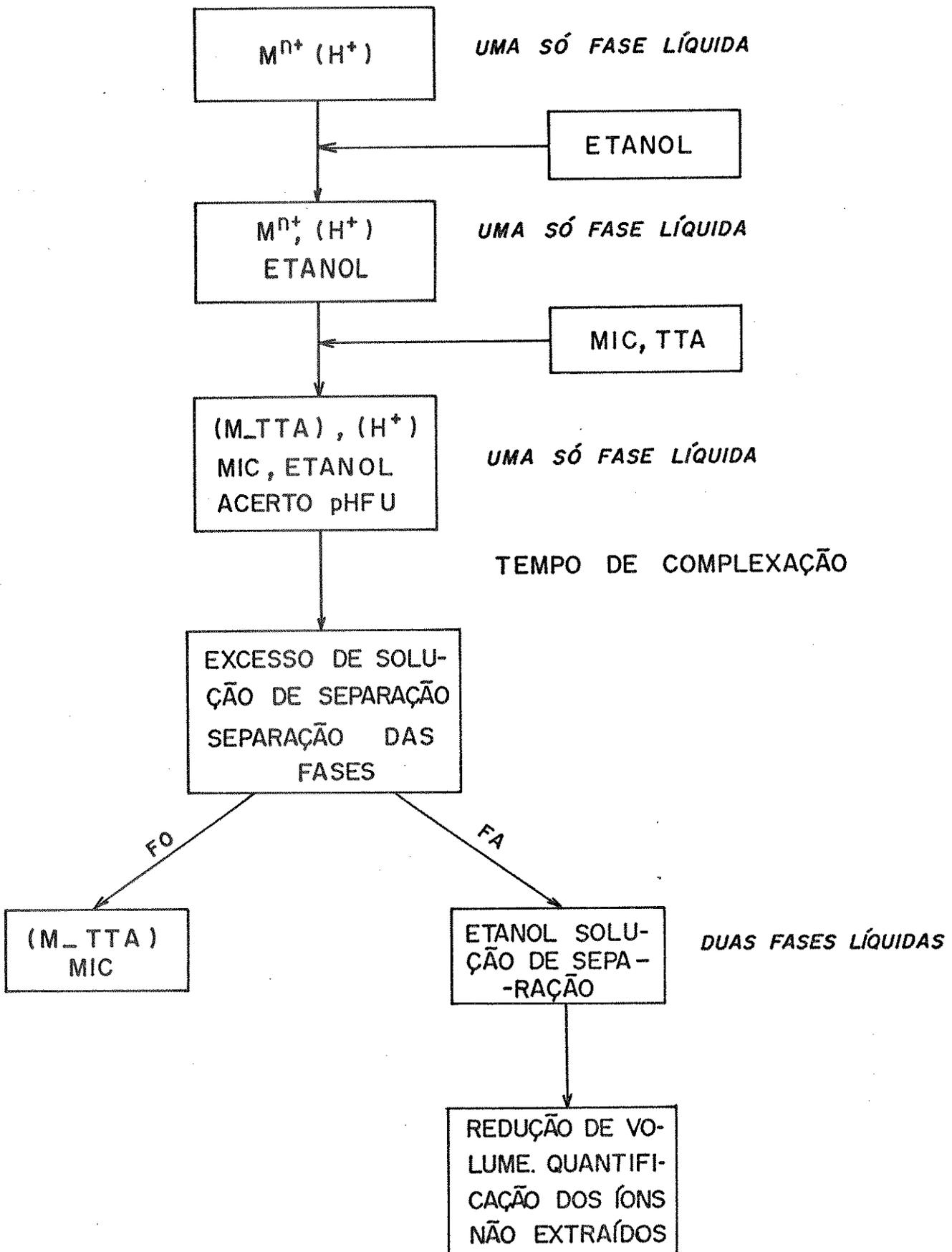
Antes de efetuarmos as medidas calibramos o pHmetro no valor 4,0, com solução aquosa de biftalato de potássio, e em 9,18 com solução aquosa de bórax, assegurando estar correta a expansão da escala.

A solução saturada de KCl, contida no eletrodo de calomelano, é constantemente renovada para impedir a contaminação por difusão, pela fase única, da solução de KCl.

III.5 - Marcha Analítica para o Processo de Extração por Fase Única

A sistemática utilizada pode ser descrita da seguinte maneira, Figura III.1. Inicialmente, temos 4,0 ml de uma solução ácida contendo o íon metálico a ser analisado, assegurando, assim, o controle do pHFU inicial. A esta solução adicionamos 15 ml do consoluta etanol que, sendo miscível na solução aquosa ácida, man-

FIGURA III.1 - MARCHA ANALÍTICA DE UMA EXTRAÇÃO FASE ÚNICA.



têm o sistema em uma só fase líquida.

À solução ácido-etanol adicionamos 10 ml de uma solução do quelante TTA em MIC. À proporção em que o consoluto e a solução de TTA no solvente orgânico extrator (MIC) são adicionados leva os três líquidos a um estado de miscibilidade total e o sistema ainda apresenta uma só fase líquida.

Temos assim a formação de uma solução FU que é o solvente da extração por FU, sendo nesse solvente que ocorre a reação do íon metálico com o TTA, formando um quelato insolúvel em água, mas solúvel em MIC e na solução FU.

Outras combinações nos possibilitam formar soluções FU. No entanto como uma das características da técnica de extração por FU é o aparecimento de duas fases apenas na etapa de separação, esta sequência foi padronizada para formação de soluções FU.

A seguir, efetuamos o ajuste do pHFU.

Neste trabalho fazemos uso da base orgânica trietanolamina (TEA) para o ajuste do pHFU ao ponto desejado.

Através de um funil de filtração de haste longa estreitada, Figura II.4, imerso em 80 ml da SS, à temperatura em torno de 40°C, contida em um funil de extração, Figura II.5, adicionamos FU à solução de separação, separando as fases.

A partir do momento em que acertamos o pHFU até o instante da separação de fases, consumimos um tempo que denominamos de tempo de complexação.

Após a separação de fases, temos um sistema de duas fa-

ses líquidas: uma orgânica, que contém o íon metálico extraído, o solvente extrator e parte do consoluto, e outra aquosa, constituída de SS, consoluto, o metal não extraído e MIC em pequena quantidade. A quantificação do metal não extraído é feita para efeito do balanço de material.

Posteriormente, efetuamos o tratamento da fase orgânica, Figura III.2, à qual adicionamos ácido clorídrico e etanol, seguida de homogeneização, tendo-se, assim, a recomposição da FU, a partir da fase orgânica, para a reextração dos metais.

Mediante adição de excesso de água, ocorre separação de fases: FO contendo MIC-TTA (em alguns casos pequena quantidade do metal) e a "FA" contendo o metal extraído, etanol e água de separação. Prosseguindo, efetuamos a quantificação do íon extraído.

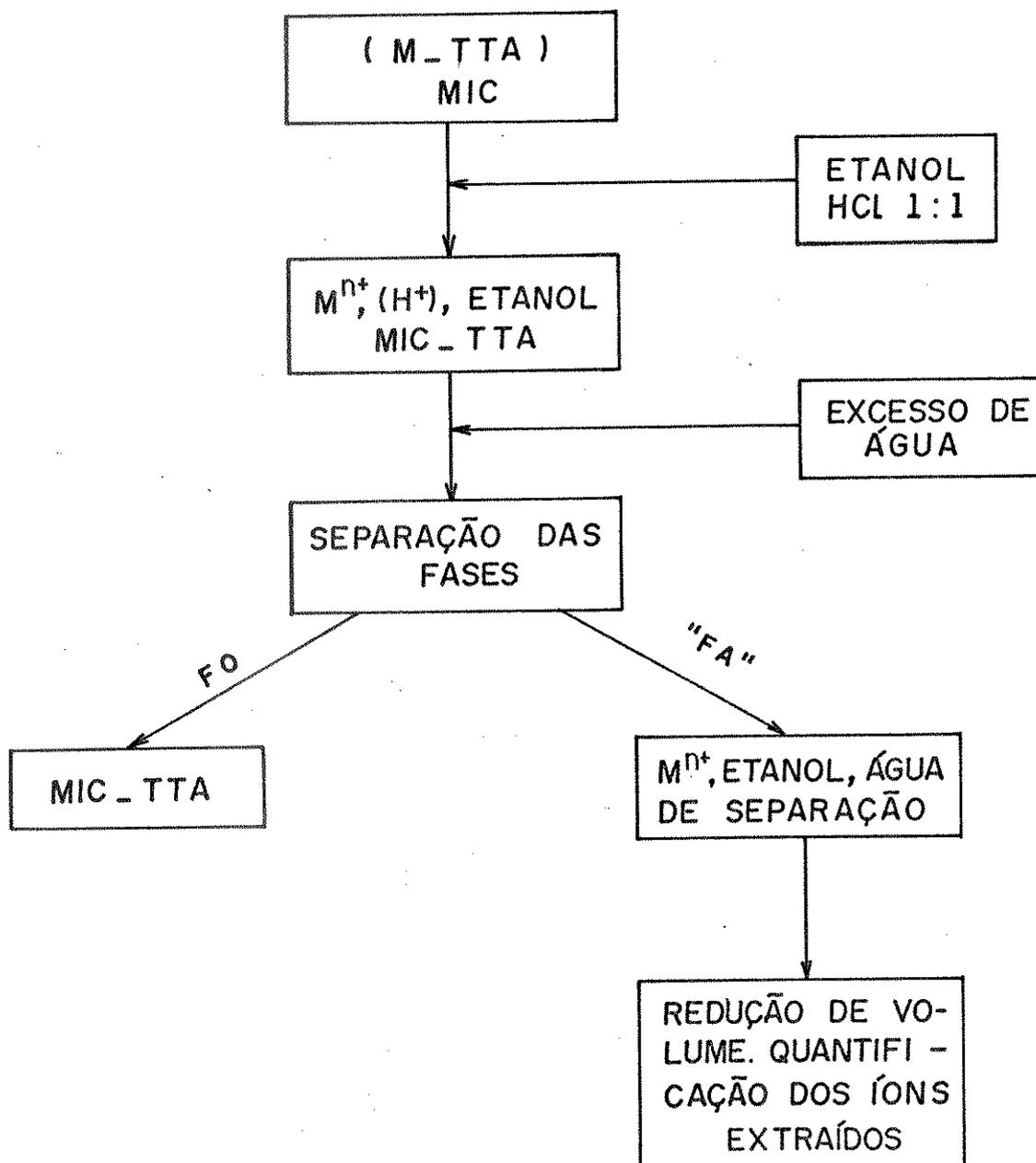
III.6 - Quantificação dos Íons Metálicos

III.6.1 - Espectrofotometria de absorção atômica

Após redução do volume em banho-maria ambas as fases são transferidas para balão volumétrico, completando o volume. As leituras de absorbância são efetuadas, tendo como referência uma curva de calibração, preparada a partir da solução estoque de cada metal.

III.6.2 - Determinação colorimétrica

FIGURA III.2 - TRATAMENTO DA FASE ORGÂNICA. RECOMPOSIÇÃO DA FASE ÚNICA, A PARTIR DA FASE ORGÂNICA PARA REEXTRAÇÃO DOS METAIS.



Quando da determinação de cobalto na solução estoque foi usado o método colorimétrico do R-Sal-Nitroso [13]. As leituras de absorbância foram efetuadas em espectrofotômetro de comprimento de onda fixo, tendo como referência uma curva de calibração, preparada a partir da solução estoque do metal.

Os resultados a serem apresentados correspondem à média de extrações efetuadas em paralelo. Quando se fez necessário, foram realizadas análises em triplicata.

Sabemos que o uso de solução de KF requer a utilização de material apropriado, ainda assim, KF foi utilizado como solução de separação na extração conjunta dos íons metálicos, por não dispormos de material de polietileno para as extrações.

CAPÍTULO IV

IV - APERFEIÇOAMENTO DA TÉCNICA EXPERIMENTAL EM EXTRAÇÃO POR FASE ÚNICA

IV.1 - Passagem dos Íons da Fase Orgânica para uma Fase Aquosa, Através da Extração por Fase Única

Considerando que um dos objetivos a ser alcançado em um método analítico é a rapidez durante o processo de análise, utilizamos a técnica de reextração de espécies da fase orgânica, em vez de efetuarmos a destruição da matéria orgânica. Procedendo dessa maneira, o tempo requerido para análise será reduzido em pelo menos 24 h.

O procedimento de destruição da matéria orgânica requer que, após a separação de fases, essas, por sua vez, sejam evaporadas à secura. A seguir, tanto a fase aquosa como a fase orgânica são igualmente tratadas: inicialmente são acidificadas com HCl 1:1 e levadas à secura em banho-maria; ao resíduo, adicionamos HNO_3 concentrado e HClO_4 concentrado com a finalidade de eliminar a matéria orgânica resultante; finalmente, ambas as fases são levadas à secura total, sendo feita a transferência das mesmas após acidificação para balão volumétrico seguida de posterior quantificação dos íons.

A primeira tentativa de efetuarmos a reextração das espécies da fase orgânica foi realizada, através da extração convencional.

Efetuada a transferência da fase orgânica para funil de separação, esta, por sua vez, é lavada com consoluto e HCl 1:1 (1 min de agitação). Estando o meio ácido, o complexo M-TTA dissocia-se e o íon metálico livre passa para a solução ácida. Mediante a separação de fases (fase aquosa 1 e fase orgânica), a lavagem da fase aquosa 1 provoca separação de fases no bēquer, onde recolhemos essa fase. Isso se deve ao fato de que parte do solvente orgânico extrator se encontra solubilizado na fase aquosa 1, já que ocorre redução do volume da fase orgânica.

Alguns testes foram realizados visando obter a fase aquosa 1 límpida, após sua lavagem.

Mantendo fixo o volume da fase orgânica e variando a concentração do ácido, verificamos que, independentemente da concentração do ácido, parte do solvente extrator se encontra solubilizado na fase aquosa 1. Esses problemas nos levaram a utilizar um outro procedimento para reextração dos metais da FO.

Resultados satisfatórios foram obtidos através do emprego da técnica de reextração por fase única que consiste na recomposição da FU, utilizando a fase orgânica à qual adicionamos consoluto e uma solução ácida que provoca a decomposição dos complexos presentes em FU. Já que a fase aquosa foi devidamente acidulada, a complexação pelo TTA na nova FU obedecerá as condições determinadas neste caso pelo pHFU; após a separação de fases os íons metálicos dissociados retornarão à fase "aquosa".

Na extração conjunta de íons metálicos, efetuamos duas reextrações por fase única para garantir a extração quantitativa

do Fe, já que esse metal é que forma o complexo mais estável com o TTA. Assim, na recomposição da FU, a FO resultante da separação de fases contém (M-TTA), MIC; uma segunda recomposição da FU resultará em duas "FA", que são recolhidas no mesmo recipiente, e uma FO contendo MIC-TTA.

Apesar de alguns pesquisadores [44][91] em fase única afirmarem existir algumas desvantagens no uso da técnica SS \longrightarrow FU, no que diz respeito à difícil reprodução quanto aos resultados da extração, a sua aplicação no tratamento da fase orgânica não acarreta perda de reprodutibilidade.

Martins [46] admite que essa não reprodutibilidade seja devida ao seguinte efeito: atuando a água como base frente à solução FU, ela pode promover durante o curto intervalo de tempo da separação de fases, uma modificação nos equilíbrios existentes entre o complexante e os íons metálicos.

Por outro lado, à medida que a SS é adicionada à FU, ocorre formação de três camadas distintas constituídas de FO, FU e SS, respectivamente. Dessa maneira, no final do processo, a SS adicionada não encontrará mais FU e sim SS, dificultando, assim, a reprodutibilidade.

IV.2 - A Fase Única como Solvente para Medidas em Absorção Atômica: Uma Alternativa Viável

Estudo para verificação da possibilidade e vantagens de dosagem direta de um íon metálico em FU, antes e após sua extra-

ção, foram realizados a partir da solução coquetel* contendo os metais nas seguintes concentrações: Fe 2015 µg/ml; Co 2074 µg/ml; Ni 2168 µg/ml; Cu 2030 µg/ml.

Solução aquosa, como também solução FU na presença e ausência do agente quelante TTA, foram preparadas contendo 100 µg e 500 µg dos metais presentes na solução coquetel*.

O estudo foi realizado em pHFU 1,0, na ausência do quelante TTA, e, em pHFU 6,0, na presença do agente quelante TTA.

Inicialmente, efetuamos a leitura do padrão aquoso seguida da leitura das amostras, sendo que antes da leitura de cada amostra foi feita a leitura de uma amostra de MIC puro, cuja absorvância era descontada da amostra, para fins de comparação com o padrão aquoso.

Analisando os resultados da Tabela IV.1 e tomando como referência o padrão aquoso, verificamos que, para Fe e Cu, em todos os casos há um aumento significativo da sensibilidade* decor-

Solução coquetel* - solução aquosa contendo os quatro metais em estudo preparada de acordo com o exposto na Parte Experimental.

Neste trabalho, Ferro, Cobalto, Níquel e Cobre foram empregados nos estados de oxidação de: Fe(III), Co(II), Ni(II) e Cu(II), por isso, deixaremos de usar a valência na notação do metal.

Sensibilidade* - concentração do elemento teste em solução que produz uma absorvância de 0,0044 (1% da absorção) [9].

rente da presença do solvente extrator MIC e do agente quelante TTA. No entanto, para Co e Ni, isso se verifica apenas para a determinação na FO.

A adição de TTA não é tão vantajosa para Ni, Cu e Co como o é para Fe.

TABELA IV.1 - Determinação direta na FO e na solução FU, na presença e ausência do quelante TTA, de Fe, Co, Ni e Cu presentes na solução coquetel

Solução	Intensidade de Absorção							
	Fe ($\mu\text{g/ml}$)		Co ($\mu\text{g/ml}$)		Ni ($\mu\text{g/ml}$)		Cu ($\mu\text{g/ml}$)	
	2	10	2	10	2	10	2	10
Aquosa	24	126	28	140	32	146	44	202
FU pura (pHFU 1,0)	39	140	36	135	36	127	86	371
FU+TTA (pHFU 6,0)	57	174	57	139	48	126	94	382
Aquosa*	29	139	36	150	39	199	51	245
FO (pHFU 6,0)	179	780	102	535	66	569	248	940

Aquosa* - solução igual a aquosa, para leituras efetuadas em dias diferentes.

Poderíamos atribuir esse fato à estabilidade dos complexos formados. Komárek e Sommer [34], no entanto admitem não existir relação direta entre a estabilidade de um complexo metálico

em solução e o efeito do ligante sobre a determinação do metal por AAS.

Segundo Komárek e Sommer [34], a presença de agentes complexantes orgânicos na determinação de um elemento particular por AAS pode aumentar a sensibilidade e seletividade. O sinal de Co, por exemplo, é aumentado por TTA, Cupferron ou 8-hidroxiquinolina, mas é aumentado em menor proporção na presença de acetilacetona, sendo que uma das desvantagens do efeito do reagente orgânico em AAS está relacionada com a formação de quelatos metálicos que não são suficientemente voláteis ou são decompostos a espécies não capazes de dissociar na fase condensada.

Agentes complexantes orgânicos produzem névoas mais voláteis e também espécies gasosas mais facilmente dissociáveis do que a maioria dos sais inorgânicos, e então aumentam a sensibilidade [9].

Portanto, a dosagem direta dos metais na solução FU e na FO aumenta a sensibilidade, além de proporcionar uma maior rapidez, através do processo de extração por fase única.

Mediante otimização das condições (altura do queimador, fluxo de ar, fluxo de gás, etc.) um maior aumento em sensibilidade pode ser obtido. A queima de solventes orgânicos, por exemplo, requer uma quantidade maior de ar do que a requerida para soluções aquosas que, ao serem introduzidas na chama, provocam resfriamento. Por essa razão, deve ser feito um estudo no sentido de se obter as melhores condições para determinação, o que proporcionará um ganho maior em sensibilidade.

No caso particular dos estudos em fase única, podemos considerar que, uma vez separadas as fases, de uma extração FU temos: uma fase orgânica, constituída do solvente extrator MIC, parte do consoluto e a maior parte do agente quelante, e uma fase aquosa contendo principalmente SS e consoluto. Após redução do volume da fase aquosa podemos refazer novas FU'S tanto com a fase orgânica como também com a fase aquosa. Assim, a FO será levada a uma baixa acidez (pHFU alto ~ 6,0) para complexar os íons metálicos com TTA; a FA por sua vez irá para pHFU 1,0, onde a complexação (exceto para Fe) será nula.

Os resultados expressos na Tabela IV.1 mostram que embora se possa ganhar muito tempo com esse procedimento, a variação nas leituras em FU será pequena mas melhor.

Evidentemente, a leitura ainda é muitas vezes menor do que em MIC puro mas possibilita a leitura direta em FU.

CAPÍTULO V

V - APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Como foi exposto anteriormente, vários sistemas têm sido utilizados em extração líquido-líquido por fase única.

No desenvolvimento do nosso trabalho fazemos uso do sistema água (H^+)/etanol/MIC e TTA como agente quelante. Este sistema mostrou ser um dos mais eficientes em extração por fase única, de acordo com estudo realizados sobre o seu comportamento, já que os complexos formados são extraídos quantitativamente [91].

O emprego deste sistema também se deve ao fato de um dos autores [91] ter efetuado extrações por fase única usando água pura como solução de separação de alguns metais de transição (Fe, Co, Ni e Cu) utilizados no nosso trabalho.

Já que nós nos propusemos a realizar o estudo do comportamento de Fe, Co, Ni e Cu com diferentes soluções de separação, a fim de investigar a possível separação e enriquecimento desses íons metálicos, quando na solução coquetel, portanto através dos resultados obtidos, podemos efetuar comparações com extrações já realizadas neste sistema.

Sendo a complexação uma função da concentração hidrogeniônica da solução FU, dependendo da acidez e dos ânions presentes na SS podemos evitar ou favorecer a complexação.

V.1 - Considerações sobre a Extração de Fe, Co, Ni e Cu com TTA por Fase Única

Para se ter uma idéia do comportamento dos metais, com o emprego de diferentes SS, efetuamos inicialmente extrações a partir da solução estoque de cada metal.

Era de se esperar que esses metais tivessem comportamento análogo quando na solução coquetel. Esta afirmação está baseada nos resultados obtidos por Silva, J.F. Da [97], mediante extrações FU dos íons metálicos (Fe, Co, Ni, Cu e Pb) presentes na solução coquetel, utilizando TTA em diferentes concentrações na FU ($3,4 \times 10^{-2}$ M; $1,7 \times 10^{-2}$ M e $3,4 \times 10^{-3}$ M). O autor verificou que o comportamento dos metais presentes em conjunto na FU, é semelhante àquele observado, quando foram extraídos separadamente.

Elegemos água pura como SS de referência já que, com ela, os íons metálicos em estudo são extraídos quantitativamente e outros trabalhos foram realizados utilizando essa solução de separação [91][89].

A extração de cada metal foi realizada nas seguintes condições de execução da técnica:

Concentração do TTA em MIC:	5×10^{-2} M
Concentração do metal	: 400 µg
Volume da solução ácida	
contendo o íon metálico	: $4,0 \pm 0,05$ ml
Volume de etanol	: $15 \pm 0,5$ ml
Volume da solução de	
TTA em MIC	: $10 \pm 0,05$ ml
Volume total da FU	: 29 ml
Ajuste do pHFU com	: TEA

Temperatura da SS : $40 \pm 2^{\circ}\text{C}$
 Técnica utilizada no
 processo de separação
 de fases : FU \longrightarrow SS
 Técnica utilizada no
 tratamento da FO : SS \longrightarrow FU

TABELA V.1 - Condições utilizadas para extração de cada metal

Metal	Volume adicionado (ml)	Concentração da solução do íon metálico ($\mu\text{g/ml}$)	Concentração do íon metálico na FU (M)
Fe	0,1997	2003	$2,47 \times 10^{-4}$
Co	0,1938	2064	$2,34 \times 10^{-4}$
Ni	0,1859	2151	$2,35 \times 10^{-4}$
Cu	0,1980	2020	$2,17 \times 10^{-4}$

TABELA V.2 - Relação molar TTA/Metal para Fe, Co, Ni e Cu

Metal	Relação molar (RM)
	TTA/Metal
Fe	69,8
Co	73,7
Ni	73,4
Cu	79,4

V.2 - Extrações Efetuadas

V.2.1 - Efeito da água pura

TABELA V.3 - Extração de Fe, Co, Ni e Cu com TTA por FU em função do pHFU.

Solução de separação: água pura pH = 6,2

pHFU	%E			
	Fe	Co	Ni	Cu
0,50	55	-	-	-
1,5	99	-	-	16
3,5	-	18	67	>99
6,0	>99	>99	>99	>99

Atuando a água como base frente à FU, ela promove modificações nos equilíbrios existentes (dadas pelas curvas de complexação) entre o complexante e os íons metálicos, favorecendo a complexação pelo efeito da ausência de íons na SS. Sendo assim, temos durante a separação de fases um equilíbrio ácido-base, obtendo-se em pHFU 6,0 extração quantitativa para os metais, Tabela V.3.

V.2.2 - Efeito da acidez da solução de separação

Utilizando SS ácida em diferentes valores de pH, Tabela

TABELA V.4 - Extração de Co, Ni e Cu com TTA por FU em função do pHFU.

Solução de separação: HNO_3 pH = 2,0

pHFU	%E		
	Co	Ni	Cu
1,5	-	-	14
3,5	1,4	6,4	61
6,0	0,5	22	83

TABELA V.5 - Extração de Co, Ni e Cu com TTA por FU em função do pHFU.

Solução de separação: HNO_3 pH = 4,0

pHFU	%E		
	Co	Ni	Cu
1,5	-	-	0,6
3,5	11	66	99
6,0	>99	>99	>99

TABELA V.6 - Extração de Fe com TTA por FU em função do pFHU.

Solução de separação: HCl pH = 2,0

HCl pH = 4,0

pFHU	%E	
	pH = 2,0	pH = 4,0
0,50	69	61
1,5	98	>99
6,0	>99	>99

V.4, V.5, V.6, observamos que, independentemente do pH da solução de separação, Fe é extraído quantitativamente, confirmando que, dentre os metais escolhidos, Fe é que forma complexo mais estável com TTA, além do fato de que trabalhamos com Co, Ni e Cu no estado de oxidação +2, enquanto que Fe se encontrava no estado de oxidação +3 e segundo Zolotov quanto maior a valência maior o %E [105].

Para os outros metais ocorre uma redução apreciável no %E, quando utilizamos SS em pH 2,0, Tabela V.4, tendo em vista que a SS está contribuindo de uma maneira acentuada para a dissociação do complexo M-TTA em meio ácido.

O efeito da competição de Fe com TTA, é verificado mediante o uso de HCl em pH 2,0 e 4,0, Tabela V.6, como SS na extração desse metal.

Martins [50], utilizando o sistema água/acetona/benzeno (ou ciclohexano) e TTA, realizou estudos sobre a influência do

meio da complexação de Fe-TTA. Estando o metal em meio ácido, modificações quanto à complexação deste metal pelo TTA eram observadas quando se variava o ácido.

Em meio clorídrico, sendo feito o ajuste do pHFU com soluções de NH_4OH e bórax, o autor verificou que usando bórax, a curva apresenta uma certa distorção. No entanto, em ambos os casos, a complexação ocorre, em sua maior parte, entre pHFU 3,5 e 5,0, o que coincide com os resultados obtidos com o uso de acetato de sódio.

Modificações no comportamento da complexação foram observadas por Martins [51] variando o meio de clorídrico para perclórico, existindo uma maior facilidade de complexação em meio perclórico. Neste caso, em pHFU 2,0 e próximo a zero, a complexação foi superior a 50% utilizando TTA $3,7 \times 10^{-4}$ M na FU.

Apenas para concentrações bem maiores de TTA em meio clorídrico observou-se complexação em pHFU 2,0 e em nenhum caso complexação em pHFU próximo de zero. Cloreto em FU, portanto, compete ativamente com TTA e, por outro lado, não complexando o metal, o perclorato permite uma competição ativa entre a hidrólise e a complexação com TTA. Daí os valores irregulares obtidos [50].

Diante destes resultados Silva, J.F. Da [98] desenvolveu o estudo do Fe em meio nítrico no sistema água/etanol/MIC e TTA. A curva de extração obtida para Fe nesse meio apresenta semelhança com a obtida por Martins [52] em meio perclórico.

No nosso caso, utilizando o sistema água/etanol/MIC e TTA, extrações realizadas em meio nítrico com HCl como SS nos possibilitam verificar a não existência de competição de cloreto com

TTA na extração de Fe, já que a complexação em pHFU 0,5 nos fornece rendimento de 69% e em pHFU 1,5 a extração é quase quantitativa para SS em pH 2,0, enquanto que, utilizando SS em pH 4,0 já em pHFU 1,5, Fe é extraído quantitativamente.

Pelo exposto fica evidenciado que SS ácidas não têm efeito sobre o complexo de Fe-TTA.

V.2.3 - Efeito da solução de separação alcalina

TABELA V.7 - Extração de Fe, Co, Ni e Cu com TTA por FU em função do pHFU.

Solução de separação: NH_4OH pH = 8,0

pHFU	%E			
	Fe	Co	Ni	Cu
0,50	55	-	-	-
1,5	>99	-	-	12
3,5	-	45	32	96
6,0	>99	>99	>99	>99

O emprego de SS alcalina, Tabela V.7, mantém a extração quantitativa destes íons, comportamento quase semelhante a SS de referência, Tabela V.3, tendo-se um ligeiro favorecimento na extração.

A semelhança de comportamento destes metais em NH_4OH e

água pura como SS é mais acentuada para Fe, pois os %E obtidos utilizando essas duas SS são coincidentes. Isso não era esperado já que SS em pH8,0 poderia reduzir a extração de Fe, que hidrolisa facilmente.

V.2.4 - Efeito dos sais na solução de separação

TABELA V.8 - Extração de Fe, Co, Ni e Cu com TTA por FU em função do pHFU.

Solução de separação; NaNO_3 10^{-3} M pH = 5,6

pHFU	%E			
	Fe	Co	Ni	Cu
0,50	41	-	-	-
1,5	97	-	-	9,0
3,5	-	20	64	98
6,0	>99	>99	>99	>99

O efeito de adição de sais em extração FU se faz notar para Cr(III) [17], quando da utilização de solução de NaNO_3 na separação de fases, garantindo a extração quantitativa da espécie. Esse mesmo efeito é observado por Zolotov [111], que afirma que o sal atua como agente desidratante auxiliando na formação do quelato, melhorando, assim, o percentual de extração.

A concentração de eletrólitos requerida em extração FU

para produzir esse efeito é mínima, quando comparada com a utilizada em extração convencional (~ 2 M). É possível que o mecanismo de adição de sais em FU seja completamente diferente ao observado em extração convencional.

No nosso caso, não observamos diferença apreciável mediante o uso de NaNO_3 10^{-3} M, Tabela V.8, e água pura, Tabela V.3, como SS. Talvez outros sais em outras concentrações possam ter efeito, ou talvez o efeito seja notado apenas para alguns metais.

V.2.5 - Efeito do EDTA

TABELA V.9 - Extração de Fe, Co, Ni e Cu com TTA por FU em função do pHFU

Solução de separação: EDTA 10^{-2} M pH = 4,6

pHFU	%E			
	Fe	Co	Ni	Cu
0,30	31	-	-	-
0,50	45	-	-	-
0,70	61	-	-	-
1,5	91	-	-	1,3
2,0	-	-	n/extrai	-
3,5	-	0,40	33	3,1
4,5	-	2,5	78	-
6,0	>99	14	83	8,0

EDTA é um dos mais comuns agentes mascarantes utilizados em extração por solvente [59]. Devido à formação de complexos solúveis em água, EDTA é usado para impedir a extração na fase orgânica de diversos íons metálicos.

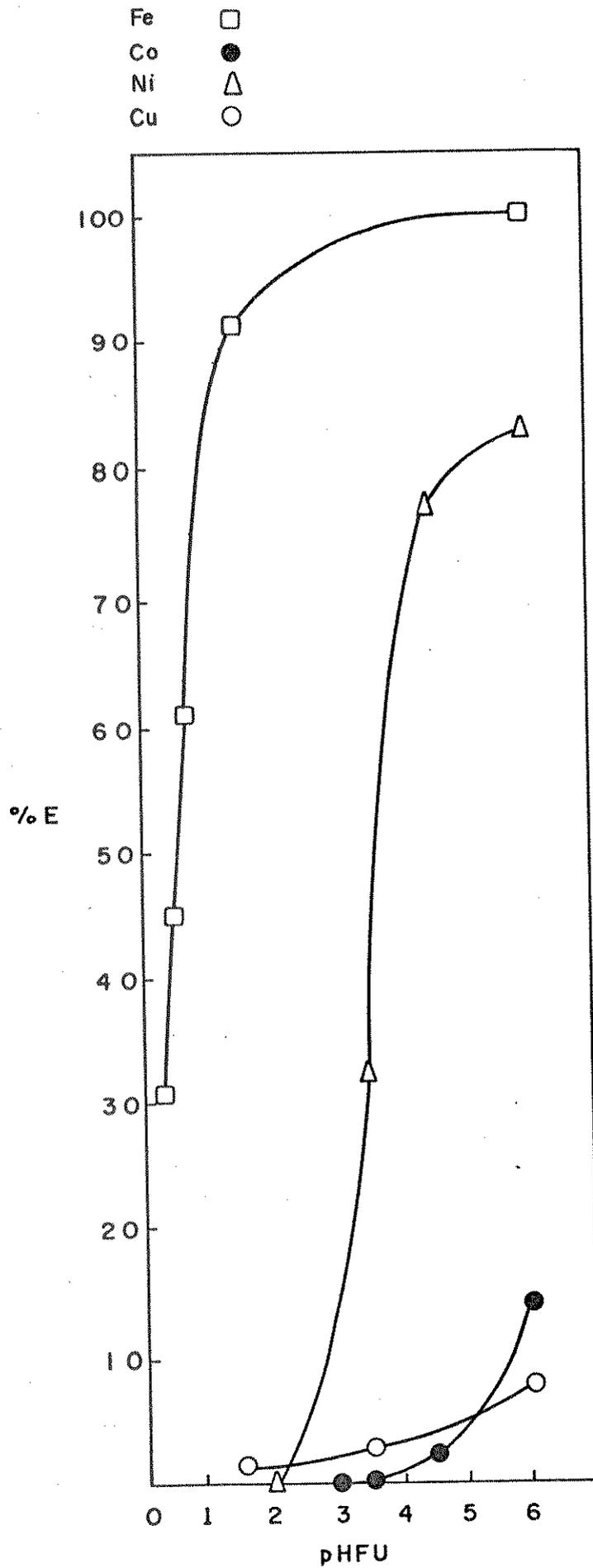
Para verificar o efeito de um quelante na SS efetuamos extrações com EDTA (sal dissódico), Tabela V.9. Co e Cu têm seus percentuais de extração bastante reduzidos; para Ni a redução não é tão significativa, apesar de Fe manter a extração quantitativa. Essa redução é atribuída à decomposição do complexo M-TTA frente ao agente quelante EDTA presente na SS. Co, Ni e Cu não formam complexos tão estáveis como Fe com TTA, conseqüentemente, mediante adição de FU a SS o equilíbrio é rompido, e parte do metal que se encontrava complexado pelo TTA é deslocado pelo EDTA. Por isso, eles têm seus percentuais reduzidos, o que pode ser observado através da curva de extração, Figura V.1.

Silva, J.F. Da [95] mediante o estudo do efeito da presença de complexantes auxiliares em extração FU verificou que a ordem de adição (antes e depois do TTA) do complexante auxiliar EDTA desempenhou papel importante no rendimento da extração.

Adição do EDTA antes do TTA ($3,4 \times 10^{-2}$ M na FU) faz com que Fe tenha sua extração parcialmente impedida, enquanto Co, Ni e Cu apresentam altos índices de extração, embora não seja um percentual quantitativo.

Os resultados obtidos das extrações com TTA sozinho quando comparados com os encontrados mediante adição do EDTA depois do TTA, não apresentam diferenças significativas.

Figura V.1 — CURVA DE EXTRAÇÃO DE Fe, Co, Ni e Cu COM TTA POR FU EM FUNÇÃO DO pHFU.
SOLUÇÃO DE SEPARAÇÃO: EDTA 10^{-2} M pH = 4,6



Utilizando TTA $1,7 \times 10^{-2}$ M na FU em que o EDTA foi adicionado antes de formada a FU, o autor verificou que, para menores concentrações de reagentes, no caso TTA, o pHFU para que se obtenha uma extração completa é deslocado para valores mais altos.

Portanto, o uso do complexante auxiliar EDTA como SS em extrações por fase única é mais efetivo do que na solução FU.

Em extração convencional EDTA é utilizado para mascarar Fe, Co, Ni, Cu e outros elementos [105].

V.3 - Considerações sobre a Extração Conjunta de Fe, Co, Ni e Cu (solução coquetel) com TTA por Fase Única

De posse dos resultados obtidos através da extração de cada metal, posteriormente foram realizadas extrações conjuntas de Fe, Co, Ni e Cu usando outros tipos de SS, com o intuito de investigar a possível separação e enriquecimento destes íons metálicos na solução coquetel. Se o efeito for diferente para os vários metais, investiga-se a possibilidade de separação.

Como foi visto anteriormente, no desenvolvimento deste trabalho fazemos uso de quelante TTA numa concentração de 5×10^{-2} M em MIC tendo-se assim uma concentração de TTA na FU de $1,7 \times 10^{-2}$ M.

As condições de execução da técnica são análogas às descritas para a extração em separado de cada metal.

A seguir, apresentamos os resultados obtidos através da extração conjunta dos íons metálicos. Neste caso temos um RM de 18.

TABELA V.10 - Condições de extração para cada metal quando presente na solução coquetel.

Metal	Volume adicionado (ml)	Concentração do metal ($\mu\text{g/ml}$)	Concentração do metal na FU (M)
Fe	0,2002	1998	$2,47 \times 10^{-4}$
Co	0,2002	2057	$2,41 \times 10^{-4}$
Ni	0,2002	2149	$2,53 \times 10^{-4}$
Cu	0,2002	2013	$2,19 \times 10^{-4}$

V.4 - Extrações Efetuadas

V.4.1 - Efeito da água pura

TABELA V.11 - Extração conjunta de Fe, Co, Ni e Cu com TTA por FU em função do pHFU.

Solução de separação: água pura pH = 5,8

pHFU	%E			
	Fe	Co	Ni	Cu
0,50	80	n/extrai	n/extrai	n/extrai
1,0	89	2,4	n/extrai	0,6
2,5	>99	n/extrai	9,0	86
3,0	>99	8,3	50	87
4,0	>99	79	82	87
6,0	>99	>99	96	95

Verificamos através dos resultados obtidos, Tabela V.11, mais precisamente em pHFU 6,0, uma diferença significativa nos %E de Ni e Cu, quando comparados com os obtidos na extração dos metais separadamente.

Reis [77], durante a extração dos pares de íons Eu-La e Eu-Pr com TTA $1,7 \times 10^{-2}$ M na FU, verificou ser muito difícil correlacionar o efeito observado sobre o comportamento dos íons metálicos individualmente, com o efeito observado, quando presentes em misturas. Mantendo-se constante a concentração do quelante, e trabalhando-se com misturas de íons, teremos uma relação molar entre TTA e cada íon metálico diferente da observada para os íons individualmente. Como as constantes de formação dos quelatos são diferentes, logo, o íon com constante menor terá a sua disposição, para complexação, não o valor nominal da concentração do TTA na solução, mas o valor efetivo descontado o que já foi gasto com a complexação do outro íon, com constante de formação maior.

No entanto, utilizando TTA $3,4 \times 10^{-2}$ M na FU extrações efetuadas por Silva, J.F. Da [99], com um volume total de FU de 14,5 ml sendo utilizado no ajuste do pHFU solução de NaOH, conduzem à extração quantitativa de Fe, Co, Ni, Cu e Pb presentes na solução coquetel, sendo o comportamento do sistema FU nessas extrações semelhante ao obtido quando da extração de cada metal separadamente.

Quando da extração conjunta de Cr(III), Mn(II), Cu(II) e Pb(II) em pHFU 6,0 e na presença de TEA, Eiras [22] verificou que, mesmo utilizando TTA numa concentração de $3,4 \times 10^{-2}$ M na

FU, não obtinha extração quantitativa para todos os metais, evidenciando-se, assim, algum tipo de interferência durante a extração dos íons metálicos que compõem a solução coquetel.

Investigações nesse sentido foram realizadas através de extrações de pares de íons metálicos, mantendo sempre o Mn(II) como íon fixo, pois, nas extrações conjuntas, esse metal é extraído quantitativamente, enquanto os demais não o são [22].

Assim sendo, os resultados obtidos na extração dos pares Mn-Cr, Mn-Cu e Mn-Pb mostram que o Mn exerce interferência na extração FU do outro metal constituinte do par, sendo o Mn sempre extraído quantitativamente. O autor conclui que, por algum processo ainda não conhecido em FU, o Mn exerce interferência sobre Cr(III), Cu(II) e Pb(II), quando das extrações FU no sistema água/etanol/MIC e TTA.

Comparando as curvas de extração, utilizando água pura como SS e ajustando o pHFU com solução de TEA, Figura V.2, com a obtida por Silva, J.F. Da [100], utilizando NaOH no ajuste do pHFU, Figura V.3, fica evidenciado o efeito marcante da TEA sobre o %E e o formato das curvas para os íons que compõem a solução coquetel.

O aumento da inclinação das curvas foi também observado por Reis [78] quando da extração de Y, La, Pr, Eu e Gd usando TEA no ajuste do pHFU.

Como podemos observar as curvas de extração obtidas para os metais mediante o ajuste do pHFU com TEA, possibilitam a extração de íons metálicos em pHFU mais baixo, já que, nesse caso, a forma enol do TTA é atingida mais rapidamente [65]. Esse efeito é

Figura V. 2 — CURVA DE EXTRAÇÃO CONJUNTA DE Fe, Co, Ni e Cu COM TTA POR FU EM FUNÇÃO DO pHFU.
SOLUÇÃO DE SEPARAÇÃO : ÁGUA PURA pH=5,8.

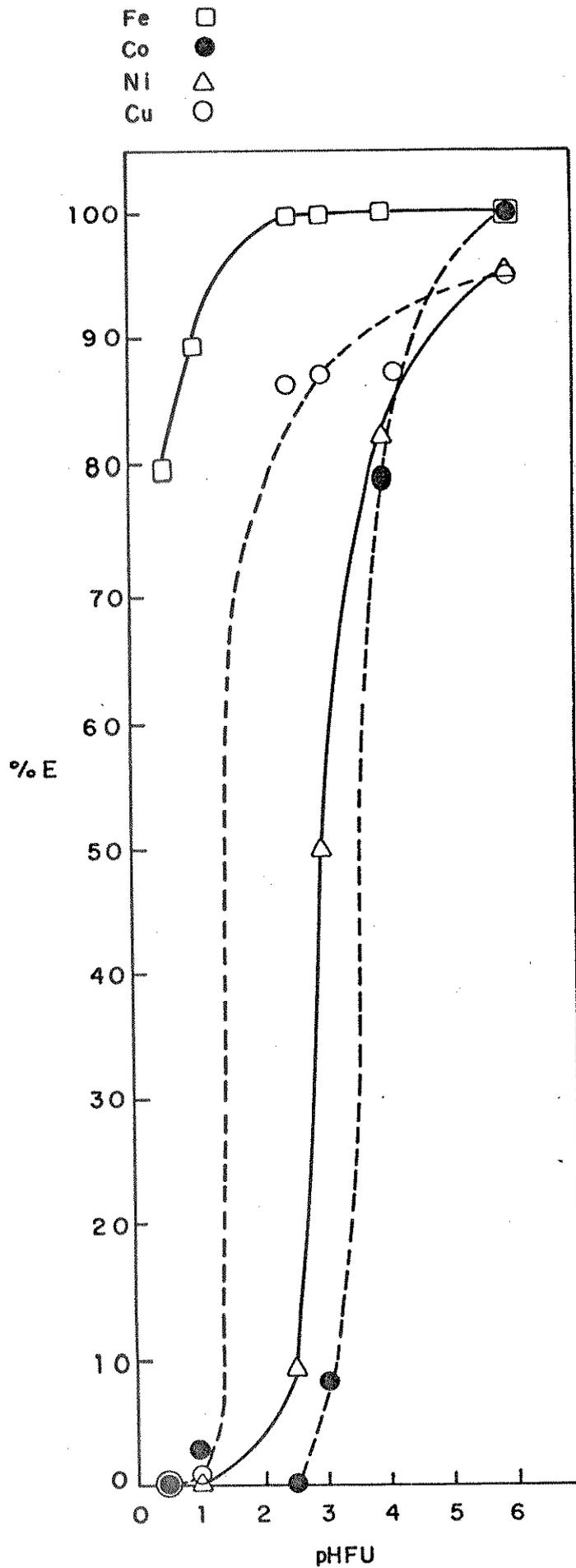
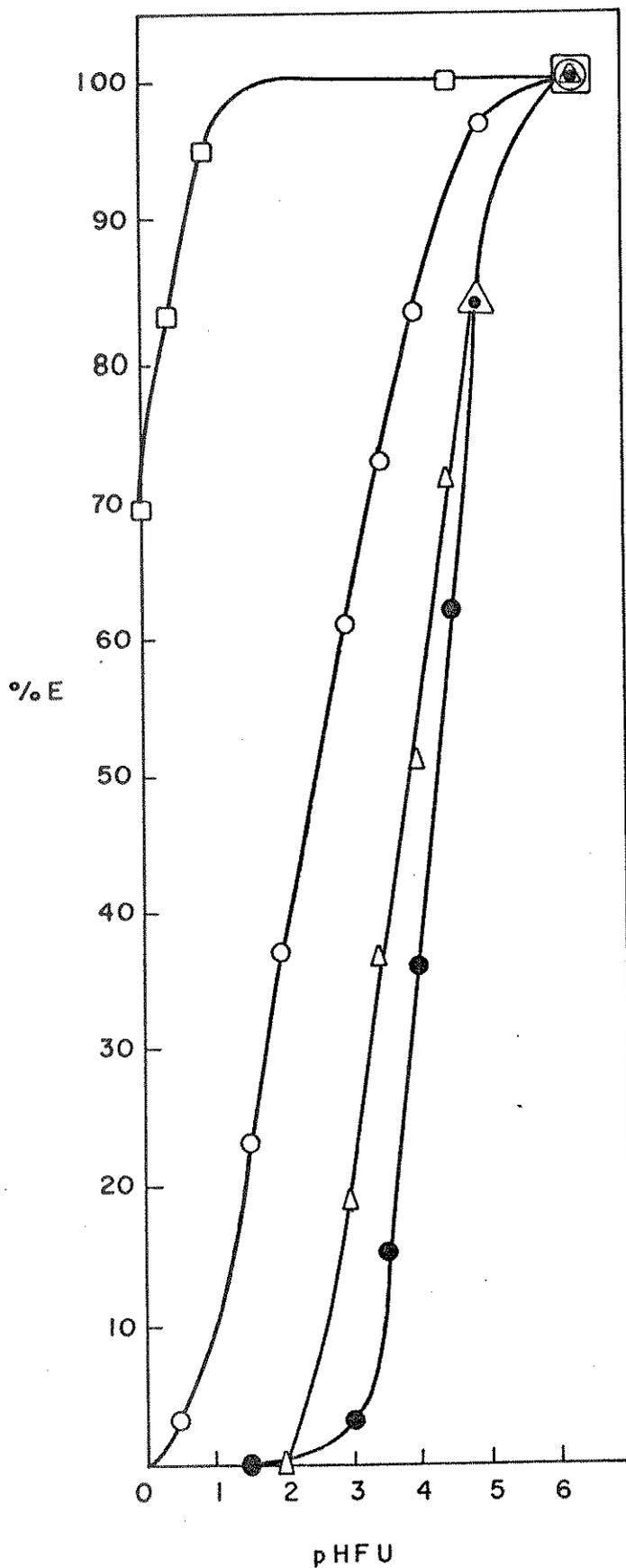


Figura V.3 — CURVA DE EXTRAÇÃO DE Fe, Co, Ni e Cu
 COM TTA 0,10M POR FU UTILIZANDO NaOH
 PARA O AJUSTE DO pH_{FU}.
 SOLUÇÃO DE SEPARAÇÃO: ÁGUA PURA pH = 6,0

Fe □
 Co ●
 Ni △
 Cu ○



mais pronunciado na faixa de pHFU 2,0 a 3,0 e, por isso, o efeito é mais marcante para o Cu.

V.4.2 - Efeito do tiocianato

TABELA V.12 - Extração conjunta de Fe, Co, Ni e Cu com TTA por FU em função do pHFU.

Solução de separação: tiocianato de amônio

NH_4SCN [0,50 M] pH = 5,0

pHFU	%E			
	Fe	Co	Ni	Cu
0,50	89	n/extrai	n/extrai	37
1,0	81	n/extrai	n/extrai	35
2,0	92	n/extrai	n/extrai	47
3,5	93	7,9	43	77
6,0	93	>99	85	81

Em extração convencional a adição de tiocianato à fase aquosa promove uma diminuição no tempo de extração para Fe [25][26].

Quando utilizamos tiocianato como SS em extração por FU, Tabela V.12, esperávamos uma redução apreciável no %E do Fe, já que tiocianato complexa fortemente com o Fe, mas isso não ocorreu.

Um fato curioso é a extração quantitativa de Co. Mediante análise da curva de extração, Figura V.4, verificamos que o uso

de tiocianato como complexante auxiliar em FU não produz o efeito desejado.

O efeito do tiocianato na extração convencional de Co é relatado por Olsen [66]. Os resultados indicam que Co e tiocianato formam mais do que um complexo com triisooctilamina (TIOA) a depender da concentração de tiocianato. Como para Ni, Mn(II) e Zn não há desenvolvimento de cor, eles não interferem na determinação espectrofotométrica. Fe, por sua vez, absorve numa região não muito próxima à do complexo de Co, possibilitando determinar, assim, pequenas quantidades de Fe e Co um na presença do outro.

Silva, J.F. Da [95], utilizando tiocianato 2 M na FU, verificou que o percentual de extração varia diretamente com a acidez da solução, mostrando que o coeficiente de distribuição do tiocianato em relação a MIC é muito pequeno. A extração ocorre, apesar de parcial e com rendimento muito baixo.

V.4.3 - Efeito de ácidos orgânicos na solução de separação

V.4.3.1 - Efeito do ácido acético

Em extração FU, SS em diferentes valores de pH ácido atuam de maneira diferente durante a separação de fases, o que pode ser comprovado através dos resultados expostos nas Tabela V.13, V.14, V.15.

Solução de separação ácida impede a complexação, enquanto que o uso de uma SS mais ácida dissocia o complexo formado.

Figura V.4 — CURVA DE EXTRAÇÃO CONJUNTA DE Fe, Co, Ni e Cu COM TTA POR FU EM FUNÇÃO DO pHFU. SOLUÇÃO DE SEPARAÇÃO: TIOCIANATO DE AMÔNIO pH = 5,0

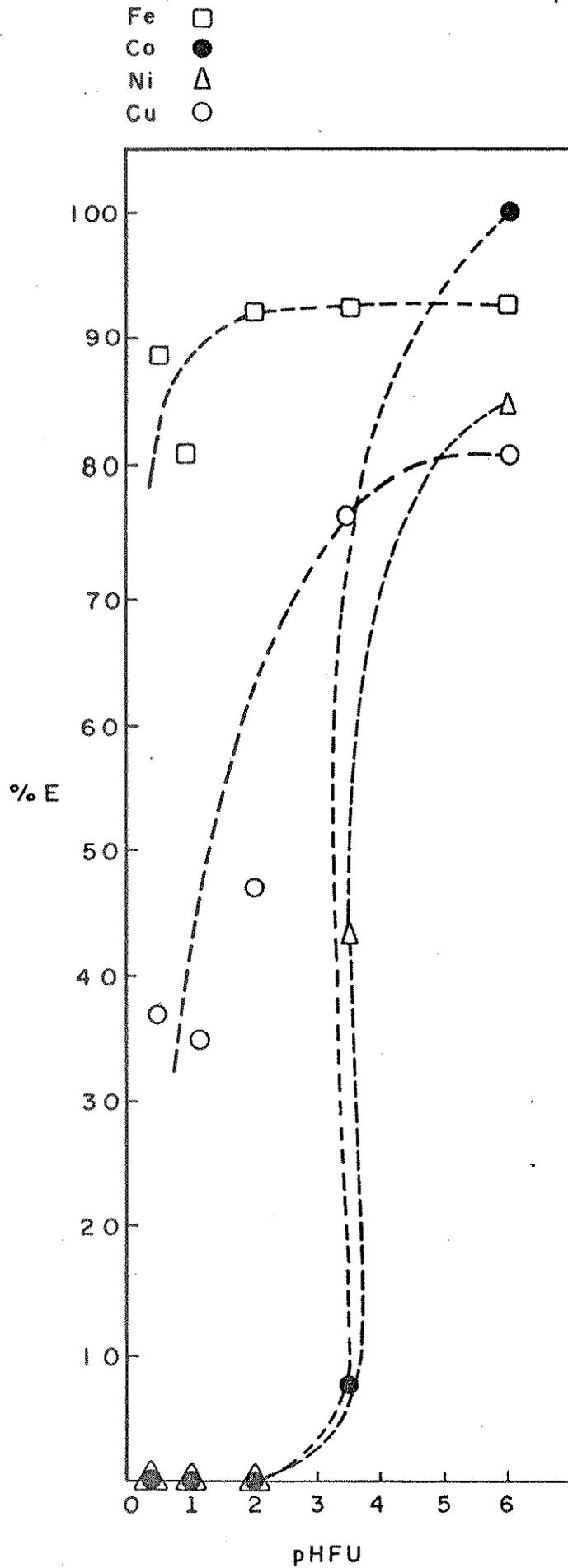


TABELA V.13 - Extração conjunta de Fe, Co, Ni e Cu com TTA por FU em função do pHFU.

Solução de separação: ácido acético

CH_3COOH [0,50 M] pH = 2,7

pHFU	%E			
	Fe	Co	Ni	Cu
0,50	70	n/extrai	n/extrai	n/extrai
1,0	84	n/extrai	n/extrai	2,0
1,5	92	n/extrai	n/extrai	27
3,1	92	n/extrai	12	77
6,0	> 99	32	77	95

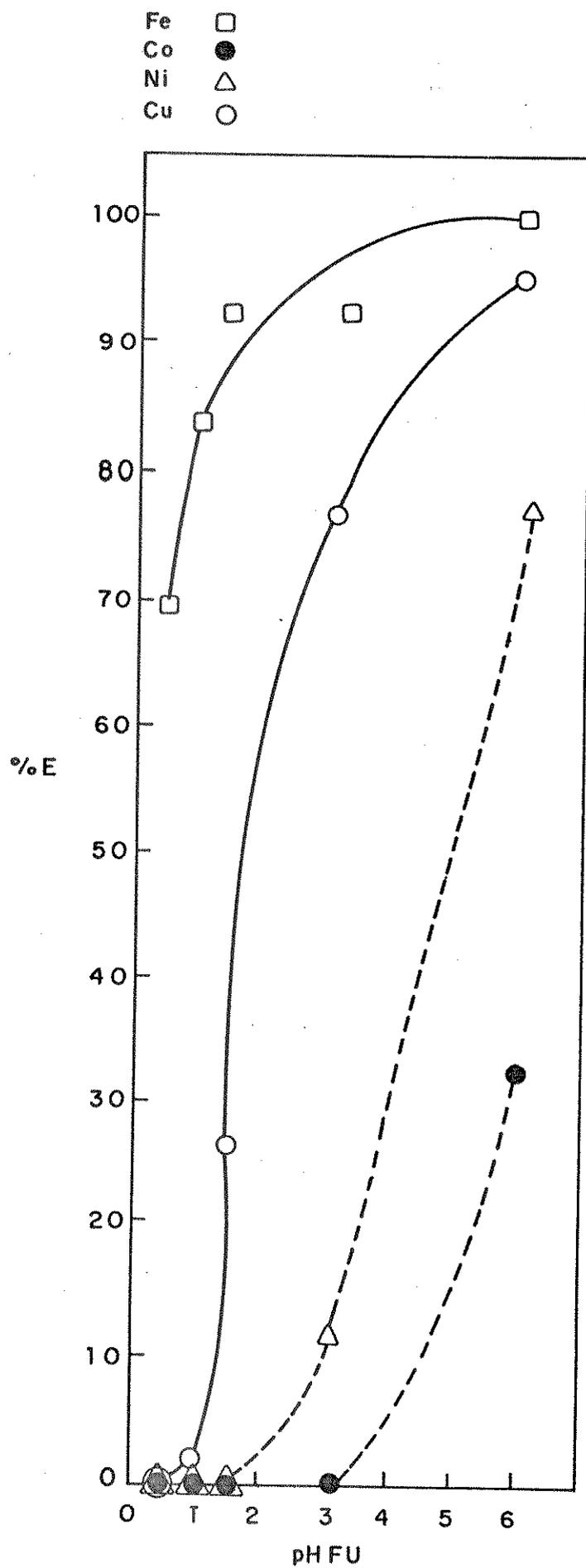
Observando a Figura V.5, verificamos que a curva correspondente para cada metal é bem distinta, isto é, elas não se cruzam como no caso de utilizarmos água pura como SS, Figura V.2.

V.4.3.2 - Efeito do ácido cítrico

De acordo com os resultados expostos na Tabela V.14, podemos, mediante o emprego da técnica de extrações FU sucessivas na FO, reduzir o %E de Cu, sem afetar consideravelmente o %E para Fe, enquanto que para Co e Ni ocorre decomposição dos complexos formados.

Bons resultados, portanto, são obtidos através do uso

Figura V. 5 - CURVA DE EXTRAÇÃO CONJUNTA DE Fe, Co, Ni e Cu COM TTA POR FU EM FUNÇÃO DO pHFU
SOLUÇÃO DE SEPARAÇÃO: ÁCIDO ACÉTICO pH=2,7



dessa SS, o que pode ser comprovado através da curva de extração, Figura V.6.

TABELA V.14 - Extração conjunta de Fe, Co, Ni e Cu com TTA por FU em função do pHFU.

Solução de separação: ácido cítrico

$C_3H_4OH(COOH)_3 \cdot H_2O$ [0,50 M]

pH = 1,6

pHFU	%E			
	Fe	Co	Ni	Cu
0,50	59	n/extrai	n/extrai	n/extrai
1,0	63	n/extrai	n/extrai	n/extrai
2,0	87	n/extrai	n/extrai	2,5
3,7	94	n/extrai	n/extrai	6,8
6,0	>99	n/extrai	n/extrai	39

V.4.3.3 - Efeito do ácido tartárico

O uso de ácido tartárico como SS, Tabela V.15, produz efeito semelhante ao observado para o ácido cítrico. Em ambos os casos é provável que esse efeito seja devido apenas ao pH da solução.

Figura V.6 — CURVA DE EXTRAÇÃO CONJUNTA DE Fe, Co, Ni e Cu COM TTA POR FU EM FUNÇÃO DO pHFU .
SOLUÇÃO DE SEPARAÇÃO: ÁCIDO CÍTRICO pH = 1,6 .

Fe □
Co ●
Ni △
Cu ○

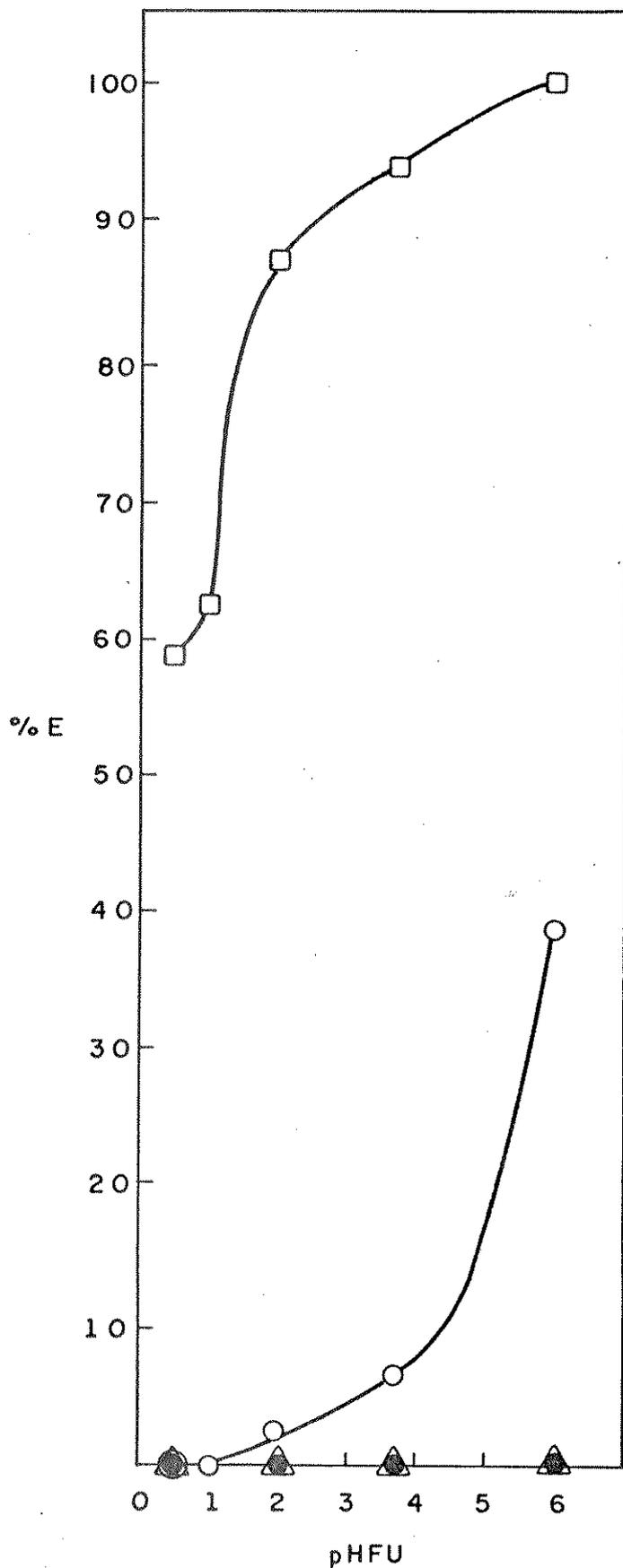


TABELA V.15 - Extração conjunta de Fe, Co, Ni e Cu com TTA por FU em função do pHFU

Solução de separação: ácido tartárico

$\text{HOOC}(\text{COOH})_2\text{COOH}$ [0,42 M]

pH = 1,7

pHFU	%E			
	Fe	Co	Ni	Cu
1,0	63	n/extrai	n/extrai	n/extrai
6,0	>99	n/extrai	n/extrai	35

V.4.4 - Efeito de sais na extração conjunta dos metais

TABELA V.16 - Extração conjunta de Fe, Co, Ni e Cu com TTA por FU em função do pHFU.

Solução de separação: NaNO_3 [10^{-3} M] pH = 5,7

NaNO_3 [2,0 M] pH = 4,7

pHFU	Concentração NaNO_3 [M]	%E			
		Fe	Co	Ni	Cu
1,0	10^{-3}	88	n/extrai	2,1	2,8
6,0	10^{-3}	>99	98	98	>99
1,0	2,0	88	1,2	n/extrai	1,7
6,0	2,0	>99	>99	94	85

Para verificar o efeito de eletrólitos na extração conjunta desses íons metálicos, utilizamos solução de NaNO_3 em diferentes concentrações.

Na maioria dos casos, o efeito da presença de eletrólitos em extração convencional está associado com o aumento no percentual de extração.

O uso de NaNO_3 10^{-3} M, Tabela V.16, possibilita a extração quantitativa de Fe e Cu. Co e Ni, por sua vez, apresentam %E bem próximo do percentual de extração quantitativa; no entanto, ao utilizarmos NaNO_3 2 M, Tabela V.16, verificamos que, embora o pH tenha sido reduzido e a força iônica aumentado, o Fe mantém o mesmo percentual de extração em pHFU 6,0, enquanto que Cu e Ni têm seus %E reduzidos, e Co é extraído quantitativamente. É notável a diminuição do percentual de extração no caso de Cu.

Como vimos anteriormente, é provável que, em extração FU, o mecanismo para o efeito da presença de sais na SS seja diferente ao que se admite para extração convencional. Ao separarmos uma dada solução FU utilizando água pura como SS, o mecanismo que ocorre durante essa etapa do procedimento analítico é diferente do obtido quando se utiliza solução de NaNO_3 , pois o uso desta solução acarreta uma maior estabilização na etapa de separação de fases, melhorando o percentual de extração; por outro lado, a separação de fases não é um processo em equilíbrio.

Segundo Kovtun e Rudenko [35], na extração convencional de germânio(IV) com 8-hidroxiquinolina o efeito do ânion na fase aquosa está associado com a mudança da constante de ionização e

distribuição, sendo que o grau de influência do ânion depende da concentração do reagente.

V.4.5 - Efeito do cloreto estanoso e fluoreto de potássio

V.4.5.1 - Efeito do cloreto estanoso

TABELA V.17 - Extração conjunta de Fe, Co, Ni e Cu com TTA por FU em função do pHFU.

Solução de separação: cloreto estanoso

SnCl_2 [0,030 M] pH = 1,5

pHFU	%E			
	Fe	Co	Ni	Cu
6,0	>99	n/extrai	n/extrai	37

Na tentativa de se obter a decomposição do complexo Fe-TTA na etapa de separação de fases, utilizamos uma solução de SnCl_2 . O preparo dessa solução requer que o meio esteja bastante ácido, e de acordo com os resultados já expostos, o meio ácido propicia a decomposição dos complexos formados, além do fato de que esse redutor pode mudar o estado de oxidação dos íons metálicos. Por isso, utilizamos SS de SnCl_2 numa concentração de 0,030 M.

O uso desta SS, Tabela V.17, produz efeito semelhante ao dos ácidos cítrico e tartárico, sendo mais um efeito do pH da

SS do que da presença do ânion do agente redutor, portanto neste caso o Sn(II) não atua sobre Fe(III) reduzindo-o, como seria de se esperar.

V.4.5.2 - Efeito do fluoreto de potássio

TABELA V.18 - Extração conjunta de Fe, Co, Ni e Cu com TTA por FU em função do pHFU

Solução de separação: fluoreto de potássio

KF [0,25 M] pH = 6,8

pHFU	%E			
	Fe	Co	Ni	Cu
1,0	41	n/extrai	n/extrai	76
6,0	98	>99	98	90

Martins [53] desenvolveu estudos de complexação em FU para Fe-TTA e Cu-TTA na presença de fluoreto. Os espectros obtidos mostram que Cu não sofre o efeito da presença de fluoreto, enquanto Fe tem sua banda reduzida a zero.

Mediante o uso de soluções diluídas de NaF para separação de fases, o autor observou que tanto a FA como a FO apresentavam-se turvas, provavelmente devido à baixa solubilidade do NaF.

Extrações efetuadas em pHFU acima de 5, mostram que fluoreto complexa fortemente Fe em FU, o suficiente para evitar a

complexação com TTA |54|.

Comparando os resultados obtidos, Tabela V.18, com as observações feitas por Martins verificamos que o uso de fluoreto na FU apresenta um efeito diferente do observado quando se coloca fluoreto na SS.

V.4.6 - Efeito de acetilacetona (Acac)

TABELA V.19 - Extração conjunta de Fe, Co, Ni e Cu com TTA por FU em função do pHFU

Solução de separação: acetilacetona

$C_5H_8O_2$ [0,10 M] pH = 4,6

pHFU	%E			
	Fe	Co	Ni	Cu
1,0	83	n/extrai	n/extrai	1,5
6,0	>99	>99	95	90

Acetilacetona é um agente quelante utilizado em extrações por solvente. Por ser um reagente líquido apresenta a vantagem de poder ser utilizado também como solvente extrator.

Manzano |39|, utilizando o sistema água/acetona/benzeno e Acac como agente quelante em FU, obteve extração parcial de Cu e Co, enquanto que Ni não foi extraído no sistema fase única. Rendimentos de 98%, porém, foram obtidos para Fe usando um sistema mo-

dificado.

A dificuldade em se extrair Fe se deve à formação do complexo vermelho $\text{Fe}(\text{Acac})^{++}$ em baixos valores de pHFU [40].

Isso nos levou a usar Acac em pH 4,6 e pHFU 6,0, Tabela V.19, como SS para verificar sua ação sobre os complexos dos metais usados com TTA. Uma vez mais fica confirmada a maior estabilidade do complexo Fe-TTA, cujo %E não foi modificado, com relação aos complexos de Ni e Cu, que tiveram seus percentuais sensivelmente reduzidos.

Estudos sobre a formação de adutos na extração de Cu(II)-acetilacetona com quinolina e isoquinolina têm sido relatados [30].

Os resultados sugerem a potencialidade do processo, que com outros metais poderá apresentar reduções mais acentuadas na extração.

V.4.7 - Efeito da água saturada com MIC

TABELA V.20 - Extração conjunta de Fe, Co, Ni e Cu com TTA por FU em função do pHFU

Solução de separação: água saturada com MIC pH = 5,0

pHFU	%E			
	Fe	Co	Ni	Cu
1,0	98	n/extrai	n/extrai	n/extrai
6,0	>99	>99	>99	98

Devido à baixa solubilidade de MIC em água, e por não ser vantajoso utilizar solvente extrator na separação de fases pois é mais viável obter a extração do íon metálico concentrado em um volume pequeno de reagente, facilitando a sua determinação subsequente, utilizamos água saturada com MIC como SS na extração destes íons metálicos.

No entanto, os resultados obtidos, Tabela V.20, mostram que essa SS apresenta comportamento quase semelhante ao da água pura, ocorrendo redução um tanto significativa, por se tratar do percentual de extração próximo ao da extração quantitativa para o Cu.

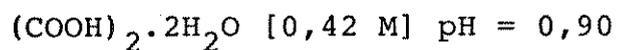
Continua sendo estranho o comportamento do Cu nesses estudos. Sua curva de complexação e de extração [101] situa-se entre a de Fe e as de Co e Ni, sugerindo uma estabilidade intermediária. No entanto, é sempre Cu que sofre alguma influência no sentido de diminuição da extração, permanecendo Ni e Co na faixa de extração quantitativa.

V.4.8 - Efeito do ácido oxálico

Um estudo detalhado sobre o uso de ácido oxálico como SS foi desenvolvido. Utilizando ácido oxálico 0,42 M, tendo a solução pH 0,90, Tabela V.21, verificamos que não houve extração dos metais. Isso nos levou a pensar que, pelo fato de o meio se encontrar bastante ácido, ocorreu a decomposição dos complexos formados, não havendo portanto extração.

TABELA V.21 - Extração conjunta de Fe, Co, Ni e Cu com TTA por FU em função do pHFU.

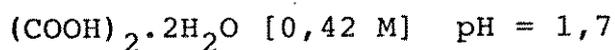
Solução de separação: ácido oxálico



pHFU	%E			
	Fe	Co	Ni	Cu
1,0	n/extrai	n/extrai	n/extrai	n/extrai
6,0	n/extrai	n/extrai	n/extrai	n/extrai

TABELA V.22 - Extração conjunta de Fe, Co, Ni e Cu com TTA por FU em função do pHFU

Solução de separação: ácido oxálico



pHFU	%E			
	Fe	Co	Ni	Cu
1,0	n/extrai	n/extrai	n/extrai	n/extrai
6,0	n/extrai	n/extrai	n/extrai	n/extrai

Elevando o pH desta SS para 1,7 com solução de NH_4OH , Tabela V.22, efetuamos a extração, mas, mesmo assim, nenhum dos metais foi extraído. A não extração desses íons, portanto, não era devida apenas ao pH da solução, mas também aos ânions presen-

tes na SS, pois, quando utilizamos ácido cítrico em pH 1,6, Fe é extraído quantitativamente em pHFU 6,0, enquanto que para Cu o %E é de 39%.

TABELA V.23 - Extração conjunta de Fe, Co, Ni e Cu com TTA por FU em função do pHFU.

Solução de separação: ácido oxálico

$(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [0,10 M] pH = 2,1

pHFU	%E			
	Fe	Co	Ni	Cu
6,0	51	n/extrai	n/extrai	n/extrai

Reduzindo a concentração do ácido oxálico para 0,10 M, o que confere à solução um pH de 2,1, Tabela V.23, extrações foram realizadas em pHFU 6,0, e o %E para Fe é de 51%. Comparando esses resultados com os obtidos anteriormente, quando fizemos uso de SS de HCl em pH 2,0, verificamos que neste caso, Fe é extraído quantitativamente, o que nos leva a crer que a influência do ânion é mais marcante do que o efeito do pH da SS.

Por outro lado, ao elevarmos o pH desta SS para 7,0 com solução de NH_4OH , Tabela V.24, todos os metais são extraídos em pHFU 6,0, embora essa extração não seja quantitativa.

Conseqüentemente, o uso de ácido oxálico como SS em diferentes concentrações produz variações nos %E, o que nos leva a

concluir que os efeitos observados são devidos ao ânion nela presente.

TABELA V.24 - Extração conjunta de Fe, Co, Ni e Cu com TTA por FU em função do pHFU.

Solução de separação: ácido oxálico

$(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [0,10 M] pH = 7,0

pHFU	%E			
	Fe	Co	Ni	Cu
6,0	95	49	50	22

V.5 - Efeito da Mistura dos Quelantes Acac e TTA em Extração por Fase Única

Baseando-se nos estudos realizados por Manzano [39], resolvemos verificar o efeito produzido mediante o uso da mistura dos quelantes Acac e TTA em extração FU, utilizando água pura como SS, na extração dos metais que compõem a solução coquetel.

Segundo Sandell e Onishi [84], o uso de mistura de quelantes tem a vantagem de proporcionar uma mais rápida formação do complexo do que o uso de apenas um agente quelante. Ni por exemplo, reage lentamente com ditizona para formar $\text{Ni}(\text{HD}_Z)_2$. Na presença de piridina ou outra N-base a reação é muito mais rápida e

TABELA V.25 - Extração conjunta de Fe, Co, Ni e Cu com TTA por FU em função do pHFU.

Solução de separação: água pura pH = 6,3

a. Quelantes: TTA 5×10^{-2} M

Acac 5×10^{-2} M

b. Quelantes: TTA 5×10^{-2} M

Acac 1,0 M

pHFU	%E			
	Fe	Co	Ni	Cu
1,0 ^a	56	n/extrai	n/extrai	n/extrai
6,0 ^a	> 99	> 99	99	95
1,0 ^b	31	n/extrai	2,0	1,0
6,0 ^b	93	> 99	> 99	75

uma mistura de Ni piridina ditizonato é formada.

Os resultados obtidos mostram que a mistura dos quelantes Acac e TTA, Tabela V.25, torna o processo de extração FU mais eficiente do que quando o agente quelante Acac é utilizado sozinho, comprovando assim a eficiência do agente quelante TTA em extrações por fase única.

Diante do exposto, resolvemos verificar o efeito produzido mediante o aumento da concentração do agente quelante Acac. Isso ocasionou mudanças significativas nos %E de Fe e Cu.

Assim, empregado numa concentração ou numa faixa de aci-

dez em que estejam em equilíbrio preferencialmente espécies com cargas (complexos inferiores), um agente complexante extrator (como Acac) pode atuar sobre determinados íons metálicos como um agente mascarante que evita a complexação com o quelante principal.

O uso de Acac, um agente extrator, como agente mascarante (seqüestrador) inibidor da extração, constitui-se em um fato novo e notável em extrações por FU. Este efeito não existe na extração convencional e nunca foi registrado antes em extração FU. Estudos futuros poderão abrir um campo promissor nessa aplicação particular de agentes quelantes.

V.6 - Discussão Geral dos Efeitos Observados

V.6.1 - Possibilidade de separação de Fe, Co, Ni e Cu em função da solução de separação utilizada

Utilizando a SS de referência água pura, Tabela V.26, temos a seguinte ordem de extração Fe/Co, Ni e Cu; esta mesma ordem é obtida mediante o uso de Acac e NaNO_3 2 M como SS.

Para os outros tipos de SS utilizadas, verificamos que ocorre inversão na ordem de extração dos metais, decorrente de modificações nos equilíbrios no momento da separação de fases. Como durante esta etapa a SS atua sobre a solução FU, provocando variações no %E dos íons metálicos presentes na solução coquetel, então, utilizando SS de diferentes composições e concentrações para a separação de fases, podemos considerar a viabilidade de se obter

TABELA V.26 - Extração conjunta de Fe, Co, Ni e Cu com TTA por FU em função do pHFU.

Ordem decrescente de extração dos metais para diferentes soluções de separação em pHFU 6,0.

Solução de Separação	Ordem decrescente de extração dos metais			
	1º	2º	3º	4º
Água pura	Fe/Co	Ni	Cu	
Tiocianato	Co	Fe	Ni	Cu
Ácido acético	Fe	Cu	Ni	Co
Ácido cítrico	Fe	Cu	Ni/Co*	
Ácido tartárico	Fe	Cu	Co/Ni*	
Ácido oxálico	Fe	Ni	Co	Cu
Nitrato de sódio 10 ⁻³ M	Fe/Cu	Co/Ni		
Nitrato de sódio 2 M	Fe/Co	Ni	Cu	
Cloreto estanoso	Fe	Cu	Co/Ni*	
Fluoreto de potássio	Co	Fe/Ni	Cu	
Acetilacetona	Fe/Co	Ni	Cu	
Água saturada com MIC	Fe/Co/Ni	Cu		

* Os metais não são extraídos.

rem separações analíticas por esse meio.

Através da análise dos resultados, e observando as curvas de extração, verificamos que, a depender da composição e do

pH da SS, a ordem de extração para os metais estudados é modificada notavelmente (não prevalecendo a ordem baseada nas constantes de formação dos complexos formados, segundo as curvas de complexação obtidas por Silva, J.F. Da [91]).

Segundo Perrin [69], com poucas exceções devidas principalmente a efeitos estereoquímicos, as constantes de estabilidade de íons divalentes seguem a ordem: $Mn < Fe < Co < Ni < Cu > Zn$.

Quando da extração de cada metal, utilizando as seguintes SS, água pura, $NaNO_3$, NH_4OH , HNO_3 , EDTA (HCl para a extração de Fe), verificamos que o uso de EDTA em pH 4,6, Tabela V.4, e HNO_3 em pH 2,0, Tabela V.9, é bastante favorável evidenciando boas possibilidades de separação quando da extração conjunta dos íons metálicos.

Os resultados mostram a possibilidade de se efetuarem separações em pHFU 6,0 entre o metal que apresenta %E >99% e outros metais que extraem no máximo em torno de 30%. A purificação da FO contendo todo metal complexado pode ser realizada mediante a técnica de extrações FU sucessivas. A utilização desta técnica permitirá, após três a quatro extrações na FU, eliminar da FO o metal extraído em menor quantidade, sem reduzir significativamente o %E do metal extraído em maior percentagem. É o que ocorre no caso do uso de água pura como SS, sendo possível, com a aplicação dessa técnica, efetuar separação de Fe de Co e Ni em pHFU 2,5.

Se o efeito dessas SS na extração dos metais é devido apenas ao pH da SS, então, na extração conjunta dos metais, utilizando SS em pH 2,0 apenas este efeito aparecerá na separação de

Fe de Co e Ni.

No entanto, durante a extração conjunta de Fe, Co, Ni e Cu, utilizando água pura, tiocianato de amônio, ácidos orgânicos (como: acético, cítrico, tartárico e oxálico), nitrato de sódio, cloreto estanoso, fluoreto de potássio, acetilacetona e água saturada com MIC, verificamos que existe tanto o efeito do pH como do ânion da SS empregada, ocasionando modificações na complexação desses íons.

Esse fato se torna mais evidente ao compararmos os resultados obtidos em pHFU 6,0 fazendo uso de EDTA em pH 4,6 (na extração de cada metal) e Acac em pH 4,6 (na extração conjunta dos metais). Para Fe, os resultados são concordantes, enquanto que para Co, Ni e Cu o uso do complexante auxiliar EDTA, reduz consideravelmente os percentuais de extração, possibilitando assim a separação. O efeito de Acac, de acordo com os comentários efetuados anteriormente, foi completamente diferente do esperado, não nos dando possibilidade de enriquecimento dos metais. Um fato a ser considerado nesta comparação é a solubilidade: EDTA é mais solúvel em água do que Acac.

O uso de EDTA deve possibilitar a separação de Fe de Co e Cu com extrações FU sucessivas.

Estudos realizados por Silva, J.F. Da [95] sobre a presença de EDTA em FU, mostram que apenas a extração do Fe em pHFU 6,4 é parcialmente impedida, tornando praticamente impossível conseguir uma separação entre os íons estudados (Fe de Cu, Co, Ni e Pb) neste pHFU.

Ácido cítrico e tartárico apresentam comportamentos semelhantes, quando utilizados como SS em extrações por FU, favorecendo a separação em pHFU 6,0 desde que se utilize a técnica de extrações FU sucessivas na FO.

É interessante notar que um meio mais ácido, como é o caso dos ácidos cítrico e acético, faz com que as curvas para cada metal sejam bem distintas, o que não ocorre com água pura e tiocianato de amônio, onde ocorre cruzamento das curvas para os diferentes metais. Este efeito se torna mais marcante à medida que o pH da SS aumenta.

Martins [54], investigou de maneira apenas qualitativa a influência de citrato, tartarato e oxalato na complexação de Fe com TTA em FU, chegando à conclusão de que os mesmos não impedem a reação do metal com TTA, o que é facilmente verificável pela cor da solução. O autor sugere o uso desses íons para evitar a hidrólise, nos casos em que a concentração do quelante não seja suficiente para total complexação.

Mediante o uso de ácido oxálico, talvez seja possível que uma escolha adequada da concentração dessa solução possibilite a separação dos íons metálicos que compõem a solução coquetel.

Eletrólitos em diferentes concentrações não produzem efeito marcante, apesar de Cu e Ni terem seus %E reduzidos, mediante o uso de NaNO_3 2 M, mas não numa extensão que possibilite uma separação.

Levando-se em consideração os valores de pKa, Tabela V.27, para os diferentes tipos de SS utilizadas, procuramos veri-

ficar se alguma relação poderia existir entre esses valores e a ordem de extração dos metais por FU.

No entanto, uma vez que em extração por FU o metal não se encontra livre para ser complexado pelo complexante auxiliar presente na SS, mas combinado na forma do complexo M-TTA, já que a complexação ocorre na solução FU, a possibilidade de se fazer uma correlação entre a ordem de extração dos metais e os valores de pKa para os complexantes auxiliares em extração por FU é apenas qualitativa ou comparativa.

É possível que, no momento da separação de fases pela adição de SS de diferentes composições, parte do metal que não se encontra complexado pelo TTA venha a ser complexado pelo ânion da SS, ou haja dissociação do complexo, no momento em que as fases se separam, e isso vai depender da constante de estabilidade do complexo M-TTA. Sendo assim, o pH e o ânion da SS são capazes de modificar a eficiência da extração para os diferentes metais, modificando, portanto, a sua ordem de extração.

TABELA V.27 - Valores de pKa para Fe, Co, Ni e Cu com alguns complexantes auxiliares | 55 |.

Metal	Tartarato	Oxalato	Citrato	Acetato	Tiocianato	Fluoreto	EDTA	TTA	TEA	Acac	Amônia
Fe	-	9,4;6,8 4,0	11,8	-	2,1;1,3	5,3;4,0 2,8	25,1	6,9	-	9,8;9,0 7,4	-
Co	-	4,7;2,4 0,8	-	-	2,3;0,7 -0,7;0,0	-	16,3	-	1,7	5,4;4,1	2,1;1,6 1,0;0,8
Ni	-	5,3;2,3	-	0,7;0,6	1,2;0,5 0,2	0,7	18,6	1,2;10,0	-	5,9;4,5 2,1	2,8;2,7; 1,7;1,2 0,8;0,0
Cu	3,0;2,1	6,2;1,8	14,2	2,2;1,1	-	0,7	18,8	1,2;13,0	4,28	8,2;6,7	4,3;3,7 3,0;2,3; -0,5

CAPÍTULO VI

CONCLUSÕES

De acordo com os resultados obtidos, e considerando os objetivos do nosso trabalho, concluímos que, no sistema fase única água/etanol/metilisobutilcetona (MIC) e tenciltrifluoroacetona (TTA):

A - em se tratando das soluções de separação utilizadas:

- o ânion desprotonado da SS interage com o complexo M-TTA, modificando o %E de um dado íon metálico.
- a ordem de extração dos quelatos metálicos de Fe, Co, Ni e Cu com TTA é modificada de acordo com o tipo de SS utilizada.
- dentre os íons metálicos estudados apenas Fe resiste ao efeito do pH e dos ânions presentes na SS, exceto para tiocianato, fluoreto e ácido oxálico 0,10 M em pH 7,0. Esse fato está relacionado com a estabilidade do complexo Fe-TTA.
- os efeitos observados relativos à modificação da composição da SS, estimulam o seu estudo e aplicação a grupos de metais de difícil separação.

B - em se tratando da técnica experimental:

- é interessante considerar a redução do tempo para extração e subsequente determinação do íon metálico, quando utilizamos o processo de reextração por fase única.

- C - a determinação direta do metal em FU por espectrofotometria de absorção atômica é viável.
- D - o uso conjunto de Acac e TTA na FU constitui-se num fato interessante, pois com a presença de Acac, o %E diminui. Este efeito não tem paralelo na extração convencional.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AKAZA, I.; "The liquid-liquid extraction of alkaline earth metals with 2-theno yltrifluoroacetone"; Bull. Chem. Soc. Jpn. 39, 971-980 (1966).
2. ALIMARIN, I.P. and ZOLOTOV, Y.A.; "The influence of the nature of the extraction of cheiate compounds"; Talanta 9, 891-899 (1962).
3. ...; "Chemical analysis of metals; sampling and analysis of metal bearning ores". ASTM standards Part 32, 524-526 (1968).
4. BELCHER, R.; MARTIN, R.J.; STEPHEN, W.I; HENDERSON, D.E.; KAMALIZAD, A. and UDEN, P.C.; "Gas chromatography of divalent transition metal chelates"; Anal. Chem. 44, 805-810 (1972).
5. BERG, E.W. & McINTYRE, R.T.; "Paper chromatography of metal 2-thenoyltrifluoroacetone chelates"; Anal. Chem. 26, 813-814 (1954).
6. _____, "Paper chromatography separation of metal 2-thenoyltrifluoroacetone chelates"; Anal. Chem. 27, 195-198 (1955).
7. BERGER, S.A.; "Solvent extraction of copper(II) with chlorendic acid"; Talanta 23, 475-477 (1976).
8. CASTELLAN, G.W.; "Físico-Química". Rio de Janeiro, Livros Técnico e Científicos Editora, 365-367 (1972).
9. CHAKRABARTI, C.L. and SINGHAL, S.P.; "Effect of complexing

- agents and organic solvents on the sensitivity of atomic-absorption spectroscopic technique"; *Spectrochim. Acta* 24B, 663-677 (1969).
10. CHENG, K.L.; "Increasing selectivity of analytical reaction by masking"; *Anal. Chem.* 33, 783-790 (1961).
 11. COOK, E.H. and TAFT, R.W.; "Concerning the behavior of aqueous thenoyltrifluoroacetone"; *J. Am. Chem. Soc.* 74, 6103-6104 (1952).
 12. CROWTHER, P. and MOORE, F.L.; "Liquid-liquid extraction of cesium with 2-thenoyltrifluoroacetone"; *Anal. Chem.* 13, 2081-2085 (1963).
 13. DARUS, H.B.; SRIVASTAVA, S.B. and MELOAN, E. C.; "A possible explanation as to why ions in aqueous solution do not extract"; *Anal. Lett.* 17, 1903-1912 (1984).
 14. DE, A.K.; KHOPKAR, S.M. and CHALMERS, R.A.; "Solvent extraction of metals"; London, Van Nostrand Reinhold Company (1970):
 15. _____, *ibid.*, p.2.
 16. DE, A.K. and RAHAMAN, M.S.; "Extraction and spectrophotometric determination of cobalt with 2-thenoyltrifluoroacetone"; *Anal. Chim. Acta* 34, 233-234 (1966).
 17. EIRAS, S.P.; "Extração líquido-líquido por fase única de Cr(III) e Mn(II) e influência de trietanolamina na extração; sistema água/etanol/metilisobutilcetona e tenoil-trifluoroacetona"; Campinas, Tese de Mestrado, Instituto de Química, Unicamp (1982).

18. _____, *ibid.*, p. 73-74.
19. _____, *ibid.*, p. 45.
20. _____, *ibid.*, p. 50.
21. _____, *ibid.*, p. 64.
22. _____, *ibid.*, p. 84-87.
23. ELVING, P.J. & CALLAHAN, C.M.; "Polarographic behavior of thenoyltrifluoroacetone (TTA) and related compounds alkaline cleavage of TTA. Complexation of TTA with borate"; *J. Am. Chem. Soc.* 77, 2077-2081 (1955).
24. EVERSON, R.J. and PARKER, H.F.; "3-heptanone vx. 4-methyl-2-pentanone as extracting solvents in atomic absorption spectrophotometry"; *Anal. Chem.* 46, 2040-2042 (1974).
25. FINSTON, H.L. & INOUE, Y.; "The effect of SCN^- on the extraction of Fe(III)-TTA"; *J. Inorg. Nucl. Chem.* 29, 199-208 (1967).
26. _____, "A rate promoted synergistic effect on the solvent extraction system Fe(III)-TTA- SCN^- "; *J. Inorg. Nucl. Chem.* 29, 2431-2440 (1967).
27. FLASCHKA, H.A. and HORSTEIN, J.V.; "Determination of manganese with triethanolamine and o-tolidine by conventional and long-path photometry"; *Anal. Chim. Acta* 100, 469-477 (1978).
28. FLASCHKA H.A.; McCLURE, S. and HORNSTEIN, J.V.; "Determination of manganese with triethanolamine using long-path photometry"; *Anal. Lett.* 5, 383-398 (1978).
29. FORSYTHE, J.H.W.; MAGEE, R.J. and WILSON, C.L.; "The analytical

- chemistry of the pyridine thiocyanates-I" (The separation of cobalt and nickel by solvent extraction); *Talanta* 1, 249-251 (1958).
30. FREISER, H.; "Extraction"; *Anal. Chem.* 38, 131-154 (1966).
31. HULANICKI, A.; "Some consideration on masking effectiveness"; *Talanta* 9, 549-557 (1962).
32. IRVING, H. and WILLIAMS, R.J.P.; "Metal complexes and partition equilibria"; *J. Chem. Soc.* 1841-1847 (1949).
33. JAMES, R.A. & BRYAN, W.P.; "The use of thenoyltrifluoroacetone in ion exchange separations"; *J. Am. Chem. Soc.* 76, 1982-1984 (1954).
34. KOMÁREK, J. and SOMMER, L.; "Organic complexing agents in atomic-absorption spectrometry- A review"; *Talanta* 29, 159-166 (1982).
35. KOVTUN, L.V. and RUDENKO, N.P.; "The effect of the salt background of the aqueous phase on the extraction of germanium(IV) 8-hidroxyquinolate"; *Anal. Lett.* 4, 303-309 (1976).
36. LEYGUE, N.M.R.A.; "Extração líquido-líquido por fase única. Estudo da separação de molibdênio com tiocianato e água/etanol/álcool amílico"; Campinas, Tese de Mestrado, Instituto de Química, Unicamp (1980).
37. LEMONDS, A.J. and McCLELLAN, B.E.; "Correlation of enhancement of atomic absorption sensitivity for selected metal ions with physical properties of organic solvents"; *Anal. Chem.* 45, 1455-1460 (1973).

38. LERNER, L.A.; RUSANOV, A.A. and NEDLER, V.V.; "Effect of the organic solvent of the sensitivity of atomic-absorption analysis"; J. Anal. Chem. USSR 26, 1515-1518 (1970).
39. MANZANO, M.F.F.L.; "Extração líquido-líquido por fase única. Estudo do comportamento de Cr, Mn, Fe, Co, Ni e Cu no sistema água/acetona/benzeno com acetilacetona"; Campinas, Tese de Mestrado, Instituto de Química, Unicamp (1978).
40. _____, *ibid.*, p. 61-72.
41. MARGERUM, D.W.; SPRAIN, W. & BANKS, C.V.; "Spectrophotometric determination of aluminium in thorium. Extraction of aluminium with 8-quinolinol in chloroform"; Anal. Chem. 25, 249-252 (1953).
42. MARKUS, Y. and KERTES, A.S.; "Ion exchange and solvent extraction of metal complexes"; London, Wiley-Inc. 508 (1969).
43. _____, *ibid.*, p. 57.
44. MARTINS, J.W.; "Extração líquido-líquido por fase única. Estudo de separação no sistema Fe-Cu-Co com tenoiltrifluoroacetona (TTA) e água/acetona/ciclohexano ou benzeno". Campinas, Tese de Doutorado, Instituto de Química, Unicamp (1974).
45. _____, *ibid.*, p. 11.
46. _____, *ibid.*, p. 79-81.
47. _____, *ibid.*, p. 95-102.
48. _____, *ibid.*, p. 39-40.
49. _____, *ibid.*, p. 84-86.

50. _____, *ibid.*, p. 51-55.
51. _____, *ibid.*, p. 43-60.
52. _____, *ibid.*, p. 53.
53. _____, *idib.*, p. 74-75.
54. _____, *ibid.*, p. 55.
55. MEITES, L., ed. "Handbook of analytical chemistry", 1ª edição, New York, McGraw-Hill Book Company (1963).
56. MOORE, F.L.; "Metals analyses with thenoyltrifluoroacetone-
In: Symposium on solvent extraction in the analysis of metals"; Special technical publication 238, ASTM; 13-26 (1958).
57. 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).
58. MOORE, W.J.; "Físico-Química". Rio de Janeiro. Ao Livro Técnico S.A. 107-108 (1968).
59. MORRISON, G.H. and FREISER, H.; "Solvent extraction in analytical chemistry"; New York, John Wiley & Sons, Inc., 10-12 (1957).
60. _____, *ibid.*, p. 50.
61. _____, *ibid.*, p. 107-108.
62. MURATA, K. & IKEDA, S.; "Homogeneous liquid-liquid extraction method"; *Japan Analyst (Bunseki Kagaku)* 18, 1137 (1969).
63. _____, "Extraction of molybdenum(VI) by propylene carbonate"; *J. Inorg. Nucl. Chem.* 32, 267-275 (1970).

64. 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).
65. NETO, A.C.; MARTINS, J.W.; "Possível mecanismo para o aumento do percentual de extração em fase única quando da adição de trietanolamina"; Resumos (SBPC) 38ª Reunião Anual, Curitiba (1986).
66. OLSEN, A.R.S.; "Liquid-liquid extraction of cobalt thiocyanate with triisooctylamine; Anal. Chim. Acta 31, 33-37 (1964).
67. OOSTING, M.; "Some quantitative remarks on extraction. Equilibria I"; Anal. Chim. Acta 21, 301-308 (1959).
68. PERRIN, D.D.; "Masking and demasking of chemical reactions"; New York Inc. (1970).
69. _____, "The selection of masking agents for use in analytical chemistry". CRC Crit. Rev. Anal. Chem. 5, 85-118 (1975).
70. POSKANZER, A.M. and FOREMAN, B.M.; "A summary of TTA extraction coefficients"; J. Inorg. Nucl. Chem. 16, 323-336 (1961).
71. RAINS, T.C.; FERGUSON, M. & HOUSE, H.P.; "Separation of macroquantities of thorium with 2-thenoyltrifluoroacetone"; Anal. Chem. 33, 1645-1647 (1961).
72. RAUT, K.M. and MELOAN, C.E.; "Some correlations between chelate extraction distribution ratios, bond types, and solvent physical properties"; Anal. Lett. 14, 995-1001 (1981).
73. REID, J.C. and CALVIN, M.; "Some new β -diketones containing

- the trifluoromethyl group"; J. Am. Chem. Soc. 72, 2948-2952 (1950).
74. REIS, E.L.; "Extração líquido-líquido por fase única. Estudo do comportamento de Y, La, Pr, Eu e Gd no sistema água/etanol/metil isobutilcetona com tenoiltrifluoroacetona"; Campinas, Tese de Mestrado, Instituto de Química, Unicamp (1983).
75. _____, *ibid.*, p. 78-83.
76. _____, *ibid.*, p. 62-64.
77. _____, *ibid.*, p. 78-80.
78. _____, *ibid.*, p. 87.
79. RISNER, C.H. and JEZOREK, J.R.; "The chromatographic interaction and separation of metal ions with 8-quinolinol stationary phases in several aqueous eluents"; Anal. Chim. Acta 186, 233-245 (1986).
80. ROBINSON, J.W.; "Effect of organic and aqueous solvents on flame photometric emission and atomic absorption spectroscopy"; Anal. Chim. Acta 23, 479-487 (1960).
81. SANDELL, E.B.; "Colorimetric determination of traces of metals"; New York, Inc. Publ. Ltd. 271 (1950).
82. _____, *ibid.*, p. 272.
83. SANDELL, E.B. and ONISHI, H.; "Photometric determinations of traces of metals-general aspects". New York, John Wiley Inc. 916 (1978).
84. _____, *ibid.*, p. 285.
85. SCHWARZENBACH, G. and IRVING, H.; "Complexometric titration".

London Methuem & Co. Ltd. 78-79 (1960).

86. SERON, L.H.; "Extração líquido-líquido por fase única. Estudo no sistema água/etanol/clorofórmio com 8-hidroxiquinolina e Al, Fe, Cu e Zn"; Campinas, Tese de Mestrado, Instituto de Química, Unicamp (1981).
87. _____, *ibid.*, p. 37.
88. SIGGIA, S. and HANNA, J.G.; "Analysis of three-components systems containing two mutually immiscible components"; *Anal. Chem.* 21, 1086-1089 (1949).
89. SILVA, E.A.B. DA; "Extração líquido-líquido por fase única. Estudo da técnica de bloqueio com Cu, Co e Ni. Sistema água/etanol/metilisobutilcetona e tenoiltrifluoroacetona"; Campinas, Tese de Mestrado, Instituto de Química, Unicamp (1983).
90. SILVA, J. DA; "Extração líquido-líquido por fase única de Fe, Cu e estudo do sinergismo para Co, Ni, Zn e U; sistema água/acetona/benzeno com tenoiltrifluoroacetona e fosta-to de tri-n-butila"; Campinas, Tese de Mestrado, Instituto de Química, Unicamp (1978).
91. SILVA, J.F. DA; "Extração líquido-líquido por fase única; sistema água/etanol/metilisobutilcetona, no estudo de separação de Fe, Co, Ni, Cu e Pb com tenoiltrifluoroacetona"; Campinas, Tese de Mestrado, Instituto de Química, Unicamp (1978).
92. _____, *ibid.*, p. 52.
93. _____, *ibid.*, p. 53.

94. _____, *ibid.*, p. 66-67.
95. _____, *ibid.*, p. 167-181.
96. _____, *ibid.*, p. 57.
97. _____, *ibid.*, p. 160.
98. _____, *ibid.*, p. 73-79.
99. _____, *ibid.*, p. 156.
100. _____, *ibid.*, p. 130.
101. _____, *ibid.*, p. 93-95.
102. STARY, J.; "The solvent extraction of metal chelates"; London, Pergamon Press Ltd. (1964).
103. _____, *ibid.*, p. 27-30.
104. STRATIS, J.A.; PAPADOYANNIS, I.N. and ANTHEMIDES, A.N.; "Extraction of copper(II) from aqueous thiocyanate solutions into chloroform and subsequent spectrophotometric determination"; *Anal. Lett.* 17, 2359-2368 (1984).
105. ZOLOTOV, Y.A.; "Extraction of chelate compounds". London, Ann. Arbor-H.S.Publ. (1970).
106. _____, *ibid.*, p. 98.
107. _____, *ibid.*, p. 99.
108. _____, *ibid.*, p. 156-157.
109. _____, *ibid.*, p. 155.
110. _____, *ibid.*, p. 30-31.
111. _____, *ibid.*, p. 48-53.
112. _____, *ibid.*, p. 193.
113. ZOLOTOV, Y.A.; KUZ'MIN, N.M.; PETRUKHIN, O.M. and SPIVAKOV, B.Y.; "Liquid-liquid extraction in inorganic analysis: Current status and prospects"; *Anal. Chim. Acta.*, 180, 137-161 (1986).