



INSTITUTO DE QUÍMICA

EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO POR FASE
ÚNICA DE Fe, Cu E ESTUDO DE SINERGISMO
PARA Co, Ni, Zn e U; SISTEMA ÁGUA-ACETONA-
-BENZENO COM TENOILTRIFLUOROACETONA
E FOSFATO DE TRI-n-BUTILA.

JOSÉ DA SILVA

TESE DE MESTRADO

Orientador: Prof. Dr. José Walter Martins

CAMPINAS

1978

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

A memória de meu pai,
A minha mãe,
Aos meus irmãos.

AGRADECIMENTOS

- à Faculdade de Farmácia e Bioquímica do Espírito Santo por proporcionar minha manutenção durante a realização deste trabalho;
- à Universidade Federal do Espírito Santo (UFES) pelo apoio financeiro concedido através da Comissão Permanente de Coordenação do Treinamento de Pessoal de Magistério (CCTPM);
- à Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP) e especialmente 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 a realização deste trabalho;
- ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnologico (CNPq) pela bolsa concedida, na parte final deste trabalho;
- à Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP) pelo apoio concedido através do Instituto de Química;
- a todos os colegas e amigos do Instituto de Química que direta ou indiretamente tenham colaborado com seu apoio e incentivo;
- à Silvia e Celso Craveiro Gusmão pelo desenho das figuras;
- à Marlí Lucchesi Teixeira pela paciência e esmero no trabalho datilográfico.

De maneira especial expresso meus agradecimentos ao Prof. Dr. José Walter Martins, do Instituto de Química da UNICAMP, pelo descortino; segurança e amizade com que orientou este trabalho.

ÍNDICE

Página

RESUMO

SUMMARY

NOTAÇÃO E DEFINIÇÃO DE TERMOS

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO E OBJETIVOS 1

CAPÍTULO II

CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE EXTRAÇÕES POR SOLVENTES 5

II.1. Coeficiente de distribuição (D) 5

II.2. Percentagem de extração 6

II.3. Tenoiltrifluoroacetona 7

II.4. Fosfato de tri-n-butila (TBP) 9

CAPÍTULO III

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 12

III.1. Sinergismo 12

III.2. Extrações de Fe, Cu, Co, Ni, Zn e U 45

III.2.1. Ferro 45

III.2.2. Cobre 48

III.2.3. Cobalto 50

III.2.4. Níquel 55

III.2.5. Zinco 57

III.2.6. Urânio 61

III.3. Extração e complexação de Fe, Cu e Co com TTA
no sistema FU água/acetona/benzeno (ou ciclohe
xano) 65

III.4. Extração e complexação de Fe, Cu, Co e Ni com
TTA, no sistema FU água/etanol/MIC 70

CAPÍTULO IV

PARTE EXPERIMENTAL 73

IV.1. Material 73

IV.1.1. Instrumental 73

IV.1.1.1. Medidas Espectrofotométricas 73

	Página
IV.1.1.2. Medidas de pH	73
IV.1.1.3. Medidas de volume	73
IV.1.2. Material de vidro	74
IV.1.3. Reagentes	74
IV.1.4. Soluções	74
IV.2. Metodologia	77
IV.2.1. Preparação e padronização das soluções.	77
IV.2.1.1. Solução de zinco	77
IV.2.1.2. Solução de urânio	78
IV.2.1.3. Soluções em fase única	79
IV.2.1.4. Medidas de pH_{fu}	81
IV.2.1.5. Curva de complexação dos íons metálicos com TTA em fase única	82
IV.2.1.6. Procedimentos desde a preparação da fase única até a de terminação do metal (marcha analítica de uma extração FU)	82
 <u>CAPÍTULO V</u>	
RESULTADOS E DISCUSSÃO DA COMPLEXAÇÃO E EXTRAÇÃO DOS METAIS (Fe, Cu, Co, Ni, Zn e U) COM TTA E TBP EM FASE ÚNICA	88
V.1. Ferro	88
V.1.1. Complexação de ferro com TTA em fase única	90
V.1.1.1. Curva de complexação de ferro com TTA, em FU	91
V.1.2. Extração de ferro com TTA em fase única.	95
V.2. Cobre	97
V.2.1. Extração de cobre com TTA em fase única.	100
V.3. Cobalto	103
V.3.1. Complexação de cobalto com TTA, em FU...	103
V.3.1.1. Curva de complexação de cobalto com TTA, em FU	104
V.3.2. Extração de cobalto com TTA e TBP isoladamente e em mistura - Estudo de sinergismo em fase única	105
V.4. Níquel	110
V.4.1. Complexação de níquel com TTA em FU ...	110
V.4.1.1. Curva de complexação de níquel com TTA, em FU	111
V.4.2. Extração de níquel com TTA e TBP isoladamente e em misturas - Estudo de sinergismo em FU	116
V.5. Zinco	120
V.5.1. Complexação de zinco com TTA, em FU	120
V.5.2. Variação da complexação de zinco com TTA em fase única, com o tempo	124

	V.5.3.	Curva de complexação de zinco , com TTA em FU	125
	V.5.4.	Extração de zinco com TTA e TBP em FU, isoladamente e em mistu- ras - Estudo de sinergismo em FÜ	127
V.6.	Urânio		130
	V.6.1.	Complexação de urânio com TTA em FU ...	131
	V.6.1.1.	Curva de complexação de urânio com TTA, em fase única	131
	V.6.2.	Extração de urânio com TTA e TBP isolada- mente e em mistura - Estudo de sinergis- mo em FU	132
	V.6.3.	Considerações quanto ao sinergismo em fa- se única	138
	V.6.4.	Considerações e conclusões sobre a com- plexação, extração e estudos de sinergis- mo com os metais Fe, Cu, Co, Ni, Zn e U em fase única, com TTA e TBP	140

CAPÍTULO VI

ESTUDO ESPECTROSCÓPICO DE URÂNIO COM TTA E TBP	145
VI.1. Introdução	145
VI.2. Espectros de absorção óptica dos complexos em fase orgânica	146
VI.2.1. O espectro de $UO_2(TTA)_2$ sólido em benzeno	146
VI.2.2. O espectro de $UO_2(TTA)_2TBP$ sólido em benzeno (e hexano)	147
VI.2.3. Complexos de uranila extraídos em fase orgânica	150
VI.2.3.1. O espectro de $UO_2(TTA)_2TBP$ extraído em hexano	151
VI.2.3.2. Espectros de urânio com TTA e TBP isoladamente e em mistura extraídos de fase aquosa, em benzeno - Extração convencional	156
VI.2.3.3. Espectros de urânio com TBP extraídos em benzeno; de TBP em benzeno e de urânio com TBP em FU	159
VI.3. Espectros de absorção óptica em fase única	160
VI.3.1. Espectros do complexo de urânio com TTA, em FU	160
VI.3.2. Espectros de urânio com TBP em fase única	163
VI.3.3. Espectros do complexo de urânio em mistura de TTA e TBP em FU, em função do pH_{fu}	164

VI.4.	Espectros de TTA e TBP isoladamente e em mistura - variações em fase orgânica e na fase única ...	168
VI.4.1.	O espectro de TTA sólido em benzeno seco	168
VI.4.2.	Espectros de TTA em benzeno seco e úmido	169
VI.4.3.	Espectros de TBP em benzeno seco e de misturas de TTA e TBP no mesmo solvente, úmido	170
VI.4.4.	Espectro de TTA em solução aquosa ácida	171
VI.4.5.	Espectros de TTA em solução aquosa em função do pH	172
VI.4.6.	Evidências espectrais das interações água-TTA-ligante doador neutro	174
VI.4.7.	Espectros de TTA em FU em função do pH _{fu}	177
VI.4.8.	Variação do espectro de TTA em fase orgânica com o tempo	179
VI.4.9.	Espectros de TTA e TBP em mistura, em FU, em função do tempo	181
VI.5.	Inversão dos picos de absorção dos espectros ...	184
VI.6.	Estudo dos espectros de urânio com os ligantes isoladamente e em mistura em fase orgânica e FU em várias condições	186
VI.6.1.	Comparação dos espectros de urânio com TTA e em misturas de TTA e TBP em FU ..	186
VI.6.2.	Espectros de urânio com TTA e em misturas de TTA e TBP em benzeno - extração convencional	189
VI.6.3.	Espectros de urânio com TTA e em misturas de TTA e TBP em várias proporções de TBP/TTA	191
VI.6.3.1.	Espectros de urânio com misturas de TTA e TBP, em FU a partir da fase orgânica	192
VI.6.3.2.	Espectros de urânio com misturas de TTA e TBP extraídos em benzeno pelo método da extração convencional, em várias proporções de TBP/TTA..	196
VI.6.3.3.	Espectros de urânio com misturas de TTA e TBP em FU a partir de fase orgânica de extração convencional com os ligantes em proporções diversas	198
VI.6.3.4.	Modificações do espectro do aduto, em FU, acima de 400 nm	205
VI.7.	Considerações e conclusões sobre a decomposição do aduto em FU	208

CAPÍTULO VII

CONCLUSÕES	212
APÊNDICE I	214
APÊNDICE II	217
II.1. Determinação espectrofotométrica de urânio	217
II.1.1. Experimentos com a fenolftaleína no acer to do pH para utilização do método do car bonato de sódio e água oxigenada	218
II.1.2. Curva de Calibração	219
II.1.3. Testes adicionando NaOH à solução de urâ nio, para determinações pelo método do carbonato de sódio e água oxigenada	220
APÊNDICE III	223
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	225

FIGURAS

Fig. 1 Diagrama de blocos. Extração convencional e ex tração por fase única	2
Fig. 2 Formas enol, ceto e ceto-hidrato de TTA	8
Fig. 3 Quelato metálico de TTA	8
Fig. 4 Estrutura plana do TBP	10
Fig. 5 Diagrama de blocos: "marcha analítica" de uma ex tração FU	83
Fig. 6 Extração FU: esquema de uma separação de fases..	84
Fig. 7 Espectro de absorção óptica de Fe-TTA em FU	91
Fig. 8 Curva de complexação de ferro com TTA em FU	92
Fig. 9 Espectro de absorção óptica de Cu-TTA em FU	99
Fig. 10 Espectro de absorção óptica de Co-TTA em FU	103
Fig. 11 Curva de complexação de cobalto com TTA em FU ..	104
Fig. 12 Espectro de absorção óptica de Ni-TTA em FU	111
Fig. 13 Curva de complexação de níquel com TTA em FU ...	112
Fig. 14 Espectro de absorção óptica de Zn-TTA em FU ...	121
Fig. 15 Variação da complexação de zinco com TTA, em FU, em função do tempo (pontos obtidos dos máximos de ab sorção dos espectros respectivos em 380 nm).....	124
Fig. 16 Curva de complexação de zinco com TTA, em FU, em função do pH _{fu} (pontos obtidos dos máximos de ab sorção dos espectros respectivos, em 384 nm) ...	126
Fig. 17 Curva de complexação de urânio com TTA em FU ...	132
Fig. 18 Curva de extração de urânio com TTA em FU, em função do pH _{fu}	133

	Página
Fig. 19 Espectro de $\text{UO}_2(\text{TTA})_2$ sólido em benzeno	147
Fig. 20 Espectros de $\text{UO}_2(\text{TTA})_2\text{TBP}$ sólido em benzeno e he- xano	148
Fig. 21 Espectros de $\text{UO}_2(\text{TTA})_2\text{TBP}$ em hexano, extraído de fase aquosa, com concentrações constantes de urânio e TBP e variadas de TTA	152
Fig. 22 Espectros de urânio com TTA e TBP, isoladamente e em mistura, extraídos da fase aquosa em benze- no, pela técnica convencional	156
Fig. 23 Espectros de solução de TBP puro em benzeno, em presença de urânio em FU e extraído de fase aquo- sa pela técnica convencional	159
Fig. 24 Espectros de urânio com TTA, em FU, em função do pH_{fu}	161
Fig. 25 Espectros de complexos de urânio com TBP em FU, em função do pH_{fu}	164
Fig. 26 Espectros de urânio com TTA e TBP em mistura em FU, em função do pH_{fu}	165
Fig. 27 Espectro de TTA em benzeno seco	168
Fig. 28 Espectros de TTA em benzeno seco e úmido	169
Fig. 29 Espectros de TBP em benzeno seco e de misturas de TTA e TBP no mesmo solvente, úmido	171
Fig. 30 Espectro do TTA em solução aquosa ácida	172
Fig. 31 Espectros de TTA em solução aquosa, em função do pH	173
Fig. 32 Espectros de absorção de TTA em solução orgânica e sua correspondência com as formas ceto-hidrato, enol e enolato	177
Fig. 33 Espectros de TTA em FU, em função do pH_{fu}	178
Fig. 34 Espectros de TTA hidrato (sólido) em benzeno, em função do tempo	180
Fig. 35 Espectros de TTA e TBP em mistura em, FU, em fun- ção do tempo	181
Fig. 36 Espectros de TTA e TBP em mistura, em FU, em fun- ção do tempo	182
Fig. 37 Espectros de TTA e TBP em mistura, em FU, em fun- ção do tempo	183
Fig. 38 Espectros de TTA e TBP em mistura, em FU, em fun- ção do tempo	184
Fig. 39 Espectros de urânio com TTA isoladamente e em mis- tura de TTA e TBP, em FU	187
Fig. 40 Espectros de urânio com TTA e em misturas de TTA e TBP em benzeno extraídos pelo método convencio- nal, agitação durante 4 h	190
Fig. 41 Espectros de urânio com misturas de TTA e TBP em FU preparada a partir de fase orgânica de extra- ção convencional	193

Fig. 42	Espectros de urânio com TTA e TBP em mistura, extraídos em benzeno, pelo método convencional, com os ligantes em proporções diversas	197
Fig. 43	Espectros de urânio em FU a partir de fase orgânica de extração convencional com TBP/TTA 5% (v/v) em função do tempo	200
Fig. 44	Espectros de urânio em FU a partir de fase orgânica de extração convencional, com TBP/TTA 50% (v/v), em função do tempo	202
Fig. 45	Espectros de urânio em FU a partir de fase orgânica de extração convencional, com TBP/TTA 80% (v/v) em função do tempo	204
Fig. 46	Espectros de urânio com TTA e misturas de TTA e TBP em fase orgânica de extração convencional e desta conduzida à fase única	206

TABELAS

Tabela 1	Coefficientes de distribuição (e %E) de urânio (VI) entre ácido nítrico 0,01 M e misturas de TTA e TBP ou TBPO em ciclohexano (0,02M)	17
Tabela 2	Extração de Th(IV), Np(IV) e Pu(IV) com misturas de TTA e TBP (ou TBPO)	26
Tabela 3	Efeito do diluente inerte na extração de promécio	33
Tabela 4	Razão de extração para vários metais usando ciclohexano e benzeno	36
Tabela 5	Relação entre o coeficiente de distribuição(D) do promécio com a água de solubilidade do diluente	37
Tabela 6	Extração de ferro com TTA em FU, em função do pH _{fu}	95
Tabela 7	Extração de cobre com TTA, em FU, em função do pH _{fu}	100
Tabela 8	Extração de cobre com TTA em FU, em função do pH _{fu}	102
Tabela 9	Extração de cobalto com TTA em FU em função do volume de água de separação	106
Tabela 10	Extração de cobalto com TTA, TBP e mistura de TTA e TBP em FU	107
Tabela 11	Comparação da extração de cobalto com TTA em diferentes sistemas FU	110
Tabela 12	Extração de níquel com TTA em FU, em função do pH _{fu}	117
Tabela 13	Extração de níquel com TTA, TBP e mistura de TTA e TBP, em FU	118
Tabela 14	Extração de níquel com TTA, TBP e misturas de TTA e TBP, em FU	119

Tabela 15	Extração de zinco com TTA, em FU, em função do pH_{fu}	128
Tabela 16	Extração de zinco com TTA, TBP e misturas de TTA e TBP, em FU	129
Tabela 17	Resultados semi-quantitativos de extração de urânio, com TTA e TBP em FU	135
Tabela 18	Absortividades (E) dos picos no visível- ultra violeta dos complexos de uranila	149
Tabela 19	Absorbância máxima para U/TTA no sistema U/TTA/TBP (hexano) e localização dos picos ...	153
Tabela 20	Absorbância máxima para U/TBP no sistema U/TTA/TBP (hexano) e localização dos picos ...	155
Tabela 21	Localização dos máximos de absorção dos complexos de urânio com TTA e TBP em mistura, em função do pH_{fu}	166
Tabela 22	Comparação de soluções de TTA em água e em TBP	175

RESUMO

Extrações por fase única (FU) em meio nítrico foram efetuadas no sistema água/acetona/benzeno (10:100:25 v/v) com tetratrilfluoroacetona (TTA) e fosfato de tri-n-butila (TBP) como complexantes, para os metais Fe, Cu, Co, Ni, Zn e U. Fe e Cu, com TTA, apresentam percentuais de extração superiores a 99%. Para Co, Ni, Zn e U em extrações por FU com misturas de TTA e TBP, não foi evidenciada a presença de sinergismo. O estudo espectroscópico (600-320 nm) do aduto sinérgico $UO_2(TTA)_2TBP$, obtido por extração líquido-líquido convencional em benzeno e conduzido à fase única, mostra a perda das características espectrais básicas do aduto, indicando a sua decomposição em FU. A curva de complexação de Ni sofre algum tipo de interferência, apresentando alta dispersão em seus pontos, enquanto a de Zn varia com o tempo. Os espectros de TTA em FU variam com a concentração hidrogeniônica, em comportamento análogo ao apresentado em soluções aquosas.

SUMMARY

Liquid-liquid Single-Phase extractions, in nitric acid media, were performed on the system water/acetone/benzene (10:100:25 v/v) for the metals Fe, Cu, Co, Ni, Zn and U with thenoyltrifluoroacetone (TTA) and tri-n-butyl phosphate (TBP) as the extractants. Fe and Cu, with TTA, present yields of extraction higher than 99%. For Co, Ni, Zn and U, in extractions with both TTA and TBP, no synergic effect was found. A spectroscopic study (600-320 nm) of the synergic adduct $\text{UO}_2(\text{TTA})_2\text{TBP}$, prepared by conventional liquid-liquid extraction in benzene and then transformed to a Single-Phase solution, showed the disappearance of all the basic characteristics of the adduct, thus indicating its decomposition. The complexation curve of Ni is affected, since a high dispersion of the data was obtained; the same curve for Zn was observed to vary with time. The spectra of TTA in the Single-Phase system varies with the hydrogen ion concentration in an analogous behavior as presented in aqueous solutions.

NOTAÇÃO E

DEFINIÇÃO DE TERMOS

solução em
fase única:

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

solução FU:

visando maior clareza do texto, e evitando uma cansativa repetição da expressão fase única, essa abreviação será empregada tendo sempre o sentido de solução em fase única.

consoluto:

por definição, neste trabalho, qualquer solvente que, sendo miscível com dois outros, imiscíveis entre si, adicionado em excesso leva o sistema líquido ternário a uma só fase líquida.

pH_{fu} :

por definição, neste trabalho, a escala arbitrária de leitura em pHmetro, com eletrodos de vidro e de calomelano, relativa às soluções em fase única.

água (ou solução) de separação:

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

fase orgânica
(FO):

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

fase "aquosa":

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

extração FU:

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

CAPÍTULO I

Introdução e Objetivos

Dentro da linha de investigação do comportamento da extração por fase única, interessa conhecer suas possibilidades em si quando comparadas com a sistemática de extração convencional.

A diferença fundamental entre a extração por fase única e a extração convencional, prende-se ao fato de termos, em fase única, um contato íntimo das espécies quando das reações de complexação. Os diagramas apresentados na figura 1 esquematizam a sequência dos dois processos.

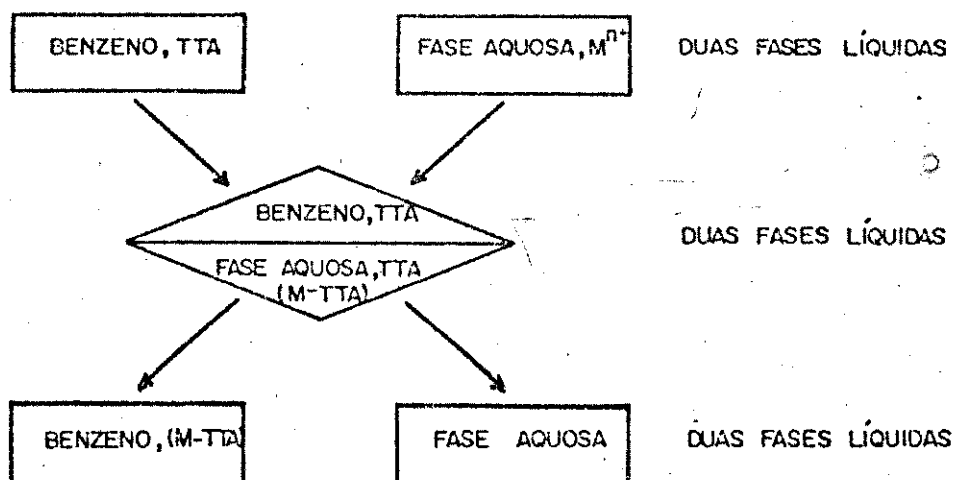
O fato de que algumas extrações, quando efetuadas pela técnica da fase única, apresentam uma velocidade de extração muito maior do que quando efetuadas pela técnica convencional, e que essas extrações possam ser realizadas com concentrações de quelantes bem menores do que as empregadas também na técnica convencional, sugere a relevância de se investigar o efeito sinérgico em fase única.

Assim como na investigação inicial⁽⁶⁵⁾ sobre a extração por fase única, o presente trabalho tem também um cunho eminentemente exploratório. Isto significa que nessa primeira série de trabalhos procura-se fazer como que um levantamento das possibilidades da extração por fase única, visando conhecer todas as variáveis que temos em mãos e selecionando o sistema (ou sistemas) que maiores possibilidades de estudo ofereçam. Só quando tivermos eleito esse sistema ideal para estudo, poderemos partir para um estudo físico-químico completo e detalhado das variáveis presentes na fase única (como determinação das várias constantes de equilíbrio presentes) e na extração propriamente dita (a acidez da água de separação, por exemplo).

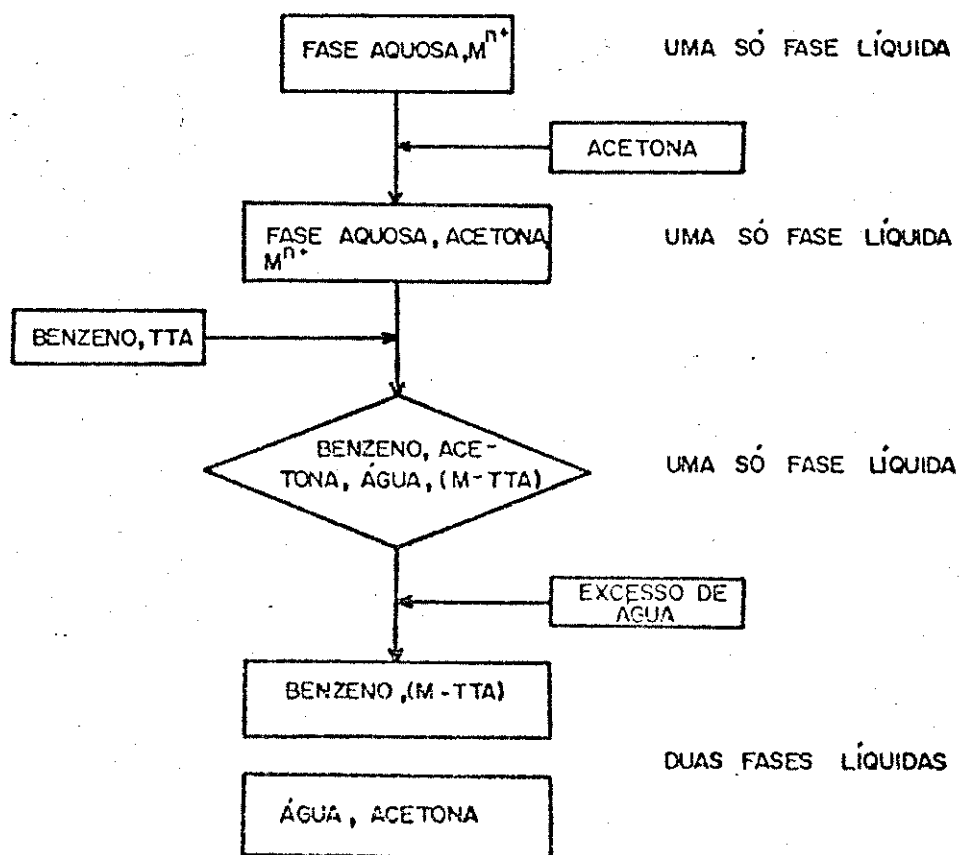
A possibilidade de efeito sinérgico (ou seja, a pre

FIG. I - DIAGRAMA DE BLOCOS
EXTRAÇÃO CONVENCIONAL E EXTRAÇÃO POR FASE ÚNICA

ESQUEMA I : EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO CONVENCIONAL



ESQUEMA II : EXTRAÇÃO LÍQUIDO - LÍQUIDO POR FASE ÚNICA



sença de dois complexantes produzir um efeito maior do que a soma dos dois, separadamente) é uma incôgnita com relação a fase única. Ou seja: por um lado, altos teores de extração obtidos no sistema água-acetona-benzeno, com o emprego do Tenoiltrifluoroacetona (TTA) como complexante, poderiam sugerir que o TTA isoladamente estivesse extraíndo de maneira otimizada, de nada adiantando a presença de outro complexante; por outro lado, igualmente poder-se-ia aventar a hipótese de que o sinergismo em fase única também pudesse ocorrer em uma ordem de grandeza maior do que na extração convencional.

Como veremos adiante na revisão bibliográfica, TTA e Fosfato de tri-n-butila (TBP) constituem um dos sistemas empregados nos estudos de sinergismo, o que nos levou a tomá-los como os dois complexantes ideais para o nosso trabalho. Com relação ao solvente extrator, benzeno, tem sido também um dos mais empregados nos estudos sinérgicos, e sendo assim optamos pelo sistema benzeno-acetona já estudado em relação à fase única⁽⁶⁵⁾ e como objetivo de nosso trabalho investigamos o sinergismo com os metais Co(II), Ni(II), Zn(II) e U(VI) em meio nítrico. Foram feitas extrações adicionais de Fe (III) e Cu(II) em meio nítrico, com TTA, tão somente para comparar os resultados com aqueles obtidos em idêntico sistema⁽⁶⁵⁾, com o metal em meio perclórico.

Evidentemente supúnhamos, de início, que realmente a extração por fase única fosse apresentar resultados que indicassem a existência de sinergismo com relação aos metais escolhidos para o estudo. A existência dessa possibilidade não poderia ser averiguada por um simples teste, mas necessitaria a realização de uma série de extrações.

Uma vez realizadas essas experiências de extrações verificamos que não houve, efetivamente, indicação de sinergismo.

No caso específico do urânio, em que o sinergismo na extração convencional é da ordem de 10^3 vezes, os resultados indicaram não estar havendo praticamente nenhum efeito

conjugado dos dois complexantes presentes.

Nesse ponto o objetivo principal de nosso trabalho passou a ser a investigação da não existência de sinergismo em nosso sistema fase única.

O trabalho aqui apresentado encontra-se assim dividido:

No capítulo I, introdução ao assunto e objetivos.

A seguir, algumas considerações relevantes sobre extrações por solventes são apresentadas no capítulo II.

O capítulo III compreende a revisão bibliográfica do sinergismo em extração líquido-líquido convencional, assim como de extrações simples dos metais por este método e pela técnica da fase única. Propositadamente essa revisão esboça um histórico do estudo de sinergismo na extração convencional e onde se observam os problemas envolvidos nesse tipo de estudo, no qual todo cuidado é necessário na formulação de mecanismos possíveis.

A parte experimental é apresentada ao longo do capítulo IV.

Os resultados experimentais, configurados pelas extrações e curvas de complexação dos metais, são apresentados no capítulo V, onde são estabelecidas certas comparações com a fase única em sistemas semelhantes e com o sistema líquido-líquido convencional.

No capítulo VI são apresentados e discutidos os espectros obtidos com urânio (VI) em fase única, e comparados com espectros análogos registrados na literatura. Buscamos nesse estudo encontrar uma justificativa para a ausência de efeitos sinérgicos com urânio em fase única. Por outro lado, dada a dificuldade que encontramos na comparação de um tal número de espectros, nossos e mais os da literatura, optamos por alongar um pouco essa apresentação, colocando-a assim de uma forma quase didática, visando um melhor aproveitamento em futuros estudos de sinergismo em fase única.

No capítulo VII encontram-se expostas nossas conclusões.

CAPÍTULO II

Considerações gerais sobre extrações por solventes

II.1. Coefficiente de distribuição (D)

A extração por solventes tem uma vasta aplicabilidade no campo das análises químicas e dentro deste contexto, a separação de metais é um dos exemplos mais significativos da aplicação desta técnica.

Em cada fase do sistema extrator as interações químicas existentes entre as espécies distribuídas apresentam um efeito relevante na distribuição, já que estas interações afetam profundamente a concentração das espécies distribuídas⁽⁷⁶⁾.

Entretanto a distribuição estequiométrica global do componente de interesse M entre as duas fases é de muito maior importância na prática do que os valores termodinâmicos do coeficiente de partição⁽¹⁾.

Para atender a este interesse da análise química foi necessário introduzir uma nova grandeza prática para descrever a extração, e que fornecesse, portanto, a distribuição total ou estequiométrica do componente M entre as duas fases.

Este parâmetro, que considera apenas a quantidade analítica do metal entre as duas fases, desprezando a forma em que o metal se encontra presente, tem a seguinte expressão:

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

Por sua aplicação direta, é relativamente fácil determinar a quantidade de material M que foi extraída de

uma fase para outra.

II.2. Percentagem de extração

O termo percentagem de extração é de muito interesse prático e bastante empregado para descrever resultados de extrações. A percentagem de extração E ou $\%E$ expressa a relação percentual do metal na fase orgânica em relação a quantidade total inicial na fase aquosa. Temos após a extração, o seguinte:

$$\%E = E = \frac{M_{org}}{M_{aq} + M_{org}} \times 100$$

O método de se tratar os dados analíticos através da percentagem de extração permite uma interpretação mais cômoda da extração⁽⁷⁶⁾. Quando a eficiência de extração se aproxima de 100%, a razão de distribuição (coeficiente de distribuição, D) se aproxima do infinito como limite. Portanto para variações na extração compreendendo a faixa de 99 a 100%, o coeficiente de distribuição poderá variar de 99 até infinito.

Uma observação não muito apurada desta ampla faixa poderá sugerir uma diferença muito grande entre elas, quando na realidade ambas estarão próximas do quantitativo.

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

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

sendo que V_a significa volume da fase aquosa e V_o volume da fase orgânica.

II.3. Tenoiltrifluoroacetona

Tenoiltrifluoroacetona (TTA) é a 1,3 beta-dicetona e talvez a mais versátil das beta-dicetonas para a extração de metais⁽⁶¹⁾. É usualmente obtida como um sólido cristalino, amarelado, de massa molecular 222,2 e ponto de fusão 42,5 - 43,2°C, que pode ser purificado por destilação a vácuo⁽⁸⁴⁾.

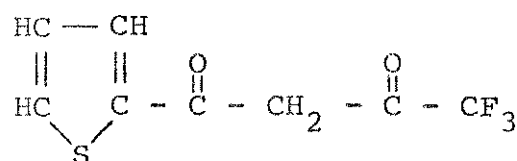
Este reagente é ligeiramente solúvel em água mas é amplamente solúvel em uma variedade de solventes orgânicos, sendo também sensível à luz.

TTA foi introduzido como reagente analítico, por Reid e Calvin⁽⁸⁴⁾ e apesar da sua reatividade ser tão geral quanto as outras beta-dicetonas tem sido muito utilizado na separação de actinídeos.

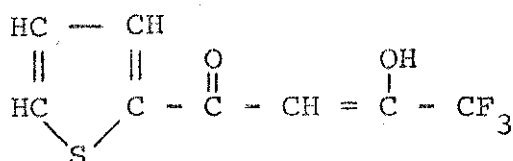
O grupo trifluormetil foi introduzido na molécula para aumentar a acidez da forma enólica, podendo então serem efetuadas extrações de soluções com pH bastante ácido em relação às outras beta-dicetonas. Isto permite que uma grande variedade de metais seja extraída sem interferência do fenômeno da hidrólise. Por outro lado, o grupo tenoil foi incorporado à molécula para diminuir a sua solubilidade em água⁽⁷³⁾.

TTA e seus complexos metálicos são solúveis em solventes como benzeno, xileno, ciclohexano, metilisobutilcetona e hexano^(18, 82).

Este agente quelante existe nas três formas seguintes: ⁽¹⁰³⁾



ceto



enol

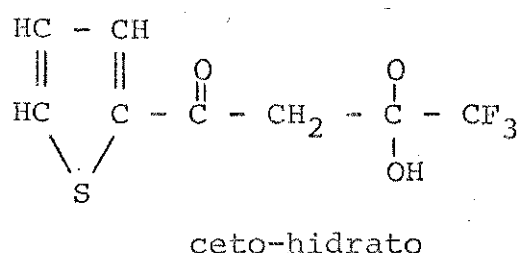


FIGURA 2 - Formas enol, ceto e ceto-hidrato de TTA

Os quelatos formados pelo íon enolato, e que são facilmente extraíveis em solventes orgânicos, têm a seguinte forma: (81, 103)

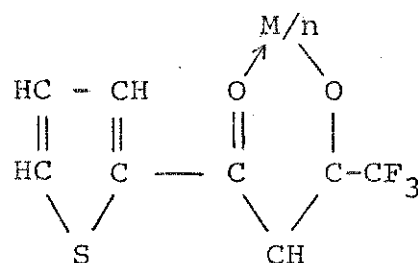


FIGURA 3 - Quelato metálico de TTA

onde n é a carga do íon enolato quando não complexado.

O coeficiente de distribuição estequiométrica é 40 (concentração total de TTA em benzeno/concentração total de TTA em água) e em soluções ácidas diluídas o seu mais baixo valor é 37 em ácido perclórico 2 M e algumas vezes alcança valores bem maiores em elevadas concentrações de sais. Portanto, não mais que 2,5% do TTA está presente na fase aquosa em baixos valores de pH (81, 95).

A constante de ionização de TTA tem sido estudada por muitos autores e o valor máximo de pK_a é 6,38 num meio de força iônica zero e a 25 °C.

Em valores altos de pH o TTA muda de forma (é transformado no íon enolato) diminuindo o coeficiente de distribuição estequiométrica, e no pH 8 cerca de metade do TTA pode ser extraído para a fase aquosa. Entretanto, se o pH da solução aquosa ultrapassa 9 o TTA sofre decomposição em ácido trifluoroacético e acetiltiofeno⁽¹⁷⁾.

Então é necessário ajustar muito cuidadosamente o pH de soluções aquosas de TTA, não podendo ultrapassar 9, nem mesmo momentaneamente, porque esta ruptura do TTA tem uma velocidade muito maior do que a velocidade de enolização⁽⁸¹⁾.

Na fase benzênica o TTA está cerca de 11% na forma ceto-hidrato e o restante na forma enol⁽⁵⁷⁾. Em soluções ácidas diluídas 1,6% do TTA está na forma enólica e o restante na forma ceto-hidrato⁽⁸⁴⁾.

Além de muito difundido o uso de TTA para extrações de íons metálicos, também tem sido usado para determinações colorimétricas de vários metais, diretamente na fase orgânica, devido a coloração desenvolvida entre o TTA e estes íons metálicos^(18, 19, 20, 55, 73).

O emprego do TTA ultrapassa o âmbito das extrações por solventes e tem sido utilizado em várias outras técnicas de análise química como cromatografia, troca iônica e polarografia^(14, 15, 22, 25, 52).

II.4. Fosfato de tri-n-butila (TBP)

A introdução de extratores organofosforados neutros caracterizou um notável avanço no refinamento das teorias sobre a natureza dos processos de extração e dos efeitos das variáveis experimentais sobre estes processos.

A vasta quantidade de dados experimentais, incluindo trabalhos feitos com técnicas tais como ressonância magnética nuclear, espectroscopia no infravermelho e outros métodos físico-químicos, acumulados nos últimos anos, contri

buiu enormemente para ampliar o campo dos processos de extração por solventes.

Do ponto de vista tecnológico isto é certamente refletido numa completa substituição de éteres e cetonas no processamento de materiais brutos e reprocessamento de combustível nuclear. De fato, o primeiro estímulo para desenvolvimento de compostos organofosforados neutros surgiu da necessidade para reprocessamento de combustível nuclear, iniciado pelos trabalhos pioneiros realizados no Oak Ridge National Laboratory ⁽⁶²⁾.

O TBP é um dos mais familiares extratores deste tipo e tem sido amplamente utilizado ^(47, 62). Os compostos organofosforados neutros de maior interesse na extração de ácidos e sais são os ésteres de oxiácidos simples do fósforo e os fosfatos, dentre estes o TBP, de fórmula geral $(RO)_3PO$, é um dos principais grupos de extratores, derivados do ácido ortofosfórico.

O TBP é um líquido incolor de densidade 0,976 g/ml (25 °C), massa molecular 266,32, com ponto de fusão abaixo de - 80 °C e ponto de ebulição 160 - 162 °C a 15 mm de Hg e 143 - 145 °C a 8 mm de Hg, sofrendo decomposição a 289 °C. Possui a seguinte fórmula: ^(21, 36, 58)

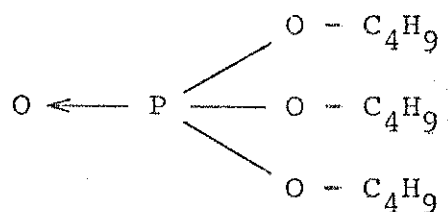


FIGURA 4 - Estrutura plana do TBP

Em soluções aquosas de sais neutros, a solubilidade do TBP diminui, como uma regra geral ⁽⁶²⁾. A solubilidade do TBP em água diminui com o aumento da temperatura ^(36, 62). Foi investigada a solubilidade do TBP em água de uma mistura

de TBP-diluyente ou mais precisamente, a distribuição do es ter entre água e vários solventes orgânicos imiscíveis em â gua. Os resultados, para benzeno e ciclohexano, colocados num gráfico solubilidade de TBP/água versus fração molar na fase orgânica, mostram que a solubilidade em água aumenta a medida que aumenta sua fração molar na fase orgânica (antes do contato com a água).

A solubilidade do TBP em água é maior quando o TBP está diluído em ciclohexano do que em benzeno⁽⁶²⁾.

O TBP é amplamente empregado na extração de lantanídeos e actinídeos e um dos compostos neutros organofosforados mais usados em extrações por solventes no estudo do sinergismo, como veremos na revisão bibliográfica, discutida mais adiante^(6, 12, 13, 34, 41, 46, 60, 63, 86, 96).

CAPÍTULO III

Revisão Bibliográfica

III.1. Sinergismo

Dados dois extratores S_1 e S_2 , foi observado que a sua mistura pode, sob condições experimentais bem definidas, provocar um aumento no coeficiente de distribuição (D) de certos metais, em relação àqueles coeficientes obtidos quando os ligantes são usados separadamente⁽⁶⁴⁾.

Irving⁽⁴⁵⁾ comenta que o termo sinergismo ocorreu na literatura de extrações por solventes em decorrência das observações feitas por pesquisadores norte-americanos. Este grupo, segundo assinala o autor⁽⁴⁵⁾, observou que extrações de urânio (VI), de uma solução aquosa, através de um hidrogenofosfato de dialquila em um solvente orgânico foram consideravelmente aumentadas pela adição de um composto organofosforado neutro G_3PO , onde G é um grupo alquila ou alcoxil.

No primeiro estudo apurado deste fenômeno, em 1958, Blake e colaboradores, de acordo com Irving⁽⁴⁵⁾, concluíram que o aumento do coeficiente de distribuição parecia sinergisticamente limitado às combinações de hidrogenofosfato de dialquila e reagentes neutros. E que, além disto, fazendo referência aos elementos U, Th, Al, Fe, V e alguns lantanídeos por eles estudados com os referidos ligantes, assinalaram que o urânio era o único metal extraído sinergisticamente. Ressalta ainda que Blake e colaboradores, posteriormente, registraram sinergismo em extrações de Pu(IV) e Pu(VI) com semelhantes misturas de complexantes.

O autor⁽⁴⁵⁾, entretanto, faz referência de que a primeira observação de um aumento da extração quando esta era feita com mistura de ligantes foi de Cunninghame e colaboradores. Estes notaram que TTA e TBP em benzeno extraía

praseodímio e neodímio de meio nítrico, de uma maneira muito mais efetiva do que os ligantes isoladamente. Os valores do coeficiente de distribuição (D) para o praseodímio era de 0,22 e o de neodímio 0,30 para extrações com TTA 0,2 M os quais aumentavam para aproximadamente 60 e 100, respectivamente, quando 5% ou mais de TBP era adicionado. Este aumento foi atribuído a uma provável formação dos complexos $M(TTA)_3$, $M(TTA)_2TBP.NO_3$, $MTTA(TBP)_2(NO_3)_2$ e $M(TBP)_3(NO_3)_3$.

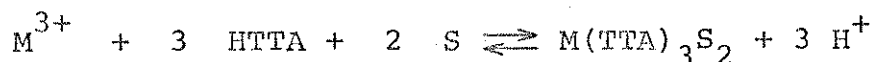
Nesta altura é interessante comentarmos o trabalho desenvolvido por Healy⁽³⁰⁾ onde procurou reexaminar aquele efetuado por Cunninghame a luz de um possível efeito sinérgico, à semelhança dos estudos iniciais do fenómeno, efetuados por Blake.

Healy⁽³⁰⁾ investigou este provável efeito sinérgico fazendo extrações de amerício e promécio, traçadores, de uma solução aquosa de ácido clorídrico 0,010 M com soluções de TTA 0,2 M ou fosfinóxido de tri-n-octila (TOPO) 0,2 M, em benzeno, assim como extrações dos mesmos metais, de igual fase aquosa, usando misturas das referidas soluções dos ligantes.

Constatou que os coeficientes de partição para amerício e promécio foram aumentados por um fator de 10^5 usando uma solução de TTA 0,15 M e de TOPO 0,05 M em benzeno quando comparados com o coeficiente de partição usando apenas TTA ou TOPO 0,2 M.

Efeitos sinérgicos semelhantes foram encontrados com TBP, fosfonato de dibutil butila (DBBP), fosfinóxido de trifenila (TPPO) e fosfato de trifenila (TPP). Dos resultados concluiu-se que os maiores efeitos sinérgicos são obtidos com os dois fosfinóxidos, um pouco menor com o fosfonato, apreciavelmente mais baixo com o TBP e o mais baixo de todos com o fosfato de trifenila onde a substituição do grupo butila por fenila dá ao oxigênio do grupo fosforila caráter menos básico. Mesmo assim o efeito sinérgico produzido com TTA e TPP é considerável.

Por técnicas bem definidas procurou estabelecer as espécies que estavam sendo extraídas, em benzeno, para amerício, promécio como também para cúrio e túlio e os respectivos valores das constantes de equilíbrio, concluindo, no geral, que as reações ocorrem de acordo com a equação:

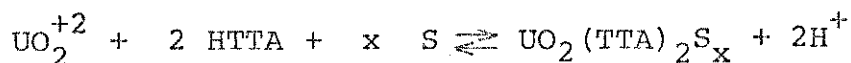


sendo a constante de equilíbrio:

$$K = \frac{[M(\text{TTA})_3\text{S}_2] [H^+]^3}{[M^{3+}] [\text{HTTA}]^3 [S]^2}$$

As extrações de urânio (VI) em benzeno com misturas de TTA com TOPO, TPPO, TBP e TPP, evidenciaram também a ocorrência de sinergismo e identificaram-se as espécies formadas como sendo $\text{UO}_2(\text{TTA})_2\text{TPP}$, $\text{UO}_2(\text{TTA})_2\text{TBP}$, $\text{UO}_2(\text{TTA})_2\text{TPPO}$ e $\text{UO}_2(\text{TTA})_2(\text{TOPO})_2$.

Quanto à reação, foi estabelecido que esta obedece a equação



sendo a constante de equilíbrio

$$K = \frac{[\text{UO}_2(\text{TTA})_2\text{S}_x] [H^+]^2}{[\text{UO}_2^{+2}] [\text{HTTA}]^2 [S]^x}$$

e o valor de K para cada espécie formada, fica assim resumido (espécies extraídas em benzeno):

Solvente	TOPO	TPPO	TBP	TPP
Espécies	$\text{UO}_2(\text{TTA})_2(\text{TOPO})_2$	$\text{UO}_2(\text{TTA})_2\text{TPPO}$	$\text{UO}_2(\text{TTA})_2\text{TBP}$	$\text{UO}_2(\text{TTA})_2\text{TPP}$
K	$4,1 \times 10^8$	$3,5 \times 10^3$	$3,0 \times 10^2$	0,48

Como no caso dos metais anteriores, aqui também o efeito sinérgico dos diferentes fosfatos ésteres está na mesma ordem das propriedades eletro-doadoras destes solventes. E novamente é interessante notar que o fosfato de trifenila, o qual praticamente não extrai o urânio, em mistura com TTA pode aumentar a extração centenas de vezes.

Efetuaram-se extrações de cálcio (II) em ciclohexano, de meio clorídrico, onde ocorreu também o fenômeno do sinergismo. No caso de uma mistura de TOPO 0,06 M e de TTA 0,18 M há um aumento de 10^5 na extração. Efeito sinérgico foi igualmente verificado com TBP, e identificaram-se as espécies extraídas como $\text{Ca}(\text{TTA})_2(\text{TBP})_2$ e $\text{Ca}(\text{TTA})_2(\text{TOPO})_2$, sendo as constantes de equilíbrio das misturas iguais a $5,4 \times 10^{-4}$ e $1,1 \times 10^{-2}$, respectivamente.

Com a substituição de 1% do TTA por TOPO, as extrações de tório (IV) apresentaram um aumento maior do que 10^4 .

As espécies extraídas usando TTA em misturas com TOPO, TBP e TPP foram identificadas como sendo de fórmula provável $\text{Th}(\text{TTA})_4\text{S}$ (sendo S o agente doador neutro). As constantes de equilíbrio das misturas apresentam os seguintes valores: $2,8 \times 10^{10}$, $7,0 \times 10^7$ e $3,5 \times 10^5$ para TOPO, TBP e TPP, respectivamente.

Na mesma época, Irving e Edgington⁽⁴¹⁾ tecendo considerações sobre as extrações de urânio com TBP e também com hidrogenofosfato de dialquila, focalizaram principalmente o aumento das extrações quando se utilizava misturas destes ligantes; e de acordo com suas análises do fenômeno do sinergismo, este poderia ocorrer em vários sistemas. Supunham que as condições suficientes seriam:

- 1) Um dos solventes ativos é capaz de neutralizar a carga do íon metálico, preferencialmente formando um complexo quelato.
- 2) O segundo solvente ativo é capaz de deslocar

car uma residual molécula de água de co ordenação deste complexo metálico, forma mente neutro, tornando-o menos hidrofíli co.

- 3) O segundo solvente ativo não é por si mes mo hidrofílico e coordena menos forte mente que o primeiro solvente (quelante).
- 4) O metal com o máximo número de coordena ção.
- 5) Que a geometria dos ligantes seja favorá vel.

Eles reportaram-se então ao trabalho de Cun^{ningham} que observara o aumento da extração de praseodímio e neodímio com TTA quando se adicionava TBP e resolveram ele ger um sistema para verificar suas hipóteses, decidindo fazer extrações de urânio (VI) de meio nítrico, usando misturas de TTA ou TBP ou fosfinóxido de tri-n-butila (TBPO).

As extrações foram realizadas por agitação, durante 24 horas, da fase orgânica (2 ml de ciclohexano) com igual volume de fase aquosa 0,01 M em HNO_3 contendo urânio (VI) traçador, numa concentração total de $1,025 \times 10^{-4}$ M. Os resul^tados obtidos, para uma concentração total dos ligantes igual a 0,02 M em ciclohexano são apresentados na tabela a seguir:

TABELA 1 - Coeficientes de distribuição (e %E) de u
rânio (VI) entre ácido nítrico 0,01 M e
misturas de TTA e TBP ou TBPO em ciclohex
xano (0,02M) (*)

TBP ou TBPO (%)	TTA-TBP		TTA-TBPO	
	D	%E	D	%E
0	0,063	5,9	0,063	5,9
2,5	10,16	91,0	546	99,8
5	17,6	94,6	763	99,9
10	29,5	96,7	-	-
20	-	-	854	99,9
30	56,2	98,2	894	99,9
45	65,9	98,5	-	-
50	-	-	995	99,9
55	51,0	98,0	-	-
60	42,8	97,7	-	-
70	30,0	96,7	810	99,9
80	21,9	95,6	723	99,9
90	2,56	71,9	576	99,8
95	1,03	50,7	325	99,7
100	0,00057	0,0	38,55	97,5

(*) Irving e Edgington⁽⁴¹⁾

Eles verificaram que, ao substituírem 20% do TTA por TBP, é alcançado um efeito sinérgico de 1000 vezes. Observaram também que ao substituírem 10% do TTA por TBPO, houve um aumento de 10.000 vezes (mantendo a molaridade da mistura constante, 0,02 M).

Após a descoberta deste pronunciado efeito sinérgico, fizeram um estudo detalhado do sistema, principal

mente visando esclarecer as espécies que estavam sendo extraídas.

Usaram a técnica de fazerem extrações com uma concentração fixa de um dos ligantes e do pH da fase aquosa, e variarem a concentração do outro ligante, sendo que após colocado num gráfico log do coeficiente de distribuição (D) versus log da concentração do ligante, o valor da tangente é igual ao número de moléculas do ligante que participa da espécie em extração.

Inicialmente a concentração de TTA 0,02 M foi mantida constante (em ciclohexano) e a concentração de TBP na solução foi variada de 10^{-5} até 0,02 M, com a fase aquosa 0,01 M em HNO_3 .

Esta mesma série de experimentos foi repetida conservando fixa a concentração de TTA nos valores de 0,01, 0,005 e 0,002 M, e a concentração de TBP variada como anteriormente para cada concentração de TTA fixa.

Foi efetuada uma série semelhante destes experimentos para TBPO ao invés de TBP, para constatar o número de moléculas de TBPO que figuravam nas espécies extraídas.

Uma outra série de experimentos foi feita na qual a concentração de TBP foi mantida constante em 0,002, 0,01, 0,005 e 0,002 M, respectivamente e variando a concentração de TTA entre 10^{-5} e 0,02 M.

Das extrações com a concentração de TTA fixa 0,02, 0,01, 0,005 e 0,002 M, respectivamente e variando a concentração de TBP de 10^{-5} a 0,02 M as tangentes apresentaram valor igual a 1, sugerindo que para cada mol de urânio extraído existe 1 de TBP.

Entretanto estas curvas obtidas apresentaram desvios a baixas concentrações de TBP (conc. de TBP menor ou igual à de urânio) e a concentrações muito altas de TBP (conc. de TBP maior que 0,02M).

Para o decréscimo dos valores das tangentes em concentrações muito baixas de TBP eles concluíram que isso

era devido ao fato de haver TBP insuficiente para transformar todo o urânio em complexos 1:1, o qual parece ocorrer em concentrações mais elevadas. Por outro lado os desvios verificados à concentrações mais elevadas de TBP (maior que 0,02 M) foram atribuídos à tendência dos ligantes (TTA e TBP) de se associarem. Tal associação, eles assinalam, é constatada por medidas no infravermelho e pode diminuir a concentração efetiva de cada componente.

Destes resultados fica claro que uma molécula de TBP está associada com cada átomo de urânio extraído. Entretanto seria de se perguntar se esta espécie conservaria as duas moléculas de TTA para cada urânio, conforme é conhecido da composição do quelato. Os autores fizeram outro gráfico (a partir do mesmo onde várias concentrações de TTA fixas foram usadas nas extrações com variação da concentração de TBP) e todas as curvas apresentaram uma tangente igual a dois; concluíram então que o urânio é extraído como $\text{UO}_2(\text{TTA})_2\text{TBP}$ de misturas de TTA e TBP onde a concentração de TTA é maior que a de TBP.

Eles consideraram também a hipótese onde a concentração de TBP é maior que a concentração de TTA. Sendo a extração de nitrato de uranila em TBP, como $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{TBP}$, um fato bem conhecido, restava saber como a composição das espécies extraídas variava quando em baixas concentrações de TTA.

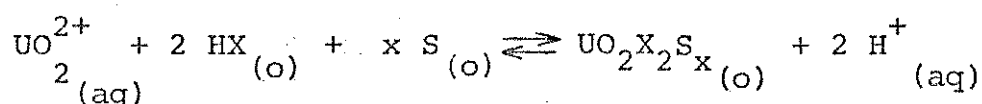
Então do gráfico obtido com as concentrações constantes de TBP em 0,02, 0,01, 0,005 e 0,002 M e variando as de TTA entre 10^{-5} e 0,02 M montou-se um outro gráfico com variações de concentração de TBP em função de concentrações fixas de TTA (em ambos a concentração de TBP maior ou igual a de TTA).

Usando os mesmos argumentos concluíram que baixas concentrações de TTA sugeriam haver um mol de TBP e 1 mol de TTA para cada íon uranila. E em concentrações de TTA superiores a 2×10^{-4} M havia dois moles de TTA e um de TBP

associado com cada íon uranila. Como uma das condições para a extração por solvente é que as espécies que passam para fase orgânica sejam formalmente neutras, julgaram razoável postular que quando a concentração de TTA é menor que 2×10^{-4} M a espécie predominante é $\text{UO}_2(\text{NO}_3)\text{TTA} \cdot \text{TBP}$ e quando a concentração de TTA é maior do que 2×10^{-4} M a composição da espécie predominante é $\text{UO}_2(\text{TTA})_2 \cdot \text{TBP}$.

Quanto aos resultados usando TBPO a baixas concentrações, obtiveram curvas com tangentes igual a um e a altas concentrações de TBPO encontraram tangentes igual a 3. Deste gráfico foram obtidos outros com concentrações fixas de TBPO, variando-se as de TTA cujos gráficos apresentaram curvas com tangentes igual a 2. Argumentaram os autores que os desvios verificados a altas concentrações de TBPO poderiam ser interpretados à semelhança dos verificados em altas concentrações de TBP, ou seja, a tendência dos ligantes se associarem (TTA e TBPO), e postularam que quando a concentração de TBPO é menor que 5×10^{-4} M a espécie extraída é $\text{UO}_2(\text{TTA})_2 \cdot \text{TBPO}$ e quando a concentração de TBPO é maior do que 5×10^{-4} M a espécie extraída é $\text{UO}_2(\text{TTA})_2 \cdot 3\text{TBPO}$.

Representaram todos os resultados pela equação geral (sendo $\text{HX} = \text{HTTA}$ e S o agente doador neutro):



sendo que para cada caso o valor da constante de equilíbrio da mistura K pode ser calculado pela expressão:

$$K = \frac{[\text{UO}_2\text{X}_2\text{S}_x]_{(o)} [\text{H}^+]^2_{(aq)}}{[\text{UO}_2^{2+}]_{(aq)} [\text{HX}]^2_{(o)} [\text{S}]^x_{(o)}}$$

sendo que (o) e (aq) significam fase orgânica e fase aquosa, respectivamente. Para $S = \text{TBP}$ $x=1$, para $S = \text{TBPO}$ $x=3$ e para a extração do íon uranila por TTA sozinho $x=0$. Os valores de K calculados dos resultados experimentais foram para $S = \text{TBP}$, aprox. $10^{3,9}$ (para concentrações de TTA alta e baixa) para $S = \text{TBPO}$ $10^{14,4}$ e para $\text{UO}_2(\text{TTA})_2$, $10^{-2,8}$.

Os autores consideraram ainda diversas teorias que tentavam explicar o efeito sinérgico, o decréscimo do sinergismo após atingir um máximo, tentando relacionar tudo isto com o número de coordenação apresentado pelo metal, que segundo as hipóteses apresentadas poderia ser 7 ou 8. O número de coordenação estaria intimamente relacionado com a maneeira pela qual o ligante neutro se ligaria ao quelato (se através de ponte de hidrogênio ou por deslocamento de água de coordenação e, neste caso, quantas moléculas de água de coordenação estariam presentes no quelato).

Ao discorrer sucintamente sobre estas hipóteses controversas ou incompletas para explicar o fenômeno na totalidade, é assinalado que o TBP desloca água de um aduto mais hidrofílico segundo a equação:



o efeito sinérgico pode prontamente ser explicado, sendo que a existência de complexo 1:1 de $\text{UO}_2(\text{TTA})_2$ e TBP havia sido confirmada espectrofotometricamente em soluções tão diluídas quanto 4×10^{-3} M e na presença de largo excesso de TBP. As sinalaram ainda que a explicação do sinergismo, como um efeito devido ao deslocamento de água solvatada por uma molécula mais fortemente coordenada e menos hidrofílica, poderia ser aplicada a todos os casos que eles focalizaram.

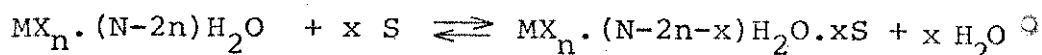
Além disto é citado que o aumento da extração de UO_2^{+2} por TTA em misturas com TBP também ocorre em altas concentrações de urânio (até 10^{-2} M) e de TTA (até 0,2 M).

Em dado momento são comparadas as propriedades dos complexos quelatos análogos de urânio (IV) e urânio (VI). O $\text{UO}_2(\text{TTA})_2$ é usualmente de coordenação insaturada, fracamente solúvel em solventes não polares como o benzeno, hexano, clorofórmio e tetracloreto de carbono, mas muito mais solúvel em solventes contendo oxigênio (ou nitrogênio), capazes de doar elétrons. Por outro lado os complexos quelatos de urânio (IV) de fórmula geral UX_4 ($\text{HX}=\text{TTA}$) são normalmente de coordenação saturada (número de coordenação igual a 8), facilmente solúveis em solventes não polares, mas fracamente solúveis em metanol ou éter. Assinalam que Martell e Calvin atribuem estas diferenças à coordenação direta entre o solvente polar e o átomo metálico central ao invés de interações polares ou pontes de hidrogênio entre as moléculas do solvente e os grupos unidos ao metal. Isto somente pode ocorrer (coordenação do solvente direta ao metal) quando o átomo central é de coordenação insaturada como nos complexos de UO_2^{2+} . Em complexos de urânio (VI) com beta-dicetonas o átomo de urânio parece ter um número de coordenação maior que seis, porém menor que oito. Se a molécula "extra" é de água o complexo como um todo poderá ser algo hidrofílico e não facilmente solúvel em solventes não polares. Se, entretanto, a água pode ser substituída por outra molécula doadora, menos hidrofílica, a situação pode ser revertida.

Baseados nestas argumentações esboçaram uma clara imagem do que seria o sinergismo, pelos menos para a extração de urânio (VI). Isto foi generalizado nos seguintes termos:

Considere-se um íon metálico M^{n+} de número máximo de coordenação N . Levando em conta que ele reage com um agente quelante HX , para dar as espécies neutras MX_n , as quais retêm uma molécula de água para completar sua camada de coordenação, o complexo hidratado $\text{MX}_n \cdot (N-2n)\text{H}_2\text{O}$ (considerando HX um ligante bidentado) pode ser suficientemente hidrofílico para assegurar uma maior solubilidade em água do que em

um solvente não polar e isto contribui para um baixo coefi
ciente de extração. Se entretanto uma segunda molécula doadora
ra (o componente neutro ou não iônico, S) está presente, algumas
mas ou todas estas moléculas de água poderão ser deslocadas,



e o complexo resultante poderá ser menos hidrofílico e mais
facilmente extraído. Nesta simples apresentação, a substituição
ção de água pelo "componente neutro" é focalizada como um desloc
locamento molécula por molécula. Isto não é necessário e propro
vavelmente poderia não ser o caso: pela coordenação de um
simples e volumoso ligante orgânico no lugar de uma simples momo
lécula de água haveria um efeito muito amplo no número de solsol
vatação devido ao grande efeito provocado na esfera de hidrahidra
tação.

Quando $2n + x = N$ o complexo estaria não
hidratado e com a coordenação saturada: ele estaria sem condicondi
ções de formar uma solvatação mais alta, a não ser que as momo
léculas doadoras pudessem unir-se através de outro sítio ao
invés de pelo átomo central, como por exemplo, através de ponpon
tes de hidrogênio.

Se o número de coordenação N é maior que 2n
(para um agente quelante bidentado) um efeito sinérgico podepode
ria ser possível devido à geometria do complexo metálico adapadap
tar-se para acomodar as moléculas doadoras adicionais (água
ou "compostos neutros"). Pela mesma razão nenhum efeito sinérsinér
gico poderia ser esperado na extração de urânio (IV) pela comcom
binação de agentes quelantes bidentados e ligantes neutros
porque o complexo UX_4 seria facilmente de coordenação saturasatura
da.

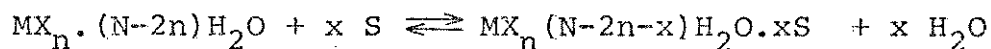
Irving e Edgington⁽⁴³⁾ dando continuidade
aos estudos de extração e especificamente de sinergismo fazem
um comentário, ou melhor, uma síntese do que foi dito anteante
riormente⁽⁴¹⁾ sobre a extração de urânio (VI) com TTA e TBP
(ou TBPO). Confirmam que certas misturas de TTA com TBP ou TBPO

em ciclohexano promovem extração de urânio (VI) de ácido nítrico de uma maneira mais efetiva do que os ligantes separadamente. Este efeito sinérgico poderia ser uma consequência da substituição de água da espécie em extração $\text{UO}_2\text{X}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{X}=\text{TTA}$) por uma molécula do ligante neutro TBP ou TBPO formando, portanto, um composto mais hidrofóbico $\text{UO}_2\text{X}_2 \cdot \text{TBP}$ ou $\text{UO}_2\text{X}_2 \cdot \text{TBPO}$, sendo estes complexos heptacoordenados.

É que a elevadas concentrações de TBPO as espécies extraídas apresentaram 3 moléculas deste ligante para cada molécula de uranila-TTA, sendo que seus trabalhos e medidas no infravermelho indicavam a adição de uma molécula de água, da mesma maneira.

Assinalam ainda que, se duas moléculas de TTA estão presentes e funcionando apenas como ligante monodentado o complexo $\text{UO}_2\text{X}_2 \cdot 3\text{TBPO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ poderia ser octacoordenado.

Considerando que o efeito sinérgico com o urânio (VI) depende basicamente de um mecanismo no qual a água ligada ao complexo quelato formalmente neutro MX_n é substituída por um grupo S menos hidrofílico, o processo poderia ser expresso em termos gerais da seguinte maneira:



onde N é o número máximo de coordenação para o cátion M, n-va lente e X é um ligante bidentado. Quando n fosse menor que $\text{N}/2$ ($n < \text{N}/2$) poderia haver possibilidade de efeito sinérgico, sendo $(\text{N}-2n)$ o número máximo de grupos neutros que poderia se unir ao complexo quelato (inicial).

Se por outro lado $n=\text{N}/2$ nenhum efeito sinérgico poderia ser previsto pelo mecanismo acima. Ele poderia ocorrer, entretanto, por outra via como por exemplo pelo deslocamento parcial ou completo de um dos grupos quelantes ou por dimerização.

Na série dos actinídeos ou lantanídeos onde

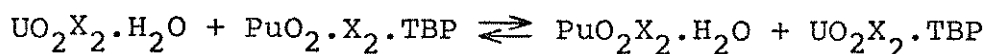
o valor de N é provavelmente oito, o efeito sinérgico poderá ser previsto para os actinídeos tri, penta e hexavalentes e para os lantanídeos trivalentes.

O efeito sinérgico não é previsto, portanto, para íons tetravalentes desde que $n = N/2$ em tais casos.

De acordo com estas previsões foram selecionados alguns metais para dar continuidade ao estudo e dentre os actinídeos, como já haviam constatado o sinergismo de urânio (hexavalente) com TTA em mistura com TBP ou TBPO, experimentaram plutônio (VI) e neptúncio (V) (43).

Constatou-se a ocorrência de sinergismo na extração tanto de plutônio (VI) quanto de neptúncio (V) com misturas de TTA e TBP. Usando a mesma técnica de "plotar" log do coeficiente de distribuição versus a variação da concentração de determinado reagente, e mantendo tanto a concentração do outro ligante fixa como as demais condições do sistema, concluíram que plutônio (VI) era extraído como $\text{PuO}_2(\text{TTA})_2 \cdot \text{TBP}$, aliás de acordo com aqueles resultados obtidos com urânio (VI).

Estabelecem uma comparação entre urânio (VI) e plutônio (VI), principalmente considerando a reação homogênea (se processando apenas na fase orgânica)



e que a constante de equilíbrio para esta reação é dada pela relação da constante de formação do aduto com urânio (VI), considerando-se que esta ocorra também na fase orgânica e a mesma constante para formação do aduto de plutônio, sendo que o valor desta relação é 126 mostrando que o TBP tem uma maior tendência de deslocar a água coordenada para o quelato de plutônio e, portanto, favorecendo o aduto com urânio (VI).

Se na equação acima a molécula de água é desprezada, poderá ser dito que a constante de formação do aduto de TBP com o complexo de urânio-TTA é maior do que aquela do TBP com plutônio-TTA.

Foram realizadas também extrações de neptúnio (V) que apesar de sua valência elevada reage como um íon monovalente NpO_2^+ . Houve a ocorrência de efeito sinérgico quando extraído com TTA e TBP em mistura.

Quanto à identificação das espécies em extração, determinaram ser neptúnio (V) extraído como $\text{HNpO}_2\text{X}_2 \cdot \text{TBP}$ ou $\text{NpO}_2\text{X} \cdot \text{HX} \cdot \text{TBP}$.

Ainda na sequência dos seus estudos sobre sinergismo, no caso de actinídeos, usaram Th(IV) , Np(IV) e Pu(IV) em extrações com misturas de TTA e TBP (ou TBPO) em ciclohexano⁽⁴⁴⁾.

Encontraram efeitos sinérgicos para estes metais com as referidas misturas.

É evidente que este efeito sinérgico não poderia ser previsto com base nos mecanismos apresentados anteriormente por se tratar de metais que formam com o ligante bidentado TTA (HX) quelatos de coordenação saturada.

As espécies em extração foram identificadas pelo uso da mesma técnica usada anteriormente, e encontraram-se os seguintes resultados (de ácido nítrico 1,0 M).

TABELA 2 - Extração de Th(IV) , Np(IV) e Pu(IV) com misturas de TTA e TBP (ou TBPO) (*)

METAIS	misturas de TTA e TBP log D/log conc. lig.		Misturas de TTA e TBPO log D/log conc. lig.	
	TTA	TBP	TTA	TBPO
tório (IV)	1-3	0,8-1,2	0,6	1,0
neptúnio (IV)	3	0,9	2,1	1,4
plutônio (IV)	3	0,6	2,4	1,2

(*) Irving e Edgington⁽⁴⁴⁾.

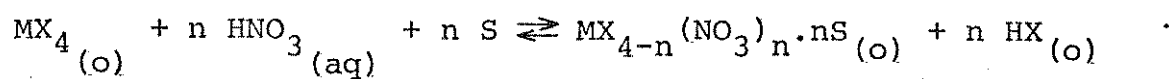
Obviamente o comportamento destes sistemas é mais complicado do que o daqueles que foram encontrados com os actínídeos hexavalentes. Julgaram impossível reproduzir os dados obtidos por uma série de linhas paralelas cujas tangentes estabelecessem a estequiometria das espécies extraídas em função dos ligantes utilizados, exclusivamente.

Consideraram também que o meio estava bastante ácido para impedir a hidrólise, descartando com isto a provável formação de espécies que apresentassem o ânion OH^- na molécula.

Como supunham os autores, nos sistemas em foco o efeito sinérgico não apresentava evidências de ser devido à substituição de uma molécula de água por um doador neutro ou a simples adição da molécula do doador neutro.

Conclui-se que uma ou mais moléculas do agente quelante são deslocadas do complexo, já com a coordenação saturada, por uma ou mais moléculas do agente doador neutro sendo que um equivalente número de ânions são simultaneamente coordenados a fim de preservar a eletroneutralidade. Este mecanismo é essencialmente o mesmo que tem sido proposto para explicar o efeito sinérgico em sistemas contendo misturas de um hidrogenofosfato de dialquila com um agente doador neutro (aliás também aventado por Cunningham nas extrações de Pr e Nd com TTA e TBP e o efeito sinérgico constatado).

Portanto, para extrações em ácido nítrico o mecanismo pode ser generalizado assim:



onde o valor de n aumenta à medida que a capacidade doadora e a estabilidade do complexo metal-TTA diminui. Para neptúncio e plutônio (IV) com $\text{S} = \text{TBP}$, $n = 1$ e na extração com misturas de TTA e TBP, parece envolver somente as espécies MX_4 e

$\text{MX}_3(\text{NO}_3) \cdot \text{TBP}$ (sendo $\text{M} = \text{Np}$ ou Pu). Para os mesmos metais agora em misturas de TTA com $\text{S} = \text{TBPO}$, $n = 1$ ou 2 , sendo que as espécies envolvidas na extração são: $\text{MX}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2 \text{TBPO}$, $\text{MX}_3(\text{NO}_3) \cdot \text{TBPO}$ e MX_4 . Em todos estes casos os complexos são octacoordenados.

Com tório (IV), na extração com misturas de TTA e TBP, também ocorre o deslocamento de moléculas do quelante e as espécies co-extraídas são ThX_4 , $\text{ThX}_3(\text{NO}_3)\text{TBP}$ e $\text{ThX}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{TBPO}$. Para extrações com misturas de TTA e TBPO o deslocamento das moléculas de quelante se processa em maior intensidade e extensão, extraíndo-se $\text{ThX}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{TBPO}$.

Dando prosseguimento aos seus estudos de sinergismo, os autores⁽⁴²⁾ resolveram investigar uma terra rara e escolheram európio (III) e devido à sua posição na tabela periódica procuraram estudar o amerício (III) como também outro actinídeo, o plutônio (III).

Fazem novamente referência ao trabalho de Cunningham e col. que mostraram ser a extração de praseodímio e neodímio sensivelmente incrementada pela adição de pequenas quantidades de TBP. Ainda para explicar o fenômeno postularam uma simultânea extração de mistura de complexos, ou seja, $\text{MX}_2(\text{NO}_3)\text{TBP}$ e $\text{MX}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{TBPO}$ com as espécies conhecidas MX_3 e $\text{M}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{TBP}$, sendo que em todas estas espécies o número de coordenação é seis. Está em desacordo com as previsões feitas pelos autores⁽⁴¹⁾, e se, como parece provável o número de coordenação pode aumentar para oito, observam os autores, o efeito sinérgico poderia estar ocorrendo de acordo com suas previsões⁽⁴¹⁾, segundo o mecanismo de adição de TBP ao tris-complexo MX_3 ao invés da substituição de uma ou mais moléculas do agente quelante.

A espécie $\text{EuX}_3 \cdot 2\text{TBP}$ foi determinada para as extrações de európio (III) em ciclohexano, com misturas de TTA e TBP.

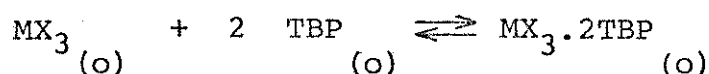
Irving e col.⁽⁴²⁾ fazem menção de que este resultado concorda com suas suposições⁽⁴¹⁾ mas está em desa

cordo com o que foi proposto por Cunningham. Novamente ressaltam que no caso em foco tudo concorre para que as espécies responsáveis pelo sinergismo sejam octacoordenadas, enquanto que nas previsões de Cunningham as espécies conservam o número de coordenação 6.

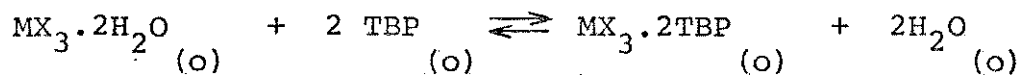
As diferenças entre estes resultados experimentais talvez sejam devidas às elevadíssimas concentrações utilizadas por Cunningham: 0,2 M de TTA e 1,2 M de TBP (30% m/v) e que o comportamento ideal somente pode ser considerado nas concentrações de TTA até 0,02 M e de TBP até 0,05 M, sendo que a concentrações mais elevadas os coeficientes de distribuição são sempre menores do que o esperado e as tangentes encontradas ($\log D / \log \text{conc. ligante}$) poderiam progressivamente diminuir com o aumento da concentração do reagente, conduzindo a falsos valores baixos para a razão molar dos componentes dos complexos extraídos.

Se a espécie $\text{EuX}_3 \cdot 2\text{TBP}$ foi estabelecida, no tam os autores⁽⁴²⁾, a possibilidade do tris-quelato EuX_3 tomar moléculas de água para formar $\text{EuX}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ não pode ser excluída embora isto não tenha sido verificado experimentalmente.

Então não era possível decidir inequivocamente entre a reação de adição



e a reação de substituição



como o mecanismo para o efeito sinérgico.

É claro que o número de coordenação poderá permanecer seis em todos os complexos de lantanídeos, sendo que seria necessário postular que na primeira reação a coor

denação do TBP somente é possível forçando duas moléculas de TTA(X) a atuar apenas como ligante monodentado, um processo que envolveria uma considerável perda de energia de quelação.

A espécie $\text{MX}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ da segunda reação seria considerada como de coordenação seis segundo a mesma hipótese. Em nossa opinião, dizem eles⁽⁴²⁾, isto parece menos provável, do que postular o aumento do número de coordenação para oito.

Encontrou-se para extrações de amerício em ciclohexano, a espécie $\text{AmX}_3 \cdot 2\text{TBP}$; para plutônio, no mesmo solvente, foi identificada a espécie $\text{PuX}_3 \cdot 2\text{TBP}$.

É comentado ainda pelos autores que, em misturas de TTA com TBPO estudos anteriores indicaram que a substituição de TBP pelo solvente mais fortemente doador, TBPO, introduziu uma variedade de complicações. A molécula do fosfínóido tende a substituir a molécula do quelante em maior ou menor extensão.

Foi determinado para o amerício (III) e europio (III) que ambos são extraídos como MX_3 em co-extração com as espécies $\text{MX}_2\text{NO}_3 \cdot 2\text{TBPO}$.

Estas informações obtidas a respeito da composição das espécies em mistura, responsáveis pelo sinergismo na extração por solventes, são contraditórias pelo fato de que duas moléculas de TBP podem se associar com a formação de um complexo octacoordenado $\text{MX}_3 \cdot 2\text{TBP}$ com Eu (III), Pu (III) ou Am (III) embora a coordenação de duas moléculas de TBPO invariavelmente causa o deslocamento de uma molécula de TTA, devido a fatores estéricos.

Se o complexo MX_3 é inicialmente hexacoordenado a formação de um complexo octacoordenado pode ocorrer através da inclusão de duas moléculas doadoras. Pelo uso de modelos é possível mostrar que duas moléculas de TBP podem ser introduzidas em um tris-quelato de TTA e um íon trivalente, sem muita dificuldade. Entretanto, se existe suficiente "espaço" para a coordenação de uma molécula de TBPO, a coordenação de uma segunda molécula é estericamente impedida, pela proximida

de de partes do ligante bidentado TTA, as quais poderão ser deslocados se as condições energéticas são favoráveis.

Continuam no tratamento deste assunto realçando que por meio de espectros no infravermelho, do tris-complexo de TTA com praseodímio, havia sido confirmada a presença de água coordenada. Poderia ser que todos os complexos de TTA com actínídeos e lantanídeos do tipo MX_3 pudessem aceitar moléculas de água e alcançar número de coordenação igual a 8 (oito): se isto é verdadeiro o caso da ação do TBP para formar as espécies extraídas $MX_3 \cdot 2TBP$ é simplesmente o caso de substituição de um ligante monodentado por outro de maior capacidade doadora, mantendo constante a octacoordenação.

E se o íon nitrato participa como um ligante monodentado numa espécie como $MX_2(NO_3) \cdot 2TBPO$ a coordenação seria formalmente igual a 7, a menos que ele contivesse também uma molécula de água, sendo que isto não poderia ser descoberto pelo método experimental utilizado por eles.

Portanto, se o íon nitrato atua como um ligante bidentado (como por exemplo no $UO_2(NO_3)_3^-$) a coordenação igual a oito é mantida.

Se o metal no complexo $MX_2(NO_3) \cdot 2TBPO$ apresenta um número máximo de coordenação igual a 6, apenas é necessário postular que os dois anéis quelatos formados pelas moléculas de TTA foram forçados e a perda da energia de quelação com a abertura destes anéis foi compensada pela coordenação de um grupo nitrato bidentado, duas moléculas de TBP monodentado e duas moléculas de TTA, sendo que cada uma exerce a função de ligante monodentado.

No curso dos primeiros trabalhos efetuados sobre o fenômeno do sinergismo, onde eram focalizados e analisadas todas as variáveis que pudessem concorrer em tais processos de extração, um dos aspectos abordados foi a influência do solvente, e em particular dos solventes ditos inertes.

Vimos nas considerações de Irving⁽⁴¹⁾ as influências que poderiam ser exercidas pelo solvente na extra

ção de quelatos as quais estariam intimamente relacionadas com o tipo de coordenação apresentada pelas espécies em extração. Ficou patenteado daquelas argumentações que solventes inertes tipo benzeno, ciclohexano, etc. não permitiam a fácil extração de espécies de coordenação insaturada.

Healy⁽³¹⁾ observou que os ditos solventes inertes podem ter uma influência muito grande no aumento da extração de metais por TTA mais um composto doador neutro e em muitos casos, muito maior do que o efeito sinérgico original.

Apresenta como um exemplo típico a comparação da extração de promécio onde o coeficiente de partição é tomado como a unidade para ambos os sistemas 0,01 M HCl/TTA (benzeno ou ciclohexano) e 0,010 M HCl/TBP (em benzeno ou ciclohexano), sendo que a adição de 5% do sistema TBP/benzeno ao sistema TTA/benzeno produz um aumento sinérgico de 1 para 500. Entretanto a adição de 5% do sistema TBP/ciclohexano ao sistema TTA/ciclohexano produz um aumento sinérgico de 1 para 10^6 .

Isto mostra que a substituição do "solvente inerte" benzeno por outro "solvente inerte" ciclohexano produz uma variação no coeficiente de partição de 2000, ou seja, um aumento muito maior do que apenas o efeito sinérgico em benzeno.

Os autores⁽³¹⁾ promoveram então um estudo sistemático deste fenômeno, usando íons trivalentes (Am, Cm, Tm, Pm), divalentes (Ca e UO_2) e tetravalente (Th) em extrações com TTA e doadores neutros como TBP, TPP e TOPO, em mistura.

Os resultados obtidos nas extrações de promécio de uma fase aquosa 0,010 M em HCl com a fase orgânica contendo TTA 0,18 M mais TBP 0,18 M em vários solventes são os seguintes:-

TABELA 3 - Efeito do diluente inerte na extração de promécio (*)

Solvente Inerte	ciclo hexano	Hexano	CCl_4	Benzeno	M.I.C.	CHCl_3	TTA/Bz (s/TBP)
Coef. Dist. (D)	5×10^4	2×10^3	5×10^2	2×10	6×10^{-1}	10^{-1}	10^{-4}

(*) Healy (31)

O número na última coluna é o coeficiente de distribuição (D) para o TTA isoladamente, onde não existe e efeito sinérgico. No caso de apenas TBP ou TTA, usando diferentes diluentes inertes, o coeficiente de distribuição varia por um fator menor do que 10.

Esta tabela mostra que o efeito sinérgico da adição de TBP em CHCl_3 , igual a 10^3 , é considerado pequeno em comparação com a diferença muito maior, 5×10^5 , quando a extração é feita no outro diluente inerte ciclohexano, ao invés de CHCl_3 .

Com o mesmo método utilizado em trabalho anterior para determinar as espécies obtidas nas extrações, inclusive para o próprio promécio (30), aqui também foi obtido um gráfico log D versus log concentração de TBP, mantendo fixa a concentração (molaridade) do TTA e a composição da fase aquosa, encontrando-se para o promécio e igualmente para o amerício uma tangente igual a 2, indicando a obtenção da espécie $\text{M}(\text{TTA})_3(\text{TBP})_2$.

Esta mesma tangente foi encontrada em diferentes níveis com todos os diluentes experimentados desde o ciclohexano até o clorofórmio, apesar do coeficiente de dis

tribuição variar de um fator maior do que 10^5 .

Além disso, verificou-se que a ordem de extração é inversa à ordem do aumento da polaridade dos diluentes. O autor experimentou o MIC (metilisobutilcetona), que é um solvente mais polar que o clorofórmio, sendo que o TTA mais MIC não tem um efeito sinérgico apreciável na extração de metais mas o MIC sózinho é um bom extrator para metais trivalentes. Foi constatado também que adição de TBP não tem praticamente nenhum efeito na extração de amerício e promécio com TTA 0,18 M em MIC (fase aquosa 0,010 M em HCl), mesmo quando 10^{-2} M de TBP foi adicionado à mistura, verificando-se a manifestação de tal efeito sinérgico sômente após a adição de quantidade superior a 10^{-1} M de TBP.

Nas extrações de promécio, túlio, amerício e cúrio com TTA em mistura com TBP em ciclohexano e benzeno, observou-se que no primeiro solvente todas as extrações apresentam maiores rendimentos que no segundo, sendo que túlio em baixas concentrações de TBP forma aduto contendo apenas uma molécula de TBP ao invés de duas.

O efeito do diluente nas extrações por sininergismo não se restringe, assinalam os autores, apenas ao sistema TTA/TBP verificando-se tal efeito quando houve a substituição do TBP por TOPO. Também neste sistema a baixas concentrações de TOPO o túlio apresenta apenas uma molécula de TOPO no aduto, ao invés de duas.

Usando ainda amerício e promécio efetuou-se extrações em benzeno e ciclohexano, porém usando TPP (muito pouco básico) que isoladamente não extrai metais trivalentes, esta mesma diferença é verificada: no ciclohexano o efeito sinérgico é maior que no benzeno.

O mesmo tipo de estudo comparativo foi feito para o íon uranila usando como diluentes tetracloreto de carbono, ciclohexano e benzeno. Através do mesmo tipo de gráfico obteve-se tangente igual a um para o sistema íon uranila/TTA/TBP indicando a formação da espécie $UO_2(TTA)_2TBP$, sen

do que o aumento do sinergismo com a mudança de diluente é a penas de 10, em violento contraste portanto, com a diferença obtida para o promécio, da ordem de 2000, quando passava do benzeno ao ciclohexano.

A substituição do TBP por TOPO mostrou uma variação no coeficiente de distribuição ainda menor entre os diluentes: ciclohexano, tetracloreto de carbono e benzeno; mas a tangente em função da concentração de TOPO mostrou um valor aproximadamente dois. Sugeriu ainda que a concentrações baixas de TOPO a tangente é igual a um e a altas concentrações é igual a três, indicando a formação das espécies $\text{UO}_2(\text{TTA})_2\text{TOPO}$ e $\text{UO}_2(\text{TTA})_2(\text{TOPO})_3$.

Usando o TPP (muito menos básico) no lugar de TBP também a variação do coeficiente entre o ciclohexano e benzeno é baixa, indicando um valor menor que 10 e as espécies extraídas igual a $\text{UO}_2(\text{TTA})_2\text{TPP}$.

O estudo do efeito do solvente foi realizado também com tório (IV), sendo que no sistema com TOPO / TTA nos solventes ciclohexano, benzeno e clorofórmio os respectivos coeficientes de distribuição sofrem uma variação de 2500:5:1 e indicou a formação da espécie $\text{Th}(\text{TTA})_4\text{TOPO}$ em todos os tres solventes. Este aumento do sinergismo é comparãvel àqueles apresentados pelo amerício, promécio, cúrio e túlio. Substituindo o TOPO por TBP o mesmo efeito se verifica, sendo a razão da extração para os três diluentes ciclohexano, benzeno e clorofórmio 1000 : 10 : 1, respectivamente. Forma-se a espécie $\text{Th}(\text{TTA})_4\text{TBP}$ em benzeno, sendo porém menos solúvel em benzeno que nos outros dois diluentes.

Os estudos com cálcio foram efetuados com TOPO/TTA nos diluentes ciclohexano e benzeno, indicando a formação da espécie $\text{Ca}(\text{TTA})_2(\text{TOPO})_2$ e uma razão no coeficiente de distribuição de 25:1 respectivamente. Logo o efeito do diluente na extração sinérgica de cálcio é apreciavelmente maior que o do íon uranila e muito menor do que para túlio, promécio, amerício, cúrio e tório.

Uma comparação entre os efeitos dos dois diluentes "inertes", ciclohexano e benzeno, para os metais experimentados, sob as mesmas condições no sistema M/TTA/éster é apresentada na tabela abaixo, onde os números significam as razões das extrações ciclohexano/benzeno.

TABELA 4 - Razão de extração para vários metais usando ciclohexano e benzeno (*)

	TOPO	TBP	TPP	ESPECIES
Th ⁴⁺	600	150	-	Th(TTA) ₄ S
M ³⁺	500	2000	500	M(TTA) ₃ S ₂
Ca ²⁺	25	-	-	Ca(TTA) ₂ S ₂
UO ₂ ²⁺	2-4	12	7	UO ₂ (TTA) ₂ S

(*) Healy⁽³¹⁾

Quando o ciclohexano é usado como diluente, todos os metais são mais extraídos do que em benzeno, e este efeito é muito grande para os metais trivalentes e tetravalentes utilizados, moderadamente pequeno para o cálcio, e muito pequeno para o urânio.

A ordem de aumento da extração para vários metais pelos esteres organofosforados é: TOPO > TBP > TPP, tanto para o éster isoladamente como também para a combinação do éster com TTA. Esta ordem é a esperada, baseando-se nas propriedades doadoras destes ésteres. Verificou-se ainda que a ordem de aumento da extração dos vários metais estudados (mantendo constante a fase aquosa, as concentrações de TTA e éster organofosforado) é numa ordem constante que é a ordem inversa de solubilidade da água nos diluentes.

Isto foi ilustrado tomando-se como referência o coeficiente de extração do promécio em vários diluentes e também a solubilidade da água nos mesmos solventes:

TABELA 5 - Relação entre o coeficiente de distribuição (D) do promécio com a água de solubilidade do diluente^(*)

diluyente	ciclohexano	Hexano	CCl ₄	Benzeno	CHCl ₃	Hexona (MIC)
Coef. dist. (D)	5×10^4	2×10^3	5×10^2	2×10	10^{-1}	6×10^{-1}
Sol. da água no dil. (g/l)	0,04	0,07	0,15	0,60	1,5	19

(*) Healy⁽³¹⁾

Metilisobutilcetona (MIC) aparece fora de lugar nesta tabela sendo que suas extrações são muito maiores do que as de clorofórmio, mas é porque ele forma um complexo e extrai o metal.

Salienta o autor que a tabela sugere que o efeito do diluente pode estar relacionado com o conteúdo de água do diluente puro e o dipolo induzido ou permanente.

Após os trabalhos feitos com os traçadores na investigação do sinergismo e também na identificação das espécies obtidas em tais extrações, vimos que Healy^(30, 31) em estudos de Th(IV), UO_2^{+2} , Pm (III) com TTA e ligantes neutros organofosforados (S) havia proposto para as espécies extraídas, as seguintes fórmulas: $\text{UO}_2(\text{TTA})_2\text{S}_1$, $\text{UO}_2(\text{TTA})_2\text{S}_3$, $\text{Th}(\text{TTA})_4\text{S}_1$ e $\text{Pm}(\text{TTA})_3\text{S}_2$.

Entretanto, em outro estudo, Healy e col.⁽³³⁾ fizeram o isolamento de complexos sólidos da série de uranila

e de tório: UO_2^{+2} , Th(IV) e Nd(III) e fizeram as análises elementar e por espectrofotometria de absorção. Os complexos de lantanídeos foram preparados permanecendo como óleos e não solidificando. Nas medidas espectrais verificaram que em todos os sistemas $\text{H}_2\text{O}/\text{M}^{+n}/\text{HTTA}/\text{S}$, mantendo-se constante todos os constituintes exceto TTA ou S, uma altura máxima de pico pode ser obtida. Também as possíveis fórmulas para as espécies extraídas foram confirmadas em concentrações muito maiores do que aquelas usadas anteriormente em níveis de traçadores. Então os estudos indicaram que a mesma fórmula para as espécies foram encontradas em níveis de traçadores, a nível de milimoles e nos sólidos e óleos.

Usaram como agente doador neutro (S) TBP, TOPO, e como a N-n-butilacetanilida (BAA) mostrou dar grandes efeitos sinérgicos com TTA, também foi experimentada.

Dos complexos sólidos obtidos foi efetuada a análise elementar fornecendo resultados compatíveis com aqueles já enunciados quando dos trabalhos com traçadores, quanto à composição das espécies.

Quanto aos resultados com complexos de urânio (VI) com TTA em mistura com TBP ou TOPO, após a dissolução em benzeno e hexano, foram obtidos espectros no ultravioleta e visível mostrando suas características bandas de absorção.

Após a obtenção destes espectros de complexos sólidos de urânio(VI) dissolvidos, eles procuraram obter os mesmos tipos de espectros porém agora em solução, ou seja, extraídos na fase orgânica.

Como já haviam notado, em soluções extremamente diluídas (soluções de sais de urânio menor do que 10^{-5} molar), a composição encontrada foi a mesma que em trabalhos com traçadores ou seja $\text{UO}_2(\text{TTA})_2\text{S}_1$ onde S é um aditivo neutro como o TBP, DBBP ou TOPO. Segundo eles, duas espécies foram encontradas, ao se usar o último aditivo TOPO: $\text{UO}_2(\text{TTA})_2(\text{TOPO})_1$ e $\text{UO}_2(\text{TTA})_2(\text{TOPO})_3$.

Entre as amidas que exercem um forte efeito sinérgico sobre o sistema metal-TTA a N-n-butilacetanilida é mostrada aqui como exemplo. Novamente as medidas espectrofotométricas confirmam o trabalho em nível de traçadores, ou seja, a espécie $\text{UO}_2(\text{TTA})_2(\text{BAA})_1$.

Quanto ao trabalho com tório (IV) tanto os experimentos com traçador em solução (visto anteriormente) como a macroanálise dos complexos sólidos indicam que a fórmula com TBP é $\text{Th}(\text{TTA})_4(\text{TBP})_1$. O método que eles usaram foi semelhante àquele utilizado para urânio (VI). Então as evidências espectrofotométricas confirmam que existe 1 mol de TBP para 1 mol de Th no complexo. A uma concentração constante de tório e TTA a adição gradual de TBP provoca um aumento na altura do pico em 350 nm até um máximo, quando a relação de Th/TBP é igual a 1.

No sistema Th/TTA/TOPO a relação tório/TTA (máximo em 345 nm) é 1:4 e no sistema Th/TTA/BAA a relação Th/BAA é 1:1 (máximo em 388 nm).

Usando a mesma técnica espectrofotométrica, aplicada ao estudo de urânio (VI) e Th (IV) vista anteriormente, no sistema Nd/TTA/TOPO apresentam o complexo como $\text{Nd}(\text{TTA})_3(\text{TOPO})_2$ o qual confere com estudos feitos com o metal em níveis de traçadores. Com BAA, foi indicada a fórmula $\text{Nd}(\text{TTA})_3(\text{BAA})_2$.

Portanto, este trabalho com espectros de absorção confirma as fórmulas obtidas para os complexos de urânio, tório e neodímio, tanto no trabalho com traçadores como daquele com complexos sólidos.

Isto indica que em várias concentrações parece haver as mesmas espécies em solução. Também não há diferenças observáveis, espectrofotometricamente, nas espécies $\text{UO}_2(\text{TTA})_2$ TOPO e $\text{UO}_2(\text{TTA})_2(\text{TOPO})_3$.

Além dos estudos⁽³³⁾ com espectros no ultravioleta e no visível de complexos de Th(IV), UO_2^{+2} e Nd(III), com TTA e doador neutro, procurando elucidar as espécies ex

traídas quando da ocorrência de sinergismo, este mesmo grupo levou a efeito outros estudos deste mesmo sistema, porém ampliando as informações obtidas, com espectros no infravermelho⁽²³⁾.

Os resultados obtidos neste estudo⁽²³⁾ parecem eliminar para os compostos metal/S/TTA uma estrutura envolvendo somente TTA bidentado. De acordo com seus resultados os autores sugerem estruturas contendo TTA monodentado e bidentado no complexo.

Healy⁽³⁰⁾ descreveu um grande aumento da extração (sinergismo) para cations di, tri e tetravalentes no sistema $H_2O/M^{+n}/TTA/S$ onde S é um éster neutro organofosforado.

Em estudo posterior⁽³⁵⁾ com estes mesmos cations di, tri e tetravalentes, $Th(IV)$, UO_2^{+2} , $Am(III)$, $Pm(III)$, foi demonstrado que o éster neutro organofosforado pode ser substituído por cetonas, álcoois e amidas e além disso que o TTA em mistura com sulfóxidos ou aminas também desenvolve efeitos sinérgicos.

Duas outras alternativas para o TTA foram igualmente verificadas, ou seja, que 8-hidroquinolina e cupferron, cada um deles quando em mistura com TBP apresenta efeito sinérgico.

Foi ainda verificado que muitos álcoois em mistura com TTA apresentam sinergismo com os cations di, tri, e tetravalentes.

Dentre os álcoois mais ativos com relação ao sinergismo poderia ser citado o 1-decanol e o 2-Etil-1-Hexanol (EHA), sendo que as espécies identificadas em trabalhos em nível de traçadores foi $Th(TTA)_4EHA$, $Am(TTA)_3(EHA)_2$ e $Pm(TTA)_3(EHA)_2$.

Como um exemplo deste sinergismo Healy e col.⁽³⁵⁾ fazem referência ao fato de que a adição de cerca de 2% de 2-Etil-1-Hexanol (EHA) para uma solução de TTA 0,15 M em ciclohexano aumenta o coeficiente de partição de amerício

ou promécio por um fator de 200 para 300.

O fato destes álcoois e também cetonas mais TTA exibirem o fenômeno do sinergismo mostra que ele não é confinado a solventes fortemente eletro-doadores.

Duas das mais fortes cetonas doadoras são metilisobutilcetona (MIC) e metilisopropilcetona, sendo que o MIC extrai as espécies $\text{Am}(\text{TTA})_3(\text{MIC})_2$ e $\text{Pm}(\text{TTA})_3(\text{MIC})_2$.

Ressaltam os autores que tem sido referido na literatura ser a extração de metais com TTA muito maior se a hexona (MIC) for utilizada no lugar de benzeno como solvente; entretanto nenhuma razão é suscitada como responsável por isto.

Eles verificaram que a gradual substituição de benzeno por MIC provoca um aumento no coeficiente de partição à medida que as espécies $\text{M}(\text{TTA})_x(\text{MIC})_y$ são formadas. Eventualmente o coeficiente de partição diminui novamente num valor relativamente pequeno quando o benzeno é completamente substituído por MIC.

Quanto ao uso de N-n-butilacetanilida com TTA, um grande efeito sinérgico foi verificado na extração de tório, sendo obtido um aumento na extração maior do que 10^4 , e as espécies extraídas foram identificadas em trabalhos a nível de traçadores como $\text{Th}(\text{TTA})_4\text{BAA}$. O UO_2^{+2} é extraído com TTA e BAA como $\text{UO}_2(\text{TTA})_2\text{BAA}$ sendo espécies confirmadas tanto em trabalhos com traçadores como em macro-quantidades, e os espectros no visível e ultravioleta também confirmam estas espécies.

De acordo com Healy e col. (35), Blake em seus estudos de sinergismo de extrações de urânio com misturas de hidrogenofosfato de dialquila e certos ésteres neutros organofosforados notaram que para concentrações de éster acima de determinado valor nenhum sinergismo ocorria e, de fato, um decrêscimo na extração foi verificado.

Com alguns ácidos fosforados não ocorreu si

nergismo, havendo um imediato decréscimo na extração em comparação com o ácido isoladamente. Segundo Healy⁽³⁵⁾, Blake considerou que isto era devido a interação entre o ácido e o êster. Este fenômeno é denominado antisinergismo.

A natureza da interação foi examinada⁽²⁴⁾ e considerada ser devida à formação de um produto de associação entre o ácido e os ésteres neutros.

Conforme comenta Healy⁽³⁵⁾, o antisinergismo que é o reverso do sinergismo, havia sido considerado por outros autores como devido à interação entre os agentes sinérgicos: ácido mais éster.

Inicialmente imaginaram que este antisinergismo fosse devido, da mesma maneira, a uma interação entre o ácido (HTTA) e o éster TBP para formar um produto de associação.

Empregaram neste estudo a mesma técnica, de construir um gráfico log do coeficiente de distribuição D versus concentração de um dos ligantes, mantendo fixa a concentração do outro ligante, do metal e da composição da fase aquosa.

Trabalhando com o sistema $H_2O/Th/HTTA/S$, onde S é TBP ou outros ésteres organofosforados, encontraram valores positivos das tangentes das curvas (sinérgica), seguida de tangentes negativas (antisinérgica). Curvas de igual comportamento foram encontradas quando usaram N-n-butilacetanilida (BAA) e etilhexil álcool (EHA) ao invés de S.

Eles observaram também que se 2-Etil-1-Hexanol (EHA) ou N-n-butilacetanilida (BAA) fosse gradualmente adicionada ao determinado sistema sinérgico $H_2O/Th/0,01\text{ M TTA}/0,01\text{ M TBP}$ havia a ocorrência de antisinergismo. As retas obtidas (também de tangente -2) vinham coincidir com a parte antisinérgica dos sistemas $H_2O/Th/0,01\text{ M TTA}/BAA$ ou $H_2O/Th/0,01\text{ M TTA}/EHA$. Isto também foi constatado para outros álcoois, amidas, cetonas e éteres, todos produzindo igual comportamento antisinérgico quando adicionados ao sistema $H_2O/Th/0,01\text{ M TTA}/0,01\text{ M TBP}$ / hexano. Além disto os ditos diluentes inertes tais como benze

no ou clorofórmio quando adicionados a este sistema também produziam igual comportamento. Baseados nestes dados parecia di fícil que o antisinergismo, no caso do tório, seja devido à interação direta entre o TTA com o TBP ou outro solvente doa dor ou não doador.

Fizeram outras experiências substituindo tó rio por amêrcio e promécio e obtiveram os mesmos resultados, variando apenas o grau em que se verificou o comportamento an tisinérgico. Com urânio (VI) (uranila) constataram o mesmo tipo de comportamento antisinérgico.

Os autores ⁽³⁵⁾ ressaltam em sua explanação que os únicos constituintes comuns nas fases orgânicas destes sistemas discutidos são o TTA e o conteúdo de água. Destacam ainda que para diferentes solventes doadores encontram o mes mo comportamento sinérgico e antisinérgico e, além disto, que os ditos diluentes dão comportamento antisinérgico similares.

Isto indica que em todo o sistema (no está gio sinérgico e antisinérgico) o $M(TTA)_x$ permanece como uma u nidade na fase orgânica (sendo x a valência do metal). Isto leva à consideração de que a água na fase orgânica tem um a preciável efeito na destruição do complexo anidro sinérgico $M(TTA)_x S_Y$.

Além dos metais discutidos, na maioria acti nídeos e lantanídeos, o sinergismo foi registrado com diver sos outros metais, tendo Irving e Edgington ⁽⁴⁶⁾ constatado a ocorrência de sinergismo em extrações de cobalto(II), zinco(II) e cobre (II), de meio clorídrico, em ciclohexano com mis turas de TTA com TBP ou TBPO.

Um aumento na concentração de TBP de 10^{-4} a 10^{-2} M produziu um aumento no coeficiente de distribuição (D) do cobre de somente 10 vezes, comparado com 10^2 para o zinco e aproximadamente 10^3 para cobalto, sendo que a influência do TBPO no efeito sinérgico se mostrou mais acentuada ⁽⁴⁶⁾.

Por outro lado, embora TTA tenha sido muito

utilizado como agente quelante nos sistemas sinérgicos, uma grande variedade de outras beta-dicetonas apresentou bons resultados e dentre elas poderiam ser citadas as similares tri e hexafluoroacetilacetonas, acetilacetona e benzoilacetona, sendo que agentes nitrogenados tais como o cupferron, 8-hidroxiquinolina e dimetilglioxima têm apresentado o mesmo efeito⁽⁶⁴⁾. Para muitos quelatos metálicos formados com estes agentes é fato conhecido que eles facilmente reagem com um ligante neutro para formar adutos de coordenação saturada.

Tem sido demonstrado também que o componente neutro dos sistemas sinérgicos podem ser outros compostos além de ésteres organofosforados, tais como álcoois, cetonas, aminas, amidas, éteres, fenóis, ésteres carboxílicos⁽⁶⁴⁾.

Então, o sinergismo tem sido amplamente investigado sob os mais variados enfoques e consequentemente tornado claro que o fenômeno do sinergismo é muito mais abrangente do que preconizavam os primeiros trabalhos realizados neste campo⁽⁶⁴⁾.

Desta maneira os estudos de sinergismo foram estendidos a vários metais nos mais diversos sistemas, tanto que em extrações de zinco⁽¹⁰⁶⁾ com muitos reagentes tais como TTA, 1-fenil-3-metil-4-benzoil-pirazolona-5 (PhMBP), difenilcarbazona (DPhC), ditizona, 8-mercaptoquinolina e dietil ditiocarbamato de sódio (DEDTC) em misturas com TBP, em benzeno, foi observado que com TTA, PhMBP e DPhC os coeficientes de distribuição eram significativamente aumentados, caracterizando a ocorrência de sinergismo.

Um estudo comparativo⁽²⁸⁾ da extração de níquel (II) com soluções de DPhC e de misturas de DPhC e TBP em benzeno, como função do pH, mostrou que o metal é muito mais extraído quando as soluções de DPhC contêm TBP em mistura.

O níquel (II), que na forma de beta-dicetonato, mesmo em condições enérgicas de agitação e relativamente altas concentrações de quelantes, apresenta baixíssimos ren-

dimentos de extração ou praticamente não extrai em solventes inertes, teve a sua extração em benzeno sensivelmente aumentada em virtude da adição de bases piridínicas⁽⁵³⁾.

Este aumento na extração do níquel foi caracterizado como sendo efeito do sinergismo, havendo a formação de adutos entre o quelato e as bases piridínicas⁽⁵³⁾.

III.2. Extrações de Fe, Cu, Co, Ni, Zn e U

III.2.1. Ferro

Usando-se benzeno como extrator, ferro (III) foi estudado como quelato de TTA e estabelecido um método para extração rápida e determinação colorimétrica direta na fase orgânica⁽⁵⁵⁾.

As leituras foram desenvolvidas a 460 nm, pois o complexo vermelho intenso de ferro-TTA apresenta uma forte absorção abaixo de 400 nm; entretanto nesta faixa o TTA também absorve fortemente, e na região de 460 nm a contribuição do TTA para a absorção praticamente não existe.

Foi estabelecido também que da faixa de pH estudada para a curva de extração (entre 0,7 e 4,4) em pH igual a 2,0 a extração era quantitativa e entre 1,5 e 2,7 maior do que 90%, para uma quantidade de ferro de 100 µg TTA 0,15 M em benzeno, com 10 minutos de agitação⁽⁵⁵⁾.

Outro estudo de extração ferro(III) com TTA foi promovido também em benzeno, entretanto com TTA 0,25 M e agitação de 2 horas e com duas extrações conseguiu-se 97% de rendimento em pH igual a 4,0⁽¹⁶⁾.

Num sumário dos coeficientes de extração de TTA⁽⁸¹⁾ com vários metais é assinalado que nas extrações com TTA 0,2 M em benzeno a extração do metal é lenta, levando mais de 10 horas para atingir o equilíbrio. As

fases aquosas foi adicionado dicromato para evitar a redução do metal, possivelmente um dos fatores que influenciavam no processo da extração, quanto ao rendimento⁽⁸¹⁾.

Como a extração de ferro (III) de ácido perclórico, por TTA em benzeno, de um modo geral é muito lenta e o equilíbrio é alcançado após um tempo razoável (usando TTA 0,5 M alcança um valor constante após uma hora de agitação), conseguiu-se um aumento considerável nesta extração por adição tiocianato⁽²⁵⁾. Além deste aumento na velocidade da extração foi conseguido posteriormente, pelo uso da mistura MIC-benzeno como solvente, um aumento apreciável no rendimento da extração⁽²⁶⁾.

Extrações de ferro (III) com TTA em xileno foram obtidas de ácido nítrico, constatando-se que 95% do metal é extraído com TTA 0,5 M quando a concentração de ácido na fase aquosa está em torno de 12 molar⁽⁷⁴⁾, experiência realizada à temperatura ambiente.

Visando determinar os coeficientes de distribuição do quelato metálico de ferro (III) com TTA entre MIC e uma fase aquosa, em função do pH, foi efetuado um estudo na faixa entre 0,4 e 3,0⁽⁴⁹⁾. Determinou-se que o metal pode ser separado de Ca, Sr, Ba e Ra em apenas uma extração, porém não pode ser separado de Co, Cu, Ni e Pb.

Por cromatografia de papel conseguiu-se a separação do quelato de Fe-TTA de cobre, cobalto, níquel e manganês tendo como eluente uma mistura de benzeno/etanol/ácido acético⁽¹⁴⁾.

Explorando as potencialidades de um sistema em fase única constituído de água/acetona/benzeno (ou ciclohexano) na extração de íons metálicos, Martins além do estudo do Cu e Co também estudou o comportamento de ferro (III) com TTA, tanto em meio clorídrico como em perclórico⁽⁶⁶⁾.

Aliás dos estudos de complexação com este metal ficou evidente a conveniência de se trabalhar

em meio perclórico por causa do alto grau de complexação que se registrou, em comparação com aquela obtida em meio clorídrico⁽⁶⁶⁾.

Inclusive este metal foi usado muito mais extensamente do que Cu e Co por ter sido empregado como metal teste para determinar o comportamento de muitas variáveis no estudo do sistema em fase única água/acetona/benzeno⁽⁶⁹⁾. Para testes qualitativos verificou-se que Fe apresenta-se muito melhor do que Cu e Co: a cor verde do complexo Cu-TTA não é muito intensa e só para concentrações muito grandes (acima de uns 20 µg/ml) tornava-se mais forte, sendo a cor amarelo-castanha do complexo de Co-TTA também fraca e o cobalto apresentando a desvantagem de só complexar-se em FU em valores altos de pH_{fu}; já o complexo vermelho de Fe-TTA mostrou-se perceptível para poucos µg de metal (acima de 2-3 µg/ml)⁽⁶⁹⁾.

Quanto à extrações, já nos testes iniciais e sem maiores refinamentos da técnica, foram obtidos rendimentos superiores a 95% e posteriormente conseguiu-se extrações próximas de 100% que indicavam a validade do processo⁽⁶⁹⁾.

Em outro estudo de sistema em fase única com água/etanol/MIC, este metal também foi usado amplamente na verificação das diversas variáveis do sistema⁽⁹⁰⁾.

Este trabalho foi desenvolvido com metal em meio nítrico, e a curva de complexação com 5 ml de TTA 0,10 (em 14,5 ml de FU) apresentou um máximo em pH_{fu} 6 e a leitura foi feita a 410 nm.

Foram obtidos rendimentos de extração deste metal igual a 100% em pH_{fu} igual a 2,0, sendo que em pH_{fu} zero e extração já se apresentava igual a 67%, portanto num nível bem elevado⁽⁹⁰⁾.

III.2.2. Cobre

Cobre (II) fornece uma solução de cor esverdeada quando em contato com TTA em benzeno⁽⁵⁴⁾. Este agente quelante foi utilizado para extração de cobre em nível de miligramas e a determinação do quelato extraído feita por colorimetria na fase orgânica, diretamente. A concentração ótima de TTA é de 0,15 M a qual fornece extrações quantitativas na faixa de pH 2,4-6,0. O quelato de cobre exibe uma forte absorção abaixo de 400 nm, caindo gradualmente e tornando-se desprezível a 750 nm; as medidas foram realizadas a 430 nm região onde a absorção do reagente é mínima⁽⁵⁴⁾.

O máximo de absorção do quelato de cobre com TTA apresentava um máximo em torno de 340 nm, entretanto para determinações colorimétricas havia a desvantagem do TTA residual possuir forte absorção nesta faixa⁽⁵⁾.

Um método foi desenvolvido e que constava da eliminação do TTA residual por agitação da fase orgânica (clorofórmio) com hidróxido de sódio, sem entretanto afetar os quelatos formados; a leitura colorimétrica foi efetuada a 344 nm. O método mostrou-se bastante sensível nesta faixa, sem a influência do TTA residual⁽⁵⁾.

Usando esta mesma técnica de remover o TTA residual com hidróxido de sódio, estes mesmos autores promoveram a extração de quelatos de cobre com TTA em ciclohexano porém adicionando piridina, que pela formação de adutos inibe uma provável dissociação do quelato quando da lavagem com hidróxido de sódio⁽³⁾.

A determinação do metal extraído foi realizada espectrofotometricamente, com leituras a 340 nm.

Através de cromatografia de papel foi estudada a separação do quelato de cobre com TTA, de níquel e manganês, como também os fatores que influenciavam nestas separações cromatográficas^(14, 15).

Estudos sobre a distribuição do complexo de cobre-TTA entre MIC-fase aquosa indicaram que na faixa de pH estudada, ou seja 0,2-4,3, o pH 1,6 figurou como

o ponto onde a distribuição entre as fases MIC-água era igual (49).

Outro estudo através de cromatografia de papel foi realizado, porém usando TBP como solvente para separar cobre de níquel em várias concentrações de ácido clorídrico⁽¹⁰⁰⁾.

Há também registro de um estudo por extração por solvente de Cu (II) na forma de complexo com tiocianato empregando TBP como solvente⁽⁷²⁾, inclusive observando os efeitos da temperatura na extração.

Cobre (II) foi também estudado num sistema em fase única de água/acetona/ciclohexano usando-se TTA como agente complexante e o metal em meio clorídrico, nítrico e perclórico⁽⁶⁷⁾.

Nas investigações efetuadas neste meio, concernentes à complexação, também houve indicação de uma competição entre o cloreto e o TTA pelo íon metálico, sendo que das curvas de complexação obtidas nos meios nítrico e perclórico estas tinham início em pH_{fu} muito baixo, portanto sem nenhum problema de competição. Estas leituras de absorbância foram feitas em comprimento de onda fixo de 400 e 420 nm.

Quanto às extrações, foram efetuadas tanto em benzeno como em ciclohexano, usando 10 ml de TTA 0,10 M num volume total de fase única de 54 ml e pH_{fu} igual a 5,0 sendo que as extrações foram mais favorecidas em benzeno (70).

Num sistema em fase única constituído por água/etanol/MIC o quelato de cobre-TTA apresentou um pico máximo em 395 nm, medido contra um branco como referência, ou seja, uma solução igual à amostra, porém não contendo cobre⁽⁹¹⁾. O metal encontrava-se em meio nítrico. Foi obtida neste sistema a curva de complexação, medida a 405 nm, região onde o TTA não apresenta absorção. A complexação máxima ocorreu em pH_{fu} igual a 6,0. Também em pH_{fu} igual a 6,0 conseguiu-se extrações quantitativas do metal, com 5 ml de

TTA 0,10 M num volume de 14,5 ml de fase única⁽⁹¹⁾.

III.2.3. Cobalto

No estudo da separação de cobalto dentre os reagentes utilizados, TTA figura como um dos mais amplamente empregados. Esta utilização compreende muitos métodos, como por exemplo a cromatografia gasosa onde o metal é separado e determinado sob a forma de quelato com o referido reagente, aproveitando-se neste caso a volatilidade e a estabilidade térmica do quelato⁽⁵¹⁾. Em extrações por solvente líquido-líquido obtém-se a transferência do metal para uma fase orgânica sob a forma de tenoiltrifluoroacetato^(50, 87).

Em extrações por solventes com TTA obtém-se o quelato de cobalto di-hidratado⁽¹⁰⁵⁾ que sofre uma grande influência no grau de extração dependendo do solvente que é utilizado no processo.

Além de ser separado como quelato de TTA, o cobalto pode ser também determinado diretamente, em alguns casos, na fase orgânica aproveitando-se as propriedades do próprio tenoiltrifluoroacetato em métodos de determinação colorimétrica⁽¹⁹⁾.

O quelato de cobalto com TTA apresenta-se di-hidratado, sua extração de um modo geral não se efetua diretamente e quando se realiza o faz de maneira lenta e incompleta⁽⁵⁰⁾ quando são utilizados solventes ditos inertes ou seja, que não exerçam aparentemente nenhum tipo de interação com o quelato de cobalto formado no processo de extração.

Estas moléculas de água coordenadas no quelato facilitam a sua permanência na fase aquosa e, portanto, impedem ou dificultam a sua extração em solventes orgânicos tais como o benzeno ou tetracloreto de carbono⁽¹⁰⁵⁾.

Nestas mesmas investigações, e dentro da mesma linha de raciocínio, verificou-se que a extra

ção destes compostos de cobalto se processa com uma eficiência muito maior e também numa extensão bem mais ampla quando são empregados solventes contendo oxigênio doador. Solventes estes tais como alcoois e cetonas, que deslocam a água inserindo-se diretamente na coordenação do quelato, isto é, numa interação direta com o íon metálico que compõe o quelato ou então num tipo de interação por ponte de hidrogênio. Esta interação se traduziria num bloqueio destas moléculas de água de coordenação, provocando em ambos os casos uma menor afinidade do quelato com a fase aquosa e uma maior interação do quelato com a fase orgânica⁽¹⁰⁵⁾, e consequentemente uma distribuição muito maior do quelato na fase orgânica. Proliferaram as extrações usando solventes contendo grupos com oxigênio doador na extração de cobalto, ou então usando-se o que poderia se chamar de um método indireto, ou seja a utilização de um solvente catalogado como inerte mas usando-se o artifício de juntar-se ao solvente determinada quantidade de um solvente contendo oxigênio doador.

Explorando este artifício De e colaboradores⁽¹⁹⁾ efetuaram extração de cobalto em benzeno empregando o TTA como agente quelante. Usaram porém acetona como agente ativo na promoção de uma maior solubilidade do quelato em benzeno, e fizeram a determinação colorimétrica diretamente na fase orgânica, aproveitando a coloração amarelo brilhante do quelato extraído e com leitura a 430 nm. O pico de absorção máximo do quelato de cobalto nesta fase orgânica com acetona dá-se em 410 nm; entretanto nesta região o TTA já apresenta absorção apreciável na concentração utilizada, e as leituras foram feitas a 430 nm. Considera-se que em comprimentos de onda além de 420 nm o TTA praticamente não absorve e o quelato ainda neste comprimento de onda apresenta uma absorção ótima para leitura, caindo a um valor desprezível somente em comprimentos de onda além de 600 nm. Este estudo mostrou que em pH acima de 5,1 cobalto é extraído quantitativamente com TTA 0,15 M, numa relação de acetona-benzeno de 15:5,

relação que como era de se esperar também afeta o percentual de extração, sendo esta relação a estabelecida como ideal.

Como os quelatos de cobalto com TTA são de coordenação insaturada, e portanto pouco solúveis em solventes inertes devido as moléculas de água de coordenação, a extração dos quelatos de cobalto-TTA foi também efetuada em 1,2 dicloroetano pela adição de bases de amônia quaternária, as quais deslocam moléculas de água de coordenação do quelato, facilitando a extração⁽⁷⁹⁾.

A extração de cobalto fixado em resina de troca iônica (Amberlyt 15), com TTA, também foi realizada com a utilização de bases piridínicas, em vários solventes orgânicos⁽⁹⁷⁾. Cobalto foi quantitativamente extraído usando o TTA em tetracloreto de carbono e em benzeno na presença de piridina, na concentração de TTA 4-14 % e 4-6% (v/v), respectivamente. No caso da solução de TTA em clorofórmio a extratibilidade foi menor que 98%. A reduzida extração do cobalto em etanol é devido à provável interação entre o solvente e o TTA. O efeito da natureza do solvente na extração de cobalto da resina decresce na ordem: tetracloreto de carbono, benzeno, clorofórmio e etanol⁽⁹⁷⁾.

A separação dos quelatos de cobalto com TTA, de outros íons, foi efetuada por cromatografia de papel através de uma mistura de benzeno, metanol e ácido acético, que mostrou-se bastante eficiente⁽¹⁴⁾.

Estes estudos foram ampliados no sentido de se verificar fatores como a relação dos valores de R_f , polarização, polarizabilidade e solubilidade dos quelatos, cujos fatores influenciavam a separação dos quelatos⁽¹⁵⁾.

Num estudo da distribuição para os quelatos de cobalto com TTA entre MIC-fase aquosa, foi assinalado que em pH 3,8 havia igual distribuição do metal entre as duas fases⁽⁴⁹⁾.

Um outro ligante utilizado para extrações de cobalto é o TBP⁽⁸⁾ notadamente no campo da radioquímica com o emprego de traçadores. Entretanto outros estudos demonstraram também a exequibilidade do uso do TBP para extrações de cobalto numa quantidade de material da ordem de 50 µg/20 ml de fase aquosa, dispensando-se o uso de traçadores e determinando-se o produto da extração através de espectrofotometria com sal R-Nitroso, sendo o TBP dissolvido em terebentina⁽¹²⁾ que neste caso funciona como solvente.

O TBP também foi utilizado na separação de cobalto por extração por solventes e também por cromatografia de papel⁽¹⁰⁰⁾. Neste caso a quantidade de cobalto era de 100 mg/50 ml de fase aquosa, com HCl.

Também por cromatografia de papel conseguiu-se separar cobalto de níquel, utilizando-se o TBP, sendo que o TBP é equilibrado com ácido clorídrico (9 a 10 M) e misturado com metanol numa proporção de 2:1⁽¹⁰¹⁾.

Como é evidente, a quantidade de cobalto foi utilizada numa ordem de grandeza que ultrapassa em larga escala os métodos onde são utilizados traçadores. O cobalto foi determinado, conforme a quantidade, tanto eletroliticamente como colorimetricamente, com o uso de sulfosalicilato.

Irving e Edgington estudando as possibilidade da mistura de TTA e TBP funcionar sinergisticamente para vários metais, incluíram o cobalto, que também foi estudado sob este aspecto em extrações em meio clorídrico em nível de traços e o rendimento da extração foi avaliado por técnicas radioquímicas⁽⁴⁶⁾, registrando-se a ocorrência do sinergismo.

Entretanto outros estudos de sinergismo foram levados a efeito, usando o TTA como agente quelante e outros compostos como bases piridínicas as quais formam adutos com os quelatos, facilitando a extração⁽²⁾.

Em estudos de extração por solventes em fase única usando um sistema de água/acetona/ benzeno ou ciclohexano em equilíbrio e o TTA como agente quelante, Martins⁽⁶⁷⁾ discutiu a complexação do cobalto neste sistema em equilíbrio.

As curvas de complexação foram obtidas usando o metal em meio clorídrico e em meio perclórico, evidenciando que neste a complexação era muito mais efetiva, provavelmente devido a uma competição entre o cloreto e o TTA pelo íon metálico, no sistema em fase única⁽⁶⁷⁾, usando ciclohexano como extrator.

Quanto às extrações propriamente ditas, foram efetuadas com o metal em meio perclórico por a apresentar maior complexação e também usado o benzeno, além do ciclohexano como agente extrator⁽⁷⁰⁾. Concluiu-se que o benzeno favorecia a extração de cobalto bem mais que o ciclohexano numa ordem de grandeza de 3 a quatro vezes.

Outra investigação foi efetuada com cobalto e TTA, em fase única, num sistema constituído de água/etanol/MIC, sendo que o quelato de cobalto neste sistema apresentou um máximo de absorção em 396 nm, obtido contra uma referência que era uma fase única, sem metal, e tirado no pH do sistema (pH_{fu}) igual a 6,8⁽⁹³⁾.

A curva de complexação obtida foi medida no comprimento de onda fixo igual a 420 nm fora da faixa de absorção do reagente, que se localiza a 390 nm. O máximo de complexação verificou-se em pH_{fu} igual a 7,0 usando 5 ml de TTA 0,10 M⁽⁹³⁾.

No tocante às extrações de cobalto neste sistema constituído por água/etanol/MIC foram efetuadas numa faixa de 0 a 6,8 apresentando resultados quantitativos numa faixa de pH_{fu} entre 6,0 e 6,8⁽⁹³⁾.

III.2.4. Níquel

Considerando o fato do TTA formar quelatos intensamente coloridos, relativamente estáveis, de fácil formação com muitos íons metálicos e de serem insolúveis em fase aquosa e solúveis em diversos solventes orgânicos, com os dados dos coeficientes de partição foi desenvolvido um estudo para separação de níquel (II) de misturas com ferro-cobalto, ferro - manganês, cobre-manganês por cromatografia de papel⁽¹⁴⁾.

Neste método de separação foi usada uma mistura de solventes consistindo de benzeno, metanol e ácido acético. As misturas de quelatos feitas de soluções puras de quelatos foram facilmente resolvidas e também misturas de quelatos formados pela adição de TTA a uma mistura dos metais em fase aquosa foi da mesma maneira prontamente resolvida.

O aumento da polaridade do solvente, ou seja um aumento na concentração de metanol promoveu um maior valor de R_f para cada quelato⁽¹⁵⁾.

Extrações de níquel (II) com TTA, também foram efetuadas em soluções de benzeno em mistura com acetona e a coloração verde do quelato nesta fase benzeno-acetona prestou-se para determinação colorimétrica direta, sendo que apesar do quelato apresentar um pico máximo de absorção a 410 nm as leituras foram feitas a 420 nm onde o branco apresentava um mínimo de absorção⁽²⁰⁾.

Os quelatos de níquel (II) com TTA são de coordenação insaturada e sua extração em solventes inertes é extremamente difícil por causa das moléculas de água envolvidas⁽⁷⁹⁾.

Uma das maneiras de se conseguir a extração de tais quelatos em 1,2 dicloroetano foi a adição de bases de amônia quaternária cuja ação era no sentido de deslocar estas moléculas de água de coordenação⁽⁷⁹⁾.

Das bases de amônia quaternária o cloreto de tetradecildimetilbenzilamonio e o brometo de ce

tiltrimetilamonio foram usadas, as quais mostraram dois efeitos no processo de extração: o de formar um quelato altamente coordenado e também o de associar-se a este quelato altamente coordenado⁽⁷⁹⁾.

Outro trabalho desenvolvido com níquel (II) fixado numa resina mostrou que este íon pode ser removido quantitativamente com o uso de TTA na presença de piridina⁽⁸⁰⁾.

Qualquer porção de níquel (II) fixado na resina não pode ser removido pelo TTA isoladamente em meio orgânico, mas a adição de uma pequena porção de piridina ou água-piridina foi altamente efetiva⁽⁸⁰⁾. Após a adição de piridina à solução de TTA em contato com o Ni (II) na forma de resina, uma cor verde foi desenvolvida no meio orgânico, indicando a formação de $\text{Ni}(\text{TTA})_2\text{Py}_2$, sendo que mais de 99% de níquel pôde ser removido da resina pela adição da mistura piridina-água na proporção de 30:1 até 100:1, estando o TTA dissolvido em tetracloreto de carbono⁽⁸⁰⁾. Dos solventes utilizados o benzeno apresentou a mesma percentagem de extração que o tetracloreto de carbono (99%), sendo que o baixo percentual de extração em álcool etílico foi atribuído a uma provável interação do solvente com o TTA⁽⁸⁰⁾.

Num estudo sobre a seletividade na extração de cobalto e níquel com TTA e bases piridínicas, usando-se benzeno como extrator, ficou evidenciado que dentre as bases utilizadas as picolinas (alfa, beta e gama), lutidinas (2,4 e 2,6), 3 amino-piridina, piperidina e anilina favorecem a extração de níquel⁽²⁾.

Empregando a dietilamina como agente sinérgico, também foram investigados a extração líquido-líquido e a cromatografia por fase gasosa dos quelatos metálicos de níquel-TTA, em benzeno^(50, 51).

A determinação do coeficiente de distribuição do quelato de níquel com TTA foi efetuada usando Metilisobutilcetona (MIC) como solvente, sendo que em pH= 3,3

a distribuição entre a fase aquosa e orgânica era igual⁽⁴⁹⁾.

Investigando-se um sistema em fase única constituído de água/etanol/MIC foram realizados estudos de complexação de níquel com TTA, sendo que o quelato de níquel neste sistema apresentou absorção máxima em 399 nm⁽⁹²⁾.

Ao comparar com o espectro do quelato obtido em extração líquido-líquido convencional, com benzeno-acetona verificou-se que o quelato em fase única apresentou o máximo de absorção em comprimento de onda maior, talvez devido ao uso de MIC e etanol.

Quanto à curva de complexação obtida, as leituras foram feitas em 404 nm numa faixa de pH_{fu} entre 0 - 8,6 fora da faixa de absorção máxima do TTA neste sistema, sendo que a curva apresentou um máximo ao redor de pH_{fu} 7 decaindo rapidamente a partir deste ponto⁽⁹²⁾.

Extrações quantitativas de Ni com TTA 0,10 M em MIC foram obtidas em pH_{fu} igual 6,4⁽⁹²⁾.

III.2.5. Zinco

Extrações de zinco (II) em benzeno usando TTA em mistura com TBP foram realizadas visando estabelecer a termodinâmica da extração sinérgica do metal⁽⁷⁸⁾. Deste estudo os valores das equações das extrações indicaram que a formação do aduto entre o TBP e o quelato envolve a expansão do número de coordenação do átomo central de 4 para 5.

Em outro estudo onde se procurava elucidar a natureza do sinergismo através dos adutos formados, o aduto de Zn (II) com TTA e TOPO foi preparado por agitação de fase aquosa do metal com fase orgânica de n-hexano contendo os complexantes, e submetidos à análise elementar, dentre outras⁽⁹⁸⁾. Também obtiveram o aduto de zinco com TTA, di-hi

dratado, e adicionando-o a uma solução de TOPO em CCl_4 efetuaram o estudo de ressonância magnética nuclear (RMN) ⁽⁵⁹⁾.

Estes mesmos autores também promoveram uma série de extrações deste metal, a nível de traçador, em vários solventes contendo 0,01 M de TTA e TOPO numa relação de 2:1, o pH da fase aquosa em 4,8 e determinaram o coeficiente de distribuição do metal nos vários solventes utilizados. Os valores destes coeficientes de distribuição apresentaram-se diversos de acordo com a mudança de solvente ⁽⁵⁹⁾.

Obtiveram também o aduto de zinco com TTA e TBP e estudaram a solubilidade do aduto em vários solventes, como também seus estudos em espectroscopia de infravermelho ⁽⁵⁹⁾.

Em soluções de hexano levaram a efeito a extração de zinco em nível de traçador, de meio perclórico, com TTA em mistura com TOPO obtendo-se a estequiometria do aduto formado ⁽⁹⁹⁾.

Neste mesmo trabalho ainda utilizando os ligantes TTA e TOPO foi verificado também o comportamento do sistema por adição de excesso de TOPO, registrando-se a ocorrência de destruição do sinergismo, sendo que foi estabelecida uma comparação com outra beta-dicetona, a hexafluoroacetilacetona (HFA), em mistura com TOPO ⁽⁹⁹⁾. Verificou-se diferenças entre os dois tipos de quelantes, principalmente no tocante à destruição do sinergismo, sendo que estes experimentos foram feitos a duas temperaturas diferentes: 40 e 26° C.

É registrado um outro estudo com Zn (II) e TTA, onde os investigadores isolam os adutos do metal com TTA e base piridínica (piridina e gama-picolina) e além da análise elementar fazem estudos de espectroscopia no infravermelho para elucidar a estrutura dos adutos visando contribuir para a compreensão do fenômeno do sinergismo que ocorre nas extrações deste metal ⁽⁴⁾.

Num estudo da distribuição de vários metais entre uma fase constituída unicamente de TBP e meio clorídrico, constatou-se que o coeficiente de distribuição máximo deste metal é quando se tem uma fase aquosa aproximadamente 4 M em ácido clorídrico⁽⁴⁸⁾.

Verificando também a adsorção deste metal em uma resina de troca iônica constatou-se que a adsorção máxima se verifica quando o metal se encontra em meio clorídrico entre 2-4 molar⁽⁴⁸⁾.

Estudando-se comparativamente as extrações de vários metais, e dentre eles o zinco de meio bromídrico e perclórico, com Trilaurilamina (TLA) e TBP, respectivamente, pôde-se constatar que ao tomar o coeficiente de distribuição em função da concentração do ácido bromídrico a extração do zinco é ligeiramente favorecida com o uso da amina⁽⁷⁾.

As extrações efetuadas em meio perclórico com TBP numa concentração de 50% em xileno apresentou resultados baixíssimos, ou seja, valores de E sempre menores do que 0,001 numa faixa de molaridade da fase aquosa que variava de 1,16 até 11,60, sendo que TLA 0,06 M em xileno também apresentou os mesmos resultados nas mesmas condições⁽⁷⁾.

Outro estudo de distribuição do zinco foi efetuado com TBP (100%), sendo que a fase aquosa continha ácido bromídrico ou brometo de lítio⁽⁷⁵⁾. Os resultados mostram que a extração é mais eficiente quando a fase aquosa contém brometo de lítio.

Irving e Edgington⁽⁴⁰⁾ estudando a extração de metais por TBP, de meio clorídrico, concluem que do ponto de vista de separações analíticas os dados obtidos sugeriam úteis possibilidades, como por exemplo a separação entre zinco e urânio em concentrações de ácido altas ou baixas.

Num estudo de extração de zinco

por solventes organofosforados, é estabelecida uma comparação entre a extração deste metal em meio clorídrico e meio nítrico por TBP⁽¹³⁾. As curvas relativas ao coeficiente de distribuição em função da concentração do ácido na fase aquosa apresentam comportamentos diferentes⁽¹³⁾. Da faixa de concentração estudada, entre 0 e 12 molar para ambos os ácidos, temos que em meio clorídrico a extração é mais eficiente em concentração de ácido mais baixa, apresentando um alto valor de extração a 4,0 molar de ácido clorídrico, enquanto nessa mesma concentração para o ácido nítrico a extração é baixíssima (praticamente não existe) apresentando alguma extração apenas acima de 8,0 M de ácido nítrico^(13, 48).

É demonstrado ainda que em níveis de traços zinco pode ser separado de cobalto e manganês em meio clorídrico, na faixa de concentração de ácido clorídrico entre 2 e 4 M zinco é extraído em torno de 95%, e os outros metais literalmente não extraem, começando a apresentar extrações acima de 5 molar em ácido clorídrico, sendo que o cobalto de maneira mais acentuada do que o manganês⁽¹³⁾.

Foi estudada também a influência da concentração de zinco sobre a extração por TBP (100%), efetuada de meio clorídrico⁽¹³⁾. Na faixa de concentrações de ácido clorídrico estudada, que variou de 0 a 12 molar, notou-se que para concentrações de 1,0, 0,5 e 0,05 M de cloreto de zinco os coeficientes de distribuição aumentaram nesta mesma ordem, porém numa diferença muito pequena e para cada uma destas concentrações de zinco praticamente não houve variação na faixa de concentração ácida estudada.

Entretanto, para as concentrações 0,2 M, 0,1 M e traços, a extração máxima para cada concentração do metal foi em torno de 4 molar de ácido, caindo logo a seguir e havia uma diferença razoável nos coeficientes de distribuição entre as diferentes concentrações, principalmente neste ponto de máxima extração⁽¹³⁾.

III.2.6. Urânio

Baseado na observação de que a adição de TBP aumentava notavelmente a extração de praseodímio e neodímio por TTA, desenvolveram-se investigações no sentido de verificar o comportamento da extração de urânio (VI) de meio nítrico, utilizando-se os mesmos agentes complexantes (41) em ciclohexano.

De fato a extração mostrava o mesmo comportamento observado para praseodímio e neodímio no que se refere ao rendimento da extração, ou seja, foi registrado também um aumento considerável quando do uso dos reagentes em mistura, sendo que, usando-se TBPO ao invés de TBP em mistura com TTA, o aumento da extração era maior ainda (41).

Um outro trabalho foi desenvolvido com o mesmo objetivo de observar a extração de urânio (VI) em presença de misturas de complexantes e utilizou-se também TTA com TBP e outros reagentes organofosforados (30).

Observou-se também um incremento na extração em proporções notáveis, à semelhança do anterior (41), sendo que neste a extração foi efetuada de meio clorídrico, com benzeno, apresentando resultados um pouco menores do que aquele (30).

Em ambos trabalhos (30, 41) foram identificadas as espécies formadas, havendo compatibilidade entre os dois, sendo que também promoveram o cálculo da constante de formação das espécies em mistura e no trabalho em meio nítrico a constante de formação do aduto apresentou valor igual a 10^4 e a constante calculada em meio clorídrico apresentou valor igual a 3×10^2 . Entretanto esta diferença de resultados é atribuída ao fato de que a primeira foi obtida por extrações de urânio em ciclohexano e a segunda (menor) em benzeno (30).

Continuando os estudos de estrut

ra dos complexos de urânio com TTA e ésteres organofosforados e principalmente o TBP, foram isolados estes adutos e feita a nálise elementar, como também espectroscopia no infravermelho (23).

Além disto foi efetuada a obtenção destes adutos sólidos e os respectivos espectros no ultravioleta comparados com aqueles espectros obtidos diretamente da fase orgânica onde foram extraídos estes adutos. Apresentaram diferenças quanto à localização dos picos e de um modo geral houve concordância entre a estequiometria do aduto, obtido pelos diferentes métodos (33).

Foi observado um efeito marcante dos solventes inertes na extração de terras raras trivalentes e actinídeos quando extraídos de meio clorídrico com TTA em mistura com TBP (31).

Usando como solventes ciclohexano e benzeno foi promovida a extração de urânio (VI) com a mesma mistura de ligantes e foi confirmada a estequiometria do aduto $UO_2(TTA)_2TBP$ para ambos os solventes; havia entretanto uma diferença no coeficiente de distribuição por um fator de 10 em acentuado contraste com o promécio que apresenta uma diferença no coeficiente de distribuição por um fator de 2000 (31).

Um outro aspecto que foi estudado com urânio em mistura com TTA e TBP, foi o fato de que a extração com a mistura de ligantes aumentava até certo ponto em função do éster e daí em diante havia uma queda no percentual de extração (35).

Num estudo para determinar as condições ótimas para extração de nitrato de uranila de ácido nítrico por TBP (em querosene) foi estudado o efeito da concentração de ácido nítrico, concentração do nitrato de uranila e temperatura (86).

Os resultados obtidos denotaram mais de 97% no rendimento quando a solução do nitrato com uma concentra

ção menor do que 10 g/l, 6 molar em ácido nítrico, era extraída com uma solução de TBP em querosene a 19%, trabalhando-se numa temperatura de 20°C.

Numa investigação⁽⁷⁷⁾ sobre o mecanismo da extração do nitrato de urânio por TBP é dada uma visão geral do equilíbrio de partição entre a fase aquosa e o TBP, e o sumário das medidas efetuadas podem ser resumidas assim:

- a) No caso onde se adiciona ácido nítrico o coeficiente de distribuição de urânio é constante quando a concentração de urânio é baixa e a concentração do ácido nítrico é mantida constante, e por outro lado quando não existe ácido nítrico no meio, um coeficiente de distribuição constante não pode ser obtido;
- b) A concentração de urânio na fase orgânica aumenta com a concentração de urânio na fase aquosa e alcança um valor constante que corresponde à concentração de urânio como $UO_2(NO_3)_2(TBP)_2$
- c) O coeficiente de distribuição do urânio aumenta com o aumento da concentração de ácido nítrico na fase aquosa, alcança um valor máximo e então decresce gradualmente (valor máximo em torno 5-6 molar);
- d) O coeficiente de distribuição do urânio é aproximadamente proporcional ao quadrado da concentração de TBP na fase orgânica, quando as concentrações de urânio e ácido são baixas e a concentração de nitrato é mantida constante;
- e) O coeficiente de distribuição de urânio diminui com o aumento da temperatura;
- f) O coeficiente de distribuição do ácido nítrico, coexistindo com o urânio diminui gradualmente com o aumento da concentração de urânio na fase aquosa, mas no caso onde a concentração de ácido nítrico é baixa o coeficiente de distribuição de urânio alcança um valor máximo e então diminui

gradualmente;

- g) A influência da concentração do ácido nítrico na fase aquosa sobre o coeficiente de distribuição do ácido nítrico é notável quando a concentração de urânio é baixa. Entretanto, esta influência fica menor com o aumento da concentração de urânio na fase aquosa e finalmente o coeficiente de distribuição do ácido nítrico fica aproximadamente constante novamente em função da concentração de ácido nítrico na fase aquosa quando a concentração de urânio é maior do que 0,1 M.

Os autores⁽⁷⁷⁾, frisam que destas considerações muitas informações em torno do mecanismo da extração por TBP podem ser obtidas.

Os itens b e d indicam que a formação do complexo de urânio com TBP na fase orgânica é provável.

Eles estimam do item e que esta reação pode ser uma reação exotérmica. Já os itens c e f também sugerem que o ácido nítrico é também extraído junto com o urânio pelo TBP e ambas reações têm lugar competitivamente⁽⁷⁷⁾.

Extrações de urânio de meio nítrico e clorídrico, foram conduzidas com TBP em querosene, visando observar os efeitos de álcoois (metanol, etanol, 2-propanol) e acetona no coeficiente de distribuição⁽⁸⁸⁾.

Foi constatado, então, que a extração de urânio de ambos os ácidos aumenta com o aumento da concentração de acetona e diminui com a concentração dos álcoois.

Outro estudo de extração de urânio com TTA foi desenvolvido, aproveitando a coloração amarela do complexo em benzeno, para a determinação de miligramas de urânio.

Os autores⁽⁵⁶⁾ trabalhando com TTA 0,15 M em benzeno verificaram que entre pH 3,5 e 8,0 ocorria

extração quantitativa, com agitação por 10 minutos. Com concentrações mais diluídas do quelante, por exemplo 0,01 M, a extração apresentou-se mais lenta.

As leituras foram feitas a 430 nm apesar do quelato de urânio com TTA ter um máximo de absorção a 410 nm; entretanto nesta faixa o TTA também apresenta considerável absorção⁽⁵⁶⁾.

III.3. Extração e complexação de Fe, Cu e Co com TTA no sistema FU água/acetona/benzeno (ou ciclohexano)

O sistema fase única estudado inicialmente⁽⁶⁵⁾ foi constituído de água/acetona/benzeno ou ciclohexano numa relação em volume de 10:100:25, respectivamente, tendo a acetona como consoluta e o benzeno ou ciclohexano como solvente extrator e os íons metálicos estudados foram: Fe, Cu e Co.

Os testes iniciais foram feitos com estes metais e principalmente o ferro em vários meios: nítrico, perclórico e clorídrico. Por apresentar melhores índices de complexação a maior parte do estudo de extração propriamente dito foi efetuado com os íons em meio perclórico.

Esta técnica de extração por fase única teve como objetivo principal demonstrar a viabilidade de se conseguir separações de íons metálicos.

Uma das etapas iniciais do trabalho foi o estudo da fase única como solvente, efetuando-se a aferição do seu comportamento quanto à solubilidade de vários sais, ácidos e bases.

Como os eletrodos de vidro e calomelano só indicam pH para soluções aquosas, em termos de medidas eletrométricas, a medida da concentração hidrogeniônica apresentou-se como um problema. Então para a medida da acidez, foi sugerido o uso de uma escala arbitrária, com medida eletromé

trica.

Fundamentalmente esta escala tem como base o acerto do pHmetro com dois padrões em soluções aquosas e logo a seguir os eletrodos são imersos na solução fase única. A leitura indicada no aparelho foi tomada como uma avaliação da concentração hidrogeniônica e a escala assim utilizada, denominada de escala de pH_{fu} .

Diversas soluções fase única 0,10 M de ácido perclórico, nítrico e clorídrico foram titulados com solução FU 0,10 M de hidróxido de amônio e através destas titulações testou-se a validade desta escala de pH_{fu} .

As curvas obtidas não diferem quanto ao ácido empregado, indicando que o eletrodo de vidro está respondendo apenas ao íon H^+ ou H_3O^+ e não aos ânions dos ácidos. Foram realizadas outras titulações em fase única destes mesmos ácidos, agora em presença de NaNO_3 , NaAc não ocorrendo variações quanto às curvas obtidas. Apesar das curvas de titulação tanto para fase única com benzeno como para fase única com ciclohexano serem semelhantes isto não implica, necessariamente, que os valores de pH_{fu} obtidos tanto em um quanto no outro sejam comparáveis, devido à maneira arbitrária como foi estabelecida a escala de acidez.

Com o agente quelante TTA efetuou-se um estudo da complexação dos íons metálicos Fe, Cu e Co utilizando-se a fase única como solvente. Esta complexação foi acompanhada e estudada por intermédio de curvas, denominadas curvas de complexação, tomando-se a absorbância em função do pH_{fu} .

Através destas curvas nota-se que no caso da complexação do ferro estas estão deslocadas para valores maiores de pH_{fu} à medida que a concentração de quelante diminui.

Pelo fato da curva para o íon ferro em perclórico ser deslocada para valores menores de pH_{fu} deduziu-se que o cloreto compete ativamente com o TTA pelo metal já que

neste meio (clorídrico) as curvas de complexação do ferro são deslocadas para valores mais elevados de pH_{fu} .

As reações de complexação em fase única são de um modo geral rápidas e depois de consumada a complexação pode-se titular a solução com ácido e obter-se a curva de dissociação.

Um outro detalhe ressaltado pelo comportamento destas curvas de titulação (complexação) é a ocorrência de diversos efeitos cinéticos, sendo que as curvas se apresentam modificadas com o tempo e estas variações diferem de acordo com a base utilizada para neutralizar a solução fase única.

As curvas de complexação de Cu e Co também levaram à conclusão de que a complexação destes metais é mais efetiva quando realizada em meio perclórico; assim os estudos de extração destes íons metálicos foram realizados neste meio (perclórico). Na curva de complexação do Cu há evidências de estar ocorrendo também efeitos cinéticos.

Após o estudo realizado com ferro é sugerida a possibilidade de ser promovida a determinação colorimétrica do metal diretamente em fase única, antes de sua extração. Usando o TTA como quelante a determinação colorimétrica, é realizada a 460 nm e apresentou uma absorvidade média de $76,4 \text{ l} \times \text{g}^{-1} \times \text{cm}^{-1}$.

As extrações foram desenvolvidas tomando um volume de fase única igual a 54 ml compreendendo 4 ml de água, 40 de acetona e 10 ml de benzeno ou ciclohexano e o rompimento do equilíbrio do sistema ou separação das fases foi efetuado com 150 ml de água a 40°C.

Além do estudo da extração em si foi também considerada a possibilidade de se efetuar em fase única algumas das técnicas normalmente empregadas na extração líquido-líquido convencional.

Uma destas técnicas que é a repetição da extração apesar de sua viabilidade e conveniência, é difícil de ser efetuada em fase única, pois teria que se operar com a

fase aquosa, e no sistema fase única apresenta-se de um modo geral num volume muito grande (da ordem de 195 ml). Então no caso da extração fase única este processo seria lento e desvantajoso.

Uma outra técnica utilizada em extração convencional é a reextração e já que em sua aplicação é utilizada a fase orgânica, torna-se passível de execução em fase única, pois bastaria reconstituir a fase única a partir da fase orgânica. Esta fase orgânica obtida da separação das fases de uma extração fase única seria novamente colocada em contato com água pura ácida e acetona, na proporção usual da fase única. Então desta forma se obteria novamente a fase única, e os íons metálicos complexados e constantes da fase orgânica ficariam dissociados nesta fase única. Como a fase aquosa foi devidamente acidulada, a complexação pelo TTA na "nova fase única" obedecerá às condições determinadas neste caso pelo pH_{fu} . Após a separação das fases os íons não complexados retornarão para a fase aquosa e teremos efetuado a reextração.

Esta reextração poderia ser utilizada ao longo da extração de íons metálicos (pela técnica da fase única), tanto pela reextração típica da extração convencional como também pela técnica de reextração de fase única (acima descrita); dependeria exclusivamente da conveniência de se lançar mão de uma ou outra maneira de se fazer a reextração.

Em extração convencional a lavagem consiste em tratar a fase orgânica ou melhor colocar a fase orgânica em contato com uma fase aquosa de composição análoga à da fase aquosa da amostra. Em extração por fase única isto seria exequível; entretanto a fase única também neste caso seria reconstituída na integridade e o processo como um todo (ao separar as fases inclusive) seria o mesmo que efetuar uma segunda extração. Deve-se registrar que em extração convencional a técnica deverá oferecer mais vantagem pois se for consumado no caso da fase única, pelo fato de consistir numa segunda extração, corre-se o risco de reextrair-se da fase orgânica original alguns complexos de interesse que já tenham sido extraí

dos inicialmente.

Esta aparente desvantagem foi aproveitada em separações em fase única como uma de suas versatilidades, pois quando efetuada várias vezes, constituiu-se na técnica denominada "extrações FU sucessivas na fase orgânica".

Ainda no âmbito das extrações foi verificado que sem o quelante a extração de ferro é ínfima, sendo que é extraído (250 µg) com TTA numa quantidade próxima da estequiométrica. Cobre tem sua extração processada com facilidade, já a do cobalto é efetuada incompletamente.

Promoveu-se também estudos visando estabelecer uma diferença entre os dois solventes e foi demonstrado que benzeno e ciclohexano denotam efeitos diferentes, em termos de rendimento de extração, para Cu e Co.

Foi efetuado um estudo sistemático de extração FU sucessiva na fase orgânica cuja técnica consiste fundamentalmente em se tomar a fase orgânica proveniente de uma separação em fase única e com uma quantidade de acetona e água ácida recompor a fase única. Com isto os complexos formados originalmente se dissociarão e os íons metálicos ficarão "disponíveis" para nova complexação com o TTA quando o pH_{fu} for novamente acertado. A seguir é promovida a separação das fases e os íons não extraídos ficarão na fase aquosa. Conforme o caso esta segunda fase orgânica é transformada novamente em fase única e o processo é repetido quantas vezes se tornarem necessárias. Em cada passo de separação das fases a fase aquosa é recolhida e no final do processo tem-se várias fases aquosas e uma fase orgânica. No conjunto isto seria o que se denomina de lavagem da fase orgânica na extração convencional, técnica que apesar de oferecer vantagens em separações não encontra uma equivalente em fase única.

Neste estudo inicial de fase única foi feita uma comparação entre esta e a extração convencional.

As comparações foram efetuadas de um ponto de vista geral da extração e especificamente foi analisado ca

da tipo de extração diante do TTA como agente extrator.

Ainda no estudo original de extração por fase única além de serem apresentadas várias sugestões para a aplicação da técnica foram também suscitadas várias possibilidades:

- A extração em fase única poderia ser imediatamente aplicada em separações radioquímicas, especialmente devido à rapidez com que estas extrações se desenvolvem.
- Considerando os casos de complexantes de custo elevado, em separações industriais, a técnica da fase única assumiria relevante importância econômica devido à possibilidade de extrações com quantidades bem menores do agente quelante.

III.4. Extração e complexação de Fe, Cu, Co e Ni com TTA, no sistema FU água/etanol/MIC

Foi estudado um outro sistema em fase única, constituído de água/etanol/MIC na proporção 4:10:15 e investigada a complexação e extração de Fe (III), Co (II), Ni (II) e Cu (II) de meio nítrico, com TTA⁽⁸⁹⁾.

De acordo com a sistemática empregada no estudo inicial da fase única⁽⁶⁵⁾ também neste caso o ferro foi o metal utilizado na determinação do comportamento de muitas variáveis do sistema.

A curva de complexação do ferro apresentou enorme concordância com a curva de extração, mostrando que este metal é facilmente extraído, mesmo em baixo valor de pH_{fu} (1,5).

As extrações de cobre demonstraram por sua vez que o mesmo já é extraído em pH_{fu} próximo a zero, sendo quantitativa em torno de 6. A extração acompanha a respectiva curva de complexação neste sistema em fase única.

De maneira semelhante aos metais referidos, o níquel extrai totalmente com TTA 0,10 M em MIC. A extração tem seu início em pH_{fu} próximo de 2,5, em consonância com a curva de complexação obtida, e em torno de 6,4 é quantitativa. Utilizando ainda TTA 0,10 M em MIC, o cobalto foi extraído neste sistema, cuja extração tem início em pH_{fu} aproximadamente 3 e se completa em 6,4.

Os resultados obtidos mostraram que todos os metais estudados podem ser extraídos quantitativamente, de modo imediato, pelo TTA, no sistema água/etanol/MIC.

Com relação a concentração do ligante foi verificado que pode ser usado indistintamente TTA 0,10 M ou 0,05 M em MIC sem prejuízo ao rendimento das extrações. Além disto foi constatado que em pH_{fu} 1,5 podem ser efetuadas separações entre estes íons metálicos estudados, com qualquer das referidas concentrações de TTA.

Pelas curvas de extração, notou-se que pode ser conseguida a separação de ferro dos outros metais, com apenas uma simples extração FU. Entretanto para as extrações em que o cobre estiver presente, será necessária a utilização da técnica das extrações FU sucessivas na fase orgânica, extraíndo sucessivamente por 3 ou 4 vezes, para conseguir a purificação da fase orgânica, ou seja, eliminação do cobre.

Quando da formação da fase única água/etanol/MIC, com ferro, pela própria sequência de adição dos reagentes, notou-se que a adição de etanol ao metal, causava o aparecimento de uma coloração amarelo-brilhante.

Com estudo sistemático foi concluído que, realmente, durante a formação da fase única, (e consequentemente a complexação do íon metálico) há também uma reação de hidrólise que se inicia com a adição de etanol a FU e compete

na complexação, efetivamente, com o agente quelante.

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

Os resultados obtidos com a extração conjunta dos metais, com TTA em várias concentrações, usando solução "coquetel" (todos os metais numa única solução) foram satisfatórios e o comportamento do sistema FU nestas extrações foi semelhante aquele obtido quando da extração de cada metal separadamente. O problema da eliminação do cobre existente em presença do ferro, foi resolvido, quando em seguida, aplicou-se às extrações conjuntas, a técnica das extrações FU sucessivas na fase orgânica.

Com cinco extrações sucessivas na fase orgânica houve purificação da mesma, onde apenas o ferro permaneceu complexado. Enfim, os resultados obtidos concordam com aqueles obtidos com os metais isoladamente e que a separação entre eles torna-se muito fácil desde que sejam mantidas as condições otimizadas.

Foi estudado ainda a extração de Ni e sua determinação direta na fase orgânica, por obsorção atômica, comprovando que de fato ocorreu uma maior emissividade nas duas determinações quando comparadas com as determinações em fase aquosa, confirmando o efeito do MIC como solvente extrator. Com isto descortinou-se, através deste estudo, a possibilidade de extração de metais e a determinação direta na fase orgânica.

CAPÍTULO IV

PARTE EXPERIMENTAL

IV.1. Material

IV.1.1. Instrumental

IV.1.1.1. Medidas Espectrofotométricas

- A obtenção de espectros foi processada em um espectrofotômetro Zeiss DMR - 21, com celas de vidro de 1,000 cm.
- As leituras de absorbância em comprimento de onda fixo foram efetuadas em um espectrofotômetro Zeiss PMQ-2 de feixe simples. Nesta operação utilizamos celas de vidro e de quartzo, ambos os tipos com 1,000 cm. Em algumas medidas usamos celas de vidro de 5,000 cm. As celas foram sistematicamente aferidas entre si para cada série de medidas realizadas.
- Muitas medidas também foram feitas utilizando-se um espectrofotômetro de absorção atômica modelo Zeiss FMD-3.

IV.1.1.2. Medidas de pH

As medidas de pH das soluções foram levadas a efeito em pHmetro Metrohm modelo E 512 com eletrodos de vidro e calomelano saturado, combinados.

IV.1.1.3. Medidas de volume

Os volumes das soluções padrão foram tomados através de uma microbureta Metrohm utili

zando-se ponteiros de 0,5000 e 5,000 ml. Em algumas medidas de volume de solução padrão usou-se pipeta volumétrica de 1,00 ml, devidamente calibrada.

IV.1.2. Material de vidro

Pipetas de transferência e balões volumétricos tiveram sua aferição numa determinada temperatura naquela faixa onde normalmente se desenvolveram as atividades experimentais (entre 20 e 25°C). Nos casos onde excederam a tolerância foram usadas correções.

IV.1.3. Reagentes

Os reagentes que empregamos neste trabalho foram todos de grau analítico.

- Benzeno Fisher Scientific Company.
- Tenoiltrifluoroacetona (TTA) marca Carlo Erba, sem purificação anterior.
- Acetona Rhodia denominada PA sem purificação anterior, fornecida em galões de vidro.
- Fosfato de tri-n-butila (TBP) - J.T. Baker Chemical Co.

O benzeno, acetona e TBP não tiveram purificação anterior e os brancos realizados não mostraram contaminação por íons metálicos ao longo deste trabalho.

IV.1.4. Soluções

- Solução estoque de níquel

No preparo desta solução empregou-

se o $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (Merck). Em balão volumétrico, foram adicionados 13 ml de HNO_3 concentrado a 19,816 g do sal e completado o volume para 2000 ml, e deste modo o pH ficou em torno de 1 (um). A padronização foi efetuada com EDTA⁽²⁷⁾ e a solução apresentou uma concentração final de 1949 $\mu\text{g Ni/ml}$.

- Solução estoque de ferro

Foi obtida a partir de fio de ferro (Fisher). Atacou-se 4,000 g do material em 15 ml de água com 30 ml de HNO_3 concentrado, sob aquecimento, até dissolução total. Posteriormente à adição de mais 13 ml de HNO_3 concentrado para manter o meio ácido (aproximadamente 0,1 M) o volume foi completado para 2000 ml e a concentração final da solução foi de 2000 $\mu\text{g Fe/ml}$.

- Solução estoque de zinco

Inicialmente, a partir do $\text{ZnCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (Carlo Erba) foi preparada uma solução que apresentou a concentração de 0,1121 M, em meio clorídrico, após padronização gravimétrica com hidróxido de amônio⁽²⁷⁾. Posteriormente, através desta solução de zinco padronizou-se uma solução de EDTA preparada com seu sal de sódio di-hidratado (Merck), a qual apresentou a concentração de 0,0101 M⁽²⁷⁾. A solução estoque de zinco, propriamente dita, foi preparada com $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (Fisher). Após dissolução de 18,201 g do sal em água, adicionou-se 12,90 ml de HNO_3 e completou-se o volume para 2000 ml e a solução assim obtida estava com o pH em torno de 1 (um) ou 0,1 M em ácido. Esta solução estoque de zinco em meio nítrico foi padronizada com o EDTA 0,0101 M, usando-se Eriocromo T como indicador⁽²⁷⁾ e apresentou uma concentração igual a 2076 $\mu\text{g Zn/ml}$.

- Solução estoque de cobalto

No preparo desta solução empregou-se diretamente o $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (Baker). Adicionamos 13 ml de ácido nítrico concentrado a 19,753 g do sal, o volume foi elevado a 2000 ml e a solução obtida apresentou pH aproximadamente 1 (um). A padronização foi feita adicionando-se EDTA em excesso a esta solução e o excesso sendo titulado com solução padrão de chumbo⁽²⁷⁾. Apresentou uma concentração de 2033 $\mu\text{g Co/ml}$.

- Solução estoque de cobre

Atacamos diretamente 4,000 g de cobre metálico (Fisher) com 20 ml de ácido nítrico concentrado e 10 ml de água, até dissolução total. Para garantir o pH da solução ácido (em torno de 0,1 M em ácido) adicionamos mais 13 ml de ácido nítrico concentrado e completamos o volume para 2000 ml. A solução apresentou uma concentração final de 2000 $\mu\text{g Cu/ml}$.

- Solução estoque de urânio

Preparamos a partir do $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Merck). Adicionamos 0,2 ml de ácido nítrico concentrado, a 2,637 g do sal e completamos o volume para 250 ml com água fervida, de modo que esta solução ficou 0,01 M em ácido (com pH aproximadamente 2). A padronização foi feita gravimetricamente⁽³⁸⁾ e a solução apresentou uma concentração final de 5056 $\mu\text{g U/ml}$.

IV.2. Metodologia

IV.2.1. Preparação e padronização das soluções

IV.2.1.1. Solução de Zinco

Inicialmente foi preparada uma solução de ZnCl_2 (usando o sal hexa-hidratado, Carlo Erba) e precipitado com hidróxido de amônio diluído. O precipitado foi transferido para um funil de Buchner e exaustivamente lavado com água para eliminação do cloreto.

Neste estágio do processo foram adicionadas algumas gotas de hidróxido de amônio à água de lavagem para que o pH fosse mantido entre 8 e 9 a fim de evitar uma provável dissolução do precipitado.

Quando o precipitado ficou isento de cloreto foi colocado em cadinho de porcelana, inicialmente levado à evaporação em banho-maria por alguns minutos, a seguir em estufa, gradativamente, para 100, 150 e 200°C e finalmente em mufla por 20 minutos à temperatura de 1000°C, com a obtenção de ZnO .

Foram tomadas 2,2807 g deste ZnO , atacadas com HCl concentrado em excesso de 10% e transferido para balão volumétrico de 250 ml e completado o volume com água; ficamos, portanto, com uma solução em meio clorídrico 0,1121 M.

Com esta solução de zinco em meio clorídrico efetuamos a padronização de uma solução de EDTA, usando Eriocromo T como indicador, a qual apresentou a concentração de 0,0101 M⁽²⁷⁾.

Como desejávamos trabalhar com zinco em meio nítrico preparamos uma solução a partir do $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (Fisher) de concentração igual a 0,0318 M após padronização com EDTA. Ressaltamos que o pH desta solução de zinco 0,0318 M era igual a 2,0 e que também foi usa

do Eriocromo T como indicador na padronização⁽²⁷⁾.

IV.2.1.2. Solução de urânio

A solução de urânio foi preparada a partir de nitrato de uranila hexa-hidratado (Merck) em meio nítrico, de modo que o pH ficasse em torno de 2.

A padronização desta solução foi efetuada tomando-se uma alíquota de 24,90 ml da mesma com pipeta calibrada e transferindo-a para um bequer de 250 ml, com adição de algumas gotas do indicador vermelho de metila.

Posteriormente foi juntado hidróxido de amônio 1% (v/v) gôta a gôta, até obtenção de côr alaranjada, sendo a solução aquecida até a ebulição. Colocou-se mais hidróxido de amônio diluído até o aparecimento da coloração amarela do indicador e ocorrência da total precipitação do urânio.

Ao bequer contendo a solução foi adicionado papel macerado, para que houvesse a adsorção do precipitado e facilitando, portanto, a sua transferência. Esta foi feita para um funil de Buchner, seguida de filtração e lavagens com solução quente de nitrato de amônio a 2%.

O precipitado foi posto em cadinho de platina, previamente pesado e conduzido à estufa para secagem, com variações gradativas em 100, 150 e 200 °C e depois levado à mufla e mantido em 1000 °C por 8 minutos. A seguir foi resfriado em dessecador e pesado; repetiu-se o aquecimento até 1000 °C e pesagem até dar peso constante.

De acôrdo com esta determinação gravimétrica a solução de urânio apresentou uma concentração de 5056 µg/ml.

A solução de urânio como também as soluções de nitrato de amônio a 2% e a de hidróxido de amônio a 1% foram preparadas com água fervida para eliminação do CO_2 .

IV.2.1.3. Soluções em fase única

A constituição da fase única com que procedemos este trabalho foi água/acetona/benzeno, numa proporção de 10:100:25, respectivamente.

Na maioria dos casos o volume total foi de 27 ml, com o ligante dissolvido previamente no solvente extrator (benzeno). De início, a preparação desta solução em fase única obedeceu, em linhas gerais, a seguinte marcha: à uma determinada quantidade de água adicionava-se um certo volume da solução aquosa do íon metálico em estudo, depois acetona, e finalmente o benzeno com o complexante. No caso do estudo de sinergismo o solvente, muitas vezes, ao invés de apenas um tipo de ligante continha mistura de ligantes.

Esta ordem de adição de reagentes foi posteriormente modificada pela adição de gotas de ácido nítrico (15-20 gotas), antes da adição de acetona, de maneira a permitir um pH_{fu} baixo.

A alteração prendeu-se ao fato de que no estudo de ferro no sistema água/etanol/ MIC observou-se o desenvolvimento de coloração amarela quando da adição de etanol à fração aquosa contendo ferro, na preparação da fase única⁽⁹⁴⁾.

Foi feito o estudo sistemático deste fenômeno por adição de ácido à fração aquosa contendo o metal, antes de adicionar o álcool e adicionando-se álcool diretamente ao metal. Constatou-se que a complexação

de ferro pelo TTA, no sistema onde se adicionou o álcool diretamente ao metal, era muito mais lenta, já que levou mais de 24 horas para alcançar o mesmo nível de complexação do outro sistema onde se colocou ácido antes de se adicionar o álcool. Constatou-se que a adição de álcool diretamente ao íon metálico desencadeava sua hidrólise⁽⁹⁴⁾.

Neste estudo após a preparação do sistema, este era conduzido a um pH_{fu} determinado, comum aos dois sistemas de fase única.

Decorrente disto adotamos a prática de adicionar ácido antes da acetona para todos os metais que estudamos, a fim de prevenir quaisquer interações desta natureza, mesmo naqueles casos onde a adição de acetona diretamente ao íon metálico, não desenvolvia, aparentemente, nenhuma coloração. O único caso concreto que registramos foi também com ferro onde a adição direta de acetona ao metal revelava uma coloração amarela, que não ocorria quando colocávamos ácido antes de adicionar a acetona. Entretanto não procedemos nenhum estudo sistemático deste fenômeno para obter maiores informações a respeito.

Esta adição prévia de ácido antes de adicionar a acetona provocava na fase única formada o inconveniente de muitas vezes ficar numa região "tampoadas" o que, em certos casos, dificultava o acerto do pH_{fu} em que se desejava trabalhar, por requerer quantidades elevadas de solução de base (ou ácido).

De uma maneira geral nas soluções fase única foram preparadas na hora em que se processavam os estudos de extração e complexação a não ser naqueles casos em que se desejava observar o comportamento da solução em função do tempo.

Esta medida de se preparar as soluções fase única no momento da extração prevenia a evaporação dos componentes voláteis, principalmente porque trabalhamos com pequenos volumes. Quando se desejava estudar

alguma modificação que dependesse do tempo estas soluções eram acondicionadas em recipientes fechados, para impedir esta provável evaporação dos componentes.

As soluções fase única puras (sem o complexante) que utilizávamos para lavagem dos eletrodos, transferência, acerto do pH_{fu} , etc. foram preparadas em volumes maiores (cerca de 0,5 l) e guardadas em frascos hermeticamente fechados.

Nos casos de preparação de pequenos volumes de fase única, para estudos de extração e complexação, os solventes orgânicos foram pipetados ou buretados e na preparação dos volumes maiores, estes solventes foram medidos por intermédio de provetas.

IV.2.1.4. Medidas de pH_{fu}

Foram efetuadas com pH metro e antes das medidas sempre o aparelho foi acertado em 4,00 com solução de biftalato e em 9,18 com solução de bórax assegurando desta forma, estar correta a expansão da escala (39).

Usamos o controle de temperatura em virtude do pH metro utilizado não dispor de controle de expansão da escala. Entretanto, não foi necessário efetuar correção de temperatura, porque as soluções foram lidas na mesma temperatura em que se encontravam as soluções padrão.

Como poderia por difusão haver uma contaminação, pela fase única, da solução de KCl que sempre manteve cheio o eletrodo de calomelano, esta foi constantemente renovada.

IV.2.1.5. Curva de complexação dos íons metálicos com TTA em fase única

Estudamos o comportamento dos íons metálicos, no tocante à complexação em fase única através de curvas de complexação, representando a absorbância em função do pH_{fu} .

Através do espectro do quelato de TTA com o íon metálico selecionamos um comprimento de onda onde não ocorria absorção pelos reagentes. Então para uma série de soluções em pH_{fu} diferentes eram efetuadas as leituras, neste comprimento de onda fixo.

Para impedir que ocorresse volatilização dos componentes da fase única as soluções foram conservadas em frascos com tampa de pressão e nos casos de leituras em tempos diversos a solução da cela era devolvida ao frasco contendo a solução, após cada leitura.

IV.2.1.6. Procedimentos desde a preparação da fase única até a determinação do metal (marcha analítica de uma extração FU)

Em linhas gerais, a sistemática que utilizamos desde a preparação da fase única até a determinação do metal em ambas as fases foi a seguinte (figura 5):

A um determinado volume de água adicionamos x ml da solução do metal, alíquota medida com microbureta e, no caso do urânio, a maioria das vezes com pipeta calibrada. A seguir juntamos algumas gotas de HNO_3 concentrado para acidular o meio, 20 ml de acetona e 5 ml

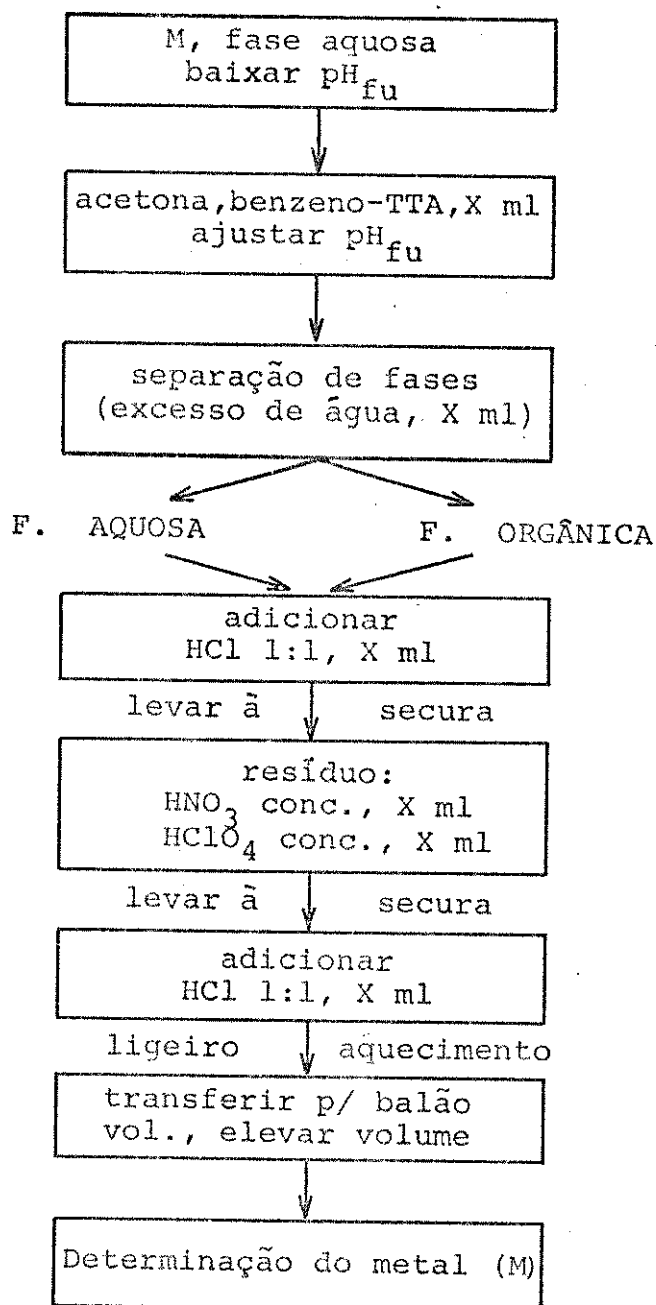


FIGURA 5 - Diagrama de blocos: "marcha analítica" de uma extração FU.

de benzeno contendo o ligante (ou mistura de ligantes). Neste ponto a fase única já estava formada, sendo que esta sequência de adição dos componentes foi rigorosamente seguida de maneira que o sistema apresentasse sempre uma única fase.

Uma vez formada a fase única, com a adição de ácido ou base (em solução aquosa e em alguns casos também em fase única), sob agitação, ajustamos o pH_{fu} no ponto em que desejávamos trabalhar.

Os eletrodos com que medimos o pH_{fu} eram lavados com fase única pura, sendo a mesma recolhida no bequer contendo a solução fase única. Em alguns casos esta lavagem dos eletrodos (com recolhimento do material) foi efetuada com pequenas quantidades de acetona.

A separação das fases era efetuada imediatamente pela adição de FU a 150 ml de água (alguns casos 75 ml) a 40°C ($\text{FU} \rightarrow \text{H}_2\text{O}$), através de um funil de haste longa imerso no interior da fase aquosa, de maneira de que a fase única entrasse em contato com água, conforme a figura 6:

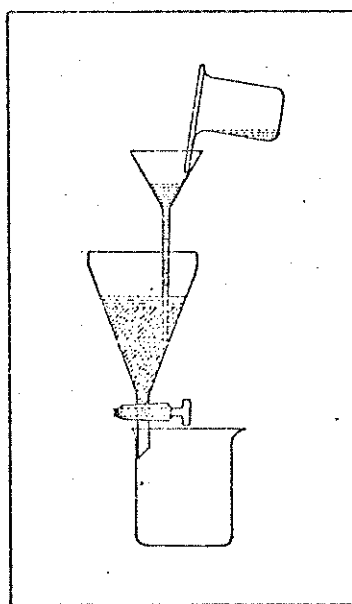


FIGURA 6 - Extração FU: esquema de uma separação de fases.

Este processo de transferência da fase única para o funil de extração era complementada através de lavagens do bequer que continha a FU, operação que era efetuada também no funil de haste longa.

Desta maneira ocorria o rompimento do equilíbrio da fase única dando origem à formação de duas fases: uma superior constituída quase essencialmente de benzeno, com mínima quantidade de acetona e para a qual eram transferidos os quelatos ou complexos formados na fase única; e uma fase inferior dita "fase aquosa" composta de água e a quase totalidade de acetona do sistema e em alguns casos parte do íon metálico que não havia sido extraído.

Esta fase aquosa era drenada para um bequer e antes de recolher a fase orgânica para outro bequer, lavávamos a fase orgânica com água (esguichada) e recolhíamos esta fração de água de lavagem no bequer contendo a fase aquosa. Esta lavagem era realizada 2 vezes consecutivas para coletar metal pertencente à fase aquosa e que estivesse impregnando a fase orgânica, devido ao processo de separação das fases.

O recolhimento da fase orgânica em bequer era complementado com as lavagens do funil extrator com acetona. A seguir adicionávamos 5 ml de ácido clorídrico 1:1 ao bequer contendo a fase aquosa e também 5 ml na fase orgânica, para liberar o metal dos quelatos formados. No caso da fase orgânica estes 5 ml eram adicionados através do funil de extração, para recolher eventuais frações do metal que ali estivessem. Quando trabalhamos com grande quantidade de urânio (5056 µg) adicionamos 15 ml de HCl para garantir a total destruição dos quelatos. Após esta etapa de adição do ácido clorídrico 1:1 seguia-se a evaporação em banho-maria. Nos casos em que se utilizou TBP como complexante esta evaporação era completada quase sempre em chapa quente, devido a presença de uma parte líquida que não evaporava em banho-maria. Provavelmente era devido ao TBP pois seu ponto de ebuli

ção é muito alto, impossível de ser eliminado por evaporação em banho-maria. Esta evaporação em chapa quente da parte residual da fase orgânica provocava a formação de grande quantidade de partículas negras no fundo do bequer.

Feita a evaporação, sistematicamente ambas as fases eram submetidas a um tratamento da matéria orgânica pela adição de 4 ml de ácido nítrico concentrado e 1 ml de ácido perclórico concentrado. Este tratamento era feito com a secura quase total do material contido no bequer, com profusa formação de fumaças brancas, sendo que o resíduo negro da evaporação em chapa quente, era eliminado, e requeria, quase sempre, várias repetições do processo.

Posteriormente à destruição da matéria orgânica, adicionava-se novamente 5 ml de ácido clorídrico 1:1 e submetia-se a amostra a leve aquecimento, e a seguir esta era transferida para balão volumétrico onde seria efetuada a determinação do metal.

Esta determinação, no caso dos metais Fe, Co, Cu, Ni e Zn, foram realizadas por espectrofotometria de absorção atômica. Para cada metal o aparelho era ajustado conforme as especificações constantes no catálogo próprio. Independentemente do metal, para cada série de determinações era construída uma curva de calibração, para prevenir que eventuais variações no aparelho tal como o fluxo de gás, etc. pudessem influenciar no valor das leituras.

Esta probabilidade de variações no aparelho de um dia para outro era considerável, conforme pudemos constatar, mesmo efetuando as determinações nas mesmas condições especificadas no catálogo. Portanto, sempre construimos uma curva de calibração para cada série de determinações, tomando as leituras dos padrões na mesma hora das leituras das amostras.

As determinações de urânio foram efetuadas colorimetricamente pelo método do carbona

to de sódio e peróxido de hidrogenio, modificado pela adição de soda ou de fenolftaleina (vide apêndice).

A marcha que descrevemos anteriormente, no caso do urânio, sofria uma ligeira modificação ao nível pós-tratamento da matéria orgânica: ao invés de adicionarmos 5 ml de HCl 1:1 para facilitar a transferência, na maioria dos casos adicionamos soda, carbonato de sódio e peróxido de hidrogenio diretamente ao bequer contendo a amostra e a seguir levando-a até ebulição. Depois de resfriada, era então promovida a transferência para balão volumétrico, a certo do volume, homogeneização e então, efetuadas as determinações no espectrofotômetro.

CAPÍTULO V

Resultados e discussão da complexação e extração dos metais (Fe, Cu, Co, Ni, Zn e U) com TTA e TBP em fase única.

V.1. Ferro

No estudo⁽⁶⁵⁾ para avaliar a fase única como um sistema para extrações de metais ou para a determinação dos mesmos na própria fase única, através de colorimetria, utilizou-se um sistema constituído de água/acetona/benzeno (ou ciclohexano) e TTA como agente complexante.

O metal eleito para estudo das diversas variáveis do sistema foi o ferro cujos complexos com TTA apresentam uma intensa coloração vermelha, mesmo em concentrações relativamente baixas⁽⁶⁹⁾.

Uma das observações efetuadas ao longo do estudo foi o da influência do meio no comportamento do sistema, e notadamente no tocante a complexação. Estando o metal em solução ácida, conforme se variava este ácido o efeito da mudança se manifestava através de modificações quanto a complexação do metal pelo TTA.

Quando se fez o estudo em fase única da complexação de ferro em meio clorídrico com TTA, a curva foi elaborada a partir da leitura de várias soluções de diferentes pH_{fu} , num comprimento de onda fixo⁽⁶⁶⁾.

Foram obtidas duas curvas com perfis distintos, conforme se utilizou hidróxido de amônio 0,10 M aquoso ou bórax 0,10 M na elevação do pH_{fu} . Aquela em que foi usado hidróxido de amônio apresentou certa distorção⁽⁶⁶⁾.

Desprezando-se a referida distorção, fica evidente que a complexação em ambos os casos se desenvolveu, em sua maior parte, entre pH_{fu} 3,5 e 5,0. Estas curvas possuem o

mesmo perfil de uma outra obtida em condições idênticas, com a adição de acetato de sódio e por titulação espectrofotométrica.

Quando o meio foi variado de clorídrico para perclórico, na tentativa de se obter curvas da mesma natureza observaram-se modificações profundas no comportamento da complexação.

Com concentração total de TTA igual a usada para as curvas anteriores ($3,7 \times 10^{-4}$ M) foram conseguidos pontos tão irregularmente dispostos em meio perclórico que foi considerado desarrazoado tentar ajustá-los a qualquer tipo de curva.

No entanto quando comparados estes pontos com aqueles de meio clorídrico, os valores de absorbância indicaram haver maior facilidade de complexação em meio perclórico. Tanto assim que com a concentração total de TTA utilizada ($3,7 \times 10^{-4}$ M) obtivemos pelo menos dois pontos, a pH_{fu} 2,0 e próximo a zero, em que a complexação foi superior a 50%, sendo que em meio clorídrico só para concentrações bem maiores de TTA foi observada alguma complexação em pH_{fu} 2,0 e em nenhum caso complexação em pH_{fu} próximo de zero⁽⁶⁶⁾.

Isto levou à conclusão imediata de que o cloreto, em fase única, compete ativamente com o 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⁽⁶⁶⁾.

Diante destes resultados tão significativos em termos do meio alterar de modo marcante o nível de complexação e conseqüentemente a extração, resolvemos empreender o estudo deste metal em meio nítrico.

Trabalhamos com volumes menores de fase única, 27 ml ao invés de 54 ml, mantendo entretanto, a mesma proporção dos componentes em mistura: água/acetona/benzeno (10:100:25).

A escolha deste ácido como meio repousa no fato de que é um dos ácidos amplamente utilizados em análise química para dissolver amostras, o que torna evidente a importância das informações que forem conseguidas, quanto ao comportamento do sistema, como subsídios para futuros estudos e aplicações do método da fase única.

V.1.1. Complexação de ferro com TTA em fase única

Como um primeiro passo no estudo da complexação de ferro com TTA em nosso sistema em fase única, obtivemos o espectro do quelato formado, representado na figura 7.

O espectro mostra um máximo de absorção em 389 nm a qual torna-se desprezível, em termos práticos, a 600 nm.

Como a curva de complexação seria obtida num comprimento de onda fixo, o máximo de absorção do quelato em 389 nm poderia ser escolhido para as medidas, entretanto nesta região o TTA apresenta uma pronunciada absorção.

Selecionamos, então, o comprimento de onda 500 nm para as leituras, ponto onde não existe praticamente nenhuma contribuição do TTA para a absorção, sendo que há registro na literatura⁽⁵⁵⁾ de que, pela técnica da extração convencional, efetuou-se a leitura dos quelatos de ferro com TTA a 460 nm em colorimetria direta na fase orgânica.

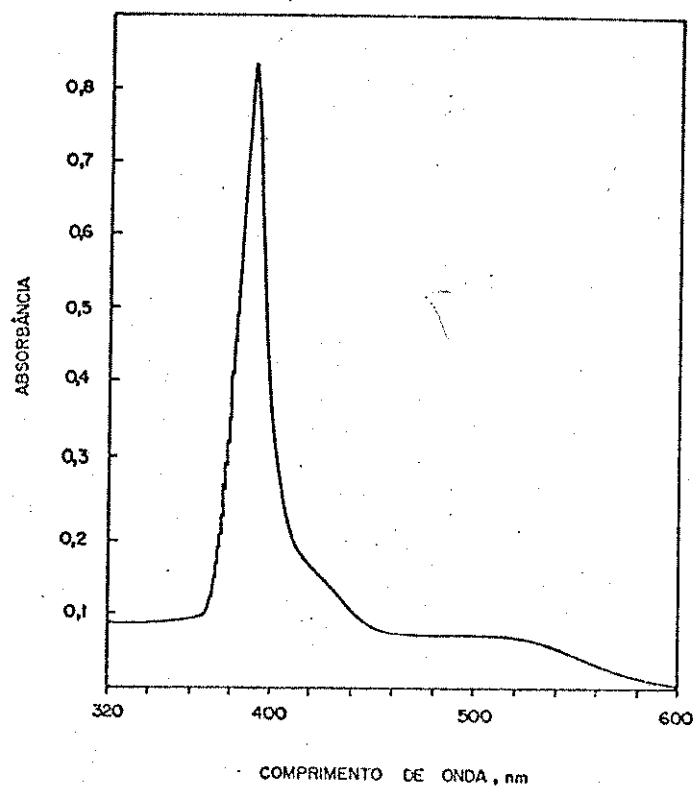


Fig. 7 - Espectro de absorção óptica de Fe-TTA em FU

Fe: 50 μ g

TTA: 5 ml 0,10 M

pH_{fu}: 1,6

Referência: branco da amostra
cela de 1,000 cm

V.1.1.1. Curva de complexação de ferro com TTA, em FU

Pela curva de complexação de ferro representada na figura 8, nota-se que a complexação máxima encontra-se no intervalo de pH_{fu} 2,0 e 6,0 sofrendo além deste ponto uma queda abrupta.

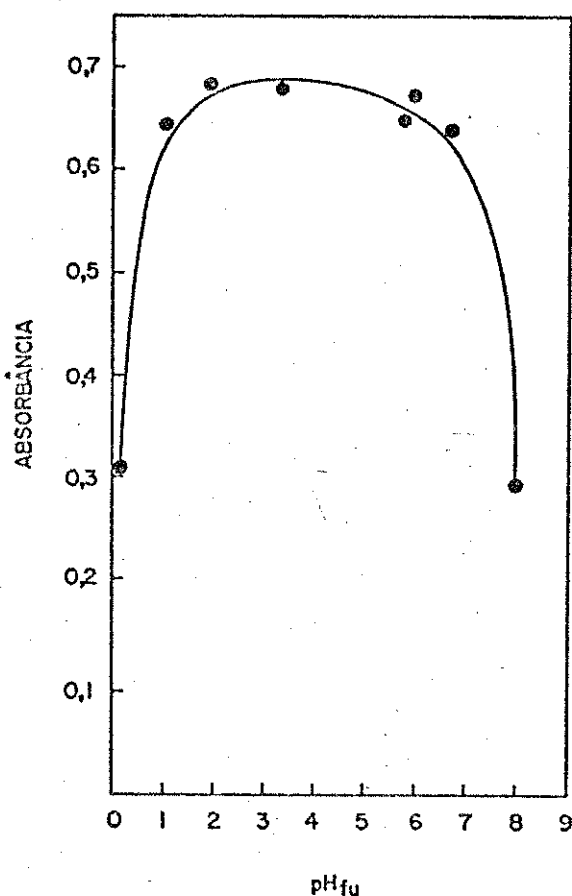


Fig. 8 - Curva de complexação de ferro com TTA em FU

Fe: 250 μ g

TTA: 5 ml 0,10 M

Adição de hidróxido de amônio diluído aq.
referência: branco da amostra

$\lambda = 500$ nm

cela de 1,000 cm

O aspecto da curva mostra que o comportamento da complexação em meio nítrico é diferente da quele em meio clorídrico ⁽⁶⁶⁾ em que a curva obtida em condições análogas apresentou a complexação entre pH_{fu} 1,0 e 5,0 a qual é mais intensa na faixa de 3,0 a 5,0.

Outro detalhe a ser ressaltado é que apesar do pH_{fu} haver sido elevado com hidróxido de amônio, a curva aparentemente não apresentou nenhuma distorção, diferindo, portanto, da complexação em meio clorídrico cuja curva mostrou certa distorção em decorrência do uso de hidróxido de amônio.

Ao compararmos esta curva com aquela obtida em sistema semelhante (ciclohexano), porém com o metal em meio perclórico,⁽⁶⁶⁾ verifica-se que elas apresentam uma semelhança muito grande quanto ao grau de complexação pois em ambas a pH_{fu} em torno de zero já se registra uma complexação maior do que 50% (tomando-se o máximo da curva como 100%).

Este fato se insinua como de relevante importância, pois a ausência de complexação nesta faixa ou até mesmo os baixos valores obtidos quando da complexação em meio clorídrico indicaram que o cloreto competia com o TTA pelo metal, ocorrência que não se verificou em meio perclórico.

O comportamento que constatamos em fase única, onde parece não haver competição do ânion nitrato com o TTA, simula o observado em meio perclórico. A obtenção de níveis semelhantes de complexação (com o TTA) em meio nítrico e em meio perclórico sugere que, pelo menos para o ferro, nestes sistemas em fase única, ambos os ânions têm igual comportamento quanto a complexação.

Em fase única constituída de água/etanol/MIC na proporção de 4:10:15 em condições análogas, a complexação de ferro em meio nítrico com TTA apresentou um máximo em torno de $\text{pH}_{\text{fu}} 6$ caindo logo a seguir⁽⁹⁰⁾. Também naquele sistema o grau de complexação de ferro pelo TTA mostrou-se elevado, sendo que em pH_{fu} igual a zero a complexação já estava em torno de 40% (tomando-se o máximo da curva como 100%).

Uma curva de complexação de ferro (200 μg) em meio perclórico no sistema fase única água/acetona/ciclohexano, com TTA $1,5 \times 10^{-2}$ M também apresentou uma elevada complexação em pH_{fu} igual a zero e em torno de 1,5 já havia atingido o máximo, mantendo-se neste valor (máximo) até 5,5⁽⁶⁶⁾.

Na complexação de ferro (500 μg)

em meio nítrico no sistema água/etanol/MIC com a concentração total de TTA $3,4 \times 10^{-2}$ M a curva de complexação alcança um máximo em torno de pH_{fu} 6 decaindo logo a seguir, fato atribuído a competição da hidrólise do metal⁽⁹⁰⁾. Entretanto esta queda na complexação é muito discreta e até mesmo em pH_{fu} em torno de 8 o valor da absorbância é pouco menor do que no máximo da curva.

Em nosso sistema fase única a curva de complexação foi obtida também com 500 µg de ferro, em meio nítrico, com a concentração total de TTA igual a $1,8 \times 10^{-2}$ M e pela figura 8, observa-se que a curva alcança um máximo em pH_{fu} aproximadamente 2, permanece neste máximo até 5,5, e a partir deste ponto cai abruptamente.

Poderíamos supor que o efeito da competição da hidrólise com o TTA pelo metal em meio nítrico se faz sentir de maneira mais pronunciada no sistema água/acetona/benzeno do que no sistema água/etanol/MIC. O fato deste último sistema apresentar, em relação ao primeiro, o dobro da concentração total de TTA, explicaria em parte o efeito menos intenso da competição da hidrólise, que nêle se verifica.

Neste tipo de comparação deve-se ressaltar a cautela a ser observada quanto aos valores absolutos de pH_{fu} em sistemas fase única diferentes. Determinado valor de pH_{fu} num sistema não implica, necessariamente, que igual valor lido para outro sistema, traduza a mesma concentração hidrogeniônica.

Nas condições que trabalhamos não seria razoável tentarmos estabelecer comparações quantitativas da hidrólise entre os diferentes sistemas. Como a escala de pH_{fu} é auto-consistente para cada sistema, seria válido dizermos que no caso de água/etanol/MIC onde a complexação diminui gradativamente após atingir um máximo sugere um efeito de hidrólise menos intenso do que no sistema água/acetona/benzeno onde a curva de complexação cai bruscamente após atingir

um máximo.

V.1.2. Extração de ferro com TTA em fase única

Considerando a máxima complexação a apresentada pelo ferro com TTA em nosso estudo, promovemos extrações em pontos extremos de pH_{fu} , porém situados naquele intervalo de complexação e os resultados foram os seguintes:

TABELA 6 - Extração de ferro com TTA em FU, em
função do pH_{fu}

Fe: 500 μg

TTA: 5 ml 0,10 M

volume da água de separação: 150 ml, 40°C

Adição de acetato de sódio 0,10 M aq.

pH_{fu}	%E
1,6	89,7
6,1	> 99

Pelos resultados observamos que há compatibilidade com a curva de complexação, sendo que o valor um pouco menor para extração em pH_{fu} 1,6 se justifica pois está situado um pouco abaixo do máximo na curva de complexação.

Comparando estes resultados com outros obtidos em sistema idêntico, porém com o metal em meio perclórico (volume de fase única igual a 54 ml contendo: 10 ml de TTA 0,10 M; 150 ml de água de separação e 2000 μg do metal) em pH_{fu} próximo a 6⁽⁶⁹⁾ vemos que o percentual de ex

tração (> 99%) é igual em ambos os casos, donde concluímos que é indiferente o metal estar em meio nítrico ou perclórico: o rendimento da extração não é afetado, neste sistema.

Comparando ainda os resultados da tabela 6 com os do sistema água/etanol/MIC, nas mesmas condições, exceto quanto à concentração do quelante ($3,4 \times 10^{-2}$ M, o dobro da nossa, e $1,7 \times 10^{-2}$ M praticamente igual a nossa) nota-se naquele sistema em ambas extrações para os pH_{fu} 1,5 e 6,4, rendimentos de extração superiores a 99%. Então em pH_{fu} igual a 1,5 o percentual de extração é superior àquele que obtivemos em pH_{fu} igual a 1,6.

Entretanto, apesar de haver referência que a curva de complexação de ferro com TTA no sistema água/etanol/MIC é obedecida pela curva de extração⁽⁹⁰⁾, especificamente no ponto de pH_{fu} 1,5, a complexação é pouco mais de 50% (tomando o máximo da curva como 100%) enquanto na curva de extração neste mesmo pH_{fu} a extração está em torno de 95%. Talvez isto indique que a extração foi maior do que o previsto teoricamente, efeito que poderia ser atribuído provavelmente ao fato da água atuar como base frente a fase única⁽⁶⁸⁾ modificando os equilíbrios existentes entre o complexante e o íon metálico.

Por outro lado, em nosso sistema, no pH_{fu} 1,6 o resultado da curva de complexação está perfeitamente coerente com a extração obtida neste ponto (cerca de 90%) indicando que a influência sobre a complexação foi mínima quando da extração propriamente dita (separação das fases). Esta não variação no grau de complexação é devido provavelmente à presença de nitrato de sódio, decorrente do uso de acetato de sódio para acertar o meio, que tampona este sistema em pH_{fu} abaixo de 2⁽⁶⁶⁾ sendo que no sistema água/etanol/MIC foi utilizado hidróxido de amônio para acertar o pH_{fu} e pelo que se apresenta não ocorreu tal efeito tamponante.

Isto talvez explique o maior grau de extração apresentado pelo sistema água/etanol/MIC, em comparação com nossos resultados, nesta faixa de pH_{fu} (1,5), e a dis

crepância entre a curva de complexação e a curva de extração para este valor de pH_{fu} naquele sistema.

Nas primeiras extrações que efetuamos envolvendo a quase totalidade dos metais, utilizamos 75 ml de água de separação a 40°C. De um modo geral ocorria turvação da fase aquosa após o rompimento do equilíbrio do sistema.

Especificamente na extração de ferro observamos que além da referida turvação, a fase aquosa apresentava coloração avermelhada, devido talvez a presença de complexos do metal.

Procedemos então um estudo do volume de água de separação e com 150 ml a 40°C a fase aquosa ficava relativamente límpida e no caso de ferro sem a típica coloração de seu complexo com TTA.

Como veremos posteriormente, para a maioria dos metais houve melhores rendimentos e reprodutibilidade das extrações com este volume de água de separação.

V.2. Cobre

À semelhança do estudo feito com ferro, que anteriormente havia sido investigado no mesmo sistema FU, porém com o metal em vários meios ácidos, o cobre também é aqui focalizado sob este mesmo prisma já que foi estudado em sistema FU análogo, em vários meios ácidos, inclusive em meio nítrico.

Apresentamos na figura 9 o espectro do complexo de cobre com TTA no pH_{fu} 6,1, com o metal em meio nítrico, no sistema água/acetona/benzeno.

O quelato mostra um máximo de absorção a 390 nm o qual é praticamente nulo em torno de 500 nm. Este espectro apresenta uma semelhança muito grande com aquele obtido para o mesmo metal, em idênticas condições, no sistema água/eta

nol/MIC, onde o máximo de absorção é registrado em 395 nm⁽⁹¹⁾.

Em estudo anterior⁽⁶⁷⁾ deste metal, no mesmo sistema, foi observado qualitativamente que as soluções fase única contendo cobre em presença de cloreto, tendiam a adquirir uma coloração amarela, a qual interferia seriamente nas determinações de absorbância na faixa de 400 a 450 nm. Foi concluído, portanto, que o cloreto competia ativamente com TTA na complexação do cobre, sendo que a coloração amarela sugeria a presença de cloro-complexos de cobre, a qual só desaparecia dando lugar à coloração verde própria do cobre com TTA, em pH_{fu} entre 1,0 e 2,0. Uma solução contendo cobre em meio nítrico, é de cor verde em pH_{fu} aproximadamente 2 ; porém ao se adicionar duas gotas de ácido clorídrico diluído (0,1 M) o pH_{fu} diminui para 0,5 e a coloração verde desaparece completamente, dando lugar, às vezes, a uma leve coloração amarela.

O resultado deste teste é uma indicação marcante de que a competição do cloreto com TTA era bastante forte.

Ainda qualitativamente foi observado naquele estudo⁽⁶⁷⁾ que o nitrato e o perclorato parecia não competir com a complexação do cobre e TTA, sendo que soluções de cobre em meio perclórico ou nítrico em presença de TTA (10 ml de TTA 0,010 M em ciclohexano) apresentavam coloração verde mesmo em pH_{fu} muito próximo de zero.

De fato isto ficou comprovado quando foi efetuada a curva de complexação, tanto em meio nítrico como em meio perclórico, por leituras de várias soluções em pH_{fu} diferentes.

A curva de complexação com o metal em meio nítrico, (sendo a solução FU inicialmente acidulada até pH_{fu} 0,6 com ácido clorídrico e a seguir conduzida ao pH_{fu} desejado com hidróxido de amônio) mostra complexação somente a partir de pH_{fu} 1,5. Entretanto as soluções em meio nítrico já apresentavam a coloração esverdeada característica do quelato, em pH_{fu}

em torno de zero. Constatou-se, portanto, que o cloreto mesmo em pequena quantidade compete ativamente com o TTA, pelo cobre, em fase única.

Por sua vez a curva de complexação em meio perclórico, sem nenhuma adição de ácido clorídrico, já apresentava absorbância considerável em pH_{fu} próximo de zero.

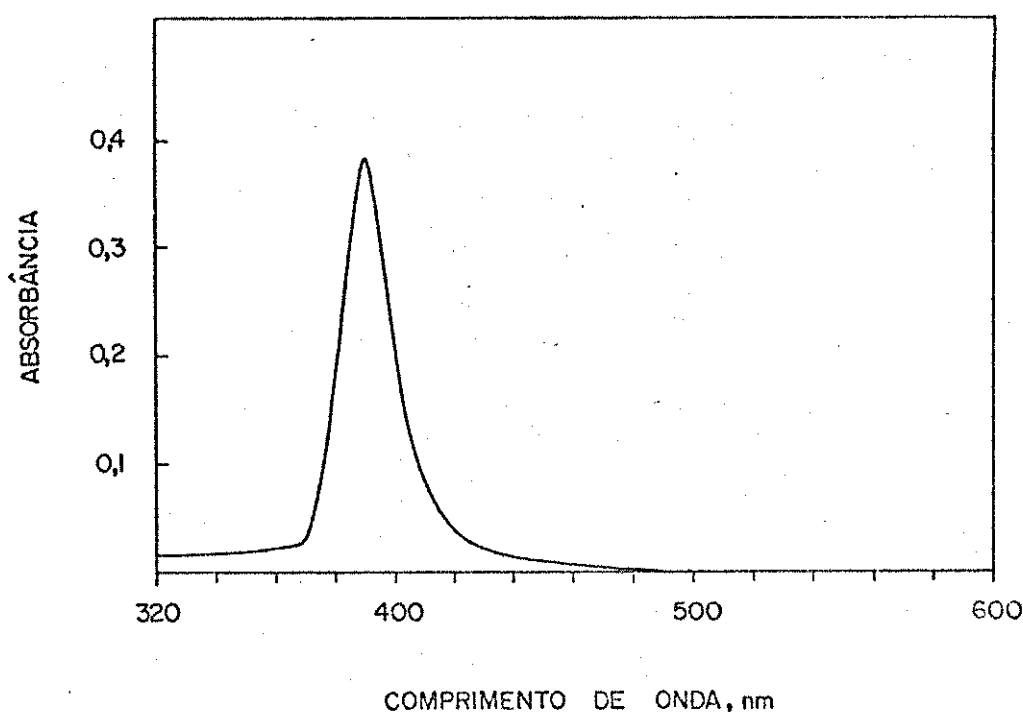


FIGURA 9 - Espectro de absorção Óptica de Cu-TTA em FU

Cu: 300 μg

TTA: 5 ml 0,10 M

pH_{fu} : 6,1

adição de acetato de sódio 0,10 M aq.

Referência: branco da amostra

cela de 1,000 cm

Com leituras em tempos diferentes (2 e 20 h) notou-se que os pontos acima de pH_{fu} 3,0 apresentavam pouca diferença, enquanto nos pontos abaixo deste valor o decréscimo era sensível. Na leitura com 20 h o contorno da curva

ficou semelhante ao obtido em meio nítrico, com igual tempo de leitura.

V.2.1. Extração de cobre com TTA em fase única

Alinhando ainda os resultados de extração conseguidos anteriormente⁽⁶⁷⁾ nota-se em pH_{fu} 5,0 rendimentos de 89 e 97% usando-se como solvente o ciclohexano e acima de 99% quando foi utilizado o benzeno. Estas extrações foram realizadas com 1000 μg do metal, 54 ml de fase única contendo 10 ml de TTA 0,10 M, e a separação das fases promovida por adição de fase única a 150 ml de água, 40°C.

Efetuamos extrações com o metal em meio nítrico em outros pontos de pH_{fu} , com 27 ml de FU contendo 5 ml de TTA 0,10 M em benzeno, com a separação das fases pela adição da FU a 75 ml de água, 40°C.

Os resultados obtidos, que visavam principalmente ampliar as informações quanto ao comportamento do metal neste sistema, são apresentados na tabela 7.

TABELA 7 - Extração de cobre com TTA, em FU, em função do pH_{fu}

Cu: 500 μg

TTA: 5 ml 0,10 M

volume da água de separação: 75 ml, 40°C

adição de acetato de sódio 0,10 M aq.

pH_{fu}	% E
1,4	> 99
3,3	> 99
4,9	> 99
6,1	> 99

Nos primeiros estudos de extração de cobre⁽⁶⁷⁾ em 54 ml de fase única, foram utilizados 150 ml de água de separação a 40 °C. Em extrações deste metal usamos, inicialmente, 75 ml de água de separação 40 °C para um volume de 27 ml de fase única.

Entretanto, quando da separação das fases observamos uma leve turvação da fase aquosa. Como frisamos anteriormente, foi também observada nas extrações de outros metais, nas mesmas condições de separação de fases, porém num grau mais acentuado, afetando inclusive o rendimento da extração.

Apesar disto, pelos resultados obtidos, vemos que no caso do cobre a leve turvação não afetou o rendimento da extração de maneira apreciável já que em todos os pontos de pH_{fu} foi superior a 99%.

O percentual de extração em pH_{fu} 4,9 se apresenta coerente com aquele obtido em pH_{fu} 5,0 no estudo já referido⁽⁶⁷⁾ o que nos leva a acreditar na não influência da turvação no rendimento da extração para este metal.

Diante do percentual para cada ponto temos uma imagem praticamente completa do comportamento da extração de cobre em meio nítrico, neste sistema FU, que se apresenta quantitativa numa larga faixa de pH_{fu} , desde 1,4 até 6,1.

A tabela 8 mostra resultados referentes a sistema FU análogo.

TABELA 8 - Extração de cobre com TTA em FU,
em função do pH_{fu} (*)

Cu: 1250 μg

FU: água/acetona/ciclohexano(10:100:25)

volume total: 54 ml

TTA: 10 ml 0,0050 M

Volume da água de separação: 150 ml

Extração feita após 20 h da
preparação da FU ($\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{FU}$)

pH_{fu}	% E
0	1,8
0,3	10,5
1,4	24,0
4,0	55,0
6,1	66,0

(*) Martins (70)

As extrações que efetuamos apresentaram resultados bem mais elevados, mesmo considerando que nos resultados da tabela 8 o método de se adicionar água de separação à fase única contribui para diminuir o rendimento da extração, assim como o uso de outro solvente extrator além da temperatura (ambiente) da água de separação.

Isto confirma que, à medida em que se diminui a concentração do agente quelante, o rendimento de extração decresce e provavelmente a curva de extração é deslocada para maiores valores de pH_{fu} , mesmo levando em conta que neste caso além das diferenças acima enumeradas, a quantidade de material é maior. Porém não o é na extensão suficiente para justificar os valores da tabela 8 em comparação com os da tabela 7.

Em trabalho efetuado com o sistema em fase única água/etanol/MIC com a concentração de TTA no volume total da solução fase única igual a $3,4 \times 10^{-2}$ M as extrações de igual quantidade de cobre (500 μg) em meio nítrico somente apresentaram rendimento superior a 99% em pH_{fu} igual a 6,0⁽⁹¹⁾.

Pelo confronto destes resultados com os da tabela 7 deduz-se de imediato que no sistema água/acetona/benzeno as extrações de cobre em meio nítrico em pH_{fu} abaixo de 6 são muito mais efetivas do que aquelas obtidas no

sistema água/etanol/MIC, nas mesmas condições.

V.3. Cobalto

V.3.1. Complexação de cobalto com TTA, em FU

O espectro de absorção óptica do quelato de cobalto com TTA em fase única, obtido em pH_{fu} 6,1 é apresentado na figura 10.

O máximo de absorção deste quelato ocorre a 392 nm sendo que esta torna-se desprezível em torno de 580 nm diferentemente pelo menos de ferro e cobre, que praticamente não absorvem em 500 nm.

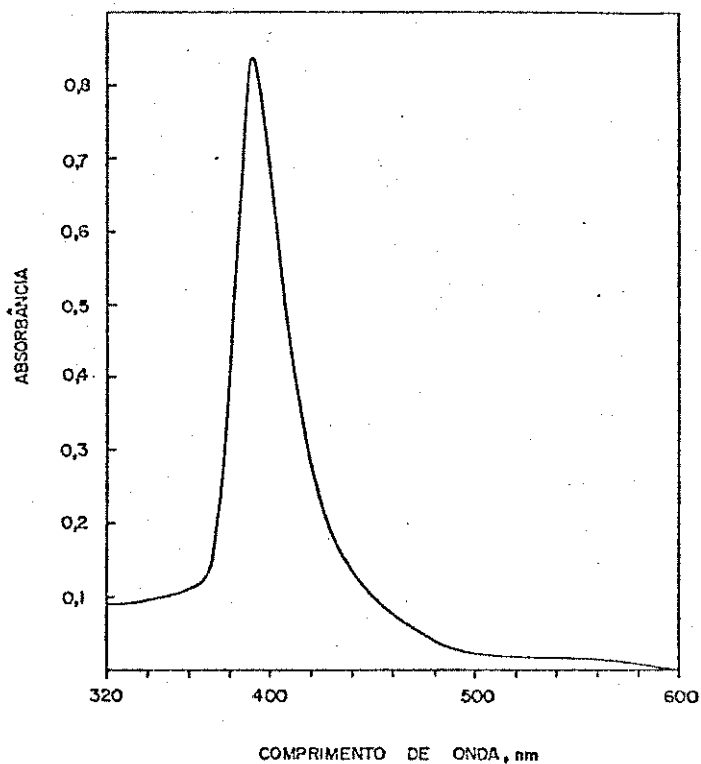


FIGURA 10 - Espectro de absorção óptica de Co-TTA em FU

Co: 400 μg

TTA: 5 ml 0,10 M

pH_{fu} : 6,1

adição de acetato de sódio 0,10 M aq.

Referência: branco da amostra

cela de 1,000 cm

V.3.1.1. Curva de complexação de co balto com TTA, em FU

Com a leitura de várias so
luções em diversos valores de pH_{fu} foi construída a curva de
complexação do metal, conforme aparece na figura 11. o

Estas leituras, como se pro
cedeu para os outros metais estudados neste trabalho, foram
realizadas num ponto de pH_{fu} onde fosse nula ou mínima a con
tribuição do complexante e, neste caso, efetuada a 430 nm.

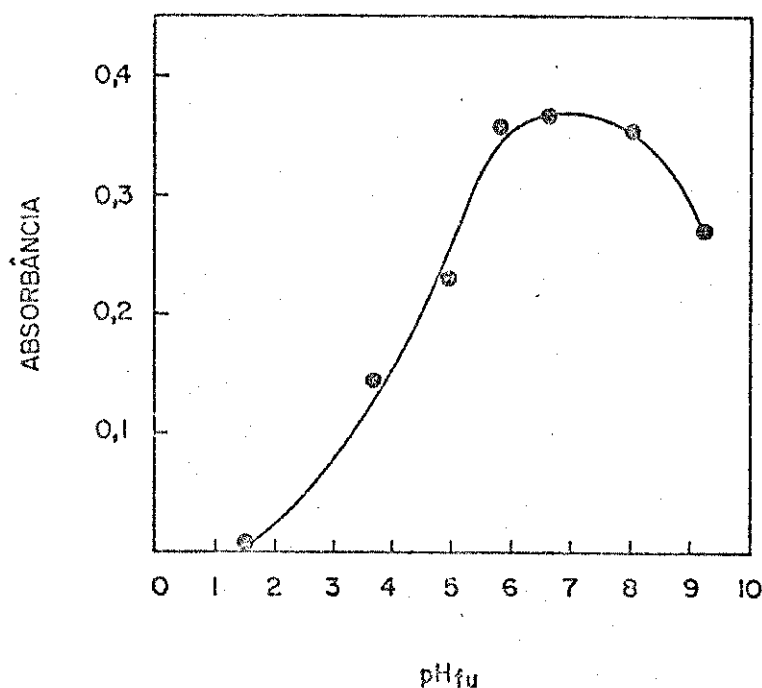


FIGURA 11 - Curva de complexação de cobalto
com TTA em FU

Co: 600 μg

TTA: 5 ml 0,10 M

adição de hidróxido de amônio
diluído aq.

referência: branco da amostra

$\lambda = 430 \text{ nm}$

cela de 1,000 cm

A complexação tem seu início em pH_{fu} 1,5 atingindo um máximo em pH_{fu} 6,6. O início desta complexação se apresenta como um detalhe interessante pois se considerarmos que em nosso trabalho o íon metálico está em meio nítrico, e fizemos uma comparação com as curvas de complexação obtidas num sistema de fase única análogo⁽⁶⁷⁾, porém com o metal em meio perclórico ou clorídrico, constatamos que nossa curva de complexação guarda uma semelhança muito grande com aquela obtida em meio clorídrico.

A semelhança é tanto no aspecto geral da curva como também quanto aos pontos de complexação mínima e máxima. Naquele trabalho a complexação em meio perclórico tem início a baixos valores de pH_{fu} (próximo a zero) enquanto que em meio clorídrico esta começa apenas. em pH_{fu} em torno de 1,5. Esta diferença foi atribuída à competição do cloreto com o TTA pelo íon metálico.

Seria o caso da complexação do cobalto em meio nítrico em nosso sistema sugerir a competição do nitrato com o TTA pelo íon metálico, igualmente ao que ocorreu com a complexação deste metal, num sistema fase única semelhante (acetona/ciclohexano) em meio clorídrico.

Um comportamento idêntico da complexação de cobalto com TTA foi observado em outro sistema (etanol/MIC) onde trabalhou-se também com o metal em meio nítrico e a complexação iniciou-se em valores de pH_{fu} 2,0 e 3,0 (alcançando um máximo em 6,4 e decrescendo logo a seguir), sugerindo estar havendo competição do nitrato pelo metal num processo semelhante ao cloreto⁽⁹³⁾.

V.3.2. Extração de cobalto com TTA e TBP isoladamente e em mistura - Estudo de sinergismo em fase única

Quanto às extrações de cobalto com TTA, os resultados obtidos inicialmente são mostrados na tabe

la 9.

TABELA 9 - Extração de cobalto com TTA em FU em função do volume de água de separação

Co: 500 μ g

TTA: 5 ml 0,10 M

adição de acetato de sódio 0,10 M aq.

Temperatura da água de separação: 40 °C

pH _{fu}	% E	
	Volume de água de separação	
	75 ml	150 ml
1,6	3,2	42,0
6,1	95,0	> 99

Os resultados com 150 ml de água também confirmam as observações qualitativas, pois em pH_{fu} 1,6 houve um apreciável aumento no rendimento da extração.

Um dos principais objetivos nestas extrações com cobalto era estudar a possibilidade da ocorrência de sinergismo neste sistema utilizando misturas dos complexantes TTA e TBP, fenômeno já registrado no sistema de extração líquido-líquido convencional com estes mesmos ligantes em meio clorídrico⁽⁴⁶⁾.

Devido aos altos rendimentos de extração em pH_{fu} 6,1 preferimos conduzir os estudos de sinergismo em torno de 1,6.

Isto está intimamente relacionado com o princípio de que para observar um provável aumento no rendimento da extração do metal com a mistura de ligantes, seria mais prático trabalhar em região de pH_{fu} baixa onde a eficiência de extração para os ligantes isoladamente não fôsse tão elevada.

As extrações com TBP puro já haviam

sido realizadas anteriormente, porém a separação das fases foi efetuada com 75 ml de água e a turvação mostrou-se até mesmo mais intensa do que aquela observada com o TTA. O percentual de extração foi igual a zero em pH_{fu} 1,6 e 6,1.

Os resultados, com as condições otimizadas, são indicados na tabela 10.

TABELA 10 - Extração de cobalto com TTA, TBP e mistura de TTA e TBP em FU

Co: 500 μg

TTA e TBP isoladamente: 5 ml de cada em benzeno, na molaridade indicada.

TTA e TBP em mistura: 2,5 ml de cada em benzeno, na molaridade indicada.

volume de água de separação: 150 ml, 40°C
 pH_{fu} : 1,6

Complexante (M)		% E	D
TTA	TBP		
0,10	-	42,0	0,724
-	0,10	0	-
0,10	0,10	44,0	0,786

Houve um pequeno aumento no rendimento da extração quando utilizou-se a mistura dos complexantes. Entretanto, este aumento é de uma ordem de grandeza tão pequena que de modo algum poderia ser considerado como uma indicação concreta da ocorrência de sinergismo.

Além disto temos que levar em conta que na extração convencional o aumento do rendimento da extração é bastante evidente, o que torna insignificante o aumento aqui registrado.

Julgamos que aumentando de uma maneira

ra apreciável a concentração do doador neutro (TBP) em relação a concentração do TTA pudessemos observar qualquer evidência de sinergismo, já que em muitos casos de sinergismo na extração convencional esta proporção entre os ligantes é obedecida.

As extrações em pH_{fu} 1,6 com TTA 0,025 M e TBP 0,10 M separadamente e em mistura, apresentou em todos os casos, resultados nulos.

Na técnica convencional ocorre sinergismo pela adição de um doador neutro nas condições onde o quelante já extrai pelo menos alguma quantidade do metal. Nestas extrações de resultados nulos talvez fôsse motivo suficiente para descartarmos a possibilidade de sinergismo; mas como tal fenômeno neste meio poderia fugir às condições estabelecidas para a extração convencional, procuramos completar o quadro de extrações e constatamos que realmente não se verificou a extração sinérgica.

Dos resultados com TTA 0,10 e 0,025 M em pH_{fu} 1,6 constata-se mais uma vez que a diminuição da concentração do quelante desloca a curva de extração para valores mais altos de pH_{fu} .

Outro aspecto a considerar é que o percentual de extração em pH_{fu} 1,6 com TTA 0,10 M (42%) em comparação com a curva de complexação (figura 11), se apresenta como um valor alto pois neste pH_{fu} a complexação é mínima, podendo sugerir que quando da separação das fases, provavelmente devido ao efeito da água, seja extraída uma quantidade maior do que a prevista pela curva de complexação.

Observou-se que em extrações de cobalto com TTA no sistema acetona/ciclohexano havia um descolorimento quando das separações das fases, o mesmo acontecendo em acetona/benzeno, porém em menor intensidade⁽⁷⁰⁾. Foi comprovado quantitativamente que as extrações em benzeno eram maiores do que em ciclohexano⁽⁷⁰⁾.

Entretanto o resultado da extração em 1,6 indica que houve um aumento da quantidade de complexos , sendo que trabalhamos em FU idêntica, exceto o pH_{fu} e o ácido do meio.

Naquele sistema o meio era perclórico e pH_{fu} 5,0 e neste, meio nítrico e pH_{fu} 1,6. Um argumento para explicar a grande variação de resultados para o metal em meio perclórico no sistema com ciclohexano foi o de que o pH_{fu} se encontrava num ponto médio e a complexação poderia variar para mais ou para menos já que o pH_{fu} não estava num ponto máximo ou mínimo de complexação⁽⁷⁰⁾.

De qualquer forma, pelos resultados reafirma-se o fato de que a extração de cobalto em fase única é maior quando se usa como solvente o benzeno ao invés de ciclohexano. Haja vista que as extrações com benzeno alcançaram um rendimento de 42% em pH_{fu} 1,6 enquanto alcançou 32% em ciclohexano, porém num pH_{fu} mais elevado (5,0).

Mesmo considerando que os volumes de FU foram desiguais (27 ml no caso do benzeno e 54 ml com ciclohexano) para um mesmo volume de água de separação (150 ml) acreditamos continuar válida a diferença estabelecida para os dois solventes.

Comparando ainda os resultados obtidos em nosso sistema com a concentração total de TTA $1,8 \times 10^{-2}\text{M}$ e aqueles resultados obtidos no sistema MIC/etanol com uma concentração de TTA $3,4 \times 10^{-2}$, temos:

TABELA 11 - Comparação da extração de cobalto com TTA em diferentes sistemas FU

Co: 500 μ gTTA: $1,8 \times 10^{-2}$ M no sistema FU água/
acetona/benzeno $3,4 \times 10^{-2}$ M no sistema FU água/
MIC/etanol (*)

água/acetona/benzeno		água/etanol/MIC
pH _{fu}	% E	% E
1,6	42	0
6,1	> 99	> 99

(*) Silva, J.F.

Pelo menos para a região de pH_{fu} baixo, verificamos que o rendimento no sistema benzeno/acetona é maior do que o de MIC/etanol, considerando ainda que a concentração de TTA neste último é aproximadamente o dobro do primeiro.

V.4. Níquel

V.4.1. Complexação de níquel com TTA em FU

A figura 12 mostra o espectro de níquel com TTA, obtido em pH_{fu} 6,1 e analogamente aos outros metais que estudamos, este metal se encontra em meio nítrico.

O máximo de absorção do quelato está situado a 390 nm tornando-se desprezível em torno de 500 nm.

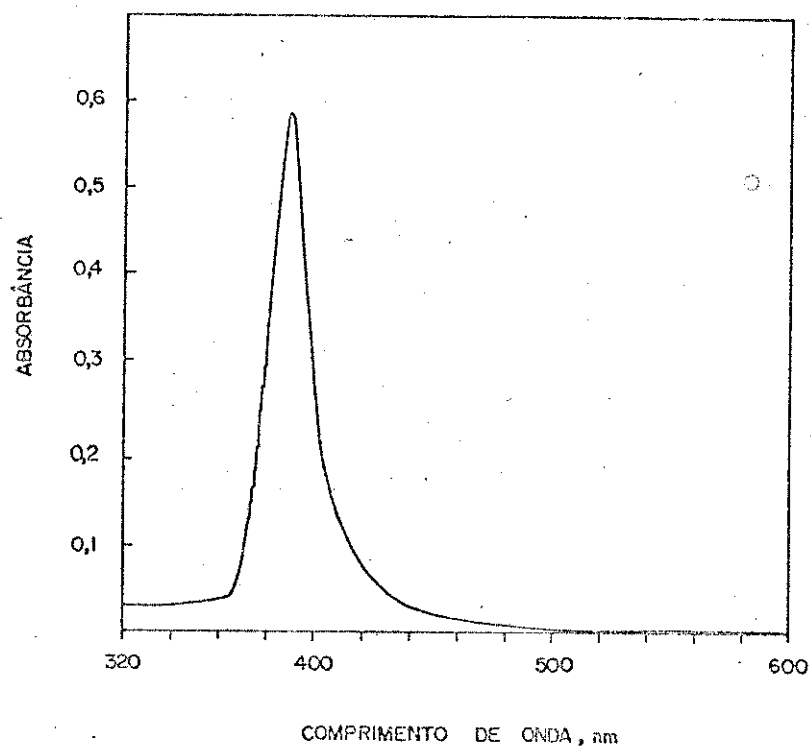


FIGURA 12 - Espectro de absorção óptica de Ni-TTA em FU

Ni: 300 μ g

TTA: 5 ml 0,10 M

pH_{fu}: 6,1

adição de hidróxido de amônio 0,10 M aq.

Referência: branco da amostra

cela de 1,000 cm

V.4.1.1. Curva de complexação de níquel com TTA, em FU

Para avaliar a complexação do níquel com TTA em função do pH_{fu} foi obtida uma curva de complexação, pela leitura de várias soluções com pH_{fu} diferentes (figura 13). As leituras foram efetuadas num comprimento de onda onde não ocorria absorção devido ao com

plexante, isto é, 430 nm, sendo que a elevação do pH_{fu} das soluções foi promovida com hidróxido de amônio diluído.

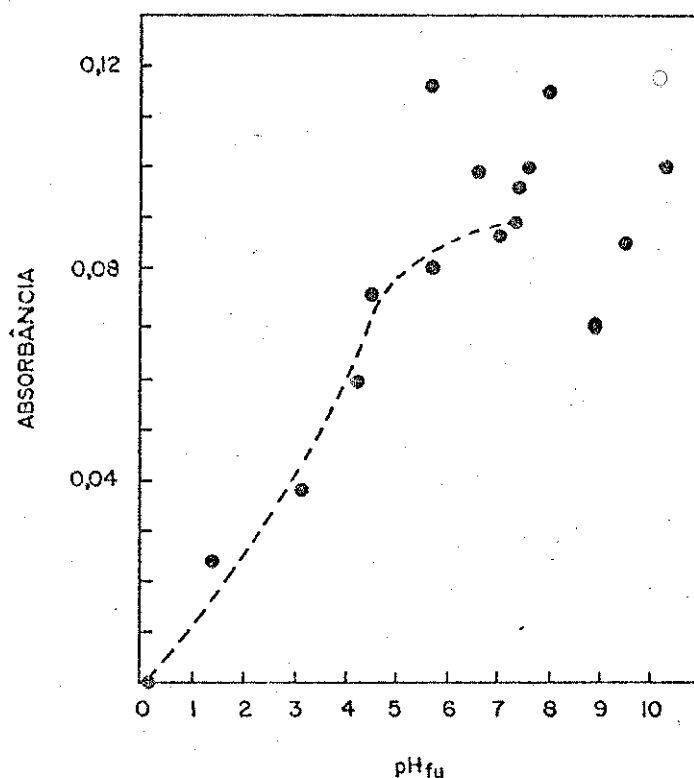


FIGURA 13 - Curva de complexação de níquel com TTA em FU

Ni: 600 μg

TTA: 5 ml 0,10 M

adição de hidróxido de amônio 0,10 M aq.

Referência: branco da amostra

$\lambda = 430 \text{ nm}$

cela de 1,000 cm.

Em extração convencional este máximo de absorção está situado em 410 nm, e em torno de 500 nm também torna-se desprezível⁽²⁰⁾. Isto foi verificado no desenvolvimento de um método colorimétrico para leitura direta na fase orgânica, constituída de benzeno/acetona, numa proporção definida onde o quelato de níquel com TTA é muito mais solúvel do

que em benzeno puro. Apesar do máximo de absorção do quelato ocorrer à 410 nm devido a alta absorção do branco nesta região, as determinações colorimétricas foram efetuadas no comprimento de onda 420 nm⁽²⁰⁾.

Pela curva de complexação de níquel com TTA, se observa que esta tem início em pH_{fu} baixo (entre 0 e 0,1) sugerindo não estar ocorrendo competição do nitrato com o TTA, assemelhando-se, portanto, à complexação do ferro.

No estudo da complexação do ferro em meio nítrico, nos referimos ao fato de que os altos valores apresentados sugeria uma não competição do nitrato com o TTA. Tal comportamento foi inicialmente observado na complexação do ferro, em meio perclórico, com TTA, no sistema acetona/ ciclohexano⁽⁶⁶⁾.

No caso em foco notamos que a complexação já tem início em pH_{fu} baixo, sendo entretanto menos intensa nesta faixa de acidez do que a complexação do ferro em sistema fase única idêntico (nitrato, acetona/benzeno). Pelo grau de complexação apresentado, o nitrato parece situar-se no plano da "competição" com o TTA entre o cloreto e o perclorato. Além de outros fatores que possam influenciar a complexação, devemos considerar que estamos tratando de outro metal, no caso o níquel, que por si poderá motivar tal tipo de comportamento na complexação.

A curva de complexação para este metal em MIC/etanol⁽⁹²⁾, também em meio nítrico, tem seu início em pH_{fu} baixos, embora esta complexação se faça sentir realmente em pH_{fu} aproximadamente 3, alcançando um máximo em torno de 6,4 e decrescendo a partir deste ponto.

Conforme a figura 13, a complexação que obtivemos alcança seu valor máximo em torno de pH_{fu} 7 a partir do qual começa a diminuir.

Pela simples observação nota-se, entretanto, que a complexação apresenta uma pronunciada dispersão na faixa de pH_{fu} entre 6 e 10.

Uma das hipóteses suscitadas foi a de que esta grande dispersão tivesse sua origem em efeitos cinéticos próprios da complexação, particularmente acentuados nesta faixa de pH_{fu} .

Mas esta possibilidade não encontra tanto apoio se considerarmos que a complexação do níquel com TTA foi uma das raras onde ela mostrou valores estáveis de imediato, uma vez que esta manteve-se constante desde a preparação da solução até 24 h após (não efetuamos outras leiras com maior espaço de tempo).

Estes valores estáveis foram registrados em toda faixa de pH_{fu} que utilizamos na curva de complexação (de zero a 10,5). Devemos registrar que nestas medidas ocorria ligeira variação do pH_{fu} (custava um pouco a estabilizar), enquanto a absorbância se mantinha invariável, para cada solução, com o decorrer do tempo.

Enfim, não havia evidência de estar ocorrendo pronunciados efeitos cinéticos em toda faixa de pH_{fu} estudada e especialmente na região onde se registra a grande dispersão dos valores da complexação.

Foi também considerada a possibilidade de deste fenômeno estar de alguma forma relacionado com a concentração de TTA utilizada e então resolvemos fazer a leitura de três soluções em diferentes pH_{fu} nesta faixa de dispersão, com a concentração de TTA igual à metade das anteriores, e os resultados refletiram, da mesma maneira, uma distribuição tida como anômala. Com esta concentração de TTA (5 ml de benzeno 0,05 M) tentamos obter a leitura em pH_{fu} 1,6 sem adição de ácido ou base ao sistema (pH_{fu} natural da FU com metal), e ao contrário de todos os outros pontos da complexação do metal, a absorbância continuava variando mesmo após 2 horas, embora o pH_{fu} não apresentasse variação.

Para a dispersão dos pontos da curva

de complexação consideramos ainda a possibilidade de ser proveniente da decomposição do TTA, apesar da irregularidade da curva estar localizada entre pH_{fu} 6 e 10.

Entretanto, no estudo da complexação de cobalto em meio perclórico no sistema acetona/ciclohexano, usando quantidades de TTA cujas razões molares TTA/Co Cra de 1,18 e 21,9, foi observado que a complexação ainda não havia se completado mesmo em pH_{fu} próximo a 9⁽⁶⁷⁾. A elevação do pH_{fu} foi realizada com hidróxido de amônio diluído, a mesma base que utilizamos nesta curva de complexação do níquel. Como podemos deduzir, numa das curvas de complexação obtida para cobalto a quantidade de TTA estava em nível estequiométrico⁽⁹²⁾. Se estivesse ocorrendo degradação do quelante no pH_{fu} mais elevado ocorreria queda nos valores da complexação devido a hidrólise, ou então obter-se-ia valores de absorbância completamente dispersos e até mesmo outro tipo de fenômeno que expressasse uma provável destruição do TTA. Mas tanto a curva obtida com quantidade estequiométrica do quelante, como a outra usando maior concentração, apresentaram pontos regularmente dispostos, inclusive denotando que a complexação ainda não havia atingido seu valor máximo. Em resumo: na complexação de cobalto com TTA em valores de pH_{fu} aproximadamente 9 não houve indícios de que neste ponto ocorra ruptura do ligante.

Nas condições que trabalhamos o quelante está em excesso e como sua eventual degradação seria principalmente função do pH_{fu} e não do metal presente, fica afastada a possibilidade da mesma estar ocorrendo, e de maneira particular, na região de pH_{fu} considerada (6,0 - 10,0).

Tanto no exemplo do cobalto, como neste trabalho com níquel, a elevação do pH_{fu} foi conduzida com hidróxido de amônio diluído, o que descarta também algum efeito próprio da base sobre o quelante. Então é inviável a hipótese de estar havendo degradação do quelante na faixa de dispersão da curva de complexação do níquel.

Pela figura 13 fica explícito que poderiam ser traçadas várias curvas com os pontos obtidos, condição essa permitida pela aludida dispersão. Entretanto, uma destas curvas apresentaria um patamar em pH_{fu} acima de 6,5.

Mas observamos qualitativamente que dos pontos obtidos que sugeriam este comportamento, as respectivas soluções apresentaram uma notável diferença na sua típica coloração esverdeada. As soluções, numa faixa mais alta de pH_{fu} estavam mais descoradas do que uma solução idêntica em valor mais baixo de pH_{fu} , isto é, acima de pH_{fu} 6 estava mais descorada (menos verde) do que outra em pH_{fu} aproximadamente 6.

Isto leva a conclusão de que realmente a complexação atinge um máximo e depois diminui à medida em que é aumentado o pH_{fu} .

Entre as curvas de complexação que se mostram viáveis na figura 13, aquela que sugere um patamar fica automaticamente fora de cogitação. Esta dispersão poderia ser devido a uma competição da base (hidróxido de amônio) pelo níquel, com cinética lenta.

V.4.2. Extração de níquel com TTA e TBP isoladamente e em misturas - Estudo de sinergismo em FU

Na tabela 12 apresentamos os resultados das extrações iniciais de níquel com TTA:

TABELA 12 - Extração de níquel com TTA em FU, em função do pH_{fu}

Ni: 487 μg
 TTA: 5 ml TTA 0,10 M
 volume da água de separação: 75 ml, 40°C
 adição de acetato de sódio 0,10 M aq.

pH_{fu}	% E
1,6	42
6,1	96

Da mesma maneira que foi registrado para os outros metais (Fe, Cu e Co) também neste caso houve turvação da fase aquosa, quando a separação das fases foi realizada com 75 ml de água a 40°C.

Mesmo com volume de água de separação não ideal, observa-se um alto percentual de extração em pH_{fu} 6,1.

Pelo motivo de estarmos particularmente interessados no estudo do sinergismo, procuramos concentrar a maioria das extrações numa faixa de pH_{fu} onde os rendimentos de extração fossem mínimos para os ligantes isoladamente.

Realizamos então outras extrações, agora utilizando um volume maior de água de separação. Os resultados são constantes da tabela seguinte (13):

TABELA 13 - Extração de níquel com TTA, TBP e mistura de TTA e TBP, em FU.

Ni: 487 μ g

TTA e TBP isoladamente: 5 ml em benzeno, na molaridade indicada.

TTA e TBP em mistura: 2,5 ml de cada em benzeno, na molaridade indicada.

volume da água de separação: 150 ml, 40°C

pH_{fu} : 1,6

Complexante (M)		% E	D
TTA	TBP		
0,10	-	63,6	1,74
-	0,18	0,1	0,001
0,10	0,18	65,6	1,90

Dos resultados depreende-se imediatamente que houve um discreto incremento no percentual de extração usando a mistura dos ligantes. Mesmo pelos valores do coeficiente de distribuição, que sempre fornecem melhores condições de se comparar pequenas diferenças de extração, nota-se que o aumento verificado com a mistura de complexantes não é considerável.

Comparando-se com o rendimento alcançado com os ligantes isoladamente verifica-se o aumento no coeficiente de distribuição não alcançou nem mesmo um fator da ordem de 2.

Na extração convencional como já comentamos na revisão bibliográfica o aumento sinérgico chega a alcançar fatores de várias potências de 10.

Procuramos trabalhar também com concen

trações menores de TTA, mantendo fixa a concentração de TBP que vínhamos utilizando (0,18 M). Os resultados conseguidos são mostrados na tabela 14:

TABELA 14 - Extração de níquel com TTA, TBP e misturas de TTA e TBP, em FU.

Ni: 487 μ g

TTA e TBP isoladamente: 5 ml em benzeno, nas molaridades indicadas.

TTA e TBP em mistura: 2,5 ml de cada em benzeno, nas molaridades indicadas.

Volume da água de separação 150 ml, 40°C
pH_{fu}: 1,6

Complexante		% E	D
TTA (M)	TBP (M)		
0,05	-	0,4	0,004
-	0,18	0,1	0,001
0,05	0,18	0,6	0,006
0,025	-	0,1	0,001
-	0,18	0,1	0,001
0,025	0,18	0,1	0,001

Com a série de extrações com TTA 0,05 M o percentual de extração da mistura com TBP realça um aumento discreto; mesmo considerando os coeficientes de distribuição verifica-se que este aumento é da mesma ordem de grandeza que aquele obtido com concentrações mais elevadas de TTA mencionados na tabela 13.

O grupo de extrações com TTA 0,025 M evidencia que além dos valores de extração serem muito baixos

tanto a percentagem de extração como os respectivos valores em coeficientes de distribuição também não sugerem nenhum aumento sinérgico com a mistura de ligantes.

Ao atentarmos para os resultados apenas com TTA, verificamos, ao compararmos os da tabela 13 (TTA 0,10 M) e estes da tabela 14 (principalmente com TTA 0,05 M) uma drástica diminuição na percentagem de extração.

No sistema água/etanol/MIC trabalhamos com quantidade de níquel desta mesma ordem e mesma alíquota de complexante (5ml de TTA 0,10M) porém num volume total de fase única de 14,5 ml (o que torna a concentração de quelante maior do que em nosso caso) a extração se inicia apenas em pH_{fu} 2,3 alcançando valores quantitativos em 6,4.

V.5. Zinco

Dentro da sistemática adotada neste trabalho, obtivemos também o espectro de zinco com TTA, em fase única.

Conforme representado na figura 14, o complexo de zinco com TTA em pH_{fu} 6,1 exibe um máximo de absorção localizado em 390 nm e a obtenção do espectro foi efetuada num intervalo de 5 a 10 minutos após a preparação da solução.

V.5.1. Complexação de zinco com TTA, em FU

À semelhança dos outros metais, tentamos construir a curva de complexação de zinco com TTA em fase única, e de acordo com o espectro do complexo procuramos fixar o comprimento de onda para a leitura das soluções em diferentes pH_{fu} . Como nos casos anteriores, este comprimento de onda selecionado deveria estar situado numa faixa onde a absorção do TTA fosse desprezível.

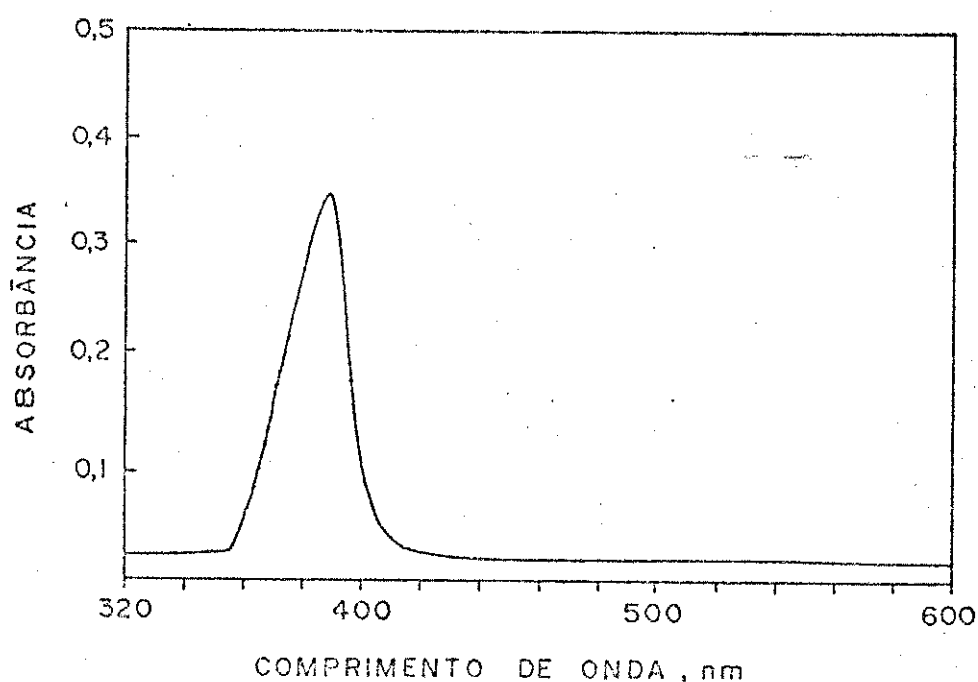


FIGURA 14 - Espectro de absorção óptica de Zn-TTA em FU

Zn: 400 μ g

TTA: 5 ml 0,10 M

pH_{fu}: 6,1

adição de acetato de sódio 0,10 M aq.

Referência: branco da amostra
cela de 1,000 cm

Entretanto, como o TTA começa a absorver em torno de 400 nm as leituras teriam que ser efetuadas a cima deste valor a fim de eliminar uma provável influência do TTA. Pela figura 14, nota-se que acima de 400 nm o complexo de zinco com TTA apresenta absorção bastante reduzida; mesmo as sim preferimos trabalhar nesta faixa para minimizar a contribuição do ligante.

No comprimento de onda 410 nm, sele

cionado para as leituras, a primeira solução medida, de pH_{fu} 5, apresentou valores negativos de absorbância (- 0,004). Presumindo qualquer erro experimental repetimos a medida com uma nova solução neste mesmo pH_{fu} com igual resultado.

Este comportamento contrariava o de todos os outros metais, em idênticas condições, que nesta faixa forneceram altos valores de complexação, quando as respectivas soluções foram medidas logo após a preparação. Inclusive os outros metais forneceram valores consideráveis mesmo muitas horas depois de formada a solução FU nesta mesma faixa de pH_{fu} .

Em outros comprimentos de onda acima de 410 nm os resultados foram infrutíferos pois todos apresentaram resultados negativos de absorbância, com a solução em pH_{fu} 5 e em outros mais elevados.

Um outro detalhe aparentemente paradoxal é que nesta altura de nosso trabalho já havíamos promovido extrações em pH_{fu} 6,1 e conseguido um percentual de extração superior a 80%.

Mesmo se levássemos em conta que a ação da água no momento da separação das fases poderia contribuir para aumentar a quantidade de quelatos formados, esta ainda não seria uma argumentação convincente para explicar que a complexação em torno de pH_{fu} 5 apresentasse valores de absorbância negativos, enquanto que em pH_{fu} 6,1 se obtinham extrações com alto percentual de rendimento.

Uma ocorrência interessante que consideramos de bom alvitre registrar é que a linha de base neste espectro - e na grande maioria dos outros espectros dos diferentes metais estudados - apresentou na região de absorção máxima uma elevação que simulava uma absorção. Como todas as linhas de base foram obtidas usando a mesma solução fase única (sem metal, com ligante) apenas distribuída em celas distintas, esta aparente "absorção" apresentou-se como um imprevisto já que se tratava da mesma solução e, conseqüentemente, deveria originar uma linha reta.

Devemos ressaltar que esta solução fa se única água/acetona/benzeno possui, naturalmente, uma absorção elevada devido aos seus componentes (benzeno e acetona) que absorvem bastante na região ultravioleta-visível do espectro. Nesta região a obtenção do espectro é conseguida com relativa dificuldade, com o aparelho sendo bastante solicitado em sua amplificação. Devido a alta absorção da própria referência, o registro da diferença entre a amostra e a referência torna-se muito crítico.

Os espectros obtidos, no geral, mos tram-se satisfatórios para os estudos que desejamos em fase única, porém considerando o aparecimento da "absorção" na li nha de base, julgamos conveniente registrar, a qual poderá es tar relacionada com o uso deste sistema de alta absorção.

A hipótese de ser qualquer impureza do próprio metal contaminando a cela foi afastada já que seria uma coincidência muito grande estar sempre a cela da amostra contaminada (os "picos" sempre sugeriam serem positivos). Além disto o fato destas celas serem devidamente lavadas conforme os requerimentos da análise química e do nosso trabalho, espe cificamente. Por outro lado, foram utilizadas outras celas sem nenhuma possibilidade de contaminação com o metal e mesmo as sim obteve-se a linha de base igual às anteriores.

O aparecimento desta "absorção da li nha de base" poderá estar relacionada de modo mais estreito com o TTA da solução fase única, sujeito à diferentes variações de forma (ceto, enol, ceto-hidrato), no interior de cada cela e devido a não compensação, entre referência e amostra, dar origem a esta "absorção".

Uma forte evidência para que isto se ja verídico é a experiência que fizemos em distribuir alíquo tas da mesma solução fase única pura (sem TTA) em celas di s tintas e o espectro obtido foi uma linha reta, sem nenhuma e vidência de tal "absorção".

V.5.2. Variação da complexação de zinco com TTA em fase única, com o tempo

Na figura 15 é representada a variação da complexação do zinco com TTA em função do tempo, com o pH_{fu} 1,6 mantido constante. Os valores de absorbância foram obtidos dos respectivos espectros, pelos máximos localizados em 380 nm aproximadamente. Este máximo está ligeiramente deslocado em relação àquele obtido para o espectro da FU em pH_{fu} 6,1 (figura 14).

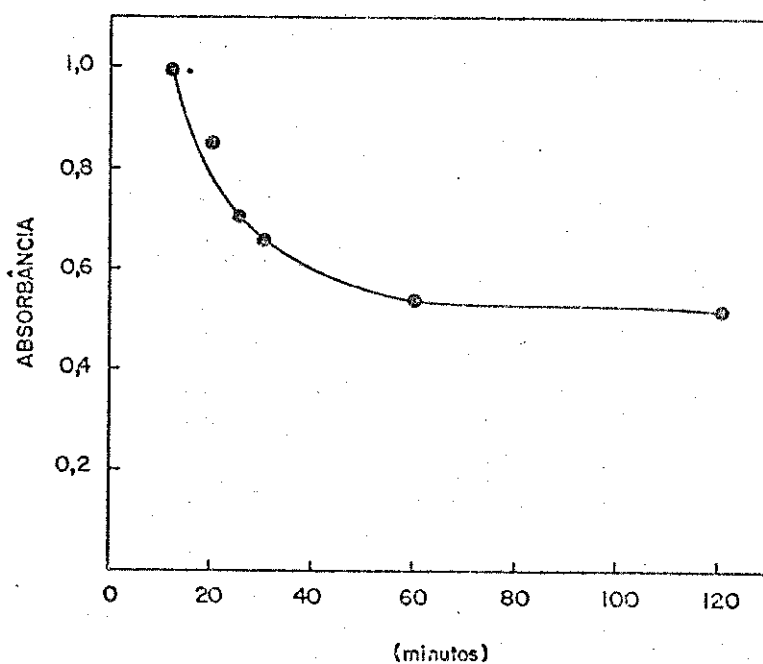


FIGURA 15 - Variação da complexação de zinco com TTA, em FU, em função do tempo (pontos obtidos dos máximos de absorção dos espectros respectivos em 380 nm)

Zn: 500 μg

TTA: 5 ml 0,10 M

pH_{fu} : 1,6

Referência: branco da amostra
cela de 1,000 cm

Pelo perfil da curva nota-se que há uma queda brusca da complexação até 30 minutos da preparação da fase única, decréscimo de absorbância que atinge cerca de 40% ao final do citado intervalo de tempo. A partir deste ponto a diminuição da absorbância torna-se mais discreta e mantém-se constante após 1 hora.

V.5.3. Curva de complexação de zinco, com TTA em FU

As leituras iniciais num comprimento de onda fixo foram impraticáveis devido à diminuição rápida de absorbância que atingiram valores negativos, sugerindo estar implicado na complexação do metal acentuado efeito cinético e até mesmo a presença de espécies muito instáveis.

Tentamos construir a curva de complexação pela altura relativa dos máximos de absorção de espectros obtidos com soluções em pH_{fu} diferentes. Os pontos obtidos foram totalmente díspares, não se ajustando a nenhuma curva, conforme a figura 16.

Outros pontos que deveriam constar desta figura são os de pH_{fu} 0,4 e 4,0, cujas leituras foram feitas no mesmo tempo fixo dos demais (10 minutos), porém forneceram espectros invertidos.

Comparando os pontos de pH_{fu} 1,6 e 6,1 na figura 16 é evidente a maior absorbância para o pH_{fu} de menor valor, o que se revela como um contraste, já que o tempo de leitura foi o mesmo para ambos (10 minutos) e normalmente o de pH_{fu} mais alto apresenta maior complexação. Como nesta figura existem pontos abaixo de 1,6 que possuem valor de absorbância muito menor que ele (1,6) poder-se-ia julgar que se trata de um erro experimental.

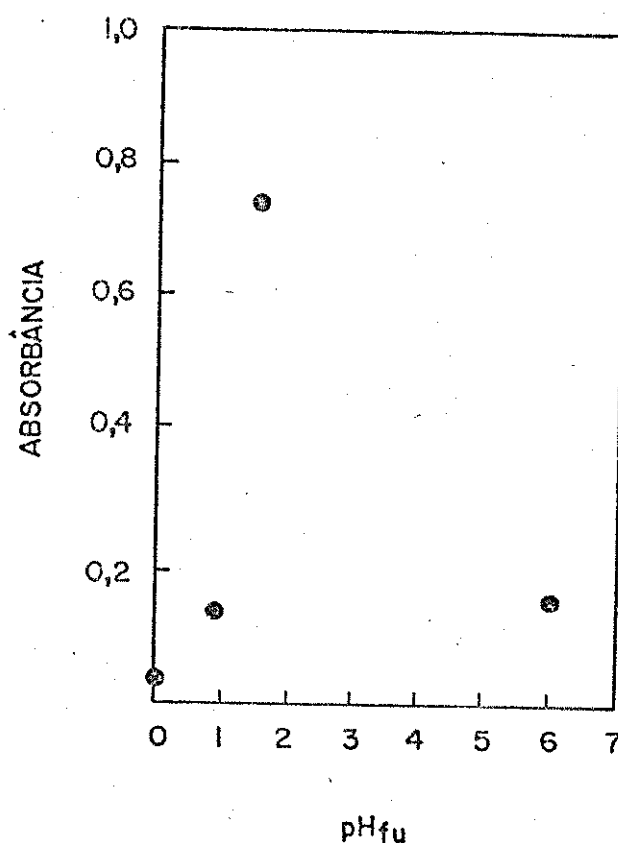


FIGURA 16 - Curva de complexação de zinco com TTA, em FU, em função do pH_{fu} (pontos obtidos dos máximos de absorção dos espectros respectivos, em 384 nm)

Zn: 500 µg

TTA: 5 ml 0,10 M

adição de acetato de sódio 0,10 M aq.

tempo de leitura: 10 minutos

referência: branco da amostra

cela de 1,000 cm

Entretanto, na figura 15, onde é estudada a variação da complexação em função do tempo, verifica-se que no mesmo tempo (10 minutos) a solução de pH_{fu} 1,6 apresenta valor de absorbância mais elevado do que o de 6,1 na figura 16.

Apesar da diminuição da complexação

com o tempo, mesmo após 2 horas a solução de $\text{pH}_{\text{fu}} 1,6$ na figura 15 apresenta valor de absorbância muito maior do que o da solução de $\text{pH}_{\text{fu}} 6,1$ em 10 minutos, na figura 16.

Este alto valor de absorbância, comparado com os de todos os outros pontos destaca-se como peculiar, já que em $\text{pH}_{\text{fu}} 1,6$ não se adicionou nem ácido nem base ao sistema em fase única, sendo este o pH_{fu} da solução apenas com seus componentes naturais, inclusive o metal.

V.5.4. Extração de zinco com TTA e TBP em FU, isoladamente e em misturas - Estudo de sinergismo em FU.

Como veremos pelos resultados de extração, esta indicação de alta complexação não é compatível com os rendimentos obtidos no ponto de $\text{pH}_{\text{fu}} 1,6$ já que em 6,1 a extração é bem maior. Mesmo a ação da água na variação da complexação quando do rompimento do equilíbrio não daria para provocar variações de extração tão grandes, principalmente no sentido de aumentar a complexação em 6,1.

Assim poder-se-ia imaginar que os complexos de zinco com TTA em 1,6 são formados mais rapidamente do que em 6,1, porém são mais dissociáveis do que neste último. Outra argumentação a considerar é a de que exatamente em 1,6 houvesse a formação de complexos inferiores de zinco com TTA, os quais teriam o máximo de absorção no mesmo comprimento de onda dos quelatos de zinco com TTA. Estes complexos de menor estequiometria se formariam muito rapidamente porém seriam mais suscetíveis de dissociação, como por exemplo, pela ação da água de separação. Pelos resultados da extração em 6,1 não se deduz que esteja havendo influência da água aumentando esta complexação, mas esta água de separação poderia perfeitamente atuar de alguma maneira, em $\text{pH}_{\text{fu}} 1,6$ provocando a dissociação dos complexos inferiores que se formariam nesta fai

xa de acidez.

Alguns resultados da extração do zinco com TTA na fase única, são indicados na tabela seguinte:

TABELA 15 - Extração de zinco com TTA, em FC, em função do pH_{fu}

Zn: 500 μg

TTA: 5 ml 0,10 M

volume da água de separação: 75 ml, 40°C

adição de acetato de sódio: 0,10 M aq.

pH_{fu}	% E
1,6	< 4
6,1	94

Neste caso também houve turvação da fase aquosa quando da separação das fases. E apesar de usarmos um volume de água de separação abaixo do ideal, o rendimento da extração em 6,1 foi elevado.

Como visávamos investigar o sinergismo, desenvolvemos os estudos no pH_{fu} que apresentou menor percentual de extração, procedimento semelhante ao que adotamos para os outros metais.

Utilizando um volume de água de separação que eliminasse a turvação da fase aquosa, passamos ao estudo do sinergismo, cujos resultados estão na tabela a seguir:

TABELA 16 - Extração de zinco com TTA, TBP e misturas de TTA e TBP, em FU

Zn: 500 μ g

TTA e TBP isoladamente: 5 ml em benzeno, na molaridade indicada

TTA e TBP em mistura: 2,5 ml de cada em benzeno, nas molaridades indicadas

volume da água de separação: 150 ml, 40°C

pH_{fu} : 1,6

Complexante		% E	D
TTA (M)	TBP (M)		
0,10	-	23,6	0,309
-	0,18	< 0,6	0,006
0,10	0,18	24,7	0,328
0,025	-	0	
0,025	0,18	0	

Os resultados obtidos com a mistura de complexantes evidenciam ligeiro aumento no percentual de extração, quando comparados com os ligantes em separado.

Entretanto estes resultados, são inviáveis para qualificar o desenvolvimento de efeito sinérgico nas extrações em foco.

Foram realizadas ainda outra série de extrações com TTA 0,025 M isoladamente e em mistura com TBP 0,18 M porém os resultados indicaram a não extração do metal.

V.6. Urânio

Era nossa expectativa no início do presente trabalho, que o efeito sinérgico também se apresentasse com referência à técnica de extração por fase única. Na verdade esperávamos que em FU o sinergismo não só ocorresse mas evidenciasse um efeito superior ao da extração convencional, haja vista a facilidade com que TTA extrai Fe e Cu, mesmo para baixas concentrações do quelante^(69, 70).

Os resultados dos itens anteriores mostram que as extrações de Ni, Co e Zn, em presença de TTA mais TBP, foram da mesma ordem de grandeza que aquelas efetuadas com os ligantes isoladamente. A ocorrência de efeito sinérgico, no entanto, não pode ser correlacionada com os discretos incrementos nos percentuais de extração dos referidos metais no sistema em fase única.

É de se notar que o estudo do sinergismo em FU apresenta uma dificuldade inerente, qual seja o fato de no ponto de separação das fases o sistema não se encontrar em um estado de equilíbrio. Examinando melhor a questão: o controle da acidez da FU permite que se obtenha de maneira reprodutível a extração quantitativa e a não extração de um metal.

No entanto entre esses dois casos extremos, zero e cem por cento de extração, a reprodutibilidade não é boa. Na extração convencional o estudo é realizado em um pH onde a extração seja baixa para os dois ligantes isoladamente, de modo a se poder verificar mais facilmente o efeito sinérgico. Mesmo nos casos onde o sinergismo é de uma ordem de grandeza muito pequena, o estudo não oferece dificuldades maiores, dado a alta reprodutibilidade da extração, que é realizada em um estado de equilíbrio.

Assim, ao invés de trabalharmos mais intensamente no estudo de Ni, Co e Zn, passamos diretamente à investigação com urânio.

No método de extração líquido-líquido convencional registra-se um efeito sinérgico extraordinário para uránio (VI) com a utilização de misturas de TTA e TBP em benzeno, com aumento no coeficiente de partição por um fator de até 10^3 (41).

Urânio (VI) e os ligantes referidos mostraram-se como um caso típico de efeito sinérgico^(30, 41) e a farta literatura existente para esse estudo de sinergismo nos levou a passar diretamente ao seu estudo.

V.6.1. Complexação de urânio com TTA em FU

O espectro de absorção de urânio com TTA em fase única, como veremos no capítulo seguinte(VI), apresenta dois máximos, em torno de 375 e 390 nm, sendo este último mais intenso.

V.6.1.1. Curva de complexação de urânio com TTA, em fase única.

A curva de complexação de urânio com TTA em fase única, apresentada na figura 17, tem seu início em baixos valores de pH_{fu} (0,3) alcançando um máximo próximo de 3 e que se mantém constante até 8, apresentando a partir deste ponto menores valores de complexação.

O decréscimo na complexação em pH_{fu} mais elevado é muito claro, mesmo visualmente, já que a coloração amarelo-brilhante da solução começa a esmaecer.

Os pontos da curva foram obtidos pela leitura de várias soluções com pH_{fu} diferentes, no comprimento de onda de 430 nm.

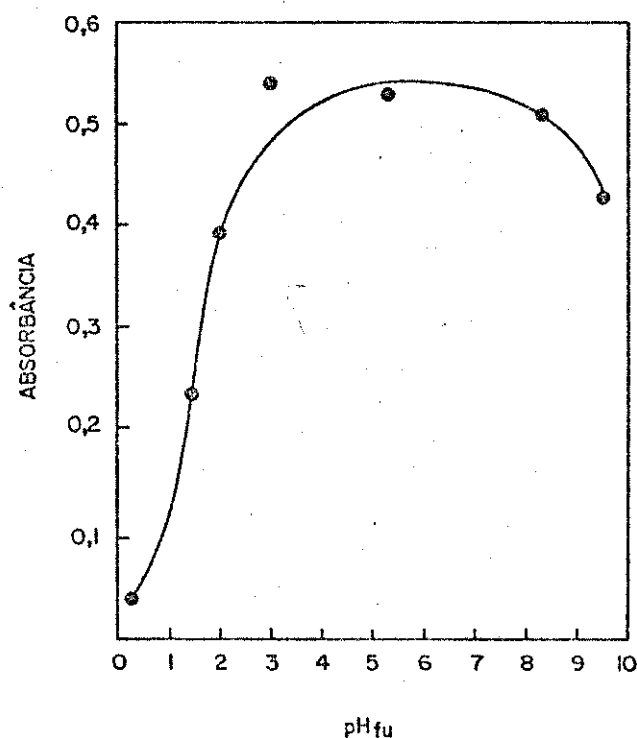


FIGURA 17 - Curva de complexação de urânio com TTA em FU

U: 2020 µg

TTA: 5 ml 0,10 M

adição de hidróxido de amônio diluído aq.

Referência: branco da amostra

$\lambda = 430 \text{ nm}$

cela de 1,000 cm

V.6.2. Extração de urânio com TTA e TBP isoladamente e em mistura - Estudo de sinergismo em FU

Os resultados da extração de urânio com TTA 0,10 M em função do pH_{fu} são mostrados na figura 18, para diversas quantidades do metal e métodos de determinação.

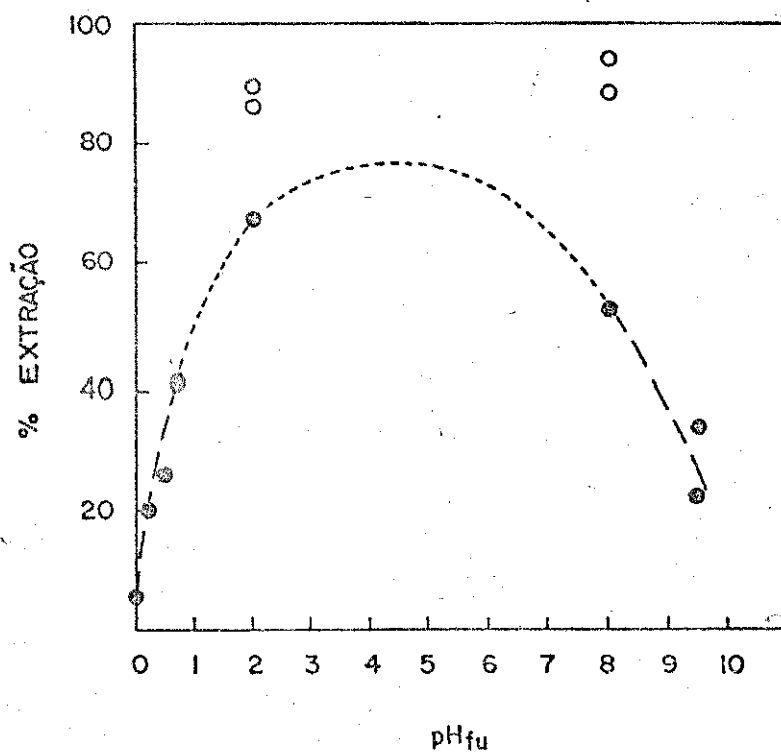


FIGURA 18 - Curva de extração de urânio com TTA em FU, em função do pH_{fu}.

U: 500 µg (●); 5056 µg (○)

TTA: 5 ml 0,10 M

volume da água de separação: 150ml, 40°C

Apesar da dispersão verificada em alguns pontos, a curva de extração apresenta o mesmo aspecto geral da curva de complexação, começando em pH_{fu} zero, alcançando um máximo em 2,0 que se mantém constante até 6,5 (com aproximadamente 70% de extração) e decrescendo daí em diante.

No método convencional, o rendimento para urânio (VI) com TTA 0,20 M ou 0,35 M é quantitativo entre pH 3,5 e 8,0, sendo que a extração tem início em baixos va

lores de pH (1,5), aumentando rapidamente até atingir o máximo (3,4).

Além de extrações com 500 μ g, promovemos também extrações com 5056 μ g. As determinações do metal foram realizadas com o método do peróxido de hidrogênio e carbonato, modificado (v. apêndice), encontrando-se valores ainda dispersos para o mesmo ponto de pH_{fu} , denotando que a dispersão não poderia estar associada com a quantidade de urânio utilizada. Também não estaria com a solubilidade dos complexos na fase orgânica.

Foram, no entanto, obtidos melhores balanços de material nas determinações, pois, além do método modificado apresentar resultados mais coerentes, a maior quantidade de metal utilizada minimizou a influência dos brancos nas determinações.

Os resultados em pH_{fu} 2,0 e 8,0, com essa maior quantidade de material, apresentaram-se discrepantes em relação àqueles obtidos com 500 μ g de urânio, sugerindo que a eficiência de extração, no presente caso, possa estar associada com a quantidade de material presente.

Alguns testes de extração foram realizados enquanto o melhor procedimento para a determinação de urânio ainda se encontrava em estudo (v. apêndice). Esses testes iniciais apresentaram variações no balanço de material que variavam de 10 até 30%.

Dos resultados, vários são apresentados a seguir na tabela 17. Destes resultados, alguns foram obtidos por leitura espectrofotométrica pelo método do peróxido de hidrogênio e carbonato de sódio⁽⁸⁵⁾, outros empregando-se fenolftaleína para acerto do meio, e outros ainda utilizando-se o método modificado, com aquecimento.

Como estávamos interessados em estudar o efeito sinérgico, promovemos essas extrações em vários pH_{fu} para detectar um ponto onde a extração com ligantes fos

TABELA 17 - Resultados semi-quantitativos de extração de urânio, com TTA e TBP em FU.
Cálculo teórico para um efeito sinérgico de 10 vezes.
U : 500 µg.
TTA e TBP isoladamente : 5 ml de cada em benzeno, na molaridade indicada.
TTA e TBP em mistura: 2,5 ml de cada em benzeno, na molaridade indicada.
Adição de ácido nítrico concentrado para acerto do pH_{fu} 0,0
Volume da água de separação: 150 ml, 40 °C

Complexante (M)		pH _{fu}			
		0,0		1,6	
TTA	TBP	% E Experimental		% E D	
		teórico para efeito sinérgico de 10 vezes		teórico para efeito sinérgico de 10 vezes	
-	0,18	5,8	1,8	37	18
0,05	-	-	-	-	-
0,05	0,18	-	-	-	-
0,10	-	5,8	1,8	37	18
0,10	0,18	5,8	1,8	37	18
		4,6	1,4	32	14
		3,3	1,0	25	10

se de tal maneira que permitisse visualizar um provável aumento com a mistura de ligantes.

Embora o método para a determinação de urânio ainda estivesse em estudo, e esses resultados sejam considerados apenas semi-quantitativos, foram suficientes, no entanto, para se ter uma avaliação com respeito a sinergismo em FU.

Na tabela 17, para pH_{fu} igual a zero as extrações com TTA, TBP e com a mistura dos complexantes a apresentam praticamente os mesmos valores. Isso significaria não só ausência de sinergismo, como pelo contrário, um efeito antisinérgico.

Um cálculo teórico, para um efeito sinérgico de apenas 10 vezes, indica que deveríamos esperar um rendimento na extração próximo a 40%. Analogamente, em pH_{fu} mais elevado: a extração com TTA 0,05 M fornece um rendimento de 70%, e para um efeito sinérgico de 10 vezes, a extração com a mistura teria um valor bem acima de 90%.

Os cálculos apresentados na tabela 17, para os coeficientes de distribuição, D, foram obtidos tomando-se como relação entre volumes de fase aquosa e volume de fase orgânica os volumes finais, após a extração (V_{aq} : 150 ml, V_{o} : 5 ml). Da mesma forma para os cálculos da percentagem de extração teórica.

Exemplificando: para pH_{fu} 1,6 temos E: 70%, e daí, empregando a expressão:

$$D = \frac{E \cdot \frac{V_{\text{a}}}{V_{\text{o}}}}{100 - E} = \frac{70 \cdot \frac{150}{5}}{100 - 70} = 70$$

Teoricamente um aumento de 10 vezes no coeficiente de distribuição daria:

$$\% E = \frac{100 \cdot D}{D + \frac{V_a}{V_o}} = \frac{100 \cdot 700}{700 + \frac{150}{5}} = 96$$

Alguns dos resultados apresentados na tabela 17 mostram grande variação para extrações em um mesmo pH_{fu} , entretanto são os mais coerentes dentro de uma série de extrações efetuadas.

Nesse ponto, antes mesmo de termos terminado o estudo para o melhor método na determinação de u rânio, a ausência de efeito sinérgico nas extrações efetuadas já podia ser claramente visualizada.

Os valores de TTA e TBP tomados (tabela 17) apresentam as seguintes frações molares relativas ao TBP:

- para um mesmo volume de TTA 0,05 M e TBP 0,18 M, a fração molar de TBP é de : 0,78.
- analogamente na mistura de TTA 0,10 M e TBP 0,18 M, a fração molar de TBP é de : 0,64.

Para esses valores da fração molar de TBP, o efeito sinérgico na extração convencional (v. tabela 1) é de aproximadamente 10^3 vezes para ambos os casos, sendo que pelos cálculos teóricos efetuados para os nossos resultados (tabela 17), o aumento verificado com a mistura de ligantes é muito menor do que 10.

Mesmo quando tivéssemos acertado o método para a determinação de urânio, ainda teríamos de resolver alguns problemas relativos à parte experimental, para obtermos maior reprodutibilidade nos resultados, que poderiam estar variando em função de, por exemplo:

- efeitos cinéticos na complexação em FU, tanto de TTA e urânio, como na mistura mais TBP;
- variação na complexação (aumento de complexação ou dissociação parcial dos complexos formados) no momento da adição da água de separação.

- no caso de urânio poderia estar havendo perda do quelato no tratamento da fase benzênica para destruição da matéria orgânica.

V.6.3. Considerações quanto ao sinergismo em fase única

O efeito sinérgico de urânio em presença de TTA e TBP pode não estar presente na extração por fase única devido a dois motivos gerais: ou o aduto não se forma na FU, ou é decomposto quando da separação de fases.

A adição de álcoois miscíveis em âgua ou de acetona à fase aquosa em uma extração líquido-líquido convencional influencia de modo marcante a extração de muitos metais de soluções ácidas^(9, 10, 11).

Tal comportamento tem sido atribuído principalmente a diminuição da hidratação e aumento da atividade na fase aquosa⁽⁸⁸⁾. De acordo com estudos efetuados é de se esperar que a extração de metais de ácido nítrico é mais influenciada pela adição de acetona ou álcoois (metanol, etaanol, 2-propanol) do que de meio clorídrico ou sulfúrico⁽⁸⁸⁾.

A extração de urânio (VI) de meio nítrico (0,5 M) com TBP 30% em querosene, apresenta aumento no seu rendimento a baixa concentração de aditivos (acetona, metanol, etanol e 2-propanol). Com o aumento da concentração de aditivo, a extração de ácido provoca uma queda na extração do metal, sendo que a do isopropanol é bem evidente e o efeito da adição dos álcoois diminui na ordem metanol < etanol < isopropanol⁽⁸⁸⁾.

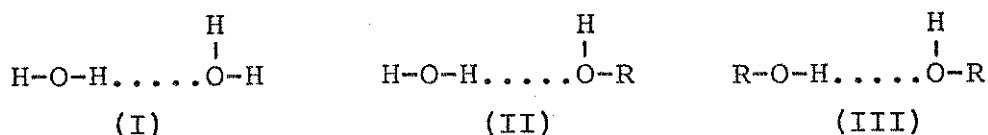
Por outro lado, a extração de urânio (VI) é consideravelmente aumentada pelo aumento da concentração de acetona na fase polar (aquosa)⁽⁸⁸⁾.

A influência de aditivos orgânicos, miscíveis pode ser atribuída a um número de fatores mutua

mente relacionados⁽¹¹⁾. Portanto estes aditivos podem influenciar a formação de complexos, solvatação e a interação iônica e molecular na fase aquosa⁽¹¹⁾. A partição de aditivos aquo-miscíveis entre a fase orgânica e a fase aquosa podem também influenciar a formação de complexos na fase orgânica.⁽¹¹⁾

A substituição de crescentes porções de água por aditivos orgânicos conduz a uma gradual dehidratação dos íons metálicos hidratados na fase aquosa⁽¹⁰²⁾. Isto resulta num paralelo aumento da interação iônica e portanto, de associação no interior da mistura⁽¹¹⁾. Teria como consequência um aumento no grau de extração do tipo referido (pela adição de aditivos orgânicos).

Em uma mistura de água e álcool provavelmente contém "compostos" do tipo:



e uma mistura de água e acetona contém além do "composto" (I) o "composto" $\text{H}-\text{O}-\text{H} \cdots \cdots \text{O}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ (IV). Então a tendência de formação e comparativa estabilidade dos complexos I, II, III e IV podem ter um certo efeito na estabilidade dos complexos na fase aquosa e, portanto, na extração⁽¹¹⁾.

Diante destas considerações poderia mos sugerir que em fase única a acetona atuaria de maneira semelhante quando da adição deste aditivo a fase aquosa em extração líquido-líquido convencional.

Um provável mecanismo seria aquele proposto para o caso da extração convencional em que ocorre ria a dehidratação do íon metálico favorecendo a complexação e consequentemente a extração.

Aliás os elevados rendimentos de ex tração por fase única, em relação a extração líquido-líquido convencional seria uma decorrência da

presença do consolut, que em nosso sistema é a acetona.

Resolvemos portanto, nesse ponto de nossos trabalhos, investigar diretamente a presença do aduto urânio-TTA-TBP na fase única. Esse é justamente um dos pontos interessantes na extração pela técnica de fase única: poderemos acompanhar, pelos espectros das soluções FU, o aparecimento ou não das espécies extraíveis, ou passíveis de serem extraídas em condições apropriadas.

É do que trata o próximo capítulo.

V.6.4. Considerações e conclusões sobre a complexação, extração e estudos de sinergismo com os metais Fe, Cu, Co, Ni, Zn e U em fase única, com TTA e TBP

Em nossos trabalhos utilizamos inicialmente 75 ml de água a 40 °C para separar as fases de 27 ml de FU. Entretanto, após a separação observamos turvação da fase aquosa, mas não consideramos muito crítico este fenômeno devido ser uma ocorrência não rara em extrações pelo método convencional o que requer, por vezes, centrifugação⁽³⁷⁾.

Em um sistema de fase única semelhante foram obtidas boas separações, sem turvação da fase aquosa usando-se 150 ml de água, 40 °C, para 54 ml de solução FU (68, 69, 70).

Pelo aspecto físico do sistema após a separação das fases não encontramos motivos para maiores cuidados quanto à turvação. Porém, quando fizemos extrações de ferro, devido a coloração vermelha intensa do quelato formado, notamos que depois da separação das fases, a aquosa continha traços vermelhos. Isto indicou, sem dúvida, haver porção da fase orgânica na fase aquosa.

Após vários experimentos encontramos que o volume de 150 ml de água, 40 °C, dava boas separações sem problema de turvação. Os percentuais de extração foram sensivelmente aumentados, comprovando que ao usar 75 ml (40 °C) não estávamos obtendo boas separações das fases. Constituiu uma exceção o caso do cobre que com o uso de 75 ml de água de separação apresentou turvação menos intensa que os outros metais, com percentual de extração superior a 99%, tanto em valor de pH_{fu} baixo como alto.

Mesmo com o volume de 150 ml de água a 40 °C houve turvação da fase aquosa quando efetuou-se extrações com TBP em concentração superior a 0,18 M (em benzeno). Empreendendo um estudo sistemático concluímos que a turvação fica praticamente eliminada com a utilização de 150 ml de uma solução de ácido nítrico de pH 2, (40 °C), para 27 ml de FU.

Nos primeiros estudos em fase única foi suscitada a possibilidade de haver competição do cloreto com o TTA pelo metal e que o perclorato não sugeria tal comportamento. Estas observações foram baseadas principalmente nas curvas de complexação obtidas nos respectivos meios⁽⁶⁶⁾.

Neste trabalho encontramos curvas de complexação que por se assemelhar àquelas obtidas com cloreto sugerem que o comportamento do nitrato, neste caso, seria competitivo com o ligante.

Entretanto neste mesmo sistema, para outro metal, encontrou-se também níveis de complexação bem e levados em valores baixos de pH_{fu} . Analisando esta circunstância somente pelo aspecto da influência do anion do ácido como agente competitivo com o ligante o nitrato parece ser pouco complexante, permitindo altos valores de complexação a pH_{fu} baixos.

Também registrou-se casos onde a curva de complexação tinha início em valores de pH_{fu} baixos, porém aumentava de maneira gradual, com a elevação do pH_{fu} . Em termos de competição do ânion do ácido com o ligante isto in

dicaria um comportamento intermediário.

Comparando estes resultados com aqueles obtidos em sistema FU igual ou semelhante (ciclohexano/ a cetona), para o mesmo metal, porém meios ácidos diferentes, confirmamos que o ânion do ácido pode modificar o comportamento da complexação, deslocando as respectivas curvas na faixa de pH_{fu} .

Estabelecendo uma relação com o sistema água/etanol/MIC, constatamos que para um mesmo metal, mesmo ácido, sistemas FU diferentes (comparando com o nosso) podem apresentar curvas de complexação com aspecto ligeiramente diferentes e até mesmo iguais.

Concluimos assim que além do metal e da fase única em si, o meio ácido é de fundamental importância no comportamento da complexação, podendo, conseqüentemente, afetar a extração. Portanto é uma variável importante em fase única, dado à variedade de influências que exerceria o ânion conforme o sistema FU e o metal em estudo.

Especificamente para o zinco observamos que ocorre pronunciado efeito cinético com provável formação de espécies instáveis, já que os valores da complexação, mesmo em pH_{fu} relativamente altos, diminuíam bruscamente, em poucos minutos. A tentativa de se fazer a curva de complexação a partir da altura relativa dos espectros obtidos, em diferentes pH_{fu} , no mesmo tempo, foi debalde dada a dispersão verificada. Entretanto no pH_{fu} natural do sistema com metal (1,6), isto é, sem adição de ácido ou base observou-se altos valores de absorbância, em relação aos outros pontos, apesar da extração não acompanhar esta tendência. Sugeriu, portanto, que a complexação era rápida mas muito suscetível de variações pelo processo da extração em si, incluindo a separação das fases (talvez uma influência da água).

Níquel apresentou na região de máxima complexação uma dispersão muito grande, fato curioso, pois não foi registrado em nenhum dos outros metais estudados. Pe

lo motivo de haver sido usado hidróxido de amônio na elevação do pH_{fu} , há possibilidade de ser devido a interação da base com o metal, com cinética lenta. Outra causa desta dispersão, poderia ser o comprimento de onda onde foram efetuadas as leituras das diversas soluções, em 430 nm, que forneceu baixos valores de absorbância para toda a curva.

Entretanto, para outros metais lidos neste mesmo ponto, com espectro do quelato com perfil semelhante, não houve casos desta natureza, obtendo-se curvas bem delineadas, com valores de absorbância razoáveis.

As extrações de ferro, cobre e cobalto são de um modo geral da mesma ordem de grandeza daquelas obtidas com os metais em meio perclórico e, em certos casos, em meio clorídrico, no sistema água/acetona/ciclohexano (ou benzeno).

As curvas de complexação é que se mostram diferentes, mas os valores semelhantes de extração estariam originadas em influências tais como a maior complexação (ou menor) para determinado metal quando da separação das fases pela ação da água.

Visualizando as extrações de cobalto, níquel, zinco e urânio com TTA e TBP sob o ponto de vista do sinergismo, verificamos que os discretos aumentos no percentual de extração com a mistura de ligantes, em relação aos ligantes isoladamente, não são suficientes para caracterizar o fenômeno no sistema em estudo.

Especialmente urânio que em extração convencional com os referidos ligantes se constitui num dos mais clássicos exemplos de sinergismo, em nosso sistema não se configura como tal. Algumas dispersões nos resultados de extração (não reprodutibilidade) foram observadas para alguns metais, notadamente para o urânio.

Quanto à separação destes metais entre si, apesar de não ser o objetivo deste estudo, podemos

concluir que seria de difícil execução nas condições que trabalhamos. A maioria dos metais apresentou em valores baixos de pH_{fu} extrações de mesma ordem de rendimento (entre 20 e 60 %), sendo que o urânio apresentou em pH_{fu} 2,0 rendimento igual a 70%. Para a maioria dos metais em valor mais elevado de pH_{fu} (6,1) indicou, rendimentos de extração próximos do quantitativo. Nos casos de cobre e ferro os valores foram quantitativos nos pontos extremos da escala de acidez (pH_{fu}) para cada metal.

CAPÍTULO VI

Estudo espectroscópico de urânio com TTA e TBP

VI.1. Introdução

No capítulo anterior apresentamos os resultados de extrações dos metais em estudos; especificamente Zn, Co, Ni e U foram extraídos em fase única com TTA e TBP em concentrações várias, visando principalmente investigar as potencialidades do sistema no tocante ao fenômeno do sinergismo.

Com a mistura de ligantes observamos discretos aumentos do percentual de extração em relação ao obtido com os ligantes isoladamente. Entretanto estes aumentos por si não foram suficientemente grandes para comprovar definitivamente a ocorrência de sinergismo, pelo menos no grau em que é conhecido no método de extração líquido-líquido convencional.

Até mesmo urânio que com estes complexantes, no mesmo solvente (benzeno), em extração convencional apresenta um notável sinergismo, neste sistema fase única, à semelhança dos outros metais, apresentou aumentos não muito consideráveis.

Como já frisamos, foram trazidas à baila pelo menos duas hipóteses para tentar explicar o que provavelmente estaria ocorrendo nestas extrações de urânio com misturas de TTA e TBP: uma delas é se estaria havendo a formação dos adutos de urânio com TTA e TBP, como acontece na extração convencional, e ao promovermos o rompimento do equilíbrio com água, estaria ocorrendo a decomposição destes adutos. A outra alternativa é que não estivesse havendo formação do aduto em fase única.

Com o quadro de informações que dispunhamos,

a respeito das extrações de urânio e diante dessas alternativas, optamos por fazer um estudo espectroscópico da complexação com os ligantes isoladamente e em mistura.

Entretanto para se estudar espectroscopicamente o sinergismo em fase única certos fatores precisam ser levados em consideração:

- comparação dos espectros de absorção das espécies em fase orgânica e em fase única, já que a literatura não apresenta espectros em fase única para urânio tanto com os ligantes isoladamente como para a mistura de ambos;
- em extração líquido-líquido convencional os espectros de TTA e TBP na fase orgânica, sós ou em presença um do outro apresentam variações em função do pH, da presença e da quantidade de água. Muitos destes espectros apresentam variação com o tempo, devido à mudança das espécies presentes (35, 57, 103);
- o aparecimento de picos invertidos que estaria relacionado com a absorção da referência e da amostra.

De acordo com os fatores a considerar, passaremos a apresentar e discutir tantos os espectros em fase única como em fase orgânica, proveniente do procedimento convencional de extração líquido-líquido em duas fases.

VI.2. Espectros de absorção óptica dos complexos em fase orgânica

VI.2.1. O espectro de $\text{UO}_2(\text{TTA})_2$ sólido em benzeno

O espectro de $\text{UO}_2(\text{TTA})_2$, obtido a partir da dissolução do quelato sólido em benzeno, é apresentado na figura 19 e mostra dois máximos de absorção a 338 e 384 nm, respectivamente, sendo o primeiro um pouco mais intenso do que o segundo (104).

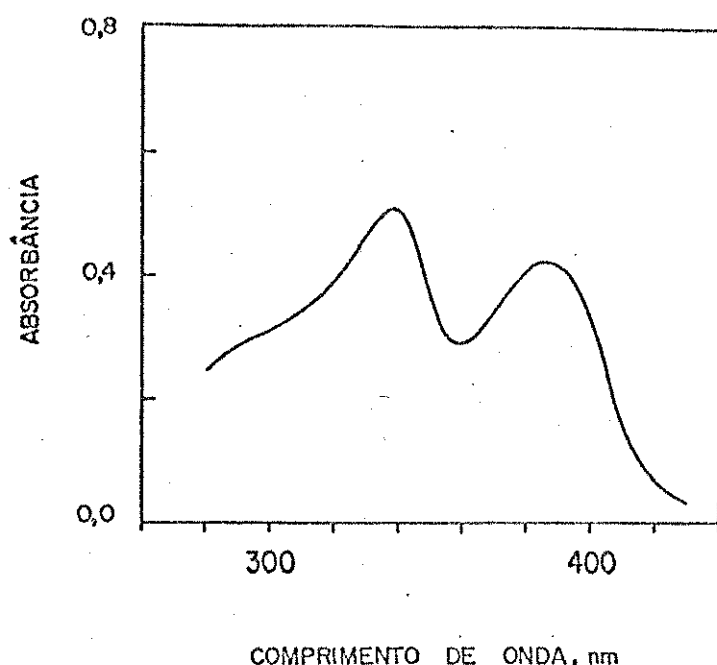


FIGURA 19 - Espectro de $\text{UO}_2(\text{TTA})_2$ sólido em benzeno (*)
 Concentração: $1,02 \times 10^{-5}$ M
 Ref. Benzeno puro
 cela de 2 cm
 (*) Zebroski (104)

VI.2.2. O espectro de $\text{UO}_2(\text{TTA})_2\text{TBP}$ sólido em benzeno (e hexano)

O espectro do $\text{UO}_2(\text{TTA})_2\text{TBP}$ em benzeno é apresentado na figura 20, sendo quase idêntico ao do $\text{UO}_2(\text{TTA})_2$ no mesmo solvente⁽³³⁾. Na figura é ainda representado o espectro do $\text{UO}_2(\text{TTA})_2\text{TBP}$ em hexano, semelhante ao obtido para o mesmo aduto em benzeno.

A grande diferença entre o espectro do aduto $\text{UO}_2(\text{TTA})_2\text{TBP}$ em benzeno e hexano está situada em comprimentos de onda maiores do que 400 nm⁽³³⁾.

Em hexano, o aduto apresenta picos bem definidos em 427, 441 e 456 nm; porém em benzeno surgem apenas "lombadas" em 430, 444 e 458 nm. Estas lombadas são dificilmente perceptíveis no espectro de $\text{UO}_2(\text{TTA})_2$ ⁽³³⁾.

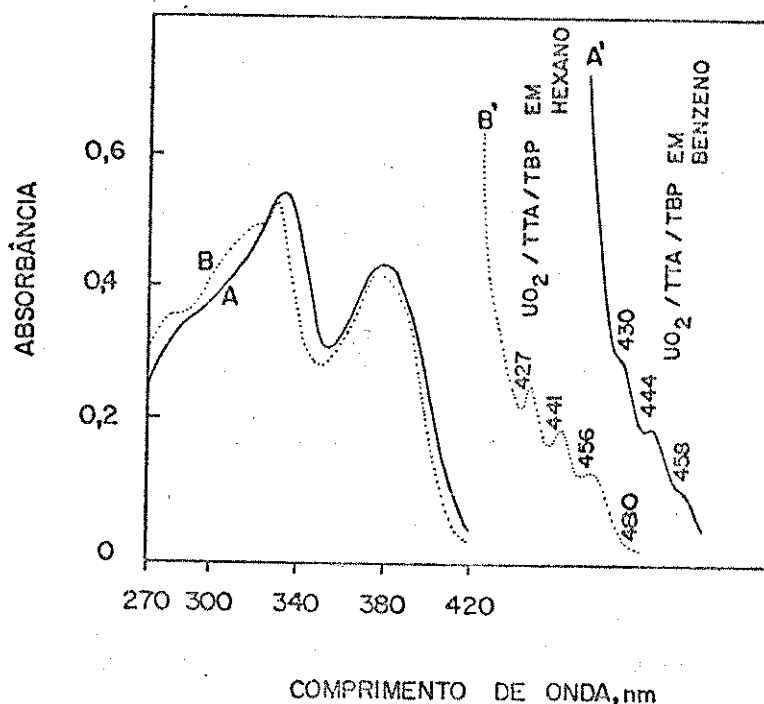


FIGURA 20 - Espectros de $\text{UO}_2(\text{TTA})_2\text{TBP}$ sólido em benzeno e hexano^(*)
 concentração: 2×10^{-4} M
 A e A' - em benzeno, leitura em celas de 0,1 e 1,00 cm
 respectivamente
 B e B' - em hexano, leitura em celas de 0,1 e 1,00 cm,
 respectivamente
 Referência: benzeno puro

(*) Healy e Ferraro⁽³³⁾

Alguns picos, situados além de 400 nm, são característicos do grupo uranila e estão presentes em soluções orgânicas e aquosas de nitrato de uranila⁽³³⁾. Entretanto a absorvabilidade no complexo $\text{UO}_2(\text{TTA})_2\text{TBP}$ a 426 nm é cerca de 100 vezes maior do que em muitos sais de uranila. O único outro pico de absorvabilidade relativamente alta é o do nitrato de tri-nitrato-uranila, mas estes "altos picos" são menores do que 1/10 daqueles obtidos nos complexos metal/TTA/TBP.

Esta alta absorvabilidade acima de 400 nm sem dúvida concorre para aumentar a intensidade da colora

ção amarela das soluções de $\text{UO}_2(\text{TTA})_2$ após a adição do agente sinérgico TBP⁽³³⁾.

Na tabela 18 são apresentadas as absorptividades dos complexos de uranila com TTA e TBP para os picos apresentados em benzeno e hexano (compostos cujos espectros foram mostrados nas figuras 19 e 20).

TABELA 18 - Absorptividades (E) dos picos no visível- ultravioleta dos complexos de uranila (*)

Complexo	Pico (nm)	E	Pico (nm)	E	Pico (nm)	E	Pico (nm)	E	Pico (nm)	E
$\text{UO}_2(\text{TTA})_2$ (em benzeno)	<u>338</u>	26.400	<u>384</u>	21.200	-	-	-	-	-	-
$\text{UO}_2(\text{TTA})_2\text{TBP}$ (em benzeno)	<u>332</u>	27.500	<u>380</u>	22.000	<u>430</u>	1450	<u>444</u>	950	<u>458</u>	500
$\text{UO}_2(\text{TTA})_2\text{TBP}$ (em hexano)	<u>328</u>	26.000	<u>375</u>	21.000	<u>427</u>	1350	<u>441</u>	950	<u>456</u>	550

(*) Healy e Ferraro⁽³³⁾

Dos valores mostrados nota-se que os máximos apresentados pelo quelato $\text{UO}_2(\text{TTA})_2$ em benzeno situam-se na mesma região daqueles do aduto $\text{UO}_2(\text{TTA})_2\text{TBP}$ neste mesmo solvente, ligeiramente deslocados para comprimentos de onda maiores. Entretanto não existem picos de absorção além de 400 nm, diferença considerável para o aduto que registra 3 picos bem definidos nesta região (em hexano) ou 3 lombadas no caso do benzeno.

Para o aduto $\text{UO}_2(\text{TTA})_2\text{TBP}$ verifica-se ligeira variação na posição dos máximos de absorção quando em benzeno e hexano, como também no valor das absorptivida

des. Provavelmente estas variações são devidas à mudança do solvente.

VI.2.3. Complexos de uranila extraídos em fase orgânica

Os complexos apresentados no item anterior foram obtidos a partir da dissolução dos compostos sólidos, de composição conhecida.

Healy e Ferraro⁽³³⁾ estudando principalmente a estequiometria dos adutos, verificaram, com o auxílio de traçadores, que mesmo em soluções muito diluídas de sais de uranila (menores do que 10^{-5} molar) a composição do aduto era a mesma e, no caso, $\text{UO}_2(\text{TTA})_2\text{TBP}$.

Fizeram também uma tentativa, usando espectro de absorção, para determinar as fórmulas das espécies em soluções orgânicas diluídas de urânio (10^{-3} molar) usando de 10^{-3} até 10^{-1} molar de TTA. Devido à alta absortividade de TTA e seus sais, constatou ser inexecutável comparar os espectros empregando um diluente como o hexano como referência no espectrofotômetro.

Foram preparadas, por esses autores soluções de TTA e TBP em hexano, com concentrações conhecidas e divididas em duas partes iguais: uma para ser agitada com uma solução aquosa de urânio e outra com uma solução aquosa semelhante não contendo urânio. Depois de atingido o equilíbrio a fase orgânica na qual foi extraído o urânio foi comparada espectrofotometricamente com a outra metade da solução de TTA e TBP em mistura, como referência.

Desta maneira, puderam ser obtidos espectros usando altas concentrações de TTA, como 0,2 M em solução. De maneira a encontrar a relação de urânio para TTA ou para TBP nas espécies extraídas, dois destes deveriam ser mantidos constantes, um dos quais poderia estar em excesso.

O terceiro constituinte foi então aumentado gradualmente de concentração até ser atingido um máximo no pico de absorção. Nos experimentos a concentração de urânio foi mantida em 10^{-3} molar.

Mantendo constante o excesso de TBP na solução e variando a concentração de TTA foi observado que os picos dos espectros alcançam o valor máximo a uma concentração de TTA de 2×10^{-3} molar, indicando 2 moles de TTA por mol de uranila na espécie $\text{UO}_2(\text{TTA})_2\text{TBP}$. O urânio foi cre-scendentemente extraído na fase aquosa à medida que a concentra-ção de TTA foi aumentando na fase orgânica.

De maneira semelhante, usando-se 10^{-3} molar de urânio na fase aquosa, mais um excesso de TTA em hexano, um precipitado de $\text{UO}_2(\text{TTA})_2$ foi produzido. Por adi-ção gradual de TBP o precipitado dissolveu-se e os picos de absorção aumentaram até alcançar um máximo, permanecendo en-tão constantes. Isto ocorreu quando 10^{-3} molar de TBP foi adi-cionado, indicando a formação da espécie $\text{UO}_2(\text{TTA})_2\text{TBP}$.

VI.2.3.1. O espectro de $\text{UO}_2(\text{TTA})_2\text{TBP}$ extraído em hexano

Na figura 21 apresentamos os espectros com os picos em seus valores mínimos e quando já alcançaram os seus valores máximos, por adi-ção de TTA em quantidades crescentes, a uma concentração fixa de urânio (10^{-3} molar) e uma concentração fixa de TBP, igual a 0,10 M (em excesso).

São, portanto, espectros de $\text{UO}_2(\text{TTA})_2\text{TBP}$ obtidos por extração na fase orgânica (hexano) a partir do metal em fase aquosa.

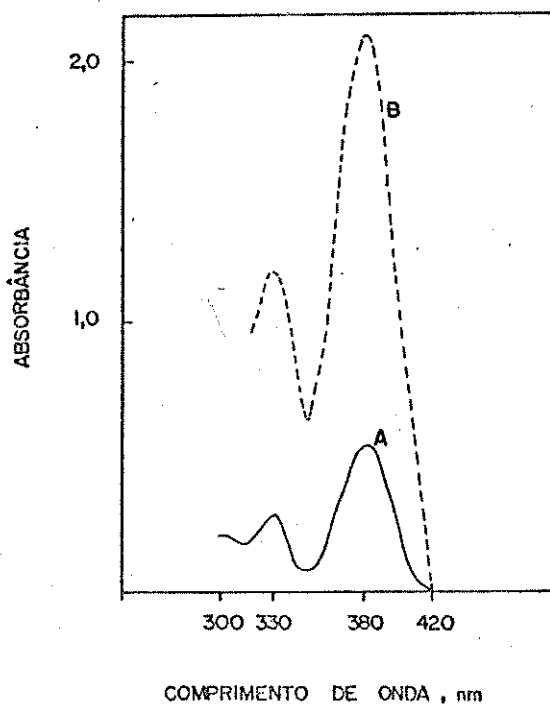


FIGURA 21 - Espectros de $\text{UO}_2(\text{TTA})_2\text{TBP}$ em hexano, extraído de fase aquosa, com concentrações constantes de urânio e TBP e variadas de TTA. (*)
(região do espectro abaixo de 420 nm)

U: 10^{-3}M

TBP : 0,1 M

A - $5 \times 10^{-4}\text{M}$ de TTA

B - $2 \times 10^{-3}\text{M}$ de TTA

Referência : branco da amostra
cela de 0,1 cm

(*) Healy e Ferraro⁽³³⁾.

De acordo com a sistemática de se adicionar quantidades crescentes de TTA a quantidades fixas de urânio e TBP estão representados na tabela 19 os respectivos espectros. Além da localização dos picos, são mostrados seus valores em absorbância com uma quantidade muito pequena de TTA e os máximos valores alcançados por estes picos após a adição de quantidades crescentes de TTA, cujos valores

de absorvância permanecem constantes com mais adiçãõ de TTA (os comprimentos de onda abaixo de 400 nm tem seu espectro representado na figura 21).

TABELA 19 - Absorvância máxima para U/TTA no sistema U/TTA/TBP (hexano) e localização dos picos

U = 0,001 M						TBP = 0,1 M
cela de 0,1 cm*						cela de 1 cm (comprimento)
Absorbância						
comprimento de onda (nm)						
TTA (M)						TTA/U (razão molar)
	328 *	378 *	428	442	456	
0,0005	0,32	0,55	0,26	0,17	0,09	0,5:1
0,0020	1,2	2,1	1,01	0,71	0,36	2:1

Healy e Ferraro⁽³³⁾

Pelos dados espectrais apresentados na tabela 18, para os compostos sólidos dissolvidos em hexano, é interessante observar que a absorvidade do pico a 328 nm é muito mais alta do que aquela apresentada em 378 nm (375). Entretanto o inverso acontece com estes picos apresentados na tabela acima (o valor da absorvidade a 378 nm, 21.000, é maior do que em 328 nm, 12.000).

A tabela 19 fornece estes resultados espectrais tomando como referência uma solução de TTA/TBP em hexano (solução branco). Se examinarmos o espectro de uma solução de TTA/TBP em hexano obtido com hexano puro como referência, teremos um pico intenso em 330 nm e nenhum em 380 nm.

A produção deste pico em 330 nm em soluções de TTA e TBP é que contribui para a aparença

te inversão ou abaixamento do pico em 330 nm relativo àquele em 380 nm na tabela 19. Ou seja, nos espectros obtidos da dissolução do aduto sólido em hexano contra hexano puro, o pico em 330 nm é muito alto, mais do que o de 378 nm, porém utilizando-se na referência uma solução de TTA e TBP em hexano, naturalmente a contribuição fornecida pela associação TTA-TBP é anulada pela referência que contém estes mesmos componentes. Aparece em 330 nm provavelmente apenas o pico próprio do aduto nesta região, não tendo, portanto, nenhuma contribuição da associação TTA-TBP; daí o pico em 330 nm na tabela 19 ser menor do que o pico em 378 nm, ao contrário do que se constata na tabela 18.

Utilizando a mesma técnica, neste caso adicionando quantidades crescentes de TBP a uma quantidade fixa de TTA e urânio, estão representados na tabela 20 os picos de absorção do aduto. Os resultados se referem, respectivamente, a espectros provenientes da adição de uma quantidade mínima de TBP (0,00025 M) e de quantidades crescentes (0,0010 M) até atingir um valor máximo de absorbância que se mantém constante mesmo após a adição de maiores quantidades do ligante.

Pelos valores da tabela 20 verifica-se não só a inversão relativa dos máximos dos picos a 330 e 378 nm em relação a tabela 18, como também um grande deslocamento da posição dos picos abaixo de 400 nm.

Este deslocamento é devido talvez a alta concentração relativa de TTA (0,1 M) utilizada, verificando-se tanto mais no sentido de maiores comprimentos de onda à medida em que se aumenta a concentração de TTA. Este comportamento deverá estar relacionado com a alta absorbância das soluções mais concentradas de TTA.

TABELA 20 - Absorbância máxima para U/TBP no sistema U/TTA/TBP (hexano) e localização dos picos

U = 0,001 M						TTA = 0,1 M
cela de 0,1 cm*						cela de 1 cm
Absorbância						
TBP (M)	comprimento de onda (nm)					TBP/U (razão molar)
	350*	390*	428	442	456	
0,00025	0,3	0,55	0,26	0,17	0,09	0,25:1
0,0010	1,1	2,1	1,04	0,71	0,34	1:1

Healy e Ferraro⁽³³⁾

Cabe nesta altura comentar que a apresentação e discussão destes resultados obtidos por Healy e Ferraro⁽³³⁾ têm como objetivo principal evidenciar que para a mesma espécie existe variação da posição dos picos principais quando os espectros são obtidos a partir do sólido dissolvido no diluente (usando como referência o solvente puro) em comparação quando o espectro é da espécie obtida por extração de uma fase aquosa. Além disto há inversão relativa dos picos principais quando os espectros são de espécies obtidas por uma ou outra maneira, fato que se relaciona diretamente com a referência utilizada.

Como vimos, mesmo nestes métodos convencionais que já estão relativamente estudados, e suas variáveis mais ou menos estabelecidas, ocorrem variações da posição dos picos, de suas alturas relativas, etc.

VI.2.3.2. Espectros de urânio com TTA e TBP isoladamente e em mistura extraídos de fase aquosa, em benzeno - Extração convencional

Na figura seguinte estão representados os espectros de urânio com TTA e TBP isoladamente e em mistura, extraídos de fase aquosa, em benzeno, pela técnica da extração convencional. As fases foram agitadas durante 24 horas, cada uma com volume de 10 ml, sendo a aquosa de pH 2, em ácido nítrico.

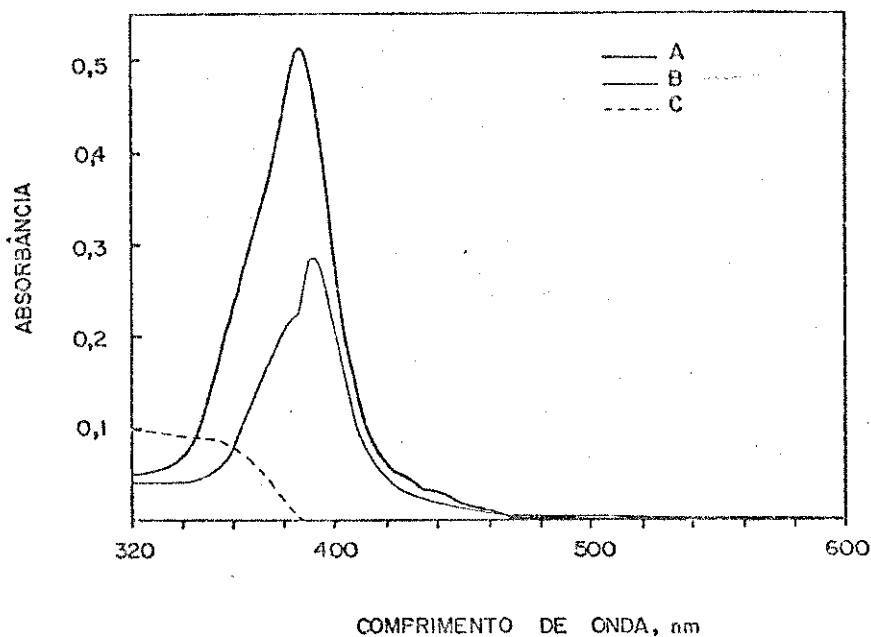


FIGURA 22 - Espectros de urânio com TTA e TBP, isoladamente e em mistura, extraídos da fase aquosa em benzeno, pela técnica convencional.

U : 2020 μg

TTA e TBP isoladamente : 10 ml 0,02 M em benzeno

TTA e TBP em mistura : 5 ml de cada 0,02 M em benzeno

A - urânio-TTA-TBP (FO diluída 1: 20 com benzeno puro)

B - urânio-TTA (FO diluída 1:1 com benzeno puro)

C - urânio-TBP

Referência : branco da amostra

cela de 1,000 cm

O complexo de urânio com TTA exibe um máximo de absorção em 390 nm e uma lombada em 382 nm. Entretanto o espectro do quelato sólido dissolvido em benzeno (figura 19) apresenta picos bem definidos em 338 e 384 nm (lido em cela de 2 cm conc. U $1,02 \times 10^{-5}$ M - figura 19). Logo, o espectro que obtivemos da extração de urânio em benzeno conservou apenas o pico em torno de 390, sendo que o de 338 não aparece neste espectro. A causa poderia estar localizada, na concentração de urânio, na concentração do quelante, no comprimento da cela de leitura, na referência ou no método de obtenção do quelato.

O espectro do aduto constante também nesta figura 22, apresenta um pico principal em 386 e lombadas em 458, 446 e 427 nm. Comparando este espectro e o de urânio com TTA nesta mesma figura observa-se que a diferença entre eles reside nestas lombadas acima de 400 nm a qual é igualmente verificada entre quelatos e adutos sólidos dissolvidos em benzeno (figuras 19 e 20 - tabela 18).

Como no caso do quelato, o espectro do aduto que extraímos em benzeno não possui o máximo localizado em 330 nm, constante do espectro do sólido dissolvido em benzeno (figura 20). Entretanto, a posição do outro máximo de absorção e das lombadas se verificam praticamente nos mesmos pontos.

A ausência deste pico poderia ser atribuída à maneira de obtenção, o que implicou inclusive no uso de referência diferente. Entre este espectro do aduto e aquele obtido pelo mesmo processo (extração de fase aquosa em hexano) constante da figura 21 tabela 19 e 20) vemos que naquele são mantidos os dois picos principais observados no espectro do aduto sólido dissolvido em hexano.

Então o argumento de que o método de obtenção e também a referência poderiam levar a supressão de um dos picos pareceria sem muito embasamento. Porém deve-se considerar que naquele caso o solvente utilizado

foi o hexano que por si apresenta os picos do aduto bem mais definidos (figura 20, picos acima de 400 nm) do que o benzeno, solvente que utilizamos.

Daí não ser muito surpreendente que os quelatos e adutos em hexano apresentem o mesmo espectro, independentemente do método de obtenção (extração de fase aquosa ou dissolução do composto sólido no solvente).

Poder-se-ia ainda tentar atribuir esta supressão a outros fatores tais como o uso de celas de comprimentos diferentes.

Um deslocamento puro e simples dos picos pelo uso de celas diferentes, em nosso caso ficaria incompleto pois o pico principal que aparece em nos_sos espectros está ligeiramente deslocado para comprimento de onda maior.

Caso o pico principal es_tivesse deslocado para comprimento de onda menor poderíamos de_duzir que o outro, estivesse suprimido por haver se deslocado paralelamente e se encontrar na região do ultravioleta, nes_sa nova situação.

O espectro de urânio com TBP em benzeno, extraído de fase aquosa e tomando como refe_rência um branco da amostra (seco) apresenta apenas "lombada" em 350 e pico em 326 nm. Como não dispomos de espectro deste com_plexo em benzeno diretamente, não podemos estabelecer compa_rações.

Podemos comentar, entre_tanto, em relação aos espectros de urânio com TTA e em mistu_ra com TBP (figura 22) que enquanto eles apresentam máx_ima absorção na região de 380 - 400 nm, este de urânio-TBP apre_senta absorção quase nula. E próximo de 320 nm enquanto aque_les apresentam absorção mínima que prossegue em grau ascenden_te para maiores comprimentos de onda, o de urânio-TBP possui maior absorção a qual diminui com o aumento do comprimento de onda.

VI.2.3.3. Espectros de urânio com TBP extraídos em benzeno; de TBP em benzeno e de urânio com TBP em FU

São mostrados a seguir alguns espectros envolvendo TBP, sendo que aqueles de fase orgânica com urânio foram obtidos a partir de extração de fase aquosa pela técnica convencional, nas mesmas condições citadas na figura anterior (10 ml de cada fase, agitação durante 24 horas).

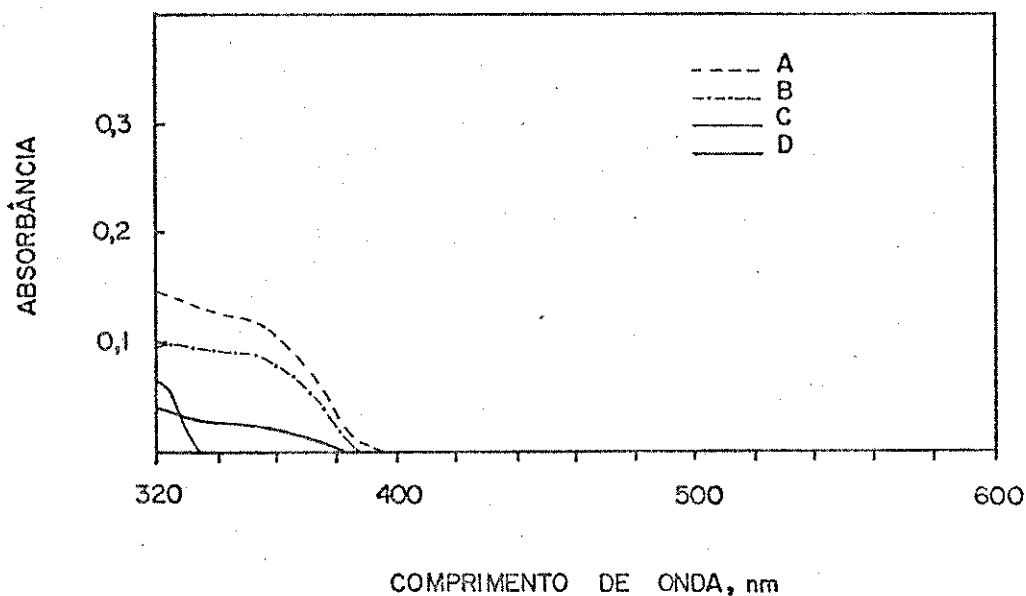


FIGURA 23 - Espectros de solução de TBP puro em benzeno, em presença de urânio em FU e extraído de fase aquosa pela técnica convencional

U : 2020 μ g

TBP : 0,02 M em benzeno em FO e 0,10 M em benzeno no caso da fase única.

A e B - urânio-TBP em fase orgânica

C - urânio-TBP em FU (pH_{fu} 2,6)

D - TBP em benzeno

Referência : branco da amostra para B, D, C e benzeno puro para A.

cela de 1,000 cm

Pelos perfis dos espectros fica evidente que urânio-TBP em fase orgânica não sofreu variações consideráveis quando tomou-se como referência o solvente puro e a solução branco da amostra. Ambos exibem discretos ombros em 324 e 354 nm.

Diferem do espectro do TBP puro em benzeno, principalmente na absorção. Entretanto, a região de absorção e o contorno geral não são muito diferentes.

Uma diferença apreciável é verificada entre os espectros em fase orgânica e FU. Em fase única o espectro é bem discreto, sugerindo estar muito deslocado para a região ultravioleta.

VI.3. Espectros de absorção óptica em fase única

VI.3.1. Espectros do complexo de urânio com TTA, em FU

Na figura seguinte (24) temos os espectros do complexo de urânio com TTA, em FU, em diferentes pontos de pH_{fu} .

O espectro obtido em pH_{fu} 2,9 apresenta dois picos em 372 e 394 nm, sendo o segundo (394) mais intenso do que o primeiro (372). Aquele obtido em pH_{fu} 1,5 apresenta o mesmo perfil, porém com picos ligeiramente deslocados em relação ao anterior: máximos em 375 e 389 nm e, da mesma maneira, o de comprimento de onda maior se apresenta mais intenso.

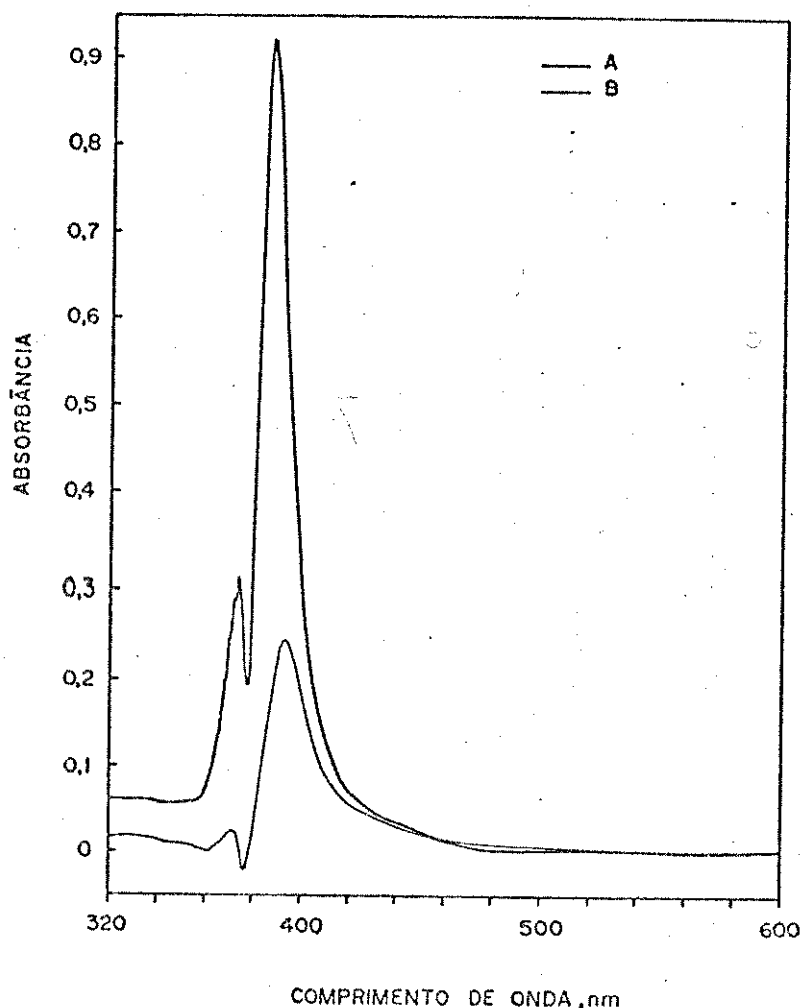


FIGURA 24 - Espectros de urânio com TTA, em FU, em função do pH_{fu}

U : 400 μg

TTA : 5 ml 0,10 M

adição de hidróxido de amônio diluído aq. (A)

pH_{fu} : 1,5 (B); 2,9 (A)

Referência : branco da amostra
cela de 1,000 cm

Estes espectros foram obtidos tomando-se como referência uma solução branco da amostra (sem metal). Pode mos compará-los com os do quelato $\text{UO}_2(\text{TTA})_2$ sólido, dissolvido em benzeno, com máximos de absorção em 338 e 384 nm (o de 338 é mais intenso que o de 384; vide além da figura 19 a tabela 18, onde estão registradas as respectivas absortividades).

Os máximos obtidos em fase única estão ligeiramente deslocados entre si, como função até mesmo do pH_{fu} , e estes em fase única estão deslocados para comprimentos de onda maiores em relação aos do quelato sólido dissolvido em benzeno.

A posição destes máximos poderiam estar variando como função do solvente que naquele caso é o solvente puro e neste é a fase única água/acetona/benzeno. Como vimos no item VI.2.3.1. (caso do aduto) pode haver variação, da posição dos picos em função inclusive da concentração do quelante presente, como foi o caso do aduto obtido em extração pelo método convencional, em presença de altas concentrações do TTA.

Entretanto o que mais ressalta nesta comparação é o fato de que estes picos, mesmo estando deslocados, o situado em comprimento de onda menor é menos intenso do que o outro em comprimento de onda maior, no mesmo espectro. Por outro lado verifica-se justamente o inverso no caso do quelato sólido dissolvido em benzeno, onde o pico de comprimento de onda menor é mais intenso do que o de maior comprimento de onda (ligeiramente mais intenso).

Isto provavelmente é devido ao fato de havermos tomado como referência uma solução branco da amostra e no caso do sólido em benzeno ter sido utilizado o solvente puro. Seria, portanto, um caso de reversão das alturas relativas dos picos menores de 400 nm, verificada no item anterior para os casos de aduto de urânio/TTA/TBP, cujos resultados são de espectros obtidos tomando-se como referência o solvente puro e também uma solução com a mistura de ligantes (branco da amostra) (33).

Assim, enquanto no espectro do sólido em benzeno um dos picos é apenas um pouco mais intenso do que o outro, no espectro da figura 24 nota-se, além da inversão, uma discrepância muito grande nas alturas relativas dos máximos de ambos os espectros (o pico localizado em comprimen

to de onda menor é muito menos intenso do que o localizado no maior comprimento de onda).

Nesta comparação deve-se ainda registrar que no caso do sólido em benzeno, o espectro da figura 18 é concernente a um composto de estequiometria conhecida: $\text{UO}_2(\text{TTA})_2$. Porém, apesar de não havermos efetuado estudo para averiguar a estequiometria do complexo de urânio-TTA formado, poderemos ter em FU além do $\text{UO}_2(\text{TTA})_2$, $\text{UO}_2(\text{TTA})^+$, UO_2^{++} e o TTA em várias formas, que podem absorver na mesma região do quelato $\text{UO}_2(\text{TTA})_2$ e, no conjunto, alterar o respectivo espectro.

Este quadro fica ainda mais crítico se considerarmos que pode haver outros tipos de interações no seio da fase única e também que muitas espécies se modificam em função da concentração hidrogeniônica (notadamente o TTA) que é uma variável presente na FU e inexistente em soluções do quelato em solventes orgânicos.

VI.3.2. Espectros de urânio com TBP em fase única

Vários espectros de urânio com TBP em fase única em regiões diversas de pH_{fu} são mostrados na figura seguinte.

Os espectros de TBP com urânio em FU em diferentes pH_{fu} apresentam-se muito semelhantes, com um máximo em torno de 324 nm. Entretanto ao se comparar estes espectros com aqueles obtidos em fase orgânica (figura 23), nota-se que em FU desaparece o "ombro" na região de 354 nm. O espectro parece muito deslocado para o ultravioleta.

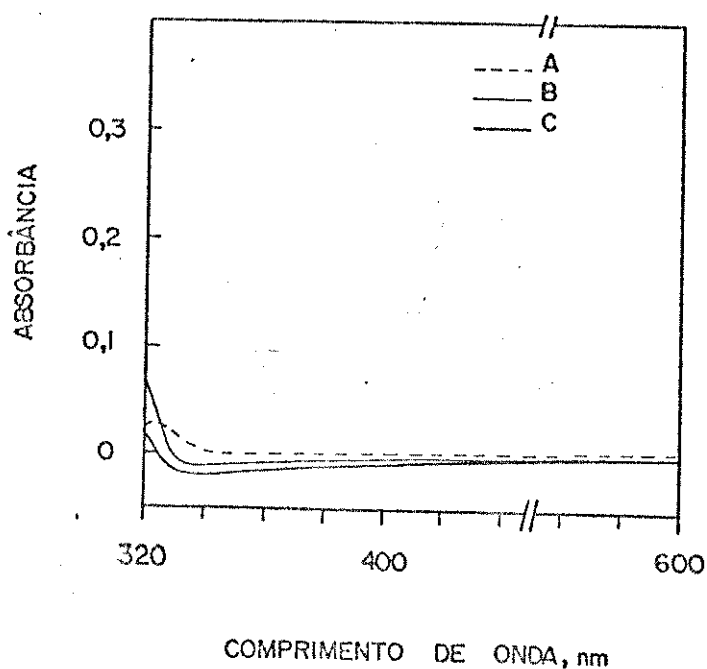


FIGURA 25 - Espectros de complexos de urânio com TBP em FU, em função do pH_{fu}

U : 2020 μg

TBP : 5 ml 0,02 M em benzeno

adição de hidróxido de amônio ou ácido nítrico, diluídos aq.

pH_{fu} : 0,0 (A) ; 5,3 (B) ; 9,3 (C)

Referência : FU pura

cela de 1,000 cm

VI.3.3. Espectros do complexo de urânio em mistura de TTA e TBP em FU, em função do pH_{fu}

Foram obtidos os espectros em fase única com mistura dos ligantes TTA e TBP, em vários pontos de pH_{fu} , os quais estão representados na figura 26.

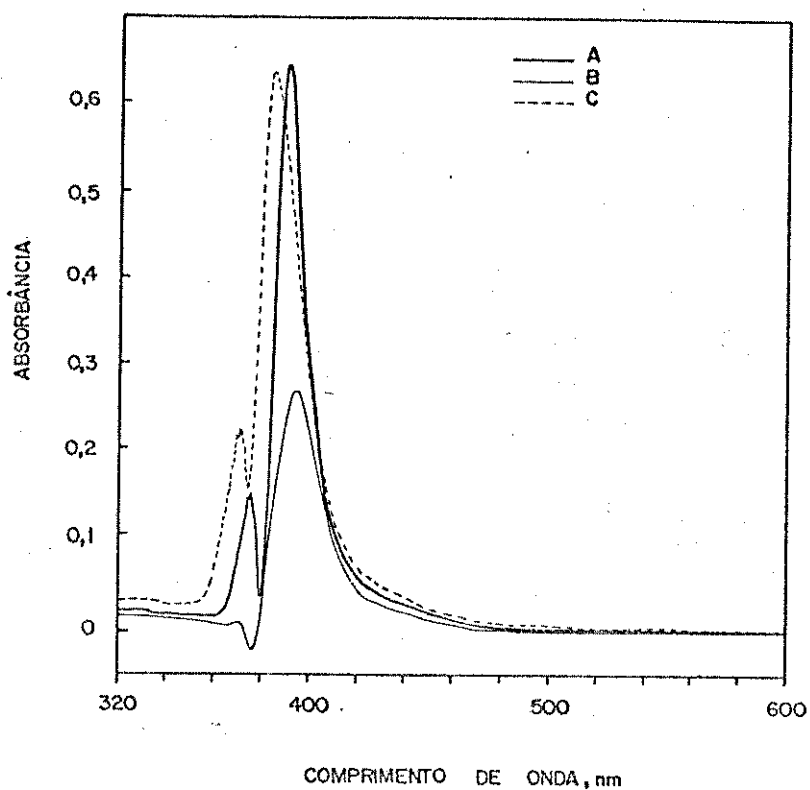


FIGURA 26 - Espectros de urânio com TTA e TBP em mistura em FU , em função do pH_{fu}

U : 400 μg (A e C); 150 μg (B)

TTA e TBP em mistura : 2,5 ml de cada 0,1 M em benzeno

adição de hidróxido de amônio diluído aq. (B e C)

pH_{fu} : 1,5 (A); 2,9 (C); 6,1 (B)

Referência : branco da amostra
cela de 1,000 cm

Os espectros constantes da figura 26 apresentam os seguintes máximos de absorção:

TABELA 21 - Localização dos máximos de absorção dos complexos de urânio com TTA e TBP em mistura , em função do pH_{fu}

pH_{fu}	comprimento de onda (nm)	
1,5	390	375
2,9	385	372
6,1	394	370

Estes espectros possuem o mesmo perfil e pela localização dos máximos de absorção nota-se que sofrem ligeira variação, com o pH_{fu} .

Comparando-se estes espectros com aqueles da figura 20 (e os respectivos valores de absortividade na tabela 18) que foram obtidos pela dissolução do aduto de estequiometria conhecida, $\text{UO}_2(\text{TTA})_2\text{TBP}$, em benzeno, podemos concluir que em FU os máximos de absorção (abaixo de 400 nm) apresentam-se deslocados para comprimentos de onda mais elevados (e mesmo em fase única estes máximos variam com o pH_{fu}).

Isto poderia ser decorrente do solvente, que naquele caso é o benzeno puro, e em nosso sistema é a própria FU que contém, além de benzeno, água e acetona. Também poderia se considerar para estes deslocamentos nos dois sistemas as concentrações dos quelantes que são diferentes em ambos os casos.

Uma diferença fundamental entre os espectros obtidos pela dissolução do sólido em benzeno e estes, é que em FU não se observam lombadas além de 400 nm que no caso do solvente puro (benzeno) distingue o quelato do aduto. O que se verifica em fase única são quase que imperceptíveis

veis tremulações naquela faixa de comprimento de onda e poderiam ser atribuídas ao grupamento uranila, que em solventes orgânicos apresenta discretas absorções além de 400 nm, porém de uma ordem de grandeza muito inferior àsquelas devidas ao aduto (cerca de 100 vezes menor) ⁽³³⁾.

Constata-se além disso, aquela inversão dos máximos dos picos que em FU, à semelhança do quelato de urânio-TTA, mostram os picos em menores comprimentos de onda menos intensos que os localizados em maior comprimento de onda.

Como já foi discutido no item anterior e também no caso dos quelatos, isto é devido ao uso em FU, de referência contendo os ligantes que minimiza o pico em comprimento de onda menor devido à interação de TTA-TBP.

Também é importante considerar para o aduto como já o fizemos na comparação de quelatos no solvente puro e FU, que em FU não efetuamos o estudo sistemático para determinar sua estequiometria. Em vista disso há a probabilidade destes espectros de urânio com TTA em mistura com TBP apresentar-se como uma mescla da contribuição de diversas espécies presentes, neste caso até um pouco mais complexo do que no caso anterior, devido a presença de TBP no meio.

Esta presença de TBP poderia até mesmo, pela possibilidade de reações, aumentar o número de espécies presentes devido as suas interações com os demais componentes.

Então como no caso dos espectros dos quelatos em FU estes aqui discutidos podem não estar representando a mesma espécie que existe em solução do aduto obtido no solvente extrator. Porém os espectros tanto para o provável - "quelato" em FU como para o caso da mistura com TBP denotam uma semelhança muito grande.

VI.4. Espectros de TTA e TBP isoladamente e em mistura - variações em fase orgânica e na fase única

VI.4.1. O espectro de TTA sólido em benzeno seco

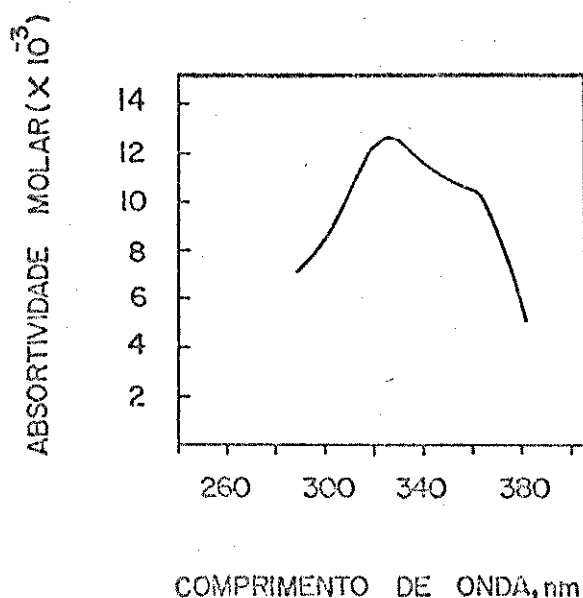


FIGURA 27 - Espectro de TTA em benzeno seco (*).

(*) King & Reas⁽⁵⁷⁾

O espectro acima de TTA sólido dissolvido em benzeno, tomando-se a absortividade molar em função do comprimento de onda,exibe dois máximos de absorção situados em 330 e 360 nm respectivamente, sendo o primeiro ligeiramente mais intenso do que o segundo.

Em solução de TTA em benzeno seco a principal forma parece ser a enol⁽⁵⁷⁾. Reid e Calvin mostraram que 94,5% do TTA em uma solução de benzeno, encontra-

se na forma enol⁽⁸⁴⁾.

VI.4.2. Espectros de TTA em benzeno seco e úmido

Os espectros que obtivemos de TTA dissolvido em benzeno são mostrados na figura abaixo. Num dos casos usou-se o benzeno seco e no outro agitou-se a solução de TTA em benzeno com uma solução aquosa de pH= 2 em ácido nítrico durante 10 minutos.

Ambos apresentam o mesmo perfil, com um pico bem definido em 324 nm e um "ombro" em 354 nm. O espectro proveniente da solução de benzeno que esteve em contato com solução aquosa ácida apresenta-se ligeiramente menor que o outro sendo que o ombro em 354 nm não está com a mesma nitidez que no espectro em benzeno seco.

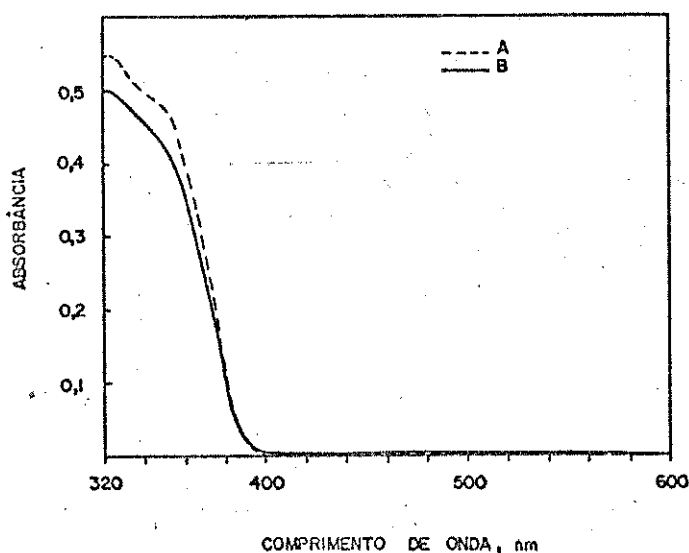


FIGURA 28 - Espectros de TTA em benzeno seco e úmido

TTA : 8×10^{-5} M

A - solução de TTA em benzeno seco

B - solução de TTA em benzeno agitada com sol. aquosa do pH 2

Referência : benzeno puro; seco e úmido, respectivamente

cela de 1,000 cm

Os máximos comparados com os da figura 27, não estão localizados rigorosamente nos mesmos pontos. Entretanto estão na mesma faixa, com diferença muito pequena, sendo que nos espectros da figura 28 o ombro em 354 nm não está muito bem delineado, principalmente no espectro P.

VI.4.3. Espectros de TBP em benzeno seco e de misturas de TTA e TBP no mesmo solvente, úmido.

Na figura 29 temos os espectros de misturas de TTA e TBP em benzeno seco e agitada com solução aquosa de pH 2, em ácido nítrico, por 10 minutos.

Os espectros possuem um máximo em 324 e ombro em 354 nm; há uma ligeira variação de absorbância notadamente abaixo de 354 nm e aquele da solução que esteve em contato com água é um pouco mais alto do que o de benzeno seco. Entretanto esta diferença poderá ser mais atribuída a qualquer diferença no tempo de leitura do que propriamente a qualquer outro fator. Também consta da figura 29 o espectro de TBP em benzeno seco.

Comparando além da concentração de TBP, o perfil do espectro, a absorbância e principalmente os pontos de máxima absorção das misturas (pico em 324 e ombro em 354 nm) de TTA e TBP, parece haver evidência de que nos espectros das misturas há pouca contribuição do TBP.

Isto provavelmente denota não estar ocorrendo interação significativa ou nenhuma interação destes ligantes em benzeno, pelo menos nas concentrações em questão.

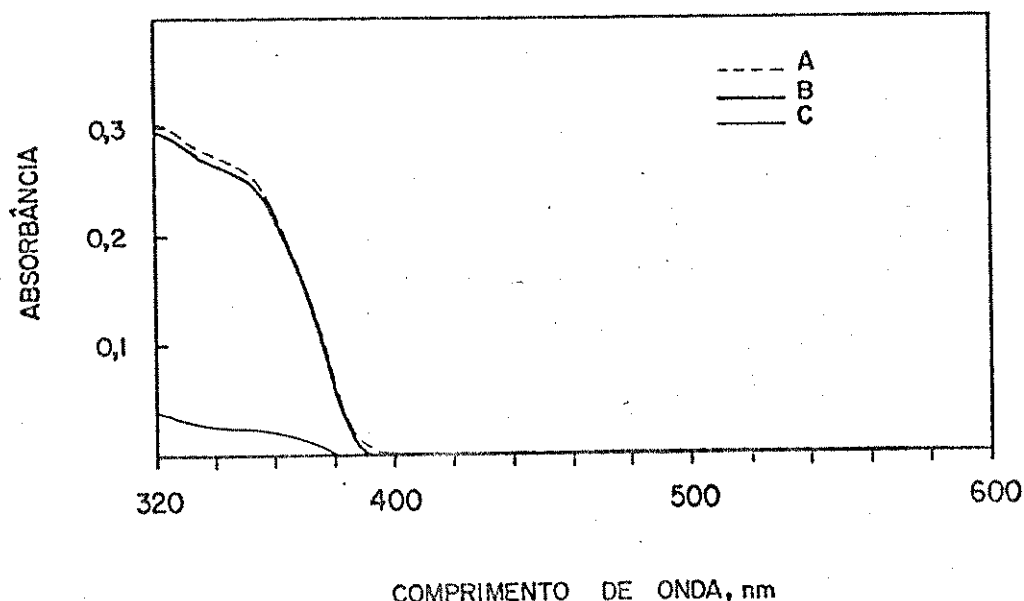


FIGURA 29 - Espectros de TBP em benzeno seco e de misturas de TTA e TBP no mesmo solvente, úmido.

TBP : 0,02 M

TTA e TBP em mistura: $3,3 \times 10^{-5}$ M em cada ligante

A - TTA e TBP em mistura, úmido

B - TTA e TBP e mistura, seco

C - TBP em benzeno, seco

Referência: benzeno
cela de 1,000 cm

VI.4.4. Espectro de TTA em solução aquosa ácida

O espectro de TTA em solução ácida diluída (HCl 0,13 M), possui dois máximos em 267 e 292 nm, respectivamente, e a solução é relativamente transparente em comprimentos de onda maiores do que 340 nm. O espectro de absorção obedece à Lei de Beer e é independente da concentração de íons hidrogênio na faixa de pH entre 1-4⁽⁵⁷⁾. Considera-se que essencialmente todo o TTA em solução aquosa é hidrato⁽⁵⁷⁾.

Reid e Calvin⁽⁸⁴⁾ registraram que aproximadamente 1,6% do TTA em solução aquosa encontra-se na forma enol.

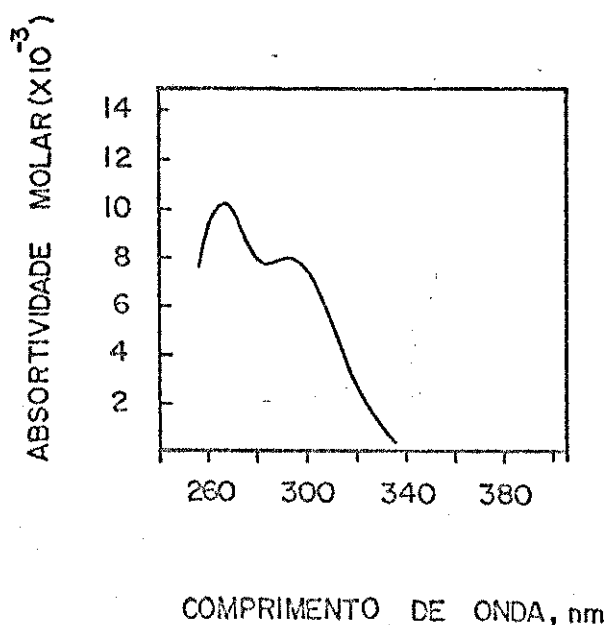


FIGURA 30 - Espectro do TTA em solução aquosa ácida (*)

(*) King & Reas⁽⁵⁷⁾

VI.4.5. Espectros de TTA em solução aquosa em função do pH

O espectro de absorção do TTA é essencialmente constante na faixa de pH entre 1 e 4, sendo muito semelhante ao do 2-acetil tiofeno em água^(57, 103).

Conforme representado na figura 31 (além da figura 30) os picos do espectro de TTA são deslocados em torno de 5 nm para comprimentos de onda maiores e as absorptividades dos dois picos são 2 e 8% mais altas, respectivamente, que os correspondentes picos para o 2-acetil tiofeno.

Na figura 31 aparecem também os espectros do TTA na faixa de pH 4-9, onde mostram uma nova banda com pico em 338 nm.

Se as soluções são preparadas pela adição de base às soluções de TTA a altura do pico em 338 nm, a qual é atribuída ao íon enolato, é variável pelas mesmas razões atribuídas à variabilidade de curvas em titulações de

de volta. A adição de soluções de TTA (inicialmente de pH 1 a 4) para um tampão transparente adequado, dá melhores resultados. A concentração do íon enolato a vários valores de pH, medido pela altura relativa dos picos a 338 nm concorda, aproximadamente, com aquele calculado para a concentração de um ácido fraco de $pK\ 6,2$ (103).

A atual proporção do íon enolato é mais baixo que o calculado, por que a hidrólise do íon enolato se processa em uma considerável extensão quando as medidas estão sendo feitas.

Os espectros apresentados na figura 31, são obtidos de soluções feitas pela adição de TTA para um tampão de carbonato de sódio e medida a absorção ao passo que a solução foi sendo acidulada (103).

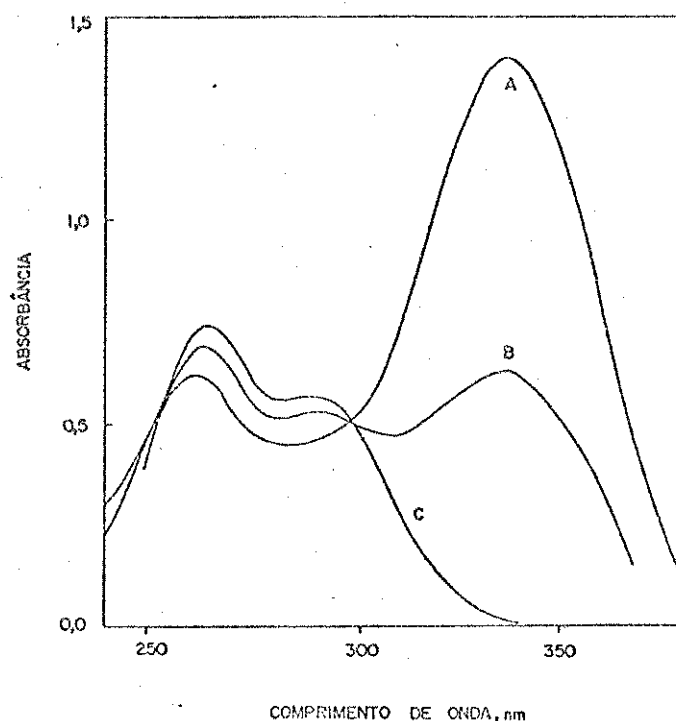


FIGURA 31 - Espectros de TTA em solução aquosa, em função do pH^(*)

TTA : $4,40 \times 10^{-5}$ M

pH : 1,58 (C); 6,51 (B); 9,08 (A)

cela de 2 cm

(*) Zebroski (103)

VI.4.6. Evidências espectrais das interações água-TTA-ligante doador neutro.

Foi inicialmente observado que o espectro de absorção de soluções de TTA em solventes orgânicos secos e saturados com água são algo diferentes, com o espectro da solução seca, apresentando um pico na região de 350-400 nm, quando comparado com a solução úmida⁽³⁵⁾.

A posição deste pico se desloca para comprimentos de onda maiores, com o aumento da concentração de TTA e o aumento da altura do pico não segue a Lei de Beer. Notou-se também que a adição de um solvente doador neutro, como TBP, a uma solução de TTA em hexano, analogamente aumenta a altura deste pico quando comparado com a solução inicial de TTA. Em contraste, a adição de TBP a uma solução de TTA em hexano, saturada com água, causa inicialmente um aumento seguido por um decréscimo na referida altura.

Este aumento e queda na altura do pico, com a adição de TBP, mostra uma certa analogia com as curvas do sinergismo seguido de antisinergismo exibido na extração de metais de solução aquosa por misturas de TTA e TBP. Foi feito ainda um estudo para averiguar as espécies presentes e uma solução muito diluída de TTA em hexano (5×10^{-5} M) foi examinada primeiramente no espectrofotometro usando hexano como solução de referência (branco). Estas soluções diluídas de TTA (5×10^{-5} M) contendo várias concentrações de TBP, tiveram seus espectros analisados sendo que uma série no solvente seco (hexano) e outra série idêntica, porém equilibrada cerca de 12 horas com água.

Dos espectros e da localização dos máximos de absorção, há evidência que TTA mais um grande excesso de TBP, na presença de água, dá um espectro quase idêntico ao de TTA hidrato em solução aquosa, sendo que na ausência de água o espectro corresponde ao do íon enolato.

Nenhum destes espectros foi obtido anteriormente em soluções não aquosas, mas sua correspondência com os espectros de TTA mais TBP (solução seca e equilibrada com água) é talvez mais claramente mostrado na tabela seguinte:

TABELA 22 - Comparação de soluções de TTA em água e em TBP (*)

Soluções em TBP	
5×10^{-5} M de TTA em TBP	
Sêca	Equilibrada com água
$E_{338} = 19.600$	$E_{290} = 8.200$
$E_{250} = 9,000$	$E_{262} = 11.000$
Soluções aquosas	
Íon enolato (pH 9)	TTA hidratado (pH 1-3)
$E_{338} = 17.700$	$E_{292} = 7.940$
$E_{262} = 6.250$	$E_{266} = 10.100$

(*) Healy e Col. (35)

Estes resultados significam que na ausência de água TTA combina com o TBP, sendo que as propriedades básicas do ester presumivelmente causam uma ligação de hidrogênio (ponte) à forma enólica de TTA (ácido). Na ausência de água esta ligação é muito mais fraca que aquela para

formação do ceto-hidrato, a qual destrói a ligação enol completamente.

Os espectros de soluções diluídas de TTA e TBP (secas e úmidas) são semelhantes aqueles de soluções de TTA isoladamente (seca e úmida) e todos têm a estrutura e nol formada nas soluções orgânicas de TTA⁽³⁵⁾.

Quando a mistura de TBP/TTA alcança aproximadamente 0,1 molar de TBP, a evidência espectral denota que o espectro enol usual é modificado. Esta mudança é no sentido dos espectros do ceto-hidrato (úmida) ou enolato (seco) e é praticamente completa quando se atinge a concentração de TBP igual a 1 molar.

A figura 32 representa os espectros das formas de TTA (ceto-hidrato, enol e enolato) e sua correspondência com as soluções de TTA (seco e úmido) em TBP.

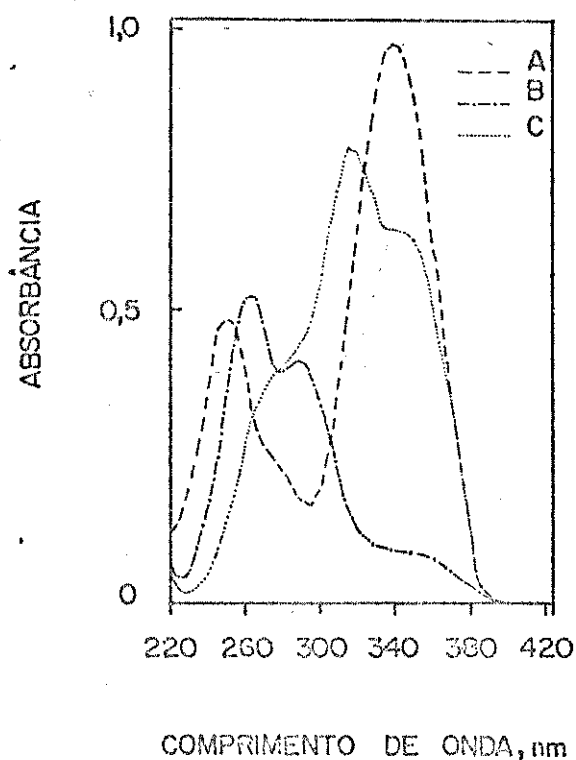


FIGURA 32 - Espectros de absorção de TTA em solução orgânica e sua correspondência com as formas ceto-hidrato, enol e enolato (*)

TTA : 5×10^{-4} M

A - TTA seco em TBP (enolato)

B - TTA em TBP úmido (ceto-hidrato)

C - TTA em hexano, seco ou úmido (enol)

Referência : A - TBP seco

B - TBP úmido

C - Hexano

cela de 1 cm

(*) Healy e col. (35)

VI.4.7. Espectros de TTA em FU em função do pH_{fu}

Para melhor visualizar o comportamento do TTA em diversos pH_{fu} , à semelhança do que ocorre em soluções aquosas, temos alguns espectros na figura 33:

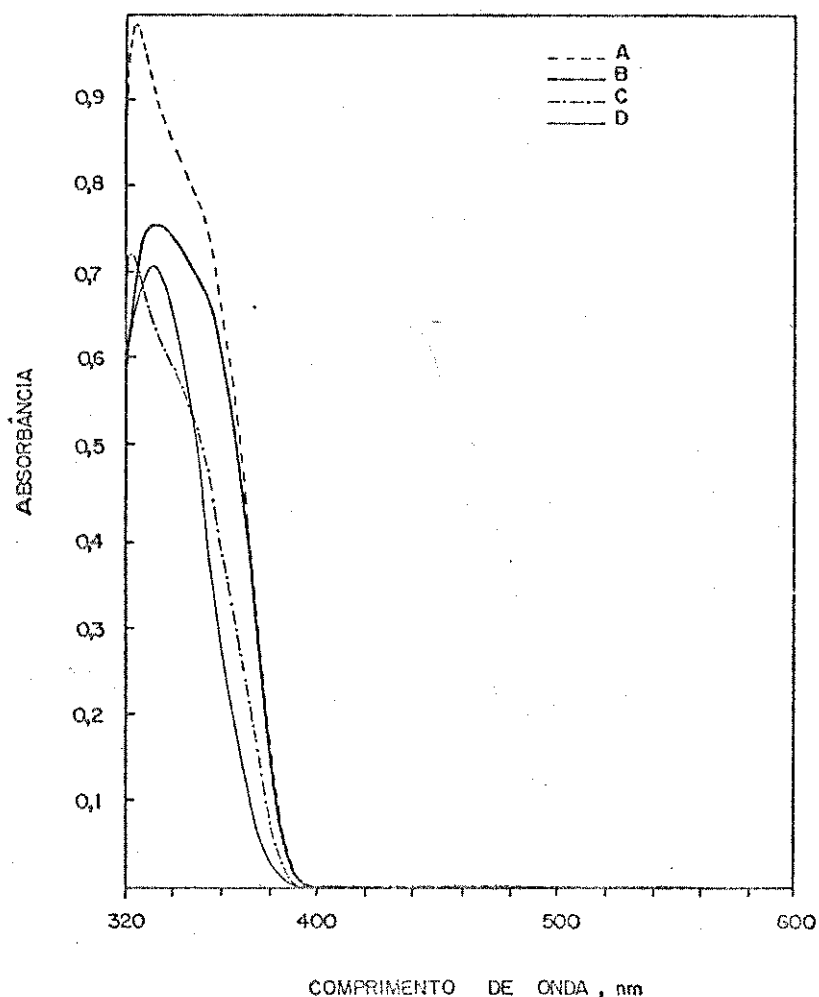


FIGURA 33 - Espectros de TTA em FU, em função do pH_{fu}
 TTA : $4,6 \times 10^{-4}$ M (A e B)
 $7,4 \times 10^{-5}$ M (C e D)
 pH_{fu} : 0,0 (B); 3,8 (A); 5,3 (C); 9,3 (D)
 referência : FU pura
 cela de 1,000 cm.

Dos espectros apresentados na figura anterior (33) os de pH_{fu} 3,8 e 5,3 além de possuírem grande semelhança entre si, possuem o mesmo perfil daquele da figura 27 (do TTA sólido dissolvido em benzeno, picos de absorção em 360 e 330 nm) e principalmente com o espectro de TTA sólido dissolvido em benzeno seco por nós obtido (figura 28, pico em 324 e ombro em 354 nm).

O espectro de TTA em pH_{fu} 3,8 apresenta pico em 324 nm e ombro em 354 nm e o de pH_{fu} 5,3 pico em 324 nm e ombro em 352 nm. Pelo visto os espectros são praticamente os mesmos em fase única nestes pH_{fu} , e além de perfis muito semelhantes a localização dos máximos são quase iguais àqueles espectros de TTA obtidos em benzeno (figura 27 e 28). Como naqueles casos em se tratando de TTA em benzeno a quase totalidade da forma predominante era a enol, é válido fazermos a suposição de que nestes pH_{fu} e quiçá nesta faixa de pH_{fu} a forma predominante seja a forma enol (isto não exclui a possibilidade desta faixa se situar um pouco mais acima ou mais abaixo na escala de pH_{fu}).

Ao compararmos com a figura 31 onde são apresentados os espectros de TTA em fase aquosa a diversos pH (ou a figura 32 que é em essência os mesmos espectros em outro contexto) poderíamos supor, conservando a devida proporção, que o pico à 338 nm naquelas figuras (31 e 32), atribuído ao íon enolato (constante no espectro do enol, 6,51 e ao do próprio enolato 9,08) equivaleria em nosso caso da FU, nos pH_{fu} em foco, aos máximos de absorção ombros em 354 e 352 nm, respectivamente.

VI.4.8. Variação do espectro de TTA em fase orgânica com o tempo

Aproximadamente 10% do TTA presente em uma solução de benzeno saturada com água está presente na forma de hidrato⁽⁵⁷⁾.

A velocidade com que uma solução de TTA hidrato em benzeno alcança o equilíbrio foi investigada qualitativamente por estudos espectrais. Uma porção de $\text{TTA.H}_2\text{O}$ sólido foi dissolvido em benzeno de maneira a fornecer uma solução $3,4 \times 10^{-5}$ M.

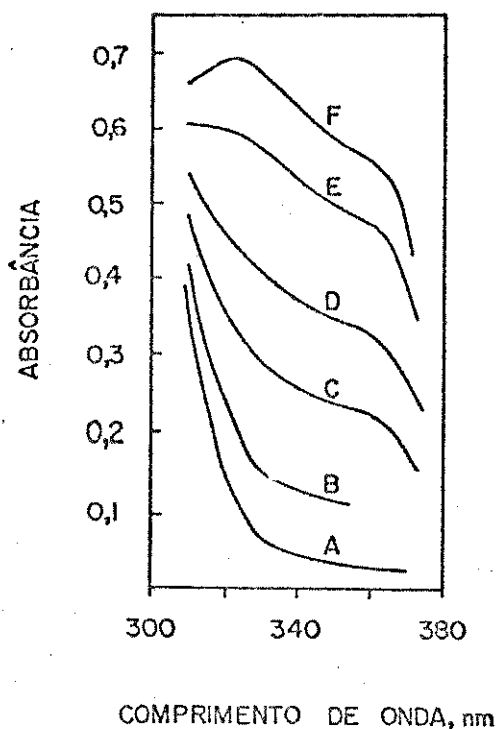


FIGURA 34 - Espectros de TTA hidratado (sólido) em benzeno, em função do tempo (*)

TTA : $3,4 \times 10^{-5}$ M

tempo de leitura : 20' (A); 5 h (B);
22 h (C); 93 h (D);
265 h (E); 335 h (F).

(*) King & Reas (57)

Pelos espectros da figura acima (34) verifica-se que a conversão de hidratado em enol é muito lenta em benzeno.

Entretanto a conversão de enol para hidratado em solução aquosa é rápida. Isto foi demonstrado pelo espectro de uma solução, a qual foi preparada pela dissolução de um pequeno volume de benzeno contendo TTA em uma solução âcida diluída. O referido espectro, obtido imediatamente, foi o de TTA hidratado (57).

VI.4.9. Espectros de TTA e TBP em mistura ,
em FU, em função do tempo

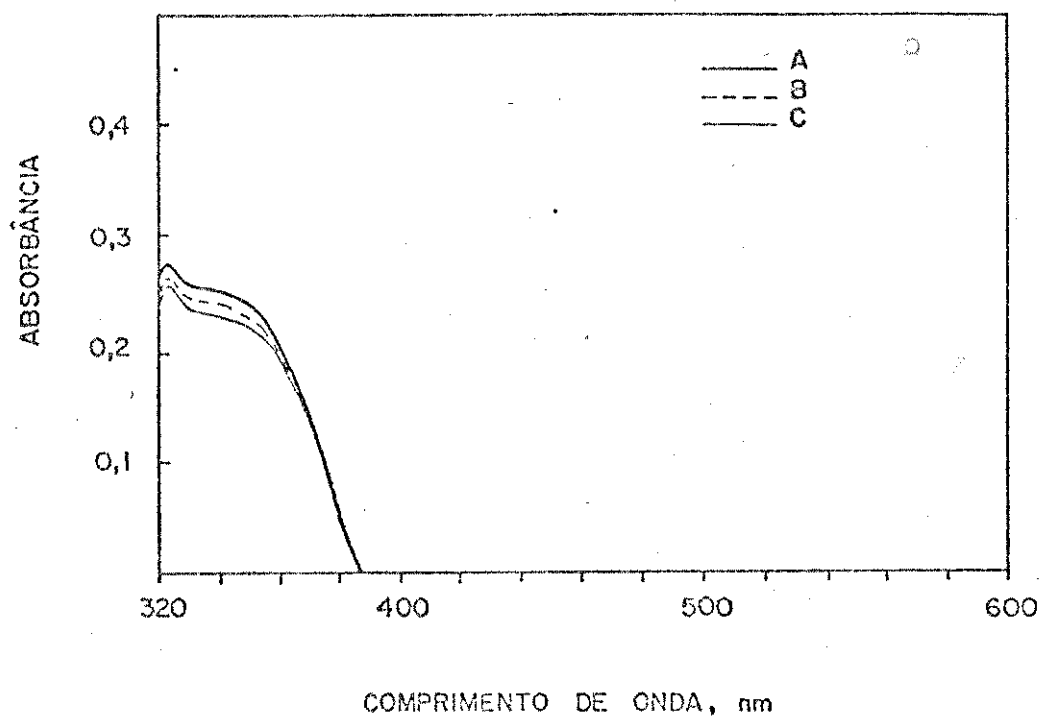


FIGURA 35 - Espectros de TTA e TBP em mistura em FU em função do tempo.
TTA e TBP em mistura : $2,3 \times 10^{-4}$ M em cada ligante
 $\text{pH}_{\text{fu}} : 0,0$
tempo de leitura : 5' (A); 10' (B); 15' (C)
referência : FU pura
cela de 1,000 cm

Pela figura verifica-se que não existe variação na forma dos espectros, nem tampouco na absorbância dos mesmos, fato talvez justificado pela FU encontrar-se numa região tampão. Comparando estes espectros com aqueles de TTA isoladamente neste pH_{fu} , nota-se uma diferença pelo aparecimento, neste caso, de um ombro a 354 nm.

Os espectros da mistura de TTA e TBP em $\text{pH}_{\text{fu}} 3,9$ conforme a figura 36, não sofrem modificação

considerável na forma, apresentando ombro a 354 nm e pico em 328 nm, ocorrendo tão somente variação na absorbância do pico em função do tempo, ao contrário do verificado a $\text{pH}_{\text{fu}} = 0,0$. Este espectro apresenta o mesmo contorno daquele obtido para o TTA isoladamente, neste mesmo pH_{fu} .

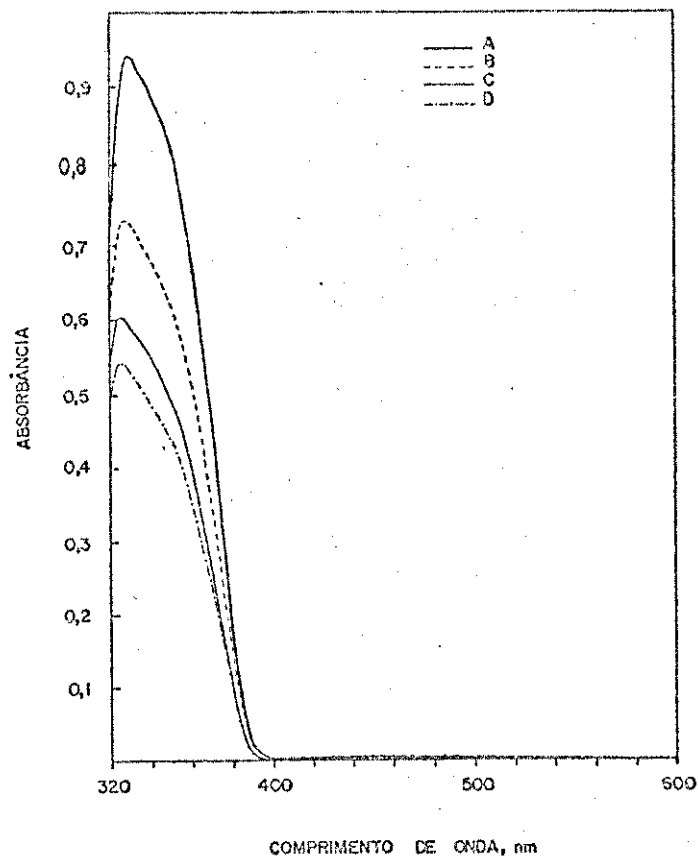


FIGURA 36 - Espectros de TTA e TBP em mistura, em FU, em função do tempo.

TTA e TBP em mistura: $2,3 \times 10^{-4}$ M em cada ligante
 $\text{pH}_{\text{fu}} : 3,9$

tempo de leitura : 5' (A); 10' (B); 15' (C); 20' (D)
 referência: FU pura
 cela de 1,000 cm

Em $\text{pH}_{\text{fu}} 5,3$ os espectros de mistura de TTA e TBP também apresentam picos em 324 nm e ombros em 354 nm, muito semelhantes aos do espectro de TTA neste mesmo

pH_{fu} . Observa-se variação de absorbância com o tempo, de modo análogo ao de pH_{fu} 3,9, sem contudo apresentar modificações quanto à forma do espectro, que pudesse indicar qualquer modificação das espécies presentes (o contorno do espectro sugere a forma enol). Aliás com o TTA isoladamente também existe uma semelhança muito grande nos espectros em pH_{fu} 3,8 e 5,3.

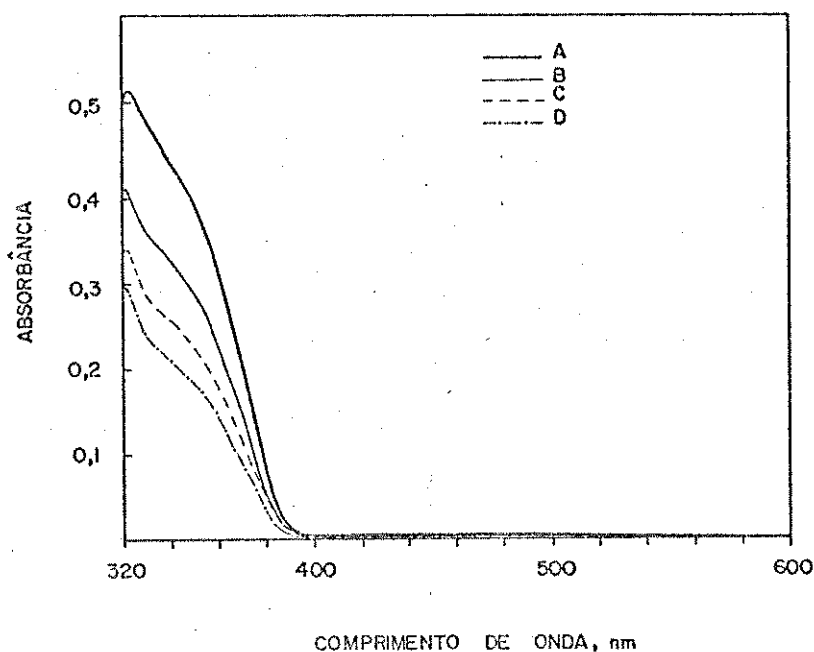


FIGURA 37 - Espectros de TTA e TBP em mistura, em FU, em função do tempo.

TTA e TBP em mistura : $7,4 \times 10^{-5}$ M em cada ligante
 pH_{fu} : 5,3

tempo de leitura : 5' (A); 10' (B); 15' (C); 20' (D)

referência : FU pura

cela de 1,000 cm

Os espectros obtidos em pH_{fu} 9,3 para mistura de TTA e TBP, em linhas gerais não sofrem variação com o tempo tanto na forma, quanto na absorbância.

Pela figura 38 depreende-se que existe somente uma discreta variação de absorbância entre as leituras a 5 e 10 minutos. Em 15 e 20 minutos apresentaram espectros iguais ao de 10 minutos, evidenciando que neste pH_{fu}

o espectro de TTA não sofre variação, pelo menos neste intervalo de tempo em que promovemos as leituras.

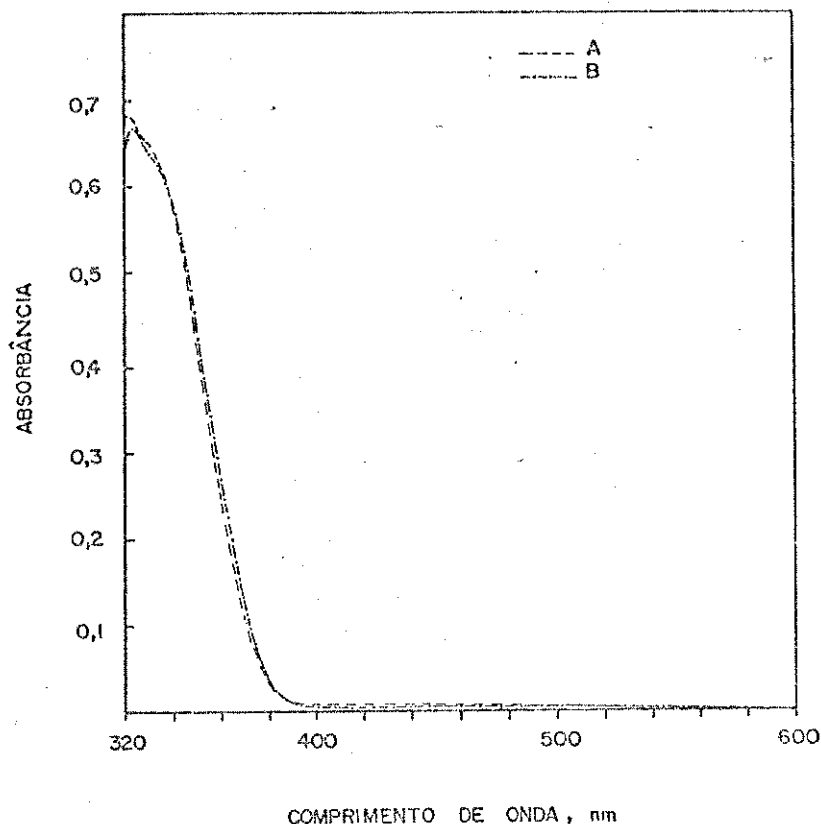


FIGURA 38 - Espectros de TTA e TBP em mistura, em FU, em função do tempo.
TTA e TBP em mistura : $3,7 \times 10^{-5}$ M
 pH_{fu} : 9,3
tempo de leitura : 5' (A); 10' 15' e 20' (B)
referência : FU pura
cela de 1,000 cm

VI.5. Inversão dos picos de absorção dos espectros

Quando são utilizadas quantidades de ligantes em excesso em relação ao metal, a quantidade consumida na complexação é considerada desprezível e então pode ser tomada

como referência nas medidas espectrofotométricas uma solução "branco da amostra". Nos casos da amostra conter metal, usa-se geralmente uma solução contendo os ligantes mais os outros componentes, exceto o metal em estudo. Então, normalmente ocorre uma compensação entre a amostra e a referência, obtendo-se a medida dos complexos formados.

Entretanto se a quantidade de ligante utilizada na amostra está próxima da quantidade estequiométrica em relação ao metal em estudo, positivamente a quantidade consumida na complexação é considerável em relação a quantidade originalmente tomada. Em vista deste fato, se for tomada como referência uma solução "branco da amostra", contendo a quantidade de ligante originalmente colocada na amostra, haverá mais ligante na referência do que na amostra. Isto acarreta uma descompensação entre a amostra e a referência, em termos de absorção, relativa ao ligante, podendo provocar a inversão dos máximos de absorção, já que a referência passa a absorver mais do que a própria amostra.

Nossos solventes, especialmente o sistema em fase única, absorve muito na faixa do visível ultra-violeta, destacando-se a alta absorção do TTA.

Na obtenção de espectros (principalmente em FU) registraram-se vários casos de inversão de picos. Creditamos este fenômeno, na maioria dos casos, como de natureza semelhante ao exposto, em termos de descompensação entre a amostra e a referência.

Devido a isto, efetuamos muitas medidas utilizando como referência uma FU pura, sem ligantes, quando havia inversão dos picos de absorção, os quais se manifestaram quando usamos os ligantes (principalmente o TTA) em concentrações baixas (TTA 0,02 M, geralmente diluído 1:5).

Devido à alta absorção dos complexos e do TTA remanescente na amostra, isto nos levou a fazer diluições das amostras antes de se obter os espectros. No caso de FU, inicialmente diluíamos com FU pura e por fim fazíamos a diluição da amostra (fase orgânica da extração convencional) quan

do desejávamos transformá-la em FU para ver o comportamento das espécies extraídas em fase orgânica quando colocadas em FU.

Há casos na literatura⁽³³⁾ de inversão de espectros devido ao uso de misturas de ligantes, quando então a interação entre eles, na referência, passa a absorver mais do que os compostos presentes na solução amostra. Devido a concentração que utilizamos, cremos que interações deste tipo tenham sido mínimas ou até mesmo não tenham ocorrido.

VI.6. Estudo dos espectros de urânio com os ligantes isoladamente e em mistura em fase orgânica e FU em várias condições

VI.6.1. Comparação dos espectros de urânio com TTA e em misturas de TTA e TBP em FU

Inicialmente procuramos obter os espectros de solução FU contendo urânio, com TTA isoladamente e em mistura com TBP, no mesmo pH_{fu} . Este procedimento poderia fornecer de pronto uma indicação se nas respectivas soluções estariam se formando espécies diferentes umas das outras. No caso de espectros distintos sugeriria a formação do quelato e do aduto, os quais deveriam ser comparados com aqueles dos referidos compostos.

Caso fosse confirmado esta diferença, implicaria em que os adutos se formavam em fase única, porém devido a algum motivo não estavam sendo transferidos para a fase orgânica quando do rompimento do equilíbrio do sistema.

Para uma melhor comparação os espectros obtidos no início desta série e já apresentados nos itens VI.3.1. e VI.3.3. são tomados a seguir:

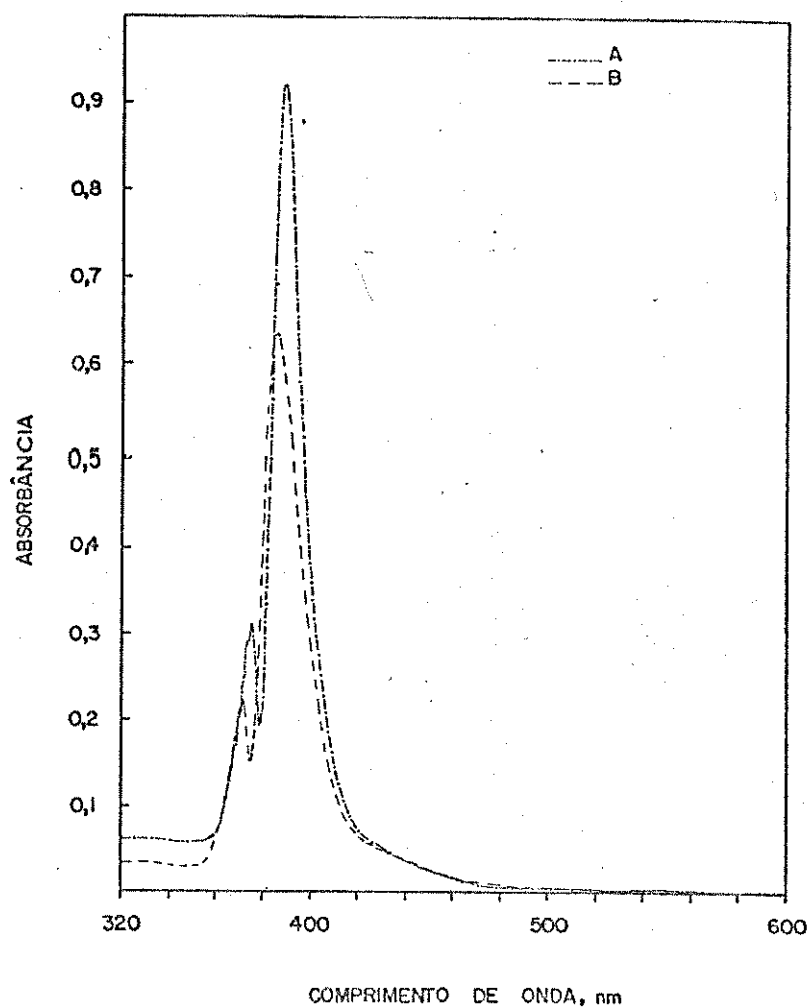


FIGURA 39 - Espectros de urânio com TTA isoladamente e em mistura de TTA e TBP, em FU.

U : 400 μ g

TTA isoladamente : 5 ml 0,10 M em benzeno

TTA e TBP em mistura : 2,5 ml de cada 0,10 M em benzeno

pH_{fu} : 2,9

adição de hidróxido de amônio diluído aq.

A : urânio - TTA

B : urânio - TTA - TBP

referência : branco da amostra

cela de 1,000 cm

Pelos perfis dos espectros da figura 39 não se constata diferença apreciável entre eles, a não

ser uma ligeira variação na localização dos máximos de absorção que, entretanto, estão situados em comprimentos de onda muito próximos.

Estes espectros apresentam lombadas praticamente imperceptíveis em comprimentos de onda acima de 400 nm.

Como grande parte das extrações de urânio que efetuamos foi em pH_{fu} zero, obtivemos também alguns espectros em FU, nesta região, utilizando 2020 μg do metal e TTA em benzeno 0,10 M.

Usando como referência um branco da amostra, o espectro resultante apresentou-se com o mesmo contorno geral do anteriormente discutido, ou seja, picos em 390 e 374 nm. Também neste caso surgiram lombadas em torno de 420 434, 450 e 464 nm, quase imperceptíveis. Estas lombadas não se assemelham as do aduto em número, localização ou intensidade.

Outra solução FU, em condições semelhantes, no mesmo pH_{fu} , porém utilizando misturas de TTA e TBP apresentou igual espectro, principalmente na região acima de 400 nm. Entretanto quando se elevou o pH_{fu} para 9,4 estas discretíssimas tremulações acima de 400 nm (que estamos denominando até mesmo imprópriamente de lombadas) desapareceram.

Esta mesma solução FU, em pH_{fu} 1,5 também não forneceu espectro com lombadas acima de 400 nm.

A complexação de urânio em FU, em ambos pontos de pH_{fu} (1,5 e 9,4) é relativamente baixa, mas em ambos os casos não foi adicionado ácido nítrico além do já existente na solução estoque do metal.

Por outro lado, pH_{fu} zero é uma região de baixíssima complexação e para o pH_{fu} ser conduzido de aproximadamente 1,6 até este ponto é necessário adição de razoável quantidade de ácido nítrico concentrado. Esta razoável quantidade de ácido é necessária porque nesta faixa de pH_{fu} (abaixo de 1,6) a solução FU parece se encontrar numa região tampão.

Então a complexação é mínima (havendo pouco compromisso do metal com os ligantes) e o meio pos sui uma concentração de nitrato relativamente alta.

O espectro do nitrato de uranila em acetona apresenta um grande número de picos e ombros nesta fai xa de comprimento de onda⁽⁷¹⁾ e apesar da presença de água na fase única, poderíamos considerar que estas discretas lomba das fossem devido a interações semelhantes, entre acetona, u rânio e nitrato. Tanto que estas discretas lombadas aparecem, no caso de urânio com TTA isoladamente ou em mistura com TTA e TBP (em FU), podendo, portanto, ser atribuída a formação de aduto.

Prosseguindo no estudo para se ten tar observar diferenças entre os espectros, que sugerissem a formação de quelato num caso e aduto em outro, procuramos ob ter também o espectro das soluções FU após um repouso prolon gado.

Assim procedemos porque poderia ser que a formação de aduto sinérgico em FU se processasse de uma maneira muito lenta. Entretanto mesmo com repouso de 18 a 24 h as soluções FU apresentaram espectros semelhantes aqueles conseguidos logo após a sua preparação.

Enfim, não houve em fase única indí cios que estivessem sendo desenvolvidas espécies tão distin tas com o urânio em presença de TTA isoladamente e em mistu ras de TTA e TBP, mesmo em vários pH_{fu} ou tempos de leitura di ferentes.

VI.6.2. Espectros de urânio com TTA e em misturas de TTA e TBP em benzeno - extração convencional

Para que se possa vislumbrar mais claramente o detalhe entre quelato e aduto acima de 400 nm, a

lêm dos espectros já apresentados, obtivemos outros, agora utilizando maior quantidade de metal, conforme as concentrações do ítem anteriormente discutido.

Na figura abaixo estão representados os espectros:

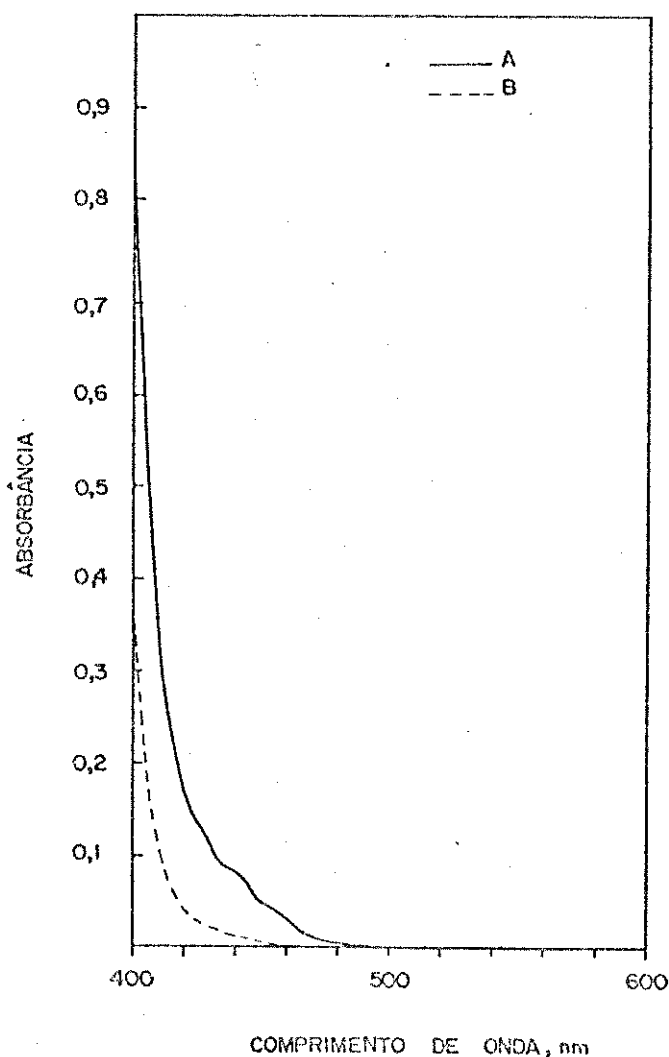


FIGURA 40 - Espectros de urânio com TTA e em misturas de TTA e TBP em benzeno extraídos pelo método convencional, agitação durante 4 h.

U : 2020 μ g

TTA isoladamente : 5 ml 0,05 M em benzeno

TTA e TBP em mistura : 2,5 ml de cada 0,05 M em benzeno

A - Espectro de urânio com mistura de TTA e TBP (fase orgânica diluída 1:8 com benzeno puro)

B - Espectro de urânio com TTA (fase orgânica diluída 1:8 com benzeno puro)

referência : branco da amostra
cela de 1,000 cm

Os espectros da figura anterior (A e B) dão uma idéia do número, localização e intensidade das lombadas do aduto de urânio com TTA e TBP e sua diferença do quelato de urânio com TTA.

Pelo visto as lombadas que surgem em fase única definitivamente não sugerem serem devidas ao aduto, e como já foi dito, provavelmente são devidas a algum outro tipo de interação, como por exemplo do urânio com nitrato e acetona⁽⁷¹⁾.

VI.6.3. Espectros de urânio com TTA e em misturas de TTA e TBP em várias proporções de TBP/TTA

- Em fase orgânica de extração convencional e FU preparada a partir da fase orgânica

Na maioria dos itens anteriores discutimos espectros de urânio em FU, cujas soluções foram obtidas pela adição de 5 ml da solução do ligante em benzeno entre 0,05- 0,1 M para um volume total de 27 ml do sistema.

Dada a relativa semelhança dos espectros de urânio com TTA isoladamente e com a mistura de TTA e TBP, em FU, julgamos que por si a "elevada" concentração de TTA na mistura estivesse extraíndo o urânio, sem chance de formação do aduto.. Além disto, o fato do sistema se encontrar em fase única onde os coeficientes de extração são sobremodo elevados⁽⁶⁵⁾. Os espectros, então, poderiam não estar se prestando para boas comparações.

Como havíamos promovido extrações em FU com os ligantes em concentração da ordem de 0,02 M (em benzeno) procuramos obter espectros de urânio em FU a partir dos ligantes em igual concentração em benzeno.

Em extração convencional⁽⁴¹⁾, agitação de 24 h. usando misturas de TTA e TBP em várias proporções numa concentração total de 0,02 M, foi conseguido efeito sinérgico e seguramente a ocorrência de adutos na fase orgânica.

Nos estudos dos itens seguintes a partir da extração convencional esta será sempre com 10 ml de fase aquosa de pH 2 em ácido nítrico agitada 24 h. com igual volume de fase orgânica contendo os ligantes na concentração (e/ou proporção) referida.

VI.6.3.1. Espectros de urânio com misturas de TTA e TBP, em FU a partir da fase orgânica

Apresentamos na figura 41, alguns dos espectros obtidos.

O espectro A de FU em pH_{fu} 4,5 (cela de 1,000 cm) foi o primeiro desta série e, em virtude de sua solução muito concentrada é exibida apenas uma faixa e poucas informações isoladas podem ser tomadas. Podemos destacar que o seu máximo de absorção (ou máximos) estão situados entre 350-420 nm, condição que o coloca no contexto dos espectros obtidos anteriormente para misturas de urânio com TTA e TBP em fase única. Além disto é perceptível lombadas discretas em 440 e 460 nm.

Por outro lado o espectro B tomado cerca de 10-15 minutos após, com a mesma fase única, porém diluída 1:1,5 com FU pura (ainda em cela de 1,000 cm) apresenta-se bem diferente do anterior (A), principalmente por estar deslocado para comprimentos de onda me

nores e pelo aparecimento de um pico bem definido em 336 nm ,
e com lombadas discretíssimas em 426 e 440 nm.

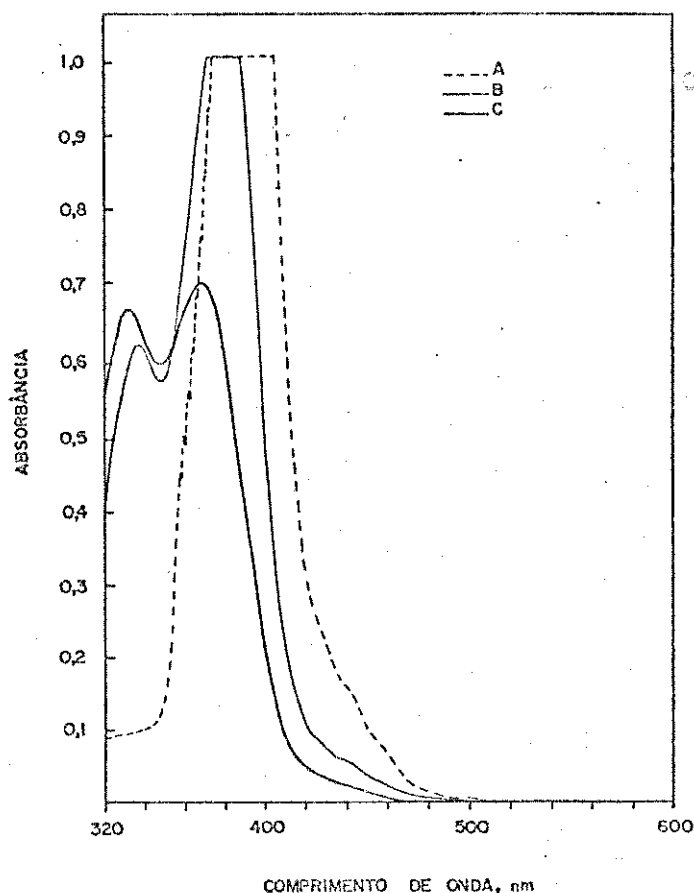


FIGURA 41 - Espectros de urânio com misturas de TTA e TBP em FU preparada a partir de fase orgânica de extração convencional.

U : 2020 μg

TTA e TBP em mistura : 5 ml de cada em benzeno,
0,02 M

Fase única e respectivos pH_{fu} :

A - pH_{fu} 4,5

B - pH_{fu} 6,0 ; mesma solução do espectro A diluída.
1:1,5 com FU pura

C - pH_{fu} 4,5

Referências : A - branco da solução FU

B e C - FU pura

celas : 1,000 cm (A, B)

0,2 cm (C)

Este espectro também não é apresentado integralmente pelo mesmo motivo de ser derivado de solução ainda concentrada, mas na região de 360-400 nm poderíamos supor estar localizado um pico (principal). De qualquer maneira este espectro ao ser comparado com aquele da figura 39 (de urânio com TTA e TBP em FU, pH_{fu} 2,9, preparada diretamente) sugere certa semelhança no contorno geral, porém com deslocamentos dos picos. No caso em discussão, de FU obtida a partir de fase orgânica, os máximos estariam deslocados para maiores comprimentos de onda.

Examinando o espectro C que foi obtido com a mesma solução de A, após 25-30 minutos, sem diluição, mas agora em cela de 0,2 cm, está visivelmente, deslocado para comprimento de onda menor, seja em relação ao seu correspondente A, e mesmo em relação a B. Apresenta 2 picos bem definidos em 330 e 368 nm, entretanto já não apresenta nenhuma indicação de pico ou lombada acima de 400 nm (nota-se a semelhança com o espectro do quelato em fase orgânica, hexano, figura 20).

O aparecimento dos picos em 336 e 330 nm nos espectro B e C apesar da localização dos mesmos poderia estar relacionado com o fato de havermos utilizado como referência nestes casos FU pura (sem ligante), ao contrário do espectro A, cuja referência foi uma solução branco da amostra (FU com ligante, sem metal). Recordamos então o fato de inversão de picos comentado no item VI.2.3.1., quando do uso de soluções branco com ligantes ou/ e sem ligantes.

Devido ao observado, no geral estes espectros poderiam também sugerir uma variação da forma do espectro em função do tempo ou mesmo da diluição da solução. Em função do tempo talvez fosse difícil argumentar uma vez que tiramos outros espectros, com leituras em tempos desta mesma ordem e não constatamos variações tão significativas na forma e na posição dos picos.

A diluição seria uma argumentação plausível, já que a mesma neste caso cresce na ordem A, B, C, pois de A para B uma diluição de 1:1,5 com FU pura; de A para C uma diluição da ordem de 1:5 pela mudança de cela de 1,000 para 0,2 cm e de B para C uma diluição de 1:5 também pela mudança de cela de 1,000 para 0,2 cm.

Então de C para A temos uma ordem crescente de concentração das espécies medidas (e também dos ligantes porventura remanescentes da complexação) e verificamos um deslocamento dos picos para comprimentos de onda maiores.

Healy e Ferraro⁽³³⁾ de terminando a estequiometria dos complexos formados com Th/TTA/TOPO observou que altas concentrações de TTA causavam des locamento na posição dos máximos de absorção.

Consideraram que isto fos se devido à baixa transmissão de luz em soluções mais concen tradas de TTA. Tomaram como exemplo deste comportamento uma solução de hexano contendo torio 5×10^{-4} M, TOPO 10^{-3} M e TTA $2,5 \times 10^{-3}$ M e utilizando-se uma solução de referência con tendo TOPO 10^{-3} M e TTA $2,5 \times 10^{-3}$ M em hexano, esta apresen tou absorbância 2,1 a 345 nm quando medida com cela de 0,1cm.

De acôrdo com a Lei de Beer esta solução quando medida em uma cela de 1 cm deveria apresentar absorbância da ordem de 21. Mas, ao invés disto, a absorbância foi de 2,3 e o máximo de absorção foi deslocado pa ra 384 nm⁽³³⁾.

Em um outro estudo de ex trações de Th(IV), U(IV), Np(IV) e Pu(IV) com TTA, ainda utilizando como referência soluções branco, também foi consta tado para todos estes íons que os máximos de absorção eram des locados para maiores comprimentos de onda (com simultâneo de crêscimo na intensidade da absorção) à medida que ocorria au mento da concentração de TTA⁽⁸³⁾.

No estudo da variação da

altura do pico decorrente da interação entre TTA e TBP em hexano pela adição de TBP a uma concentração fixa de TTA, notou-se que o aumento da concentração de TTA provocava variação no comprimento de onda para valores mais altos⁽³⁵⁾. Também é registrado que o espectrofotômetro estava sendo usado além de sua capacidade, devido ao baixo poder de transmissão da luz das soluções mais concentradas de TTA.

Esses resultados, aparentemente anômalos, por nós obtidos nesses espectros, e tendo sido já citados na literatura para situações semelhantes, mostram claramente que nossa preocupação ao estudar cuidadosamente as diversas variáveis presentes, ao comparar os espectros obtidos em FU (nunca antes estudados) é bem fundamentada.

VI.6.3.2. Espectros de urânio com misturas de TTA e TBP extraídos em benzeno pelo método da extração convencional, em várias proporções de TBP/TTA

A maioria dos espectros obtidos de urânio com misturas de ligantes, foi com os mesmos numa relação de 50% (v/v) em benzeno e os dos itens anteriores, especificamente, numa concentração total de 0,02 M na fase orgânica.

Entretanto, esta concentração total dos ligantes, 0,02 M, apresenta coeficientes de distribuição bastante distintos à medida em que são variadas as relações percentuais dos ligantes na mistura, conforme foi verificado em extração de urânio, pelo método convencional⁽⁴¹⁾.

Na referida extração⁽⁴¹⁾ a proporção de 50% (v/v) produziu o efeito sinérgico máximo e as proporções de TBP/TTA 5 e 80% alcançaram coeficientes de distribuição de 17,6 e 21,9, respectivamente.

Como poderia haver a possibilidade de um comportamento diferente destas fases orgânicas quando conduzidas à fase única, devido as distintas quantidades de adutos por elas extraídos, tomamos em princípio os espectros das fases orgânicas, mostrados abaixo:

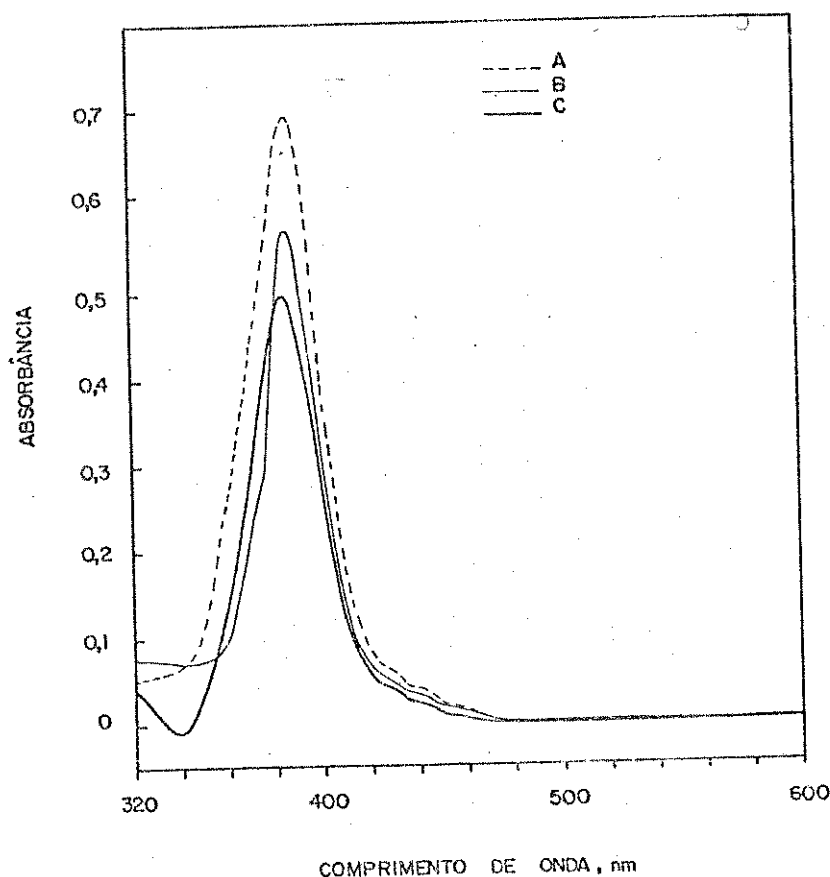


FIGURA 42 - Espectros de urânio com TTA e TBP em mistura, extraídos em benzeno, pelo método convencional, com os ligantes em proporções diversas.

U : 2020 μ g

TTA e TBP em mistura : 0,02 M

TBP/TTA : 5% (B); 50% (A); 80% (C)

Fase orgânica diluída 1:15 com benzeno puro (A; B, C)

Referência : branco da amostra
cela de 1,000 cm

Os espectros não exibem diferença fundamental na forma nem tampouco na localização dos máximos de absorção. Apresentam todos um máximo em torno de

386 nm, com lombadas acima de 400 nm : a 426, 440 e 456 nm. O espectro B (TBP/TTA = 5%) apresenta um ombro em 372 nm. Além disto a parte dos espectros na faixa de 320 nm apresenta ligeira dessemelhança com o espectro C (80%).

Enfim, todos os espectros apresentados, com exceção da ausência de ombro em torno de 372 nm e a presença de outro "ombro" em 320 nm para o espectro C, são semelhantes àqueles obtidos para fase orgânica com TTA e TBP nas mesmas condições apresentadas na figura 22. Aliás aquele possui um ombro que não aparece no seu correspondente (50%) nesta série. Mas como as diluições para obtenção dos espectros são diferentes, talvez resida neste particular o motivo da ausência de ombro nesta região.

O aparecimento de ombro em 320 nm (dando a impressão que o espectro iria continuar na região do ultravioleta) para o espectro C (80%) permite compará-lo com o espectro de urânio/TTA/TBP em hexano também obtido da fase orgânica em extração convencional. Verifica-se que guarda uma ligeira semelhança, tanto no aspecto geral como na localização dos máximos de absorção (vide espectro figura 21).

Como naquele caso (figura 21) as concentrações de TTA (0,0005 M e 0,002 M) são muito pequenas em relação ao TBP (0,1 M) muito se assemelha neste aspecto a proporção de TBP e TTA no caso em foco, que é de 80%, isto é, numa quantidade de TTA bem menor do que de TBP.

VI.6.3.3. Espectros de urânio com misturas de TTA e TBP em FU a partir de fase orgânica de extração convencional com os ligantes em proporções diversas

a) TBP/TTA 5% (v/v), em função do tempo

Como havíamos notado ao longo dos trabalhos e principalmente nos casos desta baixa concentração dos ligantes (0,02 M em benzeno), picos invertidos, os quais deveriam estar ligados com a discrepância de absorção entre a referência e a amostra, utilizamos como referência uma solução FU pura (sem ligantes).

Como era natural, devido a alta absorbância do TTA, isto implicou numa maior diluição da amostra. Nos casos onde a FU estava muito concentrada, ao invés de fazermos sua diluição com FU pura, formávamos outra solução FU mas agora com a fase orgânica devidamente diluída com benzeno puro.

Procuramos observar além do comportamento do aduto quando conduzido à fase única, também sua variação em função do tempo, neste sistema.

Na figura 43 apresentamos os espectros obtidos, para a proporção TBP/TTA 5% (v/v).

Os espectros apresentam um pico bem definido em 330 nm e uma lombada em 370 nm que vai adquirindo aspecto de ombro com o decorrer do tempo.

Aliás a absorbância tanto do pico como do ombro vai diminuindo como um todo, paralelamente, na mesma posição original. A única variação marcante é o delineamento do ombro em 370 nm.

Estabelecendo uma comparação entre estes espectros com aqueles da mistura de TTA e TBP puros em FU, obtidos também em função do tempo, nota-se grande semelhança.

Entretanto naqueles o ombro que está situado em 354 nm não fica tão delineado com o decorrer do tempo, como verificado na figura 43.

Outra evidente diferença é a localização deste ombro que nesta figura é em torno de 370 nm e no caso dos ligantes puros em FU se situa em aproximadamente 354 nm.

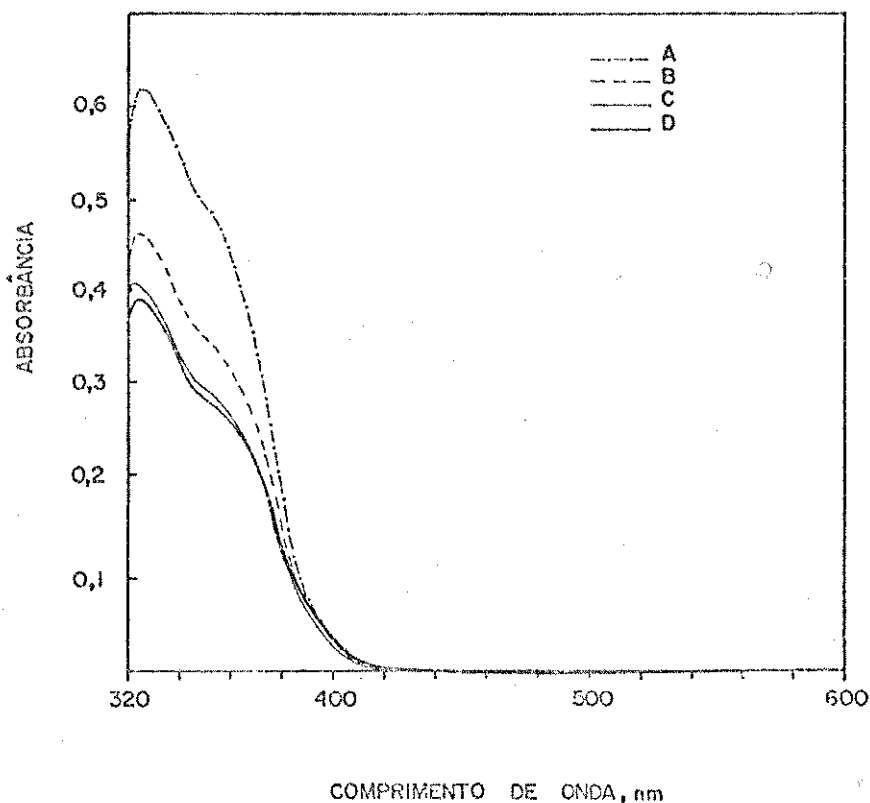


FIGURA 43 - Espectros de urânio em FU a partir de fase orgânica de extração convencional com TBP/TTA 5% (v/v) em função do tempo.

U : 2020 μ g

TTA e TBP em mistura : 0,02 M, TBP/TTA 5% (v/v) em benzeno, na extração convencional

Fase orgânica diluída 1:25 com benzeno puro

pH_{fu} : 5,3

adição de hidróxido de amônio diluído

tempo de leitura : 10' (A) , 15' (B) , 20' (C) , 40' (D)

referência : FU pura

cela de 1,000 cm

A origem desta diferença poderia ser a diluição de ambas soluções.

Como vimos anteriormente elevada concentração de TTA provoca deslocamento dos picos para maiores comprimentos de onda (33, 35, 83).

Na figura 37 temos o ombro em 354 nm para os ligantes puros numa concentração superior

or ao do TTA residual (não complexado) da extração de urânio, nos espectros da figura 43. Porém neste espectro de FU obtida a partir de extração convencional o ombro está situado em 370 nm, localizado em maior comprimento de onda que seu análogo, no caso dos ligantes puros.

Isto pode sugerir que neste espectro da figura 43 esteja combinado o espectro do TTA puro com o espectro de outra espécie, que justifica a posição deste ombro em 370 nm.

Neste caso poderíamos supor que se trata do espectro do quelato de urânio com TTA em fase única, que tem picos em 380 e 375 nm; ou deste em mistura com espécies de baixa estequiometria entre urânio e TTA, decorrentes da decomposição do aduto quando colocados em fase única. Uma forte argumentação de que o aduto sofreu decomposição é a ausência das lombadas típicas do mesmo em fase orgânica à 420, 440 e 456 nm.

b) TBP/TTA 50% (v/v) em função do tempo

Utilizando a mesma sistemática já discutida, obtivemos os espectros da figura 44, que apresentam picos em torno de 326 nm e ombros em aproximadamente 370 nm.

De maneira semelhante aos espectros do item anterior, inicialmente temos um perfil que lembra uma das formas do TTA, em fase única, neste mesmo pH_{fu} .

Com o decorrer do tempo a absorbância de um modo geral vai diminuindo, porém o ombro em 370 nm vai-se tornando mais delineado, justamente como ocorreu nos espectros da figura 43. Por sinal este ombro fica em relação ao da citada figura, no mesmo tempo, com contornos mais nítidos.

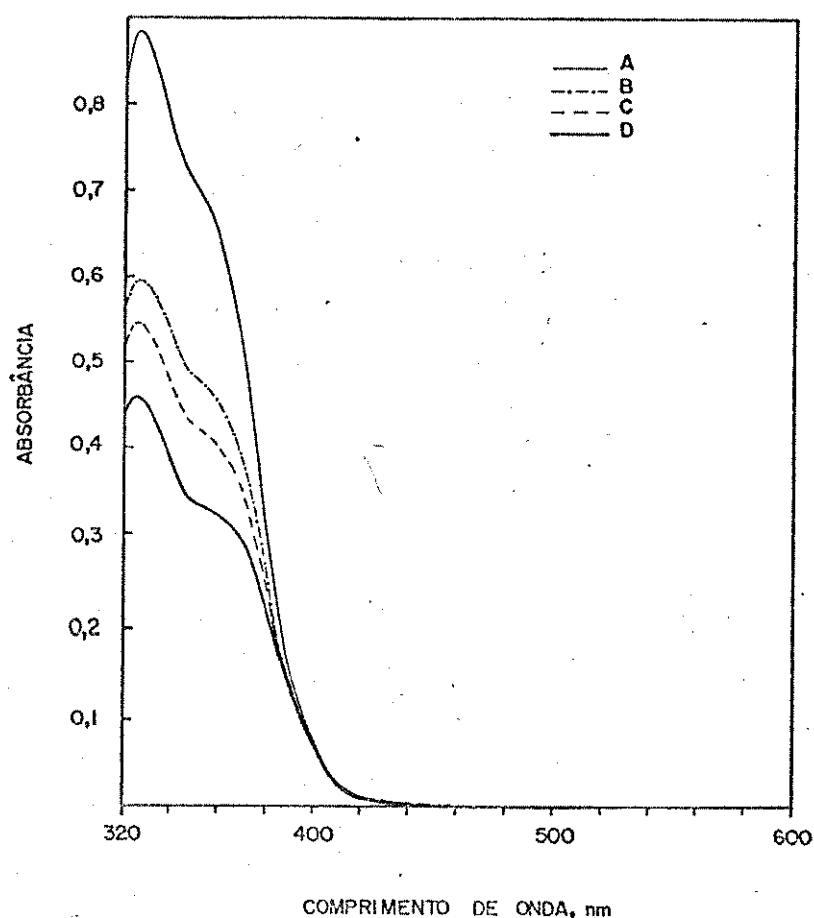


FIGURA 44 - Espectros de urânio em FU a partir de fase orgânica de extração convencional, com TBP/TTA 50% (v/v), em função do tempo.

U : 2020 μ g

TTA e TBP em mistura : 0,02 M, TBP/TTA 50% (v/v) em benzeno, na extração convencional

fase orgânica diluída 1:15 com benzeno puro

pH_{FU} : 5,3

adição de hidróxido de amônio diluído

tempo de leitura : 10' (A) , 15' (B) , 20' (C) , 40' (D)

referência : FU pura

cela de 1,000 cm

Conforme já fizemos menção, sugere que o aduto tenha sofrido decomposição em fase única e este espectro provavelmente é devido em parte ao do quelato em fase única (ou espécies inferiores de complexos de urânio com TTA ou até mesmo urânio com TBP) encoberto com o

espectro do próprio TTA residual .

Ao ser colocado em fase única não haveria decomposição em quelato e TBP livre. Mas poderia estar ocorrendo uma desintegração maior do aduto, afetando mesmo a constituição do quelato, e, num determinado tempo havendo ocorrência de uma quantidade "relativamente alta" de TTA livre.

Como a referência é FU pura (sem TTA e TBP) este TTA livre estaria com sua banda de absorção encobrindo todas as espécies presentes e que pudessem também estar absorvendo.

Entretanto com o passar do tempo (40') já teríamos grande parte dos quelatos (ou seja a espécie de urânio-TTA normal em FU neste pH_{fu} 5,3) reconstituída na sua totalidade. Mas mesmo assim, pelo fato de estarmos trabalhando com referência sem ligantes (pura) o mínimo traço de TTA residual seria suficiente para absorver e dar um espectro composto de absorção do quelato e do TTA (devido a alta absorvidade do TTA). É necessário também considerar que o espectro do quelato obtido em fase única apresenta máximos de absorção em 375 e 386-390 nm. Como este ombro surge em 370 nm ou estaria havendo um deslocamento da absorção do "quelato" normalmente obtido em FU para comprimentos de onda menores, ou então a espécie que se recompõe em FU (que tratamos na discussão acima) não seria o "quelato" normalmente obtido em FU neste pH_{fu} , mas espécies de complexos de urânio TTA, com estequiometria inferior.

c) TBP/TTA 80% (v/v) em função do tempo

Conforme o mesmo procedimento anterior, apresentamos os espectros:

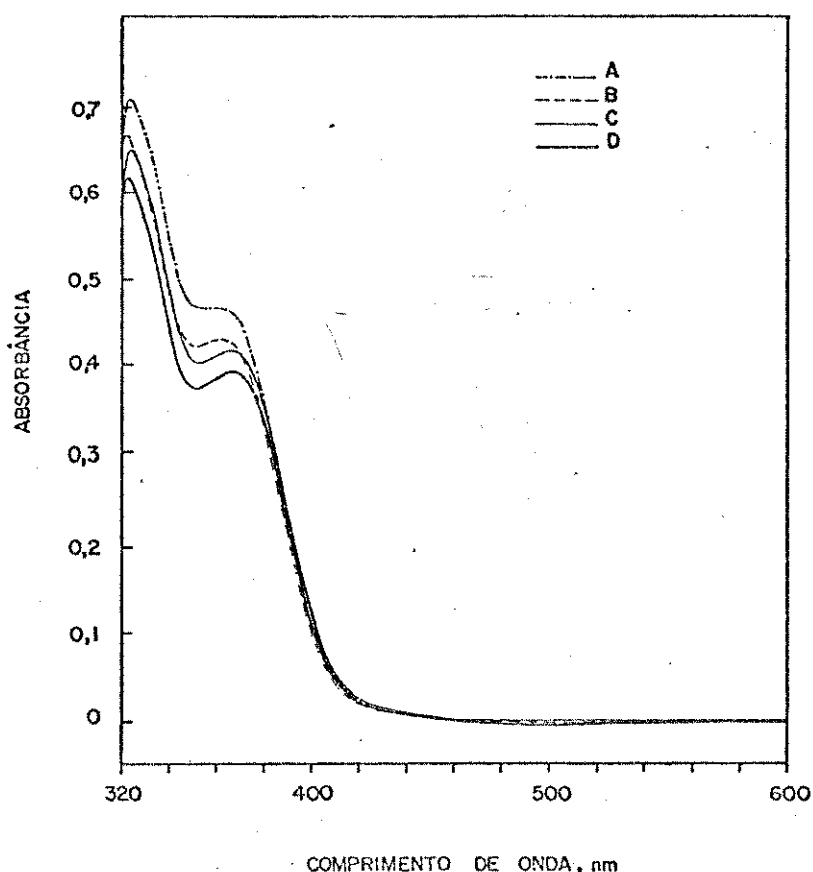


FIGURA 45 - Espectros de urânio em FU a partir de fase orgânica de extração convencional, com TBP/TTA 80% (v/v) em função do tempo.

U : 2020 μ g

TTA e TBP em mistura : 0,02 M, TBP/TTA 80% (v/v) em benzeno, na extração convencional

fase orgânica diluída 1:7 com benzeno puro

pH_{FU} : 5,3

adição de hidróxido de amônio diluído aq.

tempo de leitura : 10' (A), 15' (B), 20' (C), 40' (D)

referência : FU pura

cela de 1,000 cm

Também nesta proporção de TBP/TTA 80% (v/v) a fase orgânica da extração convencional de urânio, quando transformada em fase única, mostra um espectro com pico em torno de 324 nm e outro em aproximadamente 370 nm.

Estes espectros em fase

única, de maneira distinta dos discutidos nas figuras 43 e 44, desde as primeiras leituras já evidenciam um pico em 370 nm de contornos bem definidos.

Com o tempo todo o espectro sofre um abaixamento de absorbância, porém ambos os picos (como nas figuras anteriores) permanecem na mesma posição, e aquele em 370 nm que de início já está bem delimitado, fica mais definido.

Também neste caso não se registra a presença de lombadas em comprimento de onda superior a 400 nm. Podemos aplicar o raciocínio formulado para os casos discutidos, de fase orgânica contendo adutos serem conduzidos a fase única: decomposição do aduto, com formação de uma espécie de complexo urânio-TTA cujo espectro aparece quase que totalmente encoberto pelo do TTA, devido a sua alta absorbância e pelo fato de estarmos usando referência sem ligante. A única indicação da presença desta outra espécie é este ombro em 370 nm, e neste caso em discussão fica mais consolidado este argumento já que tal "ombro" em 370 (fig. 43 e 44) aqui surge desde o início como um pico de contorno bem nítido. Tal ombro em 370 nm, com este perfil, não foi encontrado nesta faixa de pH para o ligante puro (TTA).

VI.6.3.4. Modificações do espectro do aduto, em FU, acima de 400 nm

Supondo que estivesse ocorrendo decomposição do aduto de urânio quando a fase orgânica era conduzida a FU, centralizamos nossa atenção nas lombadas acima de 400 nm típicas do aduto em benzeno, e que não aparecem nos espectros do quelato de urânio com TTA, neste solvente.

Pelos espectros da figura 46, poderemos estabelecer algumas comparações:

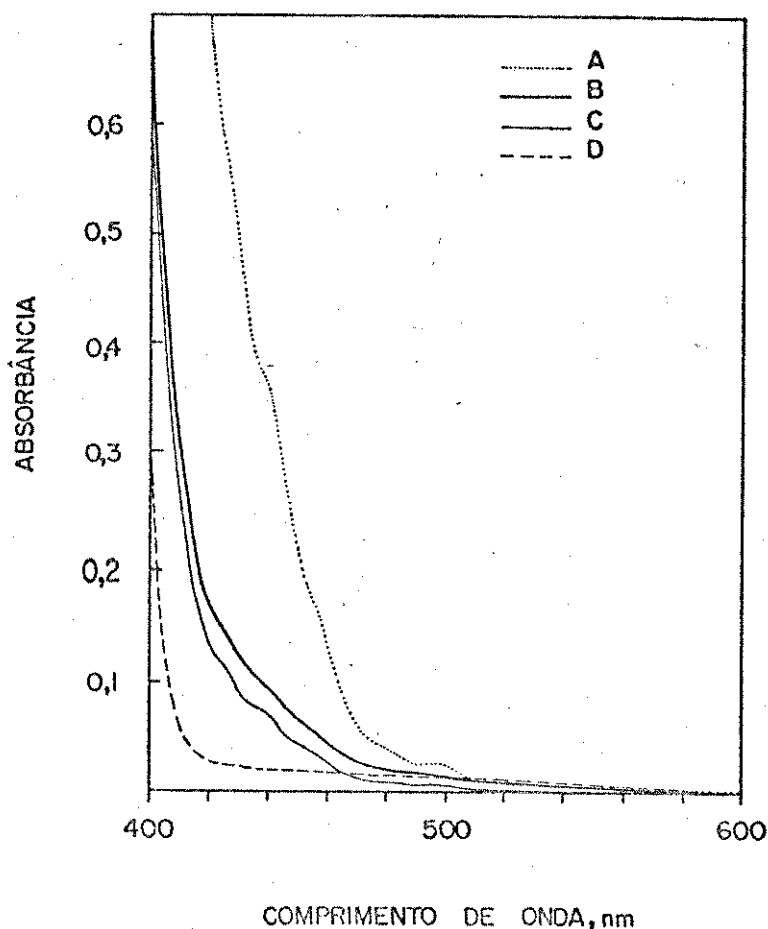


FIGURA 46 - Espectros de urânio com TTA e misturas de TTA e TBP em fase orgânica de extração convencional e desta conduzida à fase única

U : 2020 μ g

TTA isoladamente : 10 ml de TTA 0,02 M em benzeno, na extração convencional

TTA e TBP em mistura : 5 ml de cada 0,02 M em benzeno na extração convencional

A - urânio com TTA e TBP em benzeno

B - urânio com TTA e TBP em FU, formada a partir da solução de A, pH_{fu} 2,9

C - urânio com TTA e TBP em benzeno (mesma solução A) diluída 1:6 com benzeno

D - urânio com TTA em benzeno

Referência : A, C, D benzeno puro

B, FU pura

cela de 1,000 cm

Pelos espectros verificamos que o aduto de urânio com TTA e TBP em benzeno (espectro

A) realmente evidencia as lombadas típicas, em comprimentos de onda de 424,440 e 454 nm. Há uma ligeira variação na posição das apresentadas pelo aduto sólido dissolvido em benzeno, como também daquele obtido por extração (tabela 18, 19 e 20), perfeitamente natural devido principalmente ao efeito de concentração dos quelantes, como também pelo método de obtenção (extração).

O espectro do quelato de urânio com TTA (D) não apresenta tais lombadas, no que se distingue do aduto.

A fase única ($\text{pH}_{\text{fu}} 2,9$) proveniente da fase orgânica contendo os adutos (espectro B) também não denota as lombadas típicas do aduto acima de 400 nm.

Como supúnhamos, não se confirma a presença do aduto em fase única, indicando a sua não estabilidade neste sistema em equilíbrio de água/acetona/benzeno em meio nítrico.

Como a fase orgânica ao ser transformada em fase única sofre uma diluição de aproximadamente 1:6, suscitamos a possibilidade do desaparecimento das lombadas haver sido provocado simplesmente pelo efeito da diluição. Neste caso as lombadas teriam tão somente diminuído suas intensidades e possivelmente poderiam ser captadas por uma ampliação de 10 vezes do espectro em discussão. Porém nesta ampliação, não figurou no espectro obtido, nenhuma indicação de lombadas.

Consideramos ainda a hipótese da diluição em si não estar minimizando, como discutimos, mas afetando profundamente a estrutura da espécie presente (aduto) e que coerentemente com esta perspectiva poderia até mesmo em benzeno, pela diluição, ocorrer o desaparecimento das lombadas acima de 400 nm.

Com benzeno puro fizemos uma diluição da fase orgânica contendo o aduto na mesma pro

porção de quando esta é conduzida a fase única (1:6) e obtivemos o espectro C.

Houve, devido a diluição um decréscimo na intensidade das lombadas, porém permanecem na mesma posição daquelas obtidas com a solução original. Isto leva a crer que a diluição não contribuiria, por si, para a decomposição do aduto mas estaria havendo influência da qualidade do solvente (FU) na decomposição destes adutos, evidenciada principalmente em comprimentos de onda acima de 400 nm.

Todos os espectros representados na figura 46 não sofreram variação com o tempo.

VI.7. Considerações e conclusões sobre a decomposição do aduto em FU

Uma vez verificada a decomposição do aduto em FU, podemos discutir suas causas prováveis.

Healy^(32, 35) efetuou estudos sobre antisinergismo (diminuição do sinergismo) de vários metais, incluindo o urânio (VI), em extrações com TTA e compostos organofosforados neutros (S), dentre eles o próprio TBP.

Em suas considerações, o autor admite que a reação direta entre os reagentes (ligantes) não parece ser a causa do antisinergismo nos sistemas por ele estudado, representado M/TTA/S.

Nestes sistemas, com variações múltiplas, ou seja, do solvente, metal e ligantes e até mesmo com a substituição dos compostos organofosforados por outros tipos de compostos (alcoois, cetonas, etc.) houve a ocorrência de antisinergismo, principalmente quando havia adição de excesso do outro ligante (diferente de TTA).

O autor registra também que dos trabalhos com traçadores, os únicos constituintes comuns nas fases orgâni

cas destes sistemas e o TTA e o conteúdo de água. Como nestes sistemas o $M(TTA)_x$ é uma parte integral das espécies extraídas, sendo x a valência do metal, admitiu então que a água na fase orgânica tem um apreciável efeito na quebra do complexo sinergístico (aduto) anidro, $M(TTA)_x S_y$.

Evidência espectrofotométrica para suportar isto é mostrado por Healy^(32, 35) primeiro no sistema TTA-TBP e depois no sistema M/TTA/TBP (urânio). O espectro de absorção do TTA na solução orgânica corresponde ao espectro da forma normal enol. O espectro do TTA num grande excesso de TBP, na ausência de água corresponde ao do enolato aquoso, normalmente obtido em soluções alcalinas. Na presença de água o excesso de TBP dá um espectro de absorção quase idêntico àquele do TTA hidrato em solução aquosa. Nenhum destes espectros foi referido anteriormente para soluções não aquosas mas sua correspondência com a solução aquosa é clara, já citado no item VI.4.6.

Continuando, Healy^(32, 35) afirma que TTA puro, seco ou equilibrado com água, em solventes orgânicos tais como o benzeno, tem um espectro enol normal. Porém a adição de pequenas concentrações de TBP até 5×10^{-1} M não afeta este espectro do enol. Mas se a adição de TBP atingir 0,1 M o espectro do enol se modifica para ceto-hidrato (se tem água presente) ou enolato (se na ausência de água) e esta variação do espectro é quase completa quando a concentração de TBP atinge 1 molar.

O diluente no qual a água é pouco solúvel produz pouca diferença entre os picos de interação solvente doador-TTA quando as soluções secas e equilibradas com água, são comparadas espectrofotometricamente. Assim, para solventes que comportam mais água, quando a fase orgânica está em equilíbrio com ela, as diferenças espectrofotométricas são notáveis devido à tendência da formação de enolato em solução seca e ceto-hidrato em solução equilibrada com água. É que (em todos os solventes) o aumento do antisinergismo está na mesma ordem

do aumento da solubilidade de água nos respectivos solventes.

Ainda nesta discussão Healy^(32, 35) ressaltava que o espectro do $\text{UO}_2(\text{TTA})_2$ se modifica pela adição de excesso de TBP do espectro enol normal para o espectro do enolato de TTA-TBP, pois na presença de água o espectro muda para $\text{UO}_2(\text{TTA})_2$, o qual presumivelmente terá uma água de hidratação.

Em nosso sistema em fase única existe uma quantidade apreciável de acetona. A cetona utilizada em estudos de antisinergismo por Healy⁽³⁵⁾ foi a metilisobutilcetona (MIC) que é capaz de produzir sinergismo até certo ponto (como os compostos neutros organofosforados), porém de uma determinada faixa de concentração em diante produz antisinergismo.

Poderíamos imaginar que a acetona isoladamente, apesar de ser menos "doadora" do que a metilisobutilcetona poderia de saída conduzir o sistema, devido a sua grande quantidade (20 ml em 27 ml de FU), para um ponto antisinérgico, sob o ponto de vista de extração do aduto com TBP, podendo ela própria participar da espécie extraída.

A acetona é muito utilizada como aditivo, em extração convencional, que facilita e portanto produz aumento nas extrações, como também outros aditivos representados por álcoois. Conforme vimos na discussão das extrações de urânio (resultados) alguns álcoois potenciam a extração com TBP até um determinado ponto, e daí por diante causam um decréscimo na percentagem de extração⁽⁸⁸⁾. Entretanto, a acetona nesta mesma faixa, continuou incrementando a percentagem de extração, conforme aumentava sua concentração na fase aquosa, pela extração convencional.

Então a simples presença de acetona poderia auxiliar a extração em FU, haja vista seus altos rendimentos⁽⁶⁵⁾ a semelhança de seu efeito como aditivo na extração convencional.

Nas extrações de urânio com TBP usando aceto

na como aditivo, foi verificado que mesmo em grandes quantidades de acetona, a espécie formada era de urânio com TBP, não havendo indício de presença de acetona na molécula⁽⁸⁸⁾.

Isto poderia excluir um efeito direto de acetona sobre o aduto, provocando sua decomposição. Até mesmo seria improvável um tipo de reação entre acetona-TBP (a julgar que um grande excesso de acetona poderia de alguma maneira reagir com o TBP do aduto, decompondo-o) ou, como já dissemos, se inserir no sítio ocupado pelo TBP.

A solubilidade de água em benzeno é de 0,6 g/litro; é uma quantidade de água relativamente pequena, porém numa quantidade suficiente para provocar destruição do aduto sinérgico, produzindo o quelato que fica hidratado^(32, 35).

Em fase única existem 2 g de água para 27 ml da fase única sendo que esta massa de água está distribuída, por toda a intimidade do sistema, já que este se encontra em equilíbrio. É uma diferença enorme, sendo que existe muito mais água disponível no sistema em fase única, do que na fase orgânica da extração convencional, mesmo considerando as prováveis interações com a água que possam ocorrer em fase única.

Assim sendo, os altos índices de extração em fase única poderiam ser atribuídos à presença de acetona, mas a destruição do aduto sinérgico que impede extrações sinérgicas consideráveis, poderia ser atribuída como no caso do antisinergismo, à ação destrutiva da água sobre estes adutos.

CAPÍTULO VII

CONCLUSÕES

De acordo com os resultados obtidos e conforme objetivos de nosso trabalho concluimos que:

- ferro e cobre extraídos com TTA, pela técnica da fase única, em meio nítrico apresentam os mesmos altos valores de extração já obtidos em meio perclórico;
- as curvas de complexação em fase única, de um mesmo metal em vários meios, podem fornecer valiosas indicações qualitativas sobre a estabilidade dos complexos formados;
- o estudo do comportamento de zinco em FU, em vista dos pronunciados efeitos cinéticos observados, sugere uma interessante linha de estudo;
- urânio extrai facilmente por FU e com isto a possibilidade de extração estende-se dos metais de transição, até agora estudados, para a série dos actinídeos, cujos estudos de complexação e extração em FU descortinam um campo de amplo interesse;
- ao variarmos a concentração hidrogeniônica da FU, TTA apresenta espectros de absorção óptica distintos, sugerindo um comportamento análogo ao que ocorre em fase aquosa;
- não foi evidenciada a existência de sinergismo na extração por FU para os metais estudados;
- com relação ao urânio, o estudo espectroscópico efetuado indica a decomposição do aduto sinérgico $UO_2(TTA)_2TBP$ quando em FU;
- sendo a fase única um solvente simultâneo para íons metálicos, complexantes e complexos formados, o estudo espectros-

cópico das espécies presentes no sistema requer, consequentemente, uma sistemática especial;

- a não evidência de espécies sinérgicas para o sistema estudado não implica que em outros sistemas o sinergismo não se apresente em FU, sendo essa, portanto, uma sugestiva linha de pesquisa ainda em aberto.

APÊNDICE I

Uso de indicadores na medida do pH_{fu}

Antes de optarmos pelas medidas do sistema em fase única diretamente em pHmetro como havia sido efetuado anteriormente⁽⁶⁶⁾, encaramos a possibilidade de se desenvolver um breve estudo de maneira a facilitar o uso de indicadores na indicação do meio, técnica muito empregada em titulações em meio não aquoso⁽²⁹⁾.

Bastaria selecionar indicadores que variassem bruscamente de coloração no ponto de equivalência e uma vez determinada qual seria esta faixa ou ponto de pH_{fu} , estes indicadores serviriam comodamente para informar qual a faixa ou ponto de pH_{fu} em que se encontrava o sistema, dispensando no geral o uso de pHmetro.

Procedemos então vários testes qualitativos, com diversos indicadores e em resumo ocorreu o seguinte:

Vermelho de metila: Não houve uma viragem nítida, ou seja, a coloração vermelha típica do meio ácido passava por uma transição amarelo-avermelhada com forte tom vermelho e finalmente alcançando uma coloração amarela após o ponto de equivalência. Esta cor amarela porém era diferente (menos intensa) do que aquela coloração amarela característica do indicador em meio básico, mesmo em fase única.

Alaranjado de metila: Também não foi observada uma viragem nítida deste indicador. De modo análogo ao anterior indicou uma variação de coloração muito lenta com a mudança de pH_{fu} .

Fenolftaleína: Não apresentou nenhuma variação quando foi adicionado solução fase única

contendo hidróxido de amônio à solução incolor de ácido clorídrico em fase única.

Azul de bromotimol: Na solução fase única ácida apresentou uma coloração amarela bem clara e pela adição de fase única básica adquiria progressivamente uma coloração amarelo-esverdeada, praticamente indistinguível do amarelo-claro quando em meio ácido.

Violeta de metila: Apresentou uma coloração azul muito intensa em meio ácido passando para uma coloração violácea pela adição de solução fase única básica. Esta viragem também foi lenta.

1-(2-piridilazo)-2-naftol (PAN): Apresentou coloração amarela em meio ácido que persistiu após a adição de grande quantidade de solução fase única básica.

Azul de Metileno: Como no caso anterior (PAN) apresentou coloração azul invariável com a modificação do meio.

Verde de Bromocresol: De todos estes indicadores testados foi o único que apresentou uma variação brusca de coloração quando da mudança de meio variou abruptamente de azul em meio básico para amarelo esverdeado, com a adição de fase única ácida.

Resolvemos então efetuar uma titulação potenciométrica de ácido clorídrico 0,10 M em fase única com hidróxido de amônio 0,10 em fase única, usando o indicador para observarmos que ponto exatamente estaria ocorrendo a variação brusca de coloração.

Com o hidróxido de amônio em fase única na bureta efetuamos a titulação do ácido clorídrico também em fase única, no bequer com 24,90 ml da solução ácida e 4 gotas do indicador verde de bromocresol.

Deve-se registrar que a solução ácida, talvez devido ao volume, apresentava uma coloração amarelo-pálido (nos testes qualitativos virou para amarelo-esverdeado em meio ácido, perfeitamente visível talvez devido ao pequeno volume utilizado, da ordem de 15 ml).

O ponto de equivalência constatado na titulação foi entre pH_{fu} 3,6 e 5,9. Porém a coloração azul que surgiu, visível apenas em 6,5, mesmo em pH_{fu} 7,7 ainda não estava numa tonalidade que se prestasse para indicação da mudança de meio pois a coloração era muito pálida.

Diante dos resultados, constatamos que o uso de indicadores para informar qual o ponto ou faixa de pH_{fu} em que se encontra o sistema, apesar de requerer um estudo sistemático e mais detalhado, é uma hipótese viável.

Por não se tratar do objetivo principal deste trabalho continuamos efetuando as medidas de pH_{fu} com pHmetro.

APÊNDICE II

II.1. Determinação espectrofotométrica de urânio

O método do carbonato de sódio e água oxigenada adotado para as determinações de urânio recomendava que o meio contendo urânio apresentasse pH próximo da neutralidade para a adição dos aludidos reagentes⁽⁸⁵⁾.

Mas, como vimos na discussão pertinente, o material proveniente da extração no final da marcha analítica de extração, devido ao tratamento aplicado, ficava seco no bequer. E ao transferi-lo para o balão donde se processaria a leitura, era comum ao próprio bequer contendo o material se adicionar ácido e promover leve aquecimento para "soltar" totalmente o material que porventura estivesse adsorvido nas paredes. Como foi discutido na parte experimental, este procedimento para os outros metais em estudo não acarretava problemas, devido o método de determinação ser outro (por espectrofotometria de absorção atômica).

Além do ácido adicionado, as paredes do bequer contendo o material estavam sempre impregnadas de ácido perclórico e/ou ácido nítrico, provenientes do tratamento da matéria orgânica.

Então este meio contendo o material teria necessariamente o pH baixo mesmo que não fosse adicionado o ácido para possibilitar a transferência quantitativa do material. Apresentavam-se então dificuldades para o acerto do meio através de pHmetro; pois os volumes que procurávamos trabalhar impossibilitava totalmente a utilização de eletrodos para a medida. Também ficava descartada a possibilidade do uso de papel indicador porque estávamos operando com microquantidades de material e caso fôsse adotado tal critério, certamente a possibilidade de perda de material seria grande.

Tentou-se numa das amostras desenvolver o método normalmente, com a adição de ácido nítrico (aprox. 2 ml) e leve

aquecimento. Verificamos que mesmo após a adição do carbonato de sódio e água oxigenada o pH do meio ficava em torno de 1 e conseqüentemente não houve desenvolvimento satisfatório da cor.

II.1.1. Experimentos com a fenolftaleína no acerto do pH para utilização do método do carbonato de sódio e água oxigenada

Como foi visto no ítem anterior, devido às limitações e aos inconvenientes apresentados por outros meios para a determinação do pH, antes da adição do carbonato de sódio e da água oxigenada, o qual deveria estar próximo da neutralidade, resolvemos tentar o uso de indicador e dentre estes, a fenolftaleína.

À uma amostra devidamente acidulada adicionou-se 2 gotas do indicador e a seguir hidróxido de sódio (6M, gotas) havendo o desenvolvimento de cor vermelha intensa (pH entre 8-9). Logo após houve a adição de ácido nítrico diluído (gotas), até o desaparecimento total da coloração, com isto o pH estaria próximo da neutralidade.

Neste ponto então desenvolveu-se o método com a adição de carbonato de sódio e água oxigenada, sendo que a solução ficou totalmente vermelha, devido naturalmente à ação do carbonato (o pH ficava em torno de 11,).

Mas pela quantidade de material existente deveria desenvolver-se uma coloração amarela intensa e como a medida seria feita espectrofotometricamente (colorimétrico) esta cor vermelha seria um sério interferente.

Entretanto deixando-se o sistema em repouso por uns 25 minutos a coloração vermelha desaparecia,

dando lugar a um tom vermelho-amarelado e finalmente amarelo intenso.

Esta solução e uma outra amostra contendo urânio, com o pH próximo da neutralidade (acertado de outra maneira) e onde foi desenvolvido o método por adição direta de carbonato de sódio e água oxigenada, foram lidas no espectrofotômetro para constatar se havia interferência da adição de fenolftaleína. Estas soluções por apresentarem a mesma quantidade de urânio, a expectativa é que elas denotassem a mesma absorbância ou então absorbâncias muito proximas. De fato elas apresentaram quase o mesmo valor, lido em cela de 1,000 cm a 450 nm.

II.1.2. Curva de Calibração

Conforme o método original⁽⁸⁵⁾ para leitura espectrofotométrica de urânio, após a adição de 5 ml de carbonato de sódio 10% e 2 ml de água oxigenada 3% à solução contendo urânio, a medida dever-se-ia efetuar no comprimento de onda fixo de 450 nm.

De início na construção da curva de calibração o método foi seguido dessa maneira e as leituras efetuadas no espectrofotômetro PMQ-2 a 450 nm, fenda 0,01 sendo usadas celas de vidro de 1,000 cm.

Apesar de haveremos estabelecido, nesta fase, adição de fenolftaleína para acertar o pH do meio, no desenvolvimento do método, pelo menos nos pontos desta curva de calibração foi dispensável. Isto porque as soluções de metal utilizadas sofreram várias diluições a partir da solução estoque e o seu pH ficou em torno da neutralidade, propício ao uso do método.

Ocorreu em várias medidas certa disparidade no balanço de material e acentuada variação no bran

co da curva, apesar de no geral haveremos conseguido resulta
dos aproveitáveis.

Entretanto ao longo do desenvolvimento do método foi observado que a coloração vermelha persistia em alguns casos, até 24 h . após a adição dos reagentes. Conse
quentemente isto contrariava as experiências iniciais para a adoção do uso da fenolftaleína acrescido de que se configu
rava como provável interferência na leitura.

Então, mesmo com os resultados coerentes que foram obtidos, teríamos que encontrar uma outra manei
ra de aplicar o método do carbonato de sódio e da água oxigenada, já que a persistência da coloração do indicador causava problemas até mesmo de rendimento do trabalho. Como determináva
mos o metal em ambas as fases, mesmo que apenas uma ficasse com a coloração vermelha persistente e, portanto, sem condições de leitura, o resultado da extração se apresentaria duvidoso devido a ausência do resultado na outra fase, que fornece
ria a quantidade total de metal determinado após a extração.

II.1.3. Testes adicionando NaOH à solução de urânio, para determinações pelo método do carbonato de sódio e água oxigenada

Os testes iniciais constaram da adição de solução de hidróxido de sódio concentrada à solução de urânio, em duplicatas, Uma era submetida a aquecimento até a ebulição e depois do resfriamento comparada com a outra solução que não sofrera aquecimento.

Notava-se a intensificação da côr a marela da solução de urânio até atingir um máximo, quando submetida a aquecimento. Entretanto com o resfriamento observou-se uma diminuição na intensidade da coloração, porém a cor

amarela ainda era muito mais intensa do que no seu par não submetida à ebulição.

Entretanto havia necessidade de se determinar a quantidade ideal de solução de hidróxido de sódio a ser adicionada, principalmente porque seriam utilizadas na leitura celas de vidro ou quartzo e a concentração muito elevada de hidróxido poderia ser inconveniente devido à sua ação corrosiva.

Com adições crescentes de solução de hidróxido de sódio 6 M concluiu-se que 3 ml era o ideal, sendo que volumes maiores não acarretavam aumento da coloração amarela da solução.

Outro fato observado foi que o mesmo aumento gradativo na quantidade de hidróxido de sódio adicionada à solução de urânio a frio, não provocava o mesmo aumento de coloração verificada na solução sob aquecimento.

Adotando esta sistemática para determinação do urânio, tornou-se necessário a construção de uma nova curva de calibração nessas novas condições.

As leituras para construção da nova curva de calibração pela adição de hidróxido de sódio foram efetuadas em vários comprimentos de onda para verificar se o valor do branco da curva se tornaria insignificante em relação aos pontos desta curva (principalmente os mais baixos) ou pelo menos fosse reprodutível.

Dos comprimentos de onda verificados, selecionamos 360 nm para as leituras com celas de quartzo de 1,000 cm já que o valor do branco se apresentou mais estável.

Uma decorrência desta nova maneira de se efetuar as determinações foi o balanço de material que se apresentou melhor, tanto em extrações usando cerca de 500 como 2000 µg do metal.

Então passou-se a utilizar sempre sou

da na concentração no volume referido de 3 ml (6 M) para ca
da amostra.

Após o tratamento da matéria orgâni
ca adicionava-se este volume de soda à amostra, seguida da a
dição de 5 ml de carbonato de sódio a 10% e 2 ml de água oxi
genada a 3%.

APÊNDICE III

Tratamento do "Lixo" de Urânio

Na impossibilidade de lançarmos o lixo de urânio na pia à semelhança do que fazíamos com as soluções aquosas dos outros metais (Fe, Cu, Co, Ni, Zn), por suas óbvias implicações de natureza danosa ao meio ambiente, e em particular ao ser humano, promovemos o tratamento deste resíduo com a finalidade de acondicioná-lo e depositá-lo em local apropriado.

Este tratamento do resíduo de urânio constou de transformá-lo em uranato de sódio, por adição de hidróxido de sódio concentrado à solução de urânio.

No geral este processo foi o seguinte:

- 1) - Adição de ácido nítrico concentrado à solução contendo lixo de urânio para destruir os complexos oriundos do método de determinação pela água oxigenada e carbonato de sódio, como também outros tipos de complexos decorrentes dos vários experimentos que eram realizados com urânio (enfim, transformar todo o urânio presente em uranila) . Testava-se a acidez com papel indicador.
- 2) - Adição de solução de BaNO_3 concentrada para eliminar todo o carbonato livre na solução, proveniente do carbonato usado no método de determinação, já que em presença de carbonato não há precipitação de urânio pelo hidróxido de sódio.
- 3) - Adição de solução concentrada de hidróxido de sódio também contendo nitrato de bário (para impedir que ao preparar a solução de hidróxido esta contenha carbonato). O pH nesta etapa naturalmente ficava entre 13-14, onde ocorria a precipitação do uranato. Repetiu-se a marcha tantas vezes quantas se tornaram necessárias para total precipitação do urânio.

Nos intervalos da etapa descrita, agitamos com baqueta a solução e após a adição de ácido, a etapa seguinte(2) era iniciada após um prolongado repouso (normalmente ficava de um dia para o outro). Antes de adotar esta prática não havia uma boa precipitação e às vezes nem mesmo se verificava.

Após a precipitação, filtrávamos, recolhíamos o filtrado e, se apresentasse uma coloração que indicasse a presença de urânio (amarela), repetíamos toda a marcha. Mesmo em filtrados incolores fazíamos testes para confirmar se realmente o urânio havia sido eliminado.

O uranato de sódio foi depositado em local especialmente reservado para "lixo" radioativo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) ABRÃO, A.-Estudo do comportamento de extração de vários elementos por aminas de cadeias longas na presença de tiourêia como agente complexante. São Paulo, 1971 (Tese, Instituto de Química, USP) p. 29-32.
- (2) AKAIWA, H. & KAWAMOTO, H.-Selectivity in the synergetic extraction of cobalt (II) and nickel (II) with a mixture of 2 - thenoyltrifluoroacetone and pyridine bases. Anal. Chim. Acta, 48: 438-441, 1969.
- (3) AKAIWA, H.; KAWAMOTO, H. & ABE, M.-Extraction and spectrophotometric determination of copper (II) with 2- thenoyltrifluoroacetone. Bull. Chem. Soc. Japan, 44(1): 117-120, 1971.
- (4) AKAIWA, H.; KAWAMOTO, H. & IZUMI, F.-Infrared studies of the synergistic adducts of bis (2- thenoyltrifluoroacetato) metal (II). J. Inorg. Nucl. Chem. 37: 65-69, 1975.
- (5) _____.-Extraction and spectrophotometric determination of copper (II) with 1,1,1 trifluoro -3-(2-thenoyl) acetone. Talanta, 23: 403-404, 1976.
- (6) ALCOCK, K.; BEST, G.F.; HESFORD, E. & MCKAY, H.A.C.-Tri-n-butyl phosphate as an extracting solvent for inorganic nitrates-V. J. Inorg. Nucl. Chem. 6: 328-333, 1958.
- (7) ALIAN, A.-Extraction of certain elements from hydrobromic and perchloric acid. Mikrochim. Acta (wien), 981-987, 1968.
- (8) ALIAN, A.; HAGGAG, A. & SANAD, W.-Extraction and separation of Co and Zn halides from H_2SO_4 with TBP and Amberlite LA-2. J. Radioanal. Chem. 20: 559-573, 1974.

- (9) ALIAN, A. & SANAD, W.-Extraction of antimony with tertiary amines. *Talanta*, 14: 659-669, 1967.
- (10) ALIAN, A.; SANAD, W. & KHALIFA, H.-Extraction of certain elements from aqueous methanol, ethanol and acetone by tridodecylamine and tributyl phosphate. *Talanta*, 15: 249-255, 1968.
- (11) ALIAN, A.; SANAD W. & SHABANA, R.-Extraction of protactinium from mineral acid-alcohol media. *Talanta*, 15: 639-651, 1968.
- (12) ATHAVALE, V.T.; GULAVANE, S.V. & TILLU, M.M.-Separation of microgram amounts of cobalt in nickel metal by tributyl phosphate. *Anal. Chim. Acta*, 23: 487-490, 1960.
- (13) AUCHAPT, J.M. & TOSTAIN, J.-Extraction du zinc et des métaux de sa mine par les solvants organo-phosphores. *Bibliographie CEA-BIB-212 (1)*, 1974.
- (14) BERG, E.W. & McINTYRE, R.T.-Paper chromatography of metal 2-Thenoyltrifluoroacetone chelates. *Anal. Chem.* 26(5): 813-814, 1954.
- (15) _____.-Paper chromatographic separation of metal 2-thenoyltrifluoroacetone chelates. *Anal. Chem.* 27(2): 195-198, 1955.
- (16) CEFOLA, M. & MICCIOLI, B.R.-A study of the extraction of iron with thenoyltrifluoroacetone as a function of pH. Report NYO-721, 1951.
- (17) COOK, E.H. & TAFT, R.W., JR.-Concerning the behavior of aqueous thenoyltrifluoroacetone. *J. Amer. Chem. Soc.* 74: 6103-6104, 1952.
- (18) DE, A.K. & KHOPKAR, S.M.-Analytical applications of the noyltrifluoroacetone. *J. Sci. Industr. Res.* 21-A: 131-135, 1962.

- (19) DE, A.K. & MAJUMDAR, S.K.-*Extraction and spectrophotometric determination of cobalt (II) with 2-thenoyl trifluoroacetone*. Anal. Chim. Acta 27: 153-157, 1962.
- (20) DE, A.K. & RAHAMAN, M.S.-*Rapid extraction of nickel with 2-thenoyltrifluoroacetone*. Anal. Chim. Acta 27: 591-594, 1962.
- (21) Dictionary of organic compounds.-4th Ed. Rev. London, Eyre & Spottiswoode-Publishers Ltd. 1965, 5: p. 3108.
- (22) ELVING, P.J. & CALLAHAN, C.M.-*Polarographic behavior of thenoyltrifluoroacetone (TTA) and related compounds* Alkaline cleavage of TTA. Complexation of TTA with borate. Analytical determination of TTA. J. Amer. Chem. Soc. 77: 2077-2082, 1955.
- (23) FERRARO, J.R. & HEALY, T.V.-*Synergism in the solvent extraction of di-, tri- and tetravalent metal ions-V. Infra-red studies of the isolated complexes*. J. Inorg. Nucl. Chem. 24: 1463-1474, 1962.
- (24) FERRARO, J.R. & PEPPARD, D.F.-*An infrared and isopiestic investigation of the interaction between tri-n-butyl phosphate and mono-(2-ethylhexyl) phosphoric acid*. J. Phys. Chem. 65: 539-541, 1961.
- (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.-*EDTA titrations- An introduction to theory and practice*. London, Pergamon Press, 1964.

- (28) GAVRILOVA, L.G. & ZOLOTOV, Y.A.-Synergistic effects during the extraction of the diphenylcarbazone complexes of certain metals and the use of these effects in photometric analysis. *J. Anal. Chem. USSR.* 25: 914-917, 1970.
- (29) GYENES, I.-*Titration in Non-Aqueous Media*, New Jersey, D. Van Nostrand Company, Inc. 1967, p. 198-215.
- (30) HEALY, T.V.-Synergism in the solvent extraction of di-, tri-, and tetravalent metal ions-I. Synergic effects of different phosphate esters. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 19: 314-327, 1961.
- (31) _____.-Synergism in the solvent extraction of di-, tri- and tetravalent metal ions-II. Synergic effects in so-called inert diluents. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 19: 328-339, 1961.
- (32) _____.-Synergism with thenoyltrifluoroacetone in the solvent extraction of metallic species. *Nucl. Sci. Eng.* 16: 413-420, 1963.
- (33) HEALY, T.V.; FERRARO, J.R.-Synergism in the solvent extraction of di-, tri- and tetravalent metal ions-IV. Absorption spectral studies of the synergistic complexes. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 24: 1449-1461, 1962.
- (34) HEALY, T.V. & MCKAY, H.A.C.-The extraction of nitrates by tri-n-butyl phosphate (TBP). *Trans. Faraday Soc.* 52: 633-642, 1956.
- (35) HEALY, T.V. ; PEPPARD, D.F. ; MASON, G.W.-Synergism in the solvent extraction of di-, tri- and tetravalent metal ions-III. Antisynergism with thenoyltrifluoroacetone. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 24, 1429-1448, 1962.

- (36) HIGGINS, C.E.; BALDWIN, W.H. & SOLDANO, B.A.-Effects of electrolytes and temperature on the solubility of tributyl phosphate in water. *J. Phys. Chem.* 63: 113-118, 1959.
- (37) HIKIME, S.-Spectrophotometric determination of tellurium (IV) by extraction with tributylphosphate. *Bull. Chem. Soc. Japan.* 33(6): 761-765, 1960.
- (38) HILLEBRAND, W.F.; LUNDELL, G.E.F.; BRIGHT, H.A. & HOFFMAN, J.I.-Applied Inorganic Analysis. 2nd Ed. New York, John Wiley & Sons, Inc. 1953, p. 468.
- (39) HODGMAN, C.C.-Handbook of Chemistry and Physics. 42nd Ed., Cleveland, Ohio, The Chemical Rubber Publishing, Co, 1960-1961, p. 1720.
- (40) IRVING, H. & EDGINGTON, D.N.-The extraction of some metal chlorides into tri-n-butyl phosphate. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 10: 306-318, 1959.
- (41)-Synergic effects in the solvent extraction of the actinides-I. Uranium(VI). *J. Inorg. Nucl. Chem.* 15: 158-170, 1960.
- (42)-Synergic effects in the solvent extraction of the actinides - (IV). Trivalent plutonium, americium and europium. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 21: 169-180, 1961.
- (43)-Synergic effects in the solvent extraction of the actinides - II. Plutonium (VI) and neptunium (V). *J. Inorg. Nucl. Chem.* 20: 314-320, 1961.
- (44)-Synergic effects in the solvent extraction of the actinides - III. Tetravalent actinides. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 20: 321-334, 1961.

- (45) IRVING, H.M.N.H.-*Solvent extraction chemistry: proceedings of the international conference held at Gothenburg, Sweden, 1966.* Amsterdam, North-Holland Publishing Co, 1967, p. 91.
- (46) IRVING, H.M.N.H. & EDGINGTON, D.N.-*Synergic effects in solvent extraction-VII. Divalent cobalt, zinc and copper.* J. Inorg. Nucl. Chem. 27: 1359-1367, 1965.
- (47) ISHIMORI, T. & WATANABE, K.-*Inorganic extraction studies on the system of tri-n-butyl phosphate - nitric acid.* Bull. Chem. Soc. Japan, 33(10): 1443-1448, 1960.
- (48) ISHIMORI, T.; WATANABE, K. & NAKAMURA, E.-*Inorganic extraction studies on the system between tri-n-butyl phosphate and hydrochloric acid.* Bull. Chem. Soc. Japan, 33(5): 636-644, 1960.
- (49) JACKSON, W.M. & GLEASON, G.I.-*Distribution studies of radium and other metallic elements between thenoyltrifluoroacetone in methyl isobutyl ketone and aqueous solutions.* Anal. Chem. 45(12): 2125-2129, 1973.
- (50) JACQUELOT, P.; MEILLE, J.P. & THOMAS, G.-*Extraction liquide-liquide et chromatographie en phase gazeuse de chelates mixtes de nickel (II) et cobalt (II): complexes metal-thenoyltrifluoroacetone - diethylamine.* Anal. Chim. Acta. 60: 335-343, 1972.
- (51) JACQUELOT, P. & THOMAS, G.-*Chromatographie en phase gazeuse de quelques chelates de la thenoyltrifluoroacetone.* J. Chromatogr. 66: 121-128, 1972.
- (52) JAMES, R.A. & BRYAN, W.P.-*The use of thenoyltrifluoroacetone in ion exchange separations.* J. Amer. Chem. Soc. 76: 1982-1984, 1954.

- (53) KAWAMOTO, H. & AKAIWA, H.-Synergistic effect of pyridiune bases on the solvent extraction of nickel (II) with 2-thenoyltrifluoroacetone. J. Inorg. Nucl. Chem. 31: 1141-1148, 1969.
- (54) KHOPKAR, S.M. & DE, A.K.-Rapid extraction of copper (II) with 2-thenoyltrifluoroacetone. Z. Anal. Chem. 171: 241-246, 1959.
- (55) _____.-Rapid extraction of iron (III) with 2-thenoyltrifluoroacetone. Anal. Chim. Acta. 22: 223-228, 1960.
- (56) _____.-Rapid extraction and spectrophotometric determination of uranium with 2-thenoyltrifluoroacetone. Analyst, 85: 376-379, 1960.
- (57) KING, E.L. & REAS, W.H.-The hydration of thenoyltrifluoroacetone in benzene solution. J. Amer. Chem. Soc. 73: 1806-1808, 1951.
- (58) LANGE, N.A.-Handbook of Chemistry. 10th Ed. Rev. New York, McGraw-Hill, Inc. 1969. p. 722-723.
- (59) LI, N.C.; WANG, S.M. & WALKER, W.R.-Metal complexes in solvent extraction studies-III. J. Inorg. Nucl. Chem. 27: 2263-2270, 1965.
- (60) MAJUMDAR, S.K. & DE, A.K.-Liquid-liquid extraction of iron (III) with tributylphosphate. Talanta, 7: 1-6, 1960.
- (61) MARKUS, Y. & KERTES, A.S.-Ion exchange and solvent extraction of metal complexes. London, Wiley-Intenscience, 1969, p. 508.
- (62) _____,ibid., p. 650-657.
- (63) _____,ibid., p. 668-694.
- (64) _____,ibid., p. 815-818.

- (65) MARTINS, J.W.-Extração líquido-líquido por fase única - Estudo de separação no sistema Fe-Cu-Co com tenoil trifluoroacetona e água-acetona-ciclohexano (ou benzeno). Campinas, 1974 (Tese, Instituto de Química, Unicamp).
- (66)ibid., p. 25-60.
- (67)ibid., p. 61-74.
- (68)ibid., p. 78-86.
- (69)ibid., p. 87-102.
- (70)ibid., p. 103-123.
- (71) MATHIESON, A.R.-Stability of complexes of uranyl nitrate with ketones and ethers. J. Chem. Soc. S 294-302, 1949.
- (72) MELNICK, L.M. & FREISER, H.-Extraction of metal thiocyanate complexes with tributyl phosphate. Anal. Chem. 27(3): 462-463, 1955.
- (73) MOORE, F.L.-Metal analysis with thenoyltrifluoroacetone. In Symposium on solvent extraction in the analysis of metals. Special Technical Publication nº 238 ASTM: 13-26, 1958.
- (74) MOORE, F.L.; FAIRMAN, W.D.; GANCHOFF, J.G. & SURAK, J. G.-Selective liquid-liquid extraction of iron with 2-thenoyltrifluoroacetone-xylene. Application to homogeneous reactor solutions. Anal. Chem. 31(7): 1148-1151, 1959.
- (75) MORRIS, D.F.C.; SHORT, E.L. & SLATER, D.N.-Extraction of some metal bromides by tri-n-butyl phosphate. J. Inorg. Nucl. Chem. 26: 627-633, 1964.
- (76) MORRISON, G.H. & FREISER, H.-Solvent Extraction in Analytical Chemistry. New York, John Willey & Sons, Inc. 1957, p. 10-12.

- (77) NAITO, K.-*On the mechanism of the extraction of uranyl nitrate by TBP (Partition Study)*. Bull. Chem. Soc. Japan. 33(3): 363-371, 1960.
- (78) NASH, K.L. & CHOPPIN, G.R.-*The thermodynamics of synergistic solvent extraction of Zinc (II)*. J. Inorg. Nucl. Chem. 39: 131-135, 1977.
- (79) NORIKI, S.-*Effects of quaternary ammonium bases on valence - saturated but coordination-unsaturated chelates. Part III - Extraction of nickel- and cobalt-thenoyltrifluoroacetone chelates*. Anal. Chim. Acta. 76: 215-218, 1975.
- (80) OHZEKI, K.; TAMURA, T. & KAMBARA, T.-*Reaction of nickel ion fixed on the ion exchange resin with 2-thenoyltrifluoroacetone*. Bull. Chem. Soc. Japan, 48(10): 2829-2831, 1975.
- (81) POSKANZER, A.M. & FOREMAN, B.M., JR.-*A summary of TTA extraction coefficients*. J. Inorg. Nucl. Chem. 16: 323-336, 1961.
- (82) RAINS, T.C.; FERGUSON, M. & HOUSE, H.P.-*Separation of macro quantities of thorium with 2-thenoyltrifluoroacetone*. Anal. Chem. 33(12): 1645-1647, 1961.
- (83) RAMANUJAM, A.; NADKARNI, M.N.; RAMAKRISHNA, V.V. & PATIL, S.K.-*Studies on the HTTA extraction of tetravalente actinides*. J. Radioanal. Chem. 42: 349-357, 1978.
- (84) REID, J.C. & CALVIN, M.-*Some new β -diketones containing the trifluoromethyl group*. J. Amer. Chem. Soc. 72: 2948-2952, 1950.
- (85) SANDELL, E.B.-*Colorimetric Determination of Traces of Metals*. 2nd Ed., New York, Interscience Publishers, Inc. 1950, p. 601-602.

- (86) SATO, T.-The extraction of uranyl nitrate from nitric acid solutions by tributyl phosphate. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 6: 334-337, 1958.
- (87) SCHWEITZER, G.K. & HOWE, III, L.H.-Solvent extraction studies of some cobalt (II) chelates. *Anal. Chim. Acta.* 37: 316-324, 1967.
- (88) SHABANA, R. & HAFEZ, F.-On the extraction of mineral acids and uranium from alcoholic and acetonic solutions with tri-n-butyl phosphate. *J. Radioanal. Chem.* 26: 63-71, 1975.
- (89) SILVA, J.F.-Extração líquido-líquido por fase única. Sistema água-etanol-metilisobutilcetona no estudo da separação de Fe, Co, Ni, Cu e Pb com tenoiltrifluoroacetona. Campinas, 1978 (Tese, Instituto de Química, Unicamp).
- (90)ibid., p. 68-88.
- (91)ibid., p. 91-97.
- (92)ibid., p. 101-109.
- (93)ibid., p. 111-117.
- (94)ibid., p. 127-155.
- (95) STARY, J.-The solvent extraction of metal chelates. London, Pergamon Press Ltd., 1964, p. 70-77.
- (96) STEINNES, E.-Precise and rapid determination of traces amounts of uranium in inorganic samples by neutron activation and TBP extraction. *Anal. Chim. Acta.* 76: 461-463, 1975.
- (97) TAMURA, T.; OHZEKI, K. & KAMBARA, T.-The synergistic extraction of cobalt ion fixed on the ion exchange resin with a mixture of 2-thenoyltrifluoroacetone and pyridine bases. *Bull. Chem. Soc. Japan.* 49(8): 2108-2110, 1976.

- (98) WALKER, W.R. & LI, N.C.-Metal complexes involved in solvent extraction and their role in the synergistic effect. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 27: 411-417, 1965.
- (99) WANG, S.M.; WALKER, W.R. & LI, N.C.-Metal complexes in the solvent extraction-IV. Synergism and destruction of synergism with thenoyltrifluoroacetone and hexafluoroacetylacetone. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 28: 875-886, 1966.
- (100) WEIDMANN, G.-Separation of some heavy metals by solvent extraction and by paper chromatography. *Can. J. Chem.* 38: 459-464, 1960.
- (101) _____.-Separation of nickel and cobalt by paper chromatography. *Can. J. Chem.* 37: 830-831, 1959.
- (102) YOSHINO, Y. & KURIMURA, Y.-Anion exchange adsorption of some metals from mixed solvents. *Bull. Chem. Soc. Japan.* 30(6): 563-566, 1957.
- (103) ZEBROSKI, E.L.-Chelate chemistry of thenoyltrifluoroacetone and acetylacetone and hydrolysis phenomena of thenoyltrifluoroacetone. (Thesis University of California), Report AEC BC-63, Part II, p. 21-48, 1947.
- (104) _____.ibid., Part. III, p. 24-28.
- (105) ZOLOTOV, Y.A.-Extraction of chelates compounds. London, Ann Arbor-Humphrey Science Publishers, 1970, p. 92.
- (106) ZOLOTOV, Y.A. & GAVRILOVA, L.G.-Synergistic effects during the extraction of certain chelates. *J. Anal. Chem. USSR.* 25: 701-706, 1970.