



Instituto de Química

EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO POR FASE ÚNICA.
ESTUDO DE SEPARAÇÃO NO SISTEMA Fe-Cu-Co
COM TENOILTRIFLUOROACETONA E ÁGUA-ACETONA-
-CICLOHEXANO (OU BENZENO).

(José Walter Martins)



Tese de Doutorado

Orientador: Prof. Dr. Alcídio Abrão

Universidade Estadual de Campinas
Instituto de Química
Biblioteca

CAMPINAS

1974

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

02 8824



TESE-M366E

Insoportablemente soñé con un exiguo y nítido laberinto; en el centro había un cántaro; mis manos casi lo tocaban, mis ojos lo veían, pero tan intrincadas y perplejas eran las curvas que yo sabía que iba a morir antes de alcanzarlo.

Jorge Luis Borges

Do colega e Carlos
amigo José
amigo de
Walter / 174

AGRADECIMENTOS

- à CAPES, pela bolsa de estudos de um ano, durante a qual foram iniciados estes estudos (1967);
- ao Dr. W. Wayne Meinke, Diretor da Divisão de Química Analítica, do National Bureau of Standards (EUA), por nos conceder estágio de um ano, na qualidade de "guest worker" (1967);
- ao Dr. Oscar Menis, Chefe da Seção de Química de Coordenação, do NBS, por acreditar em nosso plano de pesquisa, e pela valiosa orientação que nos deu no início deste trabalho;
- ao Dr. Roger Bates, da Seção de Eletroquímica, do NBS, pelas proveitosas discussões sobre medidas de pH;
- ao Prof. Dr. Giuseppe Cilento, Diretor do Instituto de Química, e ao Prof. Dr. Jayr de Paiva Campello, Diretor Associado do Instituto de Química, pelo apoio e pelas facilidades que o Instituto de Química nos concedeu para a realização deste trabalho;
- a todos os colegas de trabalho, do National Bureau of Standards e do Instituto de Química da UNICAMP, que direta ou indiretamente cooperaram com seu apoio e incentivo;
- ao sr. William Kalaf, pelo excelente trabalho datilográfico, e pelo aprimoramento na diagramação.

Em especial: ao Prof. Dr. Alcídio Abrão, Chefe da Coordenadoria de Engenharia Química do Instituto de Energia Atômica, pela orientação, apoio e incentivo neste trabalho de um campo de pesquisa que apenas se inicia.

ainda:

- a meus Pais, pela dedicação;
- a A. Fleming, pela penicilina;
- a F.E. Godoy Moreira, pela arte cirúrgica;
- ao Bom Deus, por isso e tudo o mais.

A Maria Helena -

*pois eu acredito em Bilbo e Frodo, com quem viajei,
na companhia do feiticeiro Gandolfo e do gnomo Thorin,
pelas terras encantadas de Tom Bombadil, pela floresta
mágica dos Elfos e pelas cavernas negras dos Goblins,
- desde o Shire até Mordor.*

ÍNDICE

	Página
RESUMO	x
ABSTRACT	xi
NOTAÇÃO E DEFINIÇÃO DE TERMOS	xii
INTRODUÇÃO	1
<u>CAPÍTULO I</u>	
PROPOSIÇÃO	3
I.1 Hipótese e Objetivo Geral	3
I.2 Objetivos Específicos	6
<u>CAPÍTULO II</u>	
SISTEMAS DE EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO	8
II.1 Extração líquido-líquido convencional	8
II.1.1 Classificação dos sistemas de extração por solven <u>tes</u>	9
II.1.2 Variáveis importantes nos sistemas quelantes ...	10
II.1.3 Técnicas empregadas em Extração Convencional ...	11
II.1.4 Possíveis modificações da técnica, visando a me <u>l</u> horia no rendimento da extração	12
II.1.5 Requisitos para um bom sistema extrator	12
II.2 Extrações por separação de fases após miscibilidade total.	13
II.2.1 Extração com carbonato de propileno (extração ho <u>m</u> ogênea)	13
II.2.2 Extrações preparativas em fase única	14
<u>CAPÍTULO III</u>	
CONSIDERAÇÕES SOBRE O SISTEMA DE EXTRAÇÃO POR FASE ÚNICA E PLANO DE TRABALHO	16
III.1 Escolha do agente extrator	16
III.1.1 2-tenoiltrifluoroacetona (TFA)	17
III.1.1.1 Propriedades do TFA	17
III.1.1.2 Extrações de metais com TFA	19
III.1.1.3 Diferentes usos do TFA	20
III.2 Escolha do solvente extrator	21
III.3 Escolha do consoluto	21
<u>CAPÍTULO IV</u>	
PARTE EXPERIMENTAL	22

	página
IV.1 Material	22
IV.2 Metodologia	25
 <u>CAPÍTULO V</u>	
RESULTADOS E DISCUSSÃO	31
V.1 Comportamento de ácidos, de bases e de sais na fase única.	31
V.1.1 A fase única como solvente	31
V.1.2 Solubilidade na fase única	32
V.1.3 Titulações em fase única frente a pH°	33
V.1.4 Conclusões sobre a escala arbitrária de pH°	41
V.2 Comportamento da complexação de íons metálicos em fase única	43
V.2.1 Complexação de Fe(III)-TTA	45
V.2.1.1 Efeito da concentração de TTA	46
V.2.1.2 Complexação e dissociação de Fe-TTA em FU	49
V.2.1.3 Efeito do meio na complexação de Fe-TTA	51
V.2.1.4 Efeitos cinéticos observados (Fe-TTA) ..	56
V.2.1.5 Estudo da quelação de Fe com TTA em FU .	57
V.2.1.6 Conclusões sobre a complexação de Fe-TTA em fase única	60
V.2.2 Curvas de complexação de TTA com Cu e Co	61
V.2.2.1 Absorbância de soluções f.u. de TTA, em função de sua concentração e de pH° ...	62
V.2.2.2 Comportamento geral da complexação de Cu e Co com TTA em f.u.	64
V.2.2.3 Conclusões sobre as curvas de complexação de Cu e Co	69
V.2.3 Curva de calibração colorimétrica para Fe com TTA em FU	71
V.2.4 Estudo de complexação em f.u. de Fe-TTA e Cu-TTA em presença de fluoreto. Apresentação dos espectros de absorção óptica	74
V.3 Estudo de extração de Fe, Cu e Co pela Técnica de Fase Única	78
V.3.1 A técnica experimental em fase única	78
V.3.1.1 Separação de fases de uma solução f.u. .	79
V.3.1.2 Temperatura da água de separação	81
V.3.1.3 Solução de separação	82
V.3.1.4 Equivalência entre técnicas experimentais de Extração Convencional e Extração FU	83
V.3.1.5 Conclusões sobre a equivalência entre técnicas experimentais	86
V.3.2 Ferro	87
V.3.2.1 Fe em ausência de TTA	92
V.3.2.2 Purificação da fase orgânica por extrações sucessivas (extração na fase orgânica)	95

	página	
V.3.2.3	Conclusões sobre a técnica de extrações sucessivas na fase orgânica	102
V.3.3	Observações qualitativas sobre a extração FU de Cobre e Cobalto com TTA	103
V.3.4	Efeito do solvente na extração FU de Fe, Cu e Co	104
V.3.4.1	Ciclohexano e benzeno como solventes extratores em FU para Fe-TTA	104
V.3.4.2	Ciclohexano e benzeno como solventes extratores em FU para Cu-TTA	104
V.3.4.3	Ciclohexano e benzeno como solventes extratores em FU para Co-TTA	105
V.3.5	Efeito da concentração hidrogeniônica nos sistemas de extração por FU	107
V.3.5.1	Extração FU em meio fortemente ácido ..	111
V.3.6	Efeito da concentração do quelante (TTA) em extração por fase única	114
V.3.6.1	Considerações sobre o estudo da concentração do quelante na extração FU	116
V.3.6.2	Efeito de bloqueio na Extração FU. Estudo no sistema Fe-Cu-Co com TTA	118
V.3.6.3	Técnica de bloqueio com extrações f.u. na fase orgânica	120
V.3.6.4	Conclusões sobre o efeito de bloqueio ..	123
V.4	Comparação entre Extração Convencional e a Extração FU ..	125
V.5	Algumas possibilidades e sugestões para aplicações da técnica de Extração por Fase Única	129
 <u>CAPÍTULO VI</u>		
CONCLUSÕES		131
<u>APÊNDICE I</u>		132
<u>APÊNDICE II</u>		134
<u>REFERÊNCIAS</u>		136
 <u>FIGURAS</u>		
Fig. I.1	Diagrama de blocos. Extração convencional e Extração por Fase Única	25
Fig. III.1	Formas enol, ceto e ceto-hidrato de TTA	18
Fig. III.2	Quelatos metálicos de TTA	18
Fig. IV.1	Frasco de extração	30
Fig. IV.2	Separação de fases com o frasco de extração	30
Fig. IV.3	Separação de fases com o bequer de extração	30
Fig. V.1	Titulação em FU de soluções 0,10 M de ácidos, com NH ₄ OH 0,10 M.	35
Fig. V.2	Titulação em FU de soluções 0,10 M de ácido nítrico, com NH ₄ OH 0,10 M	36
Fig. V.3	Titulação em FU de vários sais, com HNO ₃ 0,10 M	37
Fig. V.4	Titulação em FU de vários sais, com HCl 0,10 M	38

	página
Fig. V.5	Titulação em FU de vários sais, com HClO_4 0,10 M .. 39
Fig. V.6	A - Complexação de Fe-TTA em FU. B - Curva típica de extração líquido-líquido convencional de Fe(III)-TTA 45
Fig. V.7	Complexação de Fe-TTA em FU. Efeito da concentração do quelante 47
Fig. V.8	Complexação e dissociação de Fe-TTA em FU 50
Fig. V.9	Complexação de Fe-TTA em FU 51
Fig. V.10	Complexação de Fe-TTA em FU 53
Fig. V.11	Complexação de Fe-TTA em FU 54
Fig. V.12	Complexação de Fe-TTA em FU. Efeitos cinéticos 56
Fig. V.13	Complexação Fe-TTA em FU. Estudo da razão molar TTA/Fe e efeitos cinéticos 58
Fig. V.14	Complexação de Cu-TTA em FU. Titulação espectrofotométrica 65
Fig. V.15	Complexação de Cu-TTA em FU 66
Fig. V.16	Complexação de Cu-TTA em FU 67
Fig. V.17	Complexação de Co-TTA em FU 69
Fig. V.18	Complexação de Co-TTA em FU 70
Fig. V.19	Curva de calibração para Fe-TTA em FU, e curva segundo Ringbon. 73
Fig. V.20	Espectros em solução FU 76
Fig. V.21	Espectros em solução FU 77
Fig. V.22	Espectros em solução FU 77
Fig. V.23	Diagrama de blocos de Extrações FU Sucessivas na fase orgânica 97
Fig. V.24	Cu-TTA: correspondência entre curva de complexação e curva de Extração FU 109
Fig. V.25	Extração líquido-líquido (convencional) de Fe (ref. 42). 112

TABELAS

Tabela V.1	Soluções aquosas e FU preparadas 34
Tabela V.2	Complexação e Extração de Fe com TTA pela técnica de Fase Única 48
Tabela V.3	Extração (convencional) de Fe com TTA 49
Tabela V.4	Absorbância de soluções de TTA em f.u. 63
Tabela V.5	Curva de Calibração de Fe com TTA em Fase Única ... 72
Tabela V.6	Extração (convencional) de Fe com TTA 90
Tabela V.7	Extração por FU em ausência de TTA 93
Tabela V.8	Extração FU de Fe-TTA, seguida de extrações f.u. sucessivas na fase orgânica 99
Tabela V.9	Extração FU de Fe-TTA, seguida de extração f.u. sucessivas na fase orgânica 101
Tabela V.10	Extração FU de Cu com TTA em ciclohexano e em benzeno 105
Tabela V.11	Extração FU de Co com TTA em ciclohexano e em benzeno 106
Tabela V.12	Complexação e Extração FU de Cu-TTA em função de pH^0 108
Tabela V.13	Extração FU de Fe e de Cu com TTA em meio fortemente ácido (HNO_3) 113
Tabela V.14	Extração FU simultânea de Cu e Co com TTA 115

	página
Tabela V.15	Extração FU de Cu, Co e Fe com TTA. Efeito da presença de Fe em soluções contendo Cu e Co 119
Tabela V.16	Extração FU de Co em presença de Cu, com TTA 121
Tabela V.17	Técnica de bloqueio na extração FU de Cu, Co e Fe com TTA, seguida de extrações f.u. sucessivas na fase orgânica 122
Tabela V.18	Comparação entre Extração Convencional e por FU ... 125
Tabela V.19	Resumo comparativo quanto ao emprego de TTA na Extração líquido-líquido Convencional e na Extração por FU 126
Tabela V.20	Dados comparativos com Cu-TTA em relação à Extração Convencional e Extração FU 127
Tabela V.21	Equilíbrios em Extração convencional e Extração por Fase Única 128

RESUMO

Investiga-se no presente trabalho uma nova técnica de extração líquido-líquido de íons metálicos com o emprego do fenômeno de separação de fases (pela adição de água), a partir de uma solução em uma só fase líquida (v/v 10/25/100: água/ciclohexano ou benzeno/acetona). É estudada a complexação de Cu, Fe e Co com tenoiltrifluoroacetona (TTA) na solução em fase única. Com isso obtém-se a indicação do melhor meio para a extração dos complexos formados. Fe e Cu complexam-se facilmente, e são altamente extraídos (>99%), ainda para concentrações de TTA próximas às quantidades estequiométricas necessárias; a extração de Co decresce para baixas concentrações de TTA. É estudada a adição de um terceiro íon para promover a separação de dois outros (Fe com Cu e Co), recurso que não encontra equivalente na extração por solventes líquido-líquido convencional. Estuda-se ainda a determinação quantitativa de Fe antes de sua extração, pela leitura colorimétrica na fase única, e discute-se a extensão desse processo para outros sistemas.

ABSTRACT

A study of metal ion separation by a new liquid-liquid extraction technique is presented. The process involves phase separation (by the addition of water), from a ternary, single-phase liquid solution (v/v 10/25/100 : water/cyclohexane or benzene/acetone). Complexation of Fe, Cu and Co with thenoyltrifluoroacetone (TTA) in the single-phase solution is reported. This gives information as to the best medium for the metal ion chelate extractions. Fe and Cu are easily and rapidly complexed with TTA, and are highly extracted (>99%) even for TTA concentrations near the stoichiometric amounts; Co extraction decreases for low concentrations of TTA. Also investigated was the addition of a third metal ion for promoting the separation of two other metal ions (e.g. Fe with Cu and Co), a technique without counterpart in conventional solvent extraction. The colorimetric determination of Fe prior to its extraction and separation was also studied; extension of this procedure to other metals is discussed.

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
ou
solução f.u.: 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^o 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 aquosa (ou simplesmente água pura), usada para romper o equilíbrio de uma solução f.u., separando-a em duas fases líquidas.
- fase orgânica: 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
ou
extração f.u.: 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 f.u., pela separação de fases com adição da solução de separação; será usada em contraposição à expressão "extração (líquido-líquido) convencional".

EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO POR FASE ÚNICA

Estudo de separação no sistema Fe-Cu-Co com tenoil-trifluoroacetona e água-acetona-ciclohexano (benzeno).

INTRODUÇÃO

O campo da análise química, a despeito do vasto desenvolvimento da parte instrumental, depende ainda, e de um modo fundamental, das técnicas preparativas de separação e concentração do material em análise.

A maioria dos esquemas analíticos requerem, antes do uso de uma determinação instrumental, um certo número de operações químicas. Entre essas operações a separação preliminar de elementos ou substâncias interferentes é de fundamental importância. Das técnicas usualmente empregadas em separação de íons metálicos a extração por solventes é uma das que oferece maiores recursos, ao lado da separação por resinas trocadoras de íons. Nem por isso novos estudos e pesquisas nesses campos deixam de ser feitos, seja visando a maior versatilidade da técnica já em uso, seja à procura de modificações que permitam melhor separação, maior seletividade, ou melhor rendimento.

O presente trabalho é um estudo no qual se procura mostrar que um determinado processo de extração por solventes pode ser transformado em uma técnica analítica geral de separação. A idéia básica é a de se demonstrar a viabilidade dessa técnica, tomando-se um determinado quelante, certos íons metálicos e um grupo de solventes orgânicos, apenas como instrumentos para servirem de base demonstrativa da nossa proposição.

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

A distinção entre essas duas técnicas reside no fato de que na extração convencional utiliza-se, ao longo de toda a separação, de um sistema heterogêneo, composto de duas fases líquidas idealmente imiscíveis entre si; na extração por fase única, obtém-se de início um sistema homogêneo, de uma só fase líquida, e a seguir rompe-se o equilíbrio existente, resultando um sistema heterogêneo de duas fases líquidas, com a consequente separação do constituinte de interesse.

A apresentação será desenvolvida em sete capítulos.

Nos três primeiros temos, respectivamente, a conceituação do objetivo proposto, um resumo dos sistemas de extração líquido-líquido e algumas considerações preliminares sobre a extração por fase única.

A parte experimental é apresentada no capítulo quatro.

A seguir, ao longo de todo o capítulo cinco, são apresentados os resultados experimentais obtidos, com a discussão e comparação com dados da extração convencional.

No último capítulo estão expostas nossas conclusões.

CAPÍTULO I

PROPOSIÇÃO

Sistema de Extração Líquido-Líquido por Fase Única

I.1 Hipótese e Objetivo Geral

Sejam A e B dois líquidos idealmente imiscíveis entre si, e seja X um terceiro líquido miscível em A e em B em todas as proporções. A adição de excesso de X a uma mistura de A e B, composta de duas fases a uma certa pressão e temperatura constantes, levará o sistema a um ponto de miscibilidade total, composto de apenas uma fase líquida.

Para se voltar ao estado de duas fases líquidas, ainda a pressão e temperaturas constantes, poderemos aumentar a concentração de A ou de B até um determinado limite, rompendo dessa forma o equilíbrio e obtendo novamente um sistema com duas fases líquidas.

Admitamos que se tome a mistura de líquidos (A, B e X) em fase única como solvente, e que nesse solvente possamos ter reações seletivas de complexação com íons metálicos, utilizando-se as possíveis variáveis do sistema; se, ao separarmos as fases do sistema, os complexos metálicos formados forem solúveis apenas em um dos líquidos (A ou B), e forem extraídos total ou parcialmente, estaremos então frente a um processo de extração líquido-líquido.

Nossa intenção no presente trabalho foi a de investigar a possibilidade de se efetuar separações líquido-líquido de íons metálicos usando o fenômeno descrito acima.

Um dos líquidos seria necessariamente a água -a fase aquosa onde temos o íon metálico; o segundo líquido seria um solvente orgânico extrator, não miscível em água, no qual após complexação com um determinado ligante, o íon metálico seria solúvel; o terceiro líquido (que por definição no presente trabalho designaremos de consoluto), seria um solvente orgânico miscível em todas as proporções com água e com o solvente orgânico extrator escolhido para a extração; o consoluto, adicionado em exc

so, leva o sistema a uma única fase líquida (vide Apêndice I).

Se após a separação de fases, com a adição de excesso de água ou do solvente orgânico extrator, o íon metálico complexado se separasse, incorporando-se à fase orgânica, teríamos um processo de extração de íons metálicos, no qual se poderia estudar a separação de vários íons entre si. As perspectivas de aplicação dessa técnica, como aqui idealizada, poderiam ser vislumbradas em Química Analítica e mesmo em Preparativa.

Ao iniciarmos nosso estudo, em 1967, não encontramos na literatura referência alguma sobre a possibilidade de se efetuarem extrações por esse processo, e evidentemente nesse ponto algumas experiências de nível qualitativo foram realizadas, para se saber da viabilidade ou não da realização do trabalho. Esses testes iniciais confirmaram a possibilidade de serem obtidas, com êxito, essas extrações por fase única, descritas nesta tese.

Os esquemas ilustrativos, apresentados a seguir (Fig. I.1), comparam os dois processos de extração, líquido-líquido convencional e líquido-líquido por fase única. Tomemos como exemplo a extração de Fe(III) com tenoiltrifluoroacetona (TTA) e benzeno.

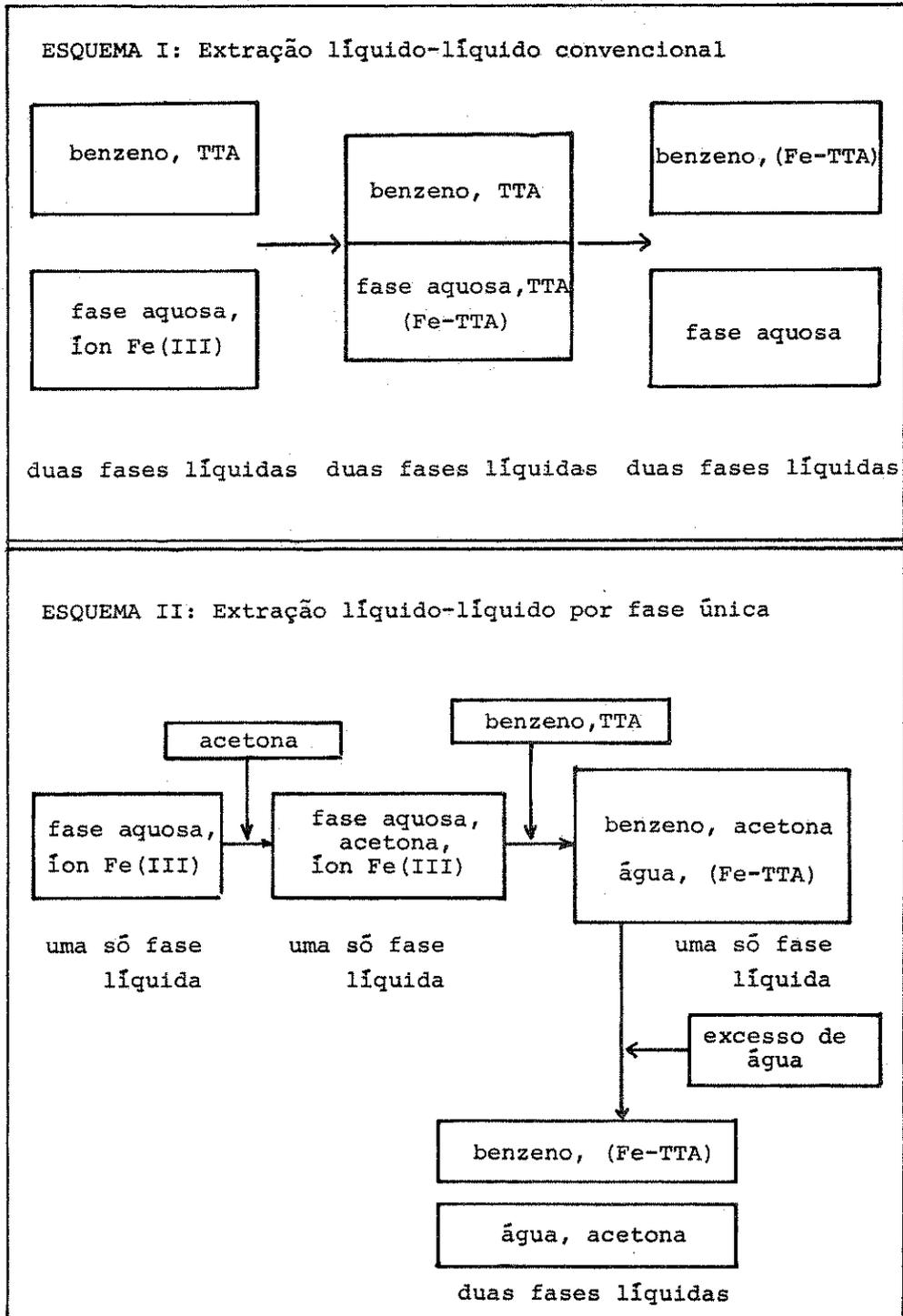
No esquema I temos a representação da extração convencional: duas fases líquidas, uma orgânica, contendo TTA, e outra aquosa, contendo o íon Fe(III). As duas fases são postas em contato (usualmente agitadas para favorecer o transporte das espécies entre uma e outra fase líquida), e o íon férrico, complexado pelo TTA, passa à fase orgânica.

A extração por fase única é representada no esquema II. Inicialmente temos a fase aquosa, contendo o íon Fe(III); a essa fase é adicionado um volume dez vezes maior de acetona, que sendo miscível em água mantém o sistema numa só fase líquida; a seguir é adicionado, à solução água-acetona, um volume, cerca de duas vezes o volume inicial de água, de uma solução de TTA em benzeno. Nessas proporções os três líquidos apresentam miscibilidade total (vide item V.1.1), e o sistema ainda se apresenta em uma só fase. Essa solução em fase única (solução FU) é o solvente da extração em fase única (extração FU), e é nesse solvente que se dá a reação entre o íon Fe(III) e TTA, formando o quelato que é insolúvel em água, mas solúvel em benzeno e na solução FU.

Finalmente, adição de excesso de água à solução FU romperá o equilíbrio existente, e teremos a separação dessa solução em duas fases

Fig. I.1 Diagrama de blocos

Extração convencional e Extração por Fase Única



líquidas: uma essencialmente benzênica, e onde se encontra o quelato de Fe-TTA; outra contendo essencialmente água e acetona.

I.2 Objetivos Específicos

Uma técnica analítica de extração terá pouco uso, ou mesmo validade, se não permitir separações: um esquema analítico raramente requer a passagem de todos os constituintes em estudo de um para outro solvente. Cada etapa de uma marcha analítica deverá, sempre que possível, apresentar uma contribuição nas separações desejadas.

Ora, o fato de obtermos, logo de início, nos testes qualitativos, um indício de que poderíamos com a separação de duas fases a partir de uma fase homogênea, obter extração, não indicava ainda que essa técnica pudesse se apresentar como um bom processo analítico de separação.

O nosso estudo deveria portanto se completar em duas etapas: 1) investigar a técnica de extração em primeiro lugar; 2) a seguir demonstrar que dentro dessa técnica seria possível obter-se também separações analíticas, análogas às que se obtêm na extração líquido-líquido convencional.

A avaliação dessa nova técnica deveria ser feita comparando-se os resultados obtidos com aqueles descritos pela extração convencional; só então se poderia discutir as possíveis vantagens ou desvantagens da extração por fase única.

Colocamos, portanto, como pontos a serem investigados, tomando-se um grupo restrito de íons metálicos como referência para os estudos, os seguintes itens:

1. estudo e controle das variáveis na fase única.

Nesse particular, estudar-se-ia a solubilidade e o comportamento de ácidos, de bases e de sais na fase única, e estudar-se-ia ainda uma maneira de se medir e controlar a concentração hidrogeniônica presente na fase única;

2. controle da extração por fase única.

Usando-se alguns íons metálicos em solução aquosa e agentes complexantes seletivos para os mesmos explorar-se-iam as variáveis do processo (já estudadas acima) para se extrair ou evitar a extração dos íons me-

tálicos escolhidos;

3. técnica experimental.

Estudo de um procedimento experimental adequado para se tirar o maior proveito da técnica de extração por fase única aqui investigada.

4. viabilidade de separação de íons metálicos e alguns esquemas de separação.

Esse último seria o ponto mais importante a ser explorado: jogar com os mesmos recursos usados na extração convencional e tentar a obtenção de separações pela técnica de extração em fase única.

CAPÍTULO II

Sistemas de Extração Líquido-Líquido

II.1 Extração líquido-líquido convencional

Faremos referência nesse item apenas aos tópicos relativos à extração por solventes que apresentem interesse de comparação com o presente trabalho. A descrição geral do processo de extração líquido-líquido convencional e os princípios em que se baseia podem ser encontrados na literatura especializada (15,37,44,61).

Sob o ponto de vista da análise química, a extração por solventes apresenta seu interesse maior no que concerne a separações, e com relação à análise inorgânica, -na separação de metais.

A avaliação prática da extração de um metal M costuma ser expressa comumente de duas maneiras (45):

1) pelo coeficiente de distribuição, D, que indica a relação entre a concentração total de M na fase orgânica e a sua concentração total na fase aquosa. Por concentração total subentende-se a concentração estequiométrica, ou analítica, não importando a forma em que o metal esteja presente. Assim, após a extração

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

2) pela porcentagem de extração, E ou %E, que indica a relação porcentual do metal na fase orgânica em relação à quantidade total inicial na fase aquosa. Assim, após a extração

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

O coeficiente de distribuição (D) e a porcentagem de extração (%E) estão relacionados pela expressão:

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

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

II.1.1 Classificação dos sistemas de extração por solventes

Embora uma classificação de sistemas seja mais ou menos arbitrária, do ponto de vista das espécies extraídas é possível agrupá-las segundo certas similaridades. Morrison e Freiser⁽⁴⁴⁾ dividem os sistemas em apenas dois grandes grupos: sistemas de associação iônica e sistemas quelantes. Markus⁽³⁶⁾ considera sete classes de sistemas de extração, embora alguns deles possuam pouca diferença entre si. Sua classificação é a seguinte:

1. extração de moléculas neutras. Ex. I_2 no sistema água-clorofórmio;
2. extração ácida de compostos halo-metálicos, o metal como complexo aniônico de um haleto. Ex. $InBr_3$ no sistema água-éter;
3. solventes que solvatam diretamente o íon metálico, como no caso de nitrato de uranila com fosfato de tri-n-butila;
4. trocadores líquidos catiônicos. Ex. ácidos organo-fosfóricos, como extração de UO_2^{++} com ácido di(etil-hexil) fosfórico dissolvido em diluentes;
5. agentes quelantes; não requerem solvatação e onde o complexante satisfaz simultaneamente o número de carga e o número de coordenação do íon metálico;
6. reagentes fortemente básicos, que formam pares iônicos com complexos aniônicos metálicos. Ex. extração de sulfato de uranila por triisocetilamina;
7. pares iônicos formados por grandes cátions e ânions: não requerem subsequente solvatação e comportam-se em solventes inertes como se

fossem moléculas covalentes. Ex. extração de tetrafenil borato de cé-
sio.

Voltaremos a nos referir a essa classificação no item
III.1, quando discutimos a escolha do complexante para o presente traba-
lho.

II.1.2 Variáveis importantes nos sistemas quelantes

Apresentaremos aqui apenas as variáveis relativas aos
sistemas de extração por quelantes, que é o tipo de agente extrator que
empregamos em nosso estudo (item III.1).

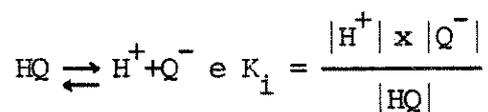
As variáveis no sistema são os fatores que de alguma
forma influem nos diversos equilíbrios do processo. Agentes quelantes
mais comuns são complexantes fracamente acídicos, que designaremos HQ, e
que apresentam os seguintes equilíbrios na extração⁽⁴⁶⁾:

(| | significando a concentração total da espécie e os subscri-
tos o = orgânico e a = aquoso)

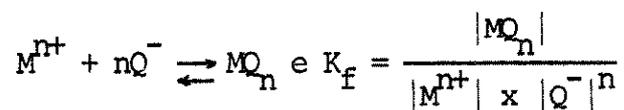
- 1) distribuição, ou partição, do quelante nas duas fases

$$K_{HQ} = \frac{|HQ|_o}{|HQ|_a}$$

- 2) dissociação do quelante na fase aquosa (ionização)



3) formação do quelato pela reação com o íon metálico. Como na
formação de outros complexos a quelação pode dar-se também por etapas; po-
de-se considerar contudo uma constante de formação total, K_f , definida co-
mo



4) distribuição, ou partição, do quelato entre as duas fases

$$K_{MQ_n} = \frac{|MQ_n|_o}{|MQ_n|_a}$$

Dessa forma, qualquer outra substância presente que reaja com o quelante ou com o íon metálico competirá, pela formação de outras espécies, nos equilíbrios formulados acima. É o caso de reações de hidrólise ou da presença de outros agentes complexantes. Igualmente a seleção do solvente, influenciando na partição seja do quelante, seja do quelato, altera a extração.

De uma maneira geral, para extrações com agentes quelantes, as seguintes variáveis podem ser usadas:

-modificação de pH⁽⁷⁾; -uso de outros agentes complexantes⁽⁴⁷⁾; -variação do estado de oxidação do íon metálico⁽⁴⁷⁾; -variação do solvente⁽²¹⁾; - concentração do quelante⁽⁶⁾; -uso de aditivos orgânicos à fase aquosa^(17,18,30); -agentes salificadores⁽⁴⁸⁾; -e efeitos sinérgicos, pela adição de outros complexantes^(28,63).

II.1.3 Técnicas empregadas em Extração Convencional

a) extração em vários estágios: se o coeficiente de distribuição para uma dada espécie não é favorável pode-se repetir a extração com a fase aquosa original, empregando-se uma nova fase orgânica. A operação poderá ser repetida várias vezes, combinando-se depois as fases orgânicas dos diversos estágios.

b) reextração ("stripping"): é a remoção, da fase orgânica, das espécies extraídas, com vistas à etapa seguinte da marcha analítica. Um dos métodos mais comumente empregados consiste na agitação da fase orgânica com um volume de água contendo ácidos ou outros reagentes, com os quais os complexos são destruídos, e os íons metálicos voltam à fase aquosa. As condições para a reextração dependem, evidentemente, do tipo de extração considerado⁽⁴⁹⁾.

↓
 monomero a fase
 13/107/108

c) lavagem da fase orgânica ("backwashing"): é uma técnica empregada em extrações descontínuas, visando separações quantitativas de elementos. As várias fases orgânicas, de extrações sobre uma mesma fase aquosa, são combinadas e devem então conter todos os elementos de interesse, mais algumas impurezas extraídas em pequenas quantidades. Essas fases orgânicas combinadas, quando agitadas com uma nova fase aquosa, contendo a concentração ótima de reagentes, agentes salificadores, etc., ocasionará uma redistribuição das impurezas, bem como dos constituintes de interesse, entre as duas fases. Em condições otimizadas a maior parte dos elementos de interesse permanecerá na fase orgânica, e as impurezas irão para a fase aquosa⁽⁴⁹⁾.

II.1.4 Possíveis modificações da técnica, visando a melhoria no rendimento da extração

No caso de agentes quelantes a procura e a síntese de novos complexantes⁽⁵⁶⁾, assim como a melhoria de técnicas que facilitem o melhor contato de fases, são objeto de pesquisas constantes; frequentemente novos métodos, visando melhor seletividade e maior rapidez na extração, são procurados⁽⁶⁰⁾.

O problema de contato de fases tem sido tratado diferentemente por vários pesquisadores. Entre os vários artifícios empregados encontram-se: centrifugação, agitação mecânica e extração em tubos de ensaio com agitação da solução com bagueta⁽³⁹⁾. Em muitos casos a melhoria do contato de fases por meios mais drásticos, como agitação mecânica, tem em contrapartida a desvantagem do aparecimento de emulsões, que não só dificultam a extração, como podem levar a sua velocidade a um valor quase nulo⁽⁵⁰⁾.

II.1.5 Requisitos para um bom sistema extrator

Pelo extenso uso que se faz hoje em dia da extração por solventes, em especial no campo da tecnologia nuclear, os seguintes requisitos são considerados importantes para a qualificação de um bom sistema extrator⁽¹⁾:

1. alta capacidade de extração para as espécies desejadas;
2. seletividade em relação às mesmas espécies;
3. facilidade de recuperação (reextração) das espécies extraídas pelo solvente;
4. alta resistência contra radiação;
5. alta resistência contra ácidos, trabalhando também em altas temperaturas;
6. baixa solubilidade na fase aquosa;
7. separação rápida das fases após a agitação;
8. baixa volatilidade e baixa inflamabilidade;
9. disponibilidade a preços razoavelmente baixos nos casos de aplicações industriais.

Fora esses, ainda com respeito a aplicações gerais em radioquímica, existe o interesse de processos cada vez mais rápidos, levando em conta o conjunto de operações necessárias, visando o estudo de nuclídeos de meia vida bastante curta⁽²⁴⁾. Nesses casos surge ainda a facilidade de se poder executar as operações de maneira simplificada por controle remoto, em trabalhos com materiais altamente radioativos.

II.2 Extrações por separação de fases após miscibilidade total

A pesquisa bibliográfica por nós efetuada em 1967, quando iniciamos o estudo de extração por fase única, não revelou a existência de trabalho algum a respeito. Desde então dois grupos de pesquisadores apresentaram publicações em que extrações, a partir do rompimento do equilíbrio de soluções inicialmente presentes numa só fase, são mencionadas. Faremos breve menção destes dois métodos.

II.2.1 Extração com carbonato de propileno (extração homogênea)

Murata e colab.⁽⁵²⁾ investigaram um processo, que denominam de extração homogênea líquido-líquido, no qual uma mistura de água e carbonato de propileno, imiscíveis à temperatura ambiente, passam a uma só fase líquida quando aquecidos a 70°C. A solução a seguir é res-

friada novamente à temperatura ambiente e centrifugada para se obter a total separação de fases. Os autores obtiveram a extração de molibdênio tanto por extração líquido-líquido convencional⁽⁵¹⁾ como por sua técnica de extração homogênea. Em um segundo trabalho⁽⁵³⁾ obtiveram a extração quantitativa do quelato de Fe(III) com 2-tenoiltrifluoroacetona (TTA).

O trabalho não discute a extração de outros íons, visando obter separações, se atendo ao estudo da forma em que se encontra o quelato na solução homogênea. Como resultado interessante demonstraram que o primeiro complexo, com apenas uma molécula de TTA, já é extraído, assim como o quelato completo, $Fe(TTA)_3$.

O processo que descrevem para a extração é resumido a seguir:

10 ml de uma solução de TTA em carbonato de propileno, já aquecidos ($80^{\circ}C$), são transferidos para um tubo de centrifuga contendo igual volume de solução aquosa 5×10^{-3} M de perclorato de Fe, de pH 1,9. O tubo é fechado e mantido em banho-maria a $80^{\circ}C$. Após obter uma solução uniforme, agitando suavemente a mistura por duas ou três vezes, a solução é resfriada à temperatura ambiente e centrifugada para a obtenção das duas fases.

Indicam os autores que a extração completa foi obtida para um tempo de equilíbrio de 5 a 40 minutos no estado homogêneo.

II.2.2 Extrações preparativas em fase única

Uden e colab.⁽⁴⁾, interessados na separação de quelatos de metais por cromatografia em fase gasosa, e necessitando aqueles quelatos dissolvidos em solventes orgânicos, empregam o recurso de formação de uma solução líquida ternária de uma só fase para conseguir a extração no solvente desejado. A técnica é mencionada de passagem, sem referência a outros trabalhos. Os autores empregam o método não só para a obtenção do quelato metálico no solvente orgânico, como também do próprio quelante, isoladamente.

Benzeno e metanol são empregados como solventes orgâ-

nicos. Na separação de fases duas técnicas são usadas: adição de água à solução, ou a lenta evaporação, até que o excesso de água presente provoque a separação de fases. O processo é usado em volumes pequenos, da ordem de alguns mililitros, e em presença de excesso do quelante.

CAPÍTULO III

Considerações sobre o Sistema de Extração por Fase Única e Plano de Trabalho

Por sistema nos referimos ao conjunto do agente quelante, do solvente orgânico extrator, do consoluto e dos íons metálicos. Para verificarmos a nossa proposição julgamos melhor trabalhar em condições otimizadas. Isto é, usando o sistema que parecesse, em princípio, ser o melhor para efetuar as extrações e separações em fase única, e evitando, dessa forma, o emprego de sistemas que ou fossem de uso bastante restrito, ou que já na extração convencional necessitassem de condições especiais.

Em sendo viável a extração e a separação de íons metálicos, para o sistema escolhido, a possibilidade com relação a outros sistemas repousaria em trabalhos subsequentes, que completariam o estudo da técnica e do método.

separação grupo

III.1 Escolha do agente extrator

Para experimentar uma nova técnica pareceu-nos razoável usarmos um agente extrator que preenchesse os seguintes requisitos:

- não ser seletivo, podendo complexar vários metais; ←
- cujo emprego não estivesse restrito ao uso de um único solvente orgânico;
- que não extraísse apenas em meio fortemente ácido ou fortemente básico;
- que fosse versátil em suas aplicações;
- que fosse de uso corrente, possuindo bibliografia suficiente, em extração convencional, para que esta pudesse ser usada na comparação com os resultados obtidos.

Esses requisitos, observando-se a classificação de Markus⁽³⁶⁾ (item II.1.1), indicam que um agente quelante seria uma boa escolha. As

classes 1, 2 e 7 (item II.1.1) são casos mais ou menos particulares; o primeiro refere-se apenas a moléculas neutras, o segundo a extrações em presença de haletos e o terceiro a uma categoria de íons bem restrita. As classes 3, 4, 5 e 6 poderiam ser usadas para se comprovar a extração e a separação por fase única. No entanto, apenas na classificação dos agentes quelantes (nº 5) a extração não é diretamente função do solvente empregado, o que em nosso estudo com fase única seria de sumo interesse. A constituição da fase única, por si só, já necessita de três solventes: a água, o consoluto e o solvente extrator; a adição de um quarto solvente introduziria uma nova variável no sistema, e que poderia provocar uma interação com os três primeiros solventes, difícil de ser reconhecida.

Por esses motivos preferimos um agente quelante para usar como complexante em nosso estudo de extração FU.

III.1.1 2-tenoiltrifluoroacetona (TTA)

TTA faz parte de um grupo de trifluorometil-beta-dicetonas sintetizadas por Reid e Calvin⁽⁵⁶⁾ com o propósito de obterem quelantes de alta eficiência em extrações de íons metálicos. O grupo trifluorometílico foi introduzido na molécula com a finalidade de aumentar a acidez da forma enólica, de modo a se poder efetuar extrações em pH bastante baixos, e o grupo tenoil, por outro lado, serve para diminuir a sua solubilidade em água⁽³⁹⁾.

III.1.1.1 Propriedades do TTA

*TTA é um sólido amarelado, MM 222, p.f. 42,5-43,2°C, podendo ser destilado a vácuo (para purificação). É sensível à luz⁽⁵⁴⁾.

Existe nas tres formas seguintes⁽⁶⁷⁾:

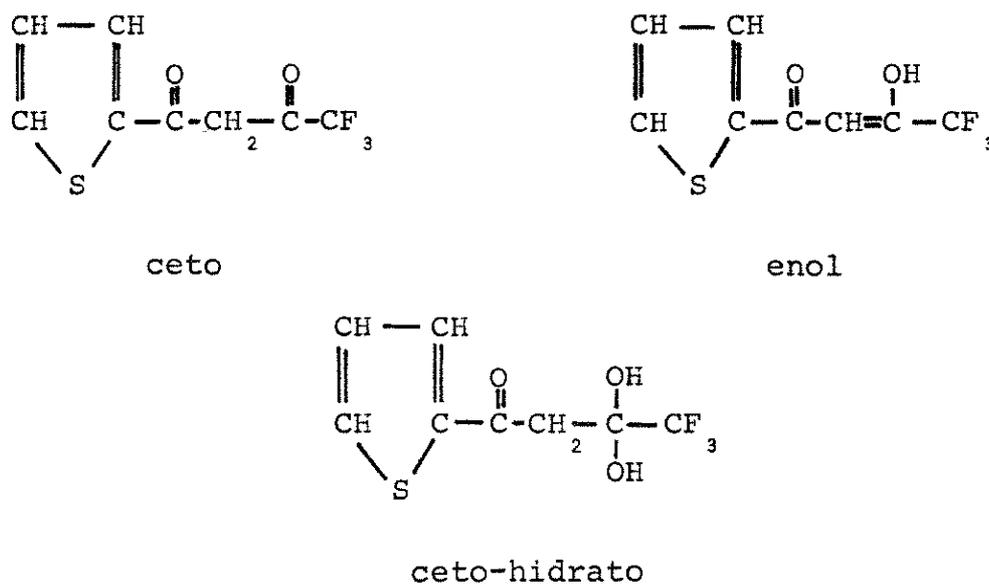


Figura III.1 Formas enol, ceto e ceto-hidrato de TTA.

O íon enolato forma quelatos metálicos, altamente extraíveis em solventes orgânicos, na forma:

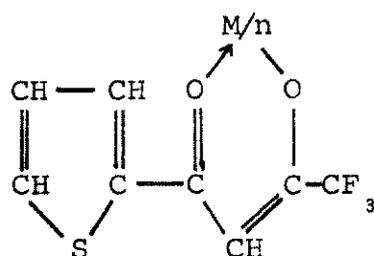


Figura III.2 Quelatos metálicos de TTA.

onde n é a carga do íon metálico M não complexado.

TTA e seus complexos metálicos são solúveis em solventes como benzeno, xileno, ciclohexano, metil-isobutil-cetona e

hexano (14,55).

Em relação ao benzeno TTA encontra-se cerca de 11% na forma de ceto-hidrato e o resto na forma de enol (33). O coeficiente de distribuição é 40 em ácido diluído, isto é, não mais do que 2,5% de TTA encontram-se na fase aquosa a pH baixos. Com o aumento de pH TTA é convertido no íon enolato, diminuindo seu coeficiente de distribuição, de tal forma que a um pH próximo de 8 aproximadamente metade do TTA possa ser extraído na fase aquosa (54).

Sendo um quelante relativamente ácido, com um valor de pK_a de 6,38, para força iônica zero e a 25°C (10), TTA tem a vantagem de efetuar extrações com soluções de pH bastante baixos, em relação, por exemplo, com a acetilacetona (16). Com a elevação do pH da fase aquosa um grande número de metais é extraído (54).

Com respeito ao seu comportamento frente a soluções alcalinas verificou-se que se o pH de uma solução aquosa de TTA for elevado acima de 9, a velocidade de ruptura de TTA em ácido trifluoroacético e acetiltiofeno é maior que a velocidade de enolização (10). É necessário, portanto, todo o cuidado ao se elevar o pH de uma solução de TTA com base, pois o pH não deverá ultrapassar 9, mesmo momentaneamente (54).

III.1.1.2 Extrações de metais com TTA

Em soluções bastante ácidas alguns poucos metais são extraídos facilmente por TTA, tais como Zr, Hf, Pa e Fe (39). Em soluções fracamente ácidas, acima de pH 3, a seletividade é pequena, e toda uma série de metais passa a ser extraída (42). Mesmo nessa faixa de pH, entre 3 e 5, onde a seletividade é baixa, o emprego de extrações sucessivas permitiu a separação de metais em que as curvas de extração diferiam pouco entre si. Um sistema de extração contínua foi empregado para separações fracionadas de cério-lantânio e de ítrio-cério (7).

Da mesma forma, com extrações sucessivas, foi obtida a separação de Hf-Zr (27). Em estudos radioquímicos e em tecnologia nuclear seu emprego é amplo, tanto em laboratório como em instalações de tratamento e recuperação de produtos de fissão (11,13,39).

A extração dos metais de transição foi investigada já por vários pesquisadores⁽¹⁴⁾. Com relação ao Co, seu complexo precipita em solução aquosa, mas pode ser extraído se acetona for adicionada à fase aquosa⁽³⁵⁾.

Sendo Fe, Cu e Co os metais que usamos neste estudo, e para evitar repetição de citações, deixaremos os comentários sobre as extrações e os trabalhos a eles referentes para o capítulo V, quando faremos a comparação entre a extração convencional e a extração por fase única.

III.1.1.3 Diferentes usos do TTA

A versatilidade no emprego de TTA pode ser verificada pelo grande número de trabalhos em que sua aplicação não se restringiu apenas a extrações.

James e Bryan⁽²⁹⁾ estudaram separações por meio de troca iônica usando TTA, e conseguiram estabelecer condições sob as quais o quelante é empregado como agente de eluição para terras raras em separações por troca iônica. Foi obtida a separação completa de ítrio e de érbio usando uma solução de TTA a 2% em uma mistura de água e dioxano.

Cromatografia em papel foi estudada por Berg e McIntire⁽⁵⁾ na resolução de misturas de quelatos de TTA com: Fe(III), Co(II) e Ni(II); Fe(II), Ni(II) e Mn(II); e Cu(II), Ni(II) e Mn(II). Nessas separações era empregada uma mistura de solventes consistindo em benzeno, metanol e ácido acético.

A intensa cor vermelha do quelato de Ferro(III) e TTA foi usada por Cefola e colab.⁽⁸⁾, que descrevem uma técnica de análise de toque para a detecção de 0,5 µg de Fe.

Há ainda o emprego de TTA em polarografia, por Elving e colab.⁽¹⁹⁾, que conseguiram inclusive estudar o mecanismo de ruptura do quelante em soluções alcalinas.

Do que foi exposto no item anterior e no presente, a escolha de TTA enquadra-se bem dentro das características que

definimos no início deste capítulo, como sendo as que qualificariam melhor a escolha do agente extrator. Os resultados satisfatórios que obtivemos, como veremos adiante, não excluem, evidentemente, que outros que-lantes pudessem apresentar os mesmos ou até melhores resultados. Dois fa- tores, contudo, foram os que nos levaram a escolher o TTA: sua versatili- dade e a larga bibliografia existente, principalmente com os metais com que trabalhamos, permitindo uma comparação quase pari passu com as diver- sas experiências realizadas.

III.2 Escolha do solvente extrator

Dois solventes foram selecionados para o trabalho: benzeno e ci- clohexano. Benzeno tem sido bem mais extensamente empregado do que ci- clohexano na extração líquido-líquido convencional com TTA. Ciclohexano, no entanto, apresenta duas características que nos levaram a usá-lo tam- bém: é mais insolúvel em água do que benzeno⁽²⁵⁾, o que poderia facilitar a separação de fases, e comparar portanto seu comportamento em relação ao benzeno nesse particular; e é transparente na região do ultravioleta⁽⁶⁵⁾, o que poderia ser de alguma vantagem ao longo do estudo.

III.3 Escolha do consolutu

Experiências iniciais nos mostraram que acetona seria o solven- te ideal para um primeiro trabalho, de caráter eminentemente exploratório. Como veremos adiante (Capítulo V), metanol e etanol foram também emprega- dos nos testes iniciais, mas não ofereceram vantagem sobre a acetona.

CAPÍTULO IV

Parte Experimental

*"...que es fama entre los etíopes que los monos
deliberadamente no hablan
para que no los obliguem a trabajar..."*

Jorge Luis Borges

IV.1 Material

a) instrumental

1) medidas de pH (ou pH°) foram feitas em pHmetro Beckman modelo G ou Beckman Zeromatic SS-3. Eletrodos de calomelano tipo "junta de fibra", e eletrodos de vidro Beckman tipo "standard" foram usados.

2) medidas espectrofotométricas:

- espectros foram obtidos em um Beckman DBG, com registrador Beckman modelo "10 inch";

- leituras de absorbância em comprimento de onda fixo foram obtidas em um Beckman modelo DU, com acessório eletrônico como fonte de alimentação, ou em um Zeiss PM-Q2, ambos de feixe simples. As celas usadas foram sempre aferidas entre si, e, na maioria das determinações, de vidro e de 1 cm. Algumas determinações foram feitas em celas de 5 cm, também de vidro e aferidas entre si;

- titulações espectrofotométricas foram feitas em um Beckman modelo B, especialmente adaptado para esse fim;

3) medidas de volume das soluções padrão foram feitas com uma microbureta Methron; dispunhamos de ponteiras de 0,5000 ml e de 5,000 ml. Os volumes tomados com a ponteira de 0,5000 ml nunca foram inferiores a 0,1000 ml, a não ser para alguns pontos das curvas de calibração, e a aferição feita com mercúrio indicou um erro da ordem de 0,2-0,3%;

b) material de vidro: pipetas de transferência e balões volumétricos foram todos aferidos (numa dada temperatura entre 20 e 25°C), e nos casos em que excederam a tolerância foram usadas correções.

c) reagentes e soluções

Ácidos, bases e sais usados nas experiências foram todos de grau analítico. TTA usado foi ou da Dow Chemical, ou da Koch Light Laboratories, ambos empregados sem maior purificação e sem secagem. Ciclohexano Fisher ou Riedel; benzeno Fisher ou Baker; acetona Fisher e Carlo Erba, ou ainda, em algumas determinações de extração, acetona Rhodia denominada P.A., sem purificação ulterior. Essa acetona é fornecida em galões de vidro, e os brancos por nós realizados mostraram sempre que não havia contaminação de íons metálicos com que trabalhávamos.

Solução estoque de Ferro:

- em meio clorídrico: ferro em fio (Fisher) foi atacado com HCl e um pouco de HNO_3 para oxidá-lo completamente a Fe(III); depois levado à secura, tratado com HCl, novamente levado à secura e elevado a volume, após adição de alguns mililitros de HCl para manter o meio ácido. Concentração final: 2,000 mg Fe/ml;

- em meio perclórico: ferro em fio (Fisher) foi atacado com HCl e um pouco de HNO_3 ; após a dissolução, a solução foi levada à secura duas vezes com HClO_4 . Alguns mililitros de HClO_4 foram adicionados para manter o meio ácido. Concentração final: 2,000 mg Fe/ml;

Solução estoque de Cobre:

- em meio nítrico: preparada a partir de cobre metálico (Fisher), atacado diretamente com HNO_3 e apresentando um teor de Cu(II) de 2,001 mg Cu/ml;

- em meio clorídrico: preparada a partir de CuCl_2 . Essa solução foi padronizada com EDTA⁽²²⁾, apresentando um teor de Cu(II) de 5,072 mg Cu/ml;

- em meio perclórico: foi preparada a partir do mesmo sal, tratando-o com HClO_4 até fumos brancos, por duas vezes. Teor de Cu(II) : 5,048 mg Cu/ml , também padronizada com EDTA⁽²²⁾.

Solução estoque de Cobalto:

- em meio clorídrico, preparada a partir de CoCl_2 . Essa solução foi padronizada com EDTA⁽²²⁾, apresentando um teor de 1,995 mg Co/ml ;

- em meio perclórico: foi preparada a partir do mesmo sal, tratando-o com HClO_4 até fumos brancos, por duas vezes. A titulação com EDTA⁽²²⁾ indicou um teor de 2,013 mg Co/ml .

Soluções aquosas 1,35 molar:

Soluções dessa molaridade foram preparadas para a obtenção de soluções FU 0,10 molar. No caso de sais, esses foram pesados, dissolvidos em água e elevados a volume diretamente. Para ácidos e bases soluções mais concentradas foram preparadas (da ordem de 1,4 a 1,5 M), e, após uma primeira titulação, foram diluídos e novamente titulados. Por tentativa, com duas ou três diluições e titulações, chegou-se ao valor desejado.

Soluções em fase única:

Foram sempre preparadas na relação 10/25/100, em volume, respectivamente para fase aquosa, ciclohexano (ou benzeno) e acetona. Soluções FU usadas para curvas de titulação, no estudo de pH^0 , foram sempre preparadas em pequenas quantidades, devido ao problema de evaporação dos solventes, que lhes mudaria a concentração; nesses casos os reagentes orgânicos foram ou pipetados ou buretados. Nos casos gerais, em que as soluções FU seriam usadas apenas no acerto do meio, ou do pH^0 , preparamos volumes maiores (de 0,5 a 1 litro) usando provetas para as medidas de volume dos reagentes orgânicos e pipetas graduadas para as soluções aquosas.

IV.2 Metodologia

a) métodos analíticos:

Após a separação de fases, nas experiências de extração, as fases orgânica e "aquosa" foram tratadas com HCl (10 ml HCl 2 M) e levadas a banho maria até secagem. Em seguida alguns mililitros de HClO_4 e HNO_3 foram adicionados para a destruição da matéria orgânica, e as soluções levadas à secura em chapa quente. Em alguns casos os íons metálicos da fase orgânica foram extraídos com duas porções de 5-10 ml de HCl concentrado.

- determinação de Ferro:

Foi usado o método da ortofenantrolina⁽⁵⁷⁾. O resíduo do tratamento descrito acima foi tratado com 2 ml de HCl 0,1 M, aquecido ligeiramente, e a seguir a cor desenvolvida de acordo com o método. Elevou-se então a volume e fez-se a leitura espectrofotométrica.

- determinação de Cobre:

A absorção de Cu(II) em HCl concentrado, a 970 nm, foi usada para essas determinações⁽⁵⁸⁾. O método não é dos mais sensíveis, mas pela facilidade e rapidez que oferece, e principalmente pela simplicidade de podermos secar a solução, e logo a seguir dosar Fe ou Co também colorimetricamente, foi o selecionado para essa determinação. Ao resíduo seco obtido da separação de fases, tratadas como descrito acima, omitiu-se a adição de HCl 0,1 M, e adicionou-se ao bequer diretamente 5,00 ou 10,00 ml de HCl concentrado. A seguir fez-se a leitura espectrofotométrica. Nas extrações em que Cu e Fe (ou Co) estavam presentes conjuntamente seguiu-se essa mesma técnica mas, após a leitura da absorbância, o líquido contido na cela foi vertido novamente no bequer, que recebeu também as lavagens (água) da cela. Em seguida secou-se novamente a solução, em chapa quente, e dosou-se ferro ou cobre. Cu foi sempre determinado antes de Fe ou Co.

- determinação de Co:

Cobalto também foi determinado colorimetricamente, com o método de tiocianato e acetona⁽⁵⁹⁾.

b) medida de pH⁰

O eletrodo de calomelano foi sempre cheio com solução saturada de KCl; essa solução foi trocada mais constantemente do que normalmente se costuma fazer, em virtude da possível passagem, por difusão, de solução FU para dentro do eletrodo.

Antes da medida, acertou-se sempre o pHmetro no valor 4,0, na escala de pH, com solução de biftalato de potássio⁽²⁶⁾. No início de uma série de medidas acertou-se ainda o pH para um outro valor (em geral com solução de bórax⁽²⁶⁾), de modo a certificar-nos de que a expansão da escala manteve-se correta. O pHmetro usado não dispõe de potenciômetro para expansão da escala, por isso usou-se, em seu lugar, o controle da temperatura. Isso não apresentou problema, já que as soluções foram lidas à mesma temperatura em que se encontravam as soluções padrões, e não necessitamos, portanto, de correção quanto à temperatura.

A seguir, uma vez calibrado o instrumento, a medida consistiu simplesmente em imergir-se os eletrodos de vidro e de calomelano na solução FU e ler na escala de pH o valor de pH⁰.

c) curvas de titulação ácido-base com soluções FU

Em bequer de 100 ml adicionou-se alíquotas de uma ou mais soluções FU, e completou-se o volume para 50 ml. Volumes de soluções, adicionadas unicamente para modificar o meio, foram tomados em provetas, bem como o volume de solução FU pura para completar o volume a 50 ml.

As soluções a serem tituladas foram adicionadas com microbureta de vidro, de 5,00 ml. As titulações também foram sempre feitas com microbureta de vidro, de 5,00 ml.

Os eletrodos de vidro e de calomelano foram sempre imersos no bequer após o preparo da solução a ser titulada. As leituras iniciais no

pHmetro foram feitas sem adição alguma do titulante. Para agitação da solução usou-se sempre agitador magnético.

d) curvas de complexação em FU, de íons metálicos com TTA
(absorbância versus pH°)

Dois tipos de curvas foram obtidos:

1) por titulação espectrofotométrica:

a seguinte adaptação foi feita num espectrofotômetro Beckman B: todo o compartimento de celas foi retirado, e em seu lugar colocado um suporte de madeira, numa altura tal que um bequer de forma alta, de 100 ml, aí colocado, ficou diretamente frente ao caminho óptico do aparelho. Embaixo desse suporte foi colocado um agitador magnético. O suporte possuía duas tiras de borracha, de modo que o bequer pudesse ficar sempre fixamente posicionado, mesmo quando o líquido estivesse sob agitação. A parte superior do conjunto foi coberta com uma flanela negra, e as determinações feitas sem luz direta sobre o aparelho. Aqui também uma microbureta de 5,00 ml foi usada para adição do titulante. Os eletrodos, para leitura de pH° , foram sempre colocados pouco antes do início das medidas. A leitura do espectrofotômetro foi sempre ajustada para absorbância igual a zero antes da primeira adição de titulante. As leituras de absorbância foram feitas desligando-se o agitador magnético, e após o valor de pH° haver estabilizado.

Nessas determinações não foram usadas como titulantes soluções FU, mas sim soluções aquosas, 0,10 M ou 0,05 M.

2) pela leitura da absorbância em várias soluções com
diferentes valores de pH° :

Para essas curvas, uma série de soluções FU foram sempre preparadas e os valores da absorbância e de pH° lidos para cada uma delas. Nos casos em que se apresentam como dados leituras para tempos diferentes, o líquido das celas de leitura espectrofotométrica foi revertido à solução respectiva.

Nos gráficos em que esse tipo de curvas for apresentado será dada a indicação: "leitura de $A \times \text{pH}^0$ ". Em geral de cinco a seis pontos foram obtidos.

e) extração e a separação de fases

Na grande maioria das experiências realizadas, a separação de fases foi efetuada em funil aberto, como o apresentado na figura IV.1. Nesse tipo de aplicação, podemos chamá-lo convenientemente de célula ou frasco de extração, ou ainda extrator. As determinações em paralelo foram feitas simultaneamente, trabalhando-se com dois funis desse tipo.

Dois procedimentos foram empregados para a separação de fases: adicionar-se água à solução FU, ou adicionar a solução FU em água. Por um ou outro método a adição foi feita através de um funil de filtração, de haste longa e com a ponta da haste ligeiramente estreitada. A ponta da haste mergulhava na solução contida no frasco de separação. Uma descrição e discussão pormenorizada destes dois procedimentos é apresentada no item V.3.1.1. Um esquema da montagem é mostrado na figura IV.2.

Nas experiências iniciais, e ainda na maior parte das demais experiências, não se efetuou agitação alguma na célula de extração após a separação de fases. A fase "aquosa", inferior, foi sempre drenada logo a seguir, para bequer de 600 ml ou 800 ml, e a fase orgânica para bequer de 250 ml. Após a drenagem da fase orgânica lavou-se sempre o frasco extrator com alguns mililitros de acetona, com auxílio de uma pisseta.

A razão de não se agitar as duas fases, após a separação, teve por objetivo nos certificarmos de que a extração estava se processando apenas devido à separação de fases. Evitou-se, assim, que parte do complexo pudesse passar à fase orgânica por um mecanismo próprio da extração convencional. Apenas nas determinações finais, quando a validade da extração FU já havia sido estabelecida, utilizou-se a agitação das fases após a separação.

Assim, nessas determinações, utilizando agitação, foi possível coletar as gotículas de solvente extrator, que aderiam às paredes do frasco

co de separação, ou em alguns casos, permaneciam em suspensão na fase "aquosa".

Para o uso de agitação após (ou durante) a separação de fases, o emprego da célula de separação acima mencionada não foi conveniente. A agitação nesse caso teria de ser mecânica, e variaria bastante para cada tipo de agitador, além do que a montagem geral da experiência não seria conveniente, principalmente sob o ponto de vista de reprodutibilidade.

Empregou-se, portanto, uma outra célula de extração, mostrado em esquema na figura IV.3. Essa célula consiste simplesmente de um bequer de 600 ml, ao qual foi adaptado uma torneira no fundo, junto à borda da parede lateral, e no mesmo plano da parede do fundo. Nessa célula pode-se, então, empregar agitação magnética, com um procedimento altamente reprodutível. Com a variação da velocidade de agitação conseguiu-se rapidamente coletar quaisquer gotas que aderiram às paredes da célula de extração, e a seguir, já sem agitação, efetuou-se a drenagem das duas fases.

Para evitar dúvidas quanto ao emprego de uma ou outra célula de extração, embora a maioria das experiências tenham sido feitas com a primeira acima descrita, nos referiremos a ela como célula de extração, e a segunda como bequer de extração.

Fig. IV.1 Frasco de extração.

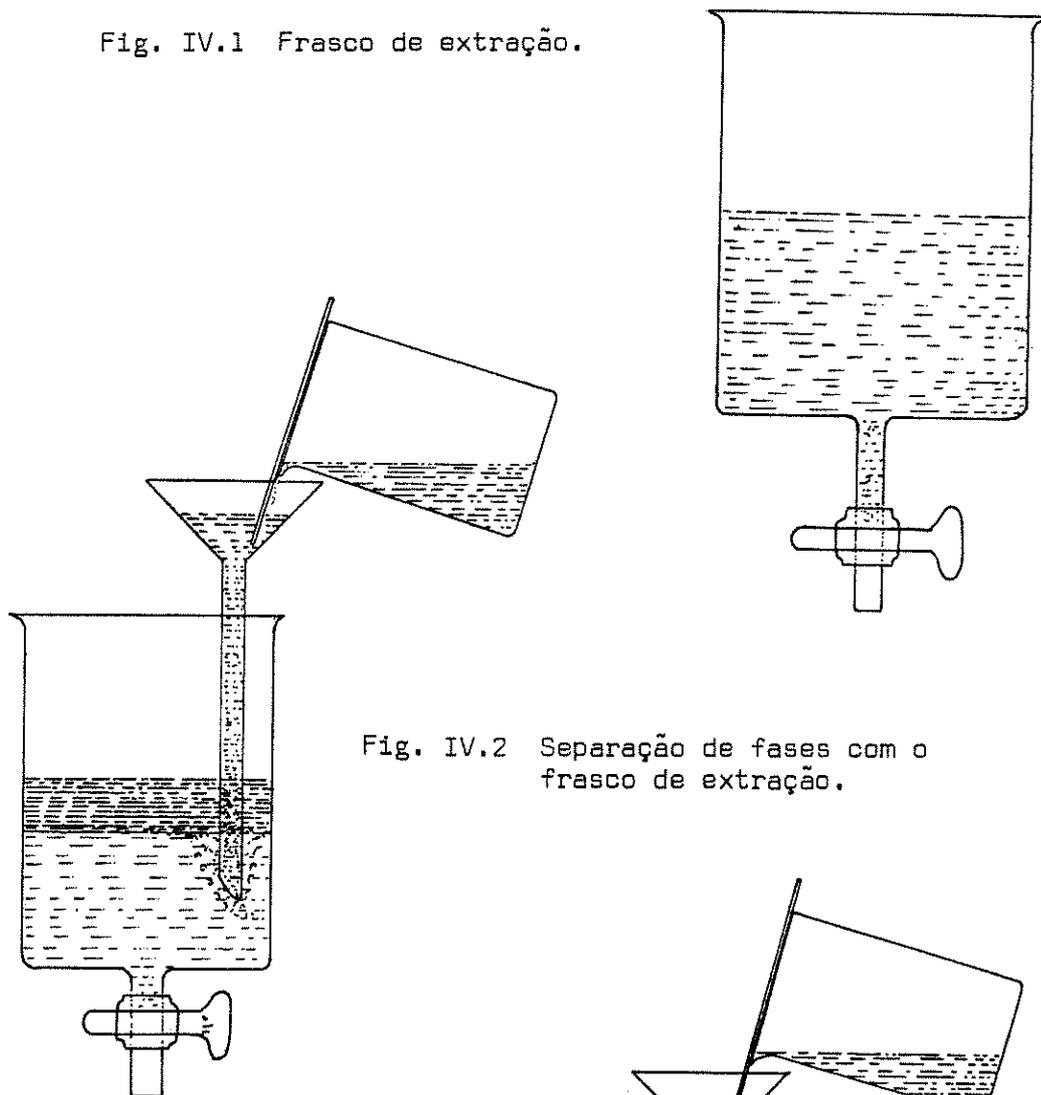


Fig. IV.2 Separação de fases com o frasco de extração.

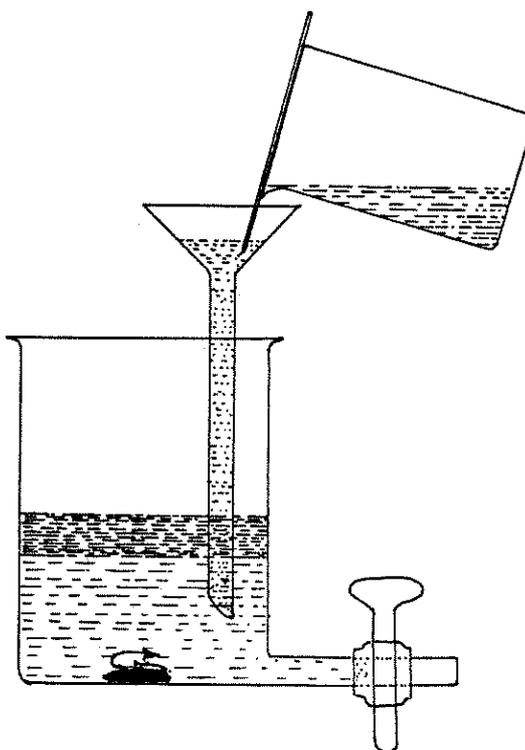


Fig. IV.3 Separação de fases com o bequer de extração.

CAPÍTULO V

Resultados e Discussão

*Arribo, ahora, al inefable centro de mi relato;
empieza, aquí, mi desesperación de escritor.
... ¿ como transmitir a los otros el infinito Aleph,
que mi temerosa memoria apenas abarca?*

Jorge Luis Borges

V.1 Comportamento de ácidos, de bases e de sais na fase única

Sumário: O item V.1 apresenta determinações relativas apenas à fase única, quando ela é tomada como o solvente em estudo. É apresentada uma lista das soluções FU preparadas, e indicação da solubilidade de alguns reagentes em FU. A seguir são apresentadas as curvas de titulação ácido-base, realizadas todas com soluções FU, e finalmente as conclusões sobre a escala pH^0 , que é a escala arbitrária que definimos para usar com soluções FU, visando uma avaliação da concentração hidrogeniônica.

V.1.1 A fase única como solvente

É de se esperar que a solução água-ciclohexano (ou benzeno)-acetona apresente algumas das propriedades da água (como por exemplo dissolver eletrólitos), e algumas das propriedades dos solventes orgânicos (como dissolver não eletrólitos e substâncias insolúveis em água).

Na proporção em que foi usada, FU(10/25/100), respectivamente para volumes de fase aquosa, de solvente extrator e consoluto, temos, desprezando variações de volume: 7,4% de água, 18,5% de ciclohexano (ou benzeno) e 74,1% de acetona. Embora em pequena quantidade, a água deve contribuir notavelmente na qualidade de solvente protônico de alta constante dielétrica. Como veremos em continuação a fase única é assim um solvente com capacidade de dissolver sais, ácidos e bases inorgânicos, dentro de uma faixa de concentração razoável (na maior parte dos casos u-

samos soluções FU 0,10 M), devido à água e até certo ponto à acetona; e ao mesmo tempo dissolver compostos orgânicos e complexos quelatos, sem carga, de íons metálicos, devido ao solvente extrator e à acetona.

Antes de nos decidirmos pelo emprego de acetona como consoluto fizemos experiências qualitativas com metanol e etanol. Para esses álcoois a mistura com água e ciclohexano (ou benzeno) também produz soluções FU, passíveis de serem separadas em duas fases líquidas com a adição de excesso de água. No entanto a separação de fases, comparativamente ao emprego da acetona, não é tão boa. Talvez seja possível controlar melhor o método de separação de fases, e usá-los com vantagens em outras soluções e extrações FU.

Por outro lado o solvente orgânico extrator poderá ser qualquer dos comumente usados, e experiências, também de caráter qualitativo, que realizamos com clorofórmio e tetracloreto de carbono, mostraram que com esses solventes podem-se obter facilmente soluções FU (com acetona, metanol ou etanol), bem como separações de fase.

Nossa opção de acetona, como consoluto, deveu-se ao fato de que ao adicionarmos excesso de água para obter-se a separação de fases, a fase orgânica (o solvente extrator) separa-se com praticamente o mesmo volume usado inicialmente. Isto é, se partimos de uma solução FU contendo 10 ml de ciclohexano (ou benzeno), o volume da fase orgânica após a separação ainda é cerca de 10 ml (possível e provavelmente com alguma acetona presente). No caso do uso de álcoois, o volume da fase orgânica após a separação de fases é em geral maior, contendo uma quantidade apreciável de consoluto.

V.1.2 Solubilidade na fase única

A tabela V.1 apresenta o conjunto de soluções FU preparadas. Era nossa intenção inicial usar soluções de concentração 0,10 M para os diversos reagentes em estudo, mas dois problemas relativos à solubilidade se apresentaram: um, a própria solubilidade do reagente na água, e o outro a sua solubilidade na fase única. A solubilidade em água já é

problema, pois para o preparo de uma solução FU 0,10 M a solução aquosa correspondente a ser preparada deve ser de 1,35 M (dada a proporção que usamos de 7,4% de fase aquosa), o que para muitos sais é uma concentração bastante elevada.

Para a maioria dos reagentes foi possível preparar soluções 1,35 M em fase aquosa e 0,10 M FU. Para o ácido acético e seus dois sais, o de sódio e o de amônio, a solução 0,10 M FU é instável, e se para-se uma segunda fase, mais densa. Mesmo as soluções empregadas, 0,050 M FU, ainda apresentam um pouco desse fenômeno, mas podem ser usadas homogeneizando-se as soluções sob forte agitação. Quando preparadas com ciclohexano essas soluções FU apresentam-se um pouco menos instáveis.

NaCl e NH_4Cl apresentam intensa precipitação em suas soluções FU 0,10 M; as soluções preparadas, 0,020 M FU, não apresentaram esse problema.

Ácido sulfúrico não foi usado, pois embora o ácido em si possa ser preparado facilmente em solução FU 0,10 M, seu sal de sódio é notavelmente insolúvel em fase única. Soluções FU de Na_2SO_4 diluídas até 50 vezes (2×10^{-3} M FU) ainda apresentaram partículas sólidas em suspensão devido à precipitação. Dado que o sódio é um íon comum em quase todas as análises e determinações, preferimos não usar ácido sulfúrico em nossas experiências.

Outro reagente, do qual se poderia tentar tirar grande proveito, mas que infelizmente também mostrou possuir baixíssima solubilidade em FU, é o sal sódico do ácido etilenodinitrilo tetracético (EDTA), para o qual só conseguimos preparar soluções FU da ordem de 0,0002 M. O próprio EDTA, em sua forma de ácido, também apresenta essa ordem de solubilidade.

V.1.3 Titulações em fase única frente a pH^0

Nas páginas seguintes apresentamos as curvas de titulação obtidas em FU e em relação à escala pH^0 . O volume titulado foi sem-

Tabela V.1

Soluções aquosas e FU preparadas.

Composição: (fase aquosa/solvente extrator/consoluto)

Relação em volume: (10/25/100)

Solvente extrator: ciclohexano ou benzeno

Consoluto: acetona

Nessa proporção, uma solução FU 0,10 M é preparada a partir de uma solução aquosa 1,35 M.

Solução	Fase aquosa (M)	Fase Única (M)
HCl	1,35	0,10
HNO ₃	1,35	0,10
HClO ₄	1,35	0,10
H ₂ SO ₄	1,35	0,10
H ₃ PO ₄	1,35	0,10
HAc	1,35	0,10-0,050 (1)
ac. oxálico	0,675	0,050 (2)
ac. tartárico	1,35	0,10
ac. cítrico	1,35	0,10
NaOH	1,35	0,10
NH ₄ OH	1,35	0,10
NaAc	1,35	0,10-0,050 (1) (3)
NH ₄ Ac	1,35	0,10-0,050 (1)
NaNO ₃	1,35	0,10
NH ₄ NO ₃	1,35	0,10
biftalato de K	0,224	0,0165 (2)
NaF	0,675	0,050 (2)
NaCl	1,35	0,020 (4)
NH ₄ Cl	1,35	0,020 (4)
Na ₂ SO ₄	1,35	----- (5)
KH ₂ PO ₄	1,35	0,10
EDTA	0,270-0,0270	0,00020 (2) (4)

- (1) solução FU 0,10 M é instável, e tende a separar-se em duas fases.
- (2) substância pouco solúvel em água, impede o preparo de solução aquosa 1,35 M.
- (3) a solução 0,05 M FU é estável em ciclohexano, mas ligeiramente turva em benzeno.
- (4) precipitação em solução FU mais concentrada.
- (5) solução FU praticamente insolúvel.

pre de 50 ml. Para facilitar a comparação das curvas, as concentrações dos reagentes referem-se ao volume adicionado em 50 ml de solução titulada, e não à concentração de reagente nos 50 ml titulados.

A mesma série de titulações foi realizada para soluções FU com ciclohexano e com benzeno. Para esse tipo de estudo, as curvas não apresentam variação quando se usa um ou outro solvente, como se pode verificar na figura V.1.

Para os demais gráficos apresentamos apenas uma curva, que é válida para os dois solventes. Quanto ao comportamento geral, e aos valores numéricos de pH^0 , elas se apresentam iguais. Não se pode in-

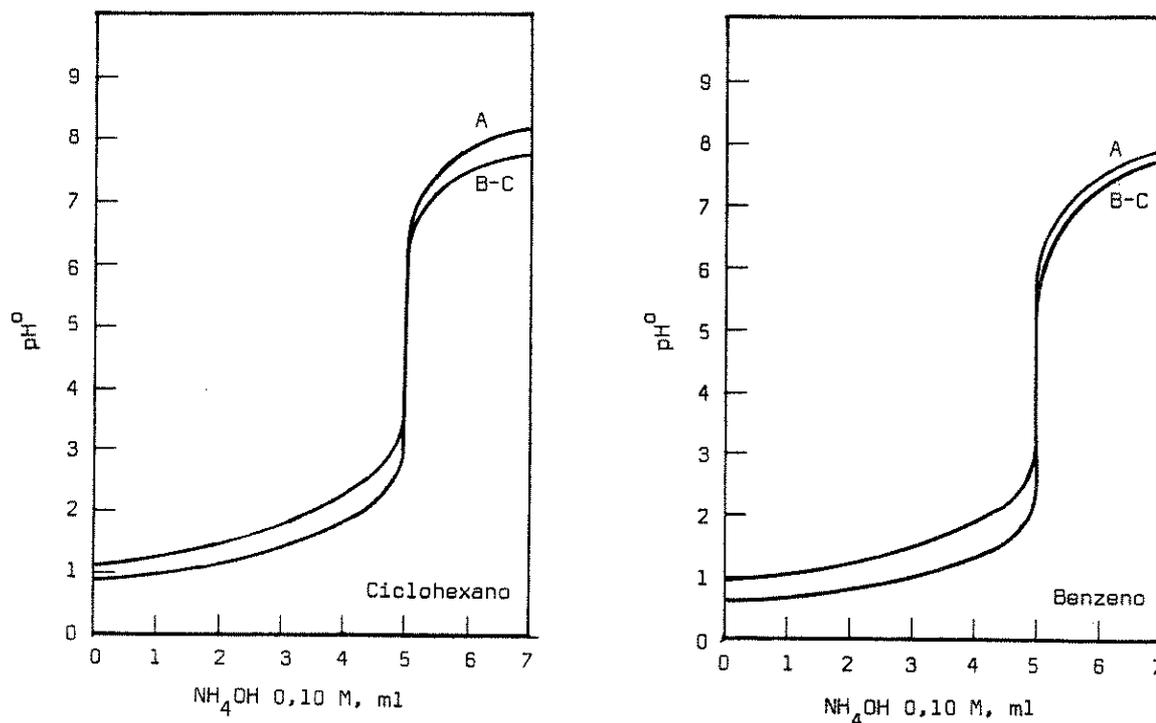


Fig. V.1 Titulação em FU de soluções 0,10 M de ácidos, com NH_4OH 0,10 M.
 A - 5 ml HNO_3 0,10 M; B - 5 ml HCl 0,10 M; C - 5 ml HClO_4 0,10 M. Volume total: 50 ml.

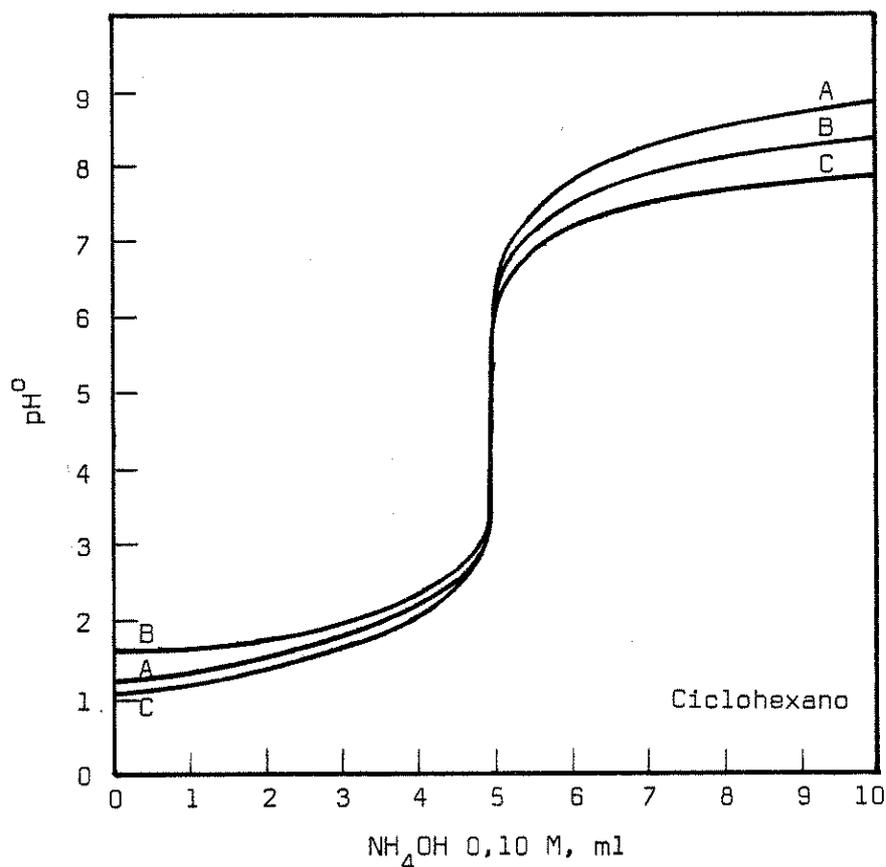


Fig. V.2 Titulação em FU de soluções 0,10 M de ácido nítrico, com NH_4OH 0,10 M.

A - 5 ml HNO_3 0,10 M; B - 5 ml HNO_3 0,10 M e 10 ml NH_4NO_3 0,10 M; C - 5 ml HNO_3 0,10 M, 10 ml NaAc 0,05 M e 10 ml HAc 0,05 M. Volume total: 50 ml.

ferir, contudo, que as duas escalas sejam iguais, isto é, não se conhece o valor real da concentração hidrogeniônica nem para um nem para outro caso.

As curvas da figura V.1 apresentam as titulações dos ácidos HNO_3 , HClO_4 e HCl com NH_4OH . As curvas têm o aspecto de curvas de titulação ácido forte-base forte em solução aquosa, indicando que os três ácidos devem apresentar em FU uma alta dissociação, e que NH_4OH não se comporta, em fase única, como uma base fraca.

As curvas da figura seguinte, V.2, já apresentam um interesse maior para o nosso estudo. Elas mostram que a escala arbitrária de pH^0 está respondendo efetivamente à variação da concentração hidrogeniônica, sem responder a outros íons. Aqui temos um ácido, no caso HNO_3 ,

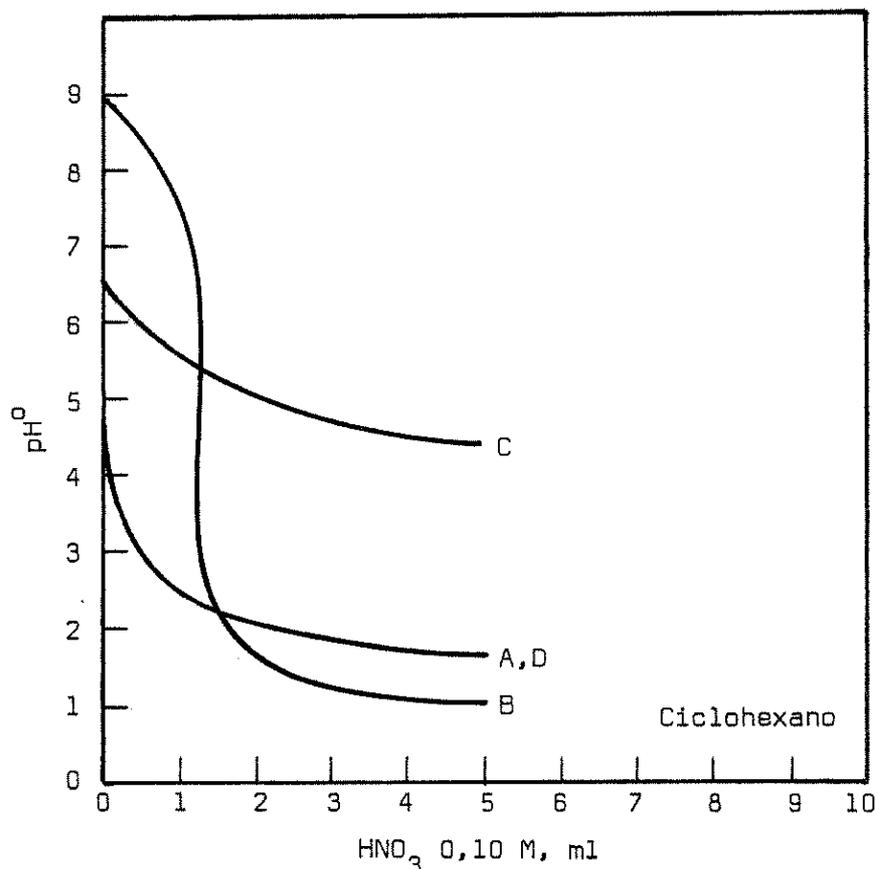


Fig. V.3 Titulação em FU de vários sais, com HNO_3 0,10 M.

A - 50 ml NH_4NO_3 0,10 M; B - 50 ml NaAc 0,10 M; C - 50 ml 4 biftalato de potássio 0,016 M; D - 50 ml NaNO_3 0,10 M.

titulado com NH_4OH em três situações diferentes: apenas o ácido, o ácido em presença de um íon comum (adição de NH_4NO_3); o ácido em presença de uma mistura equimolar de ácido acético e acetato de sódio. Nos três casos a variação de pH^0 a 5,0 ml continua a ser nítida e acetuada.

A resposta do eletrodo de vidro unicamente para íons H^+ , sem a interferência de outros íons presentes, mostra-se ainda nas figuras seguintes, V.3, V.4 e V.5. Nestes gráficos temos a titulação de 50 ml de soluções de NH_4NO_3 , NaAc, biftalato de potássio e NaNO_3 , com os ácidos HNO_3 , HClO_4 e HCl . A superposição das várias curvas, mostrando a não influência dos ânions dos ácidos, com respeito à medida, é notável.

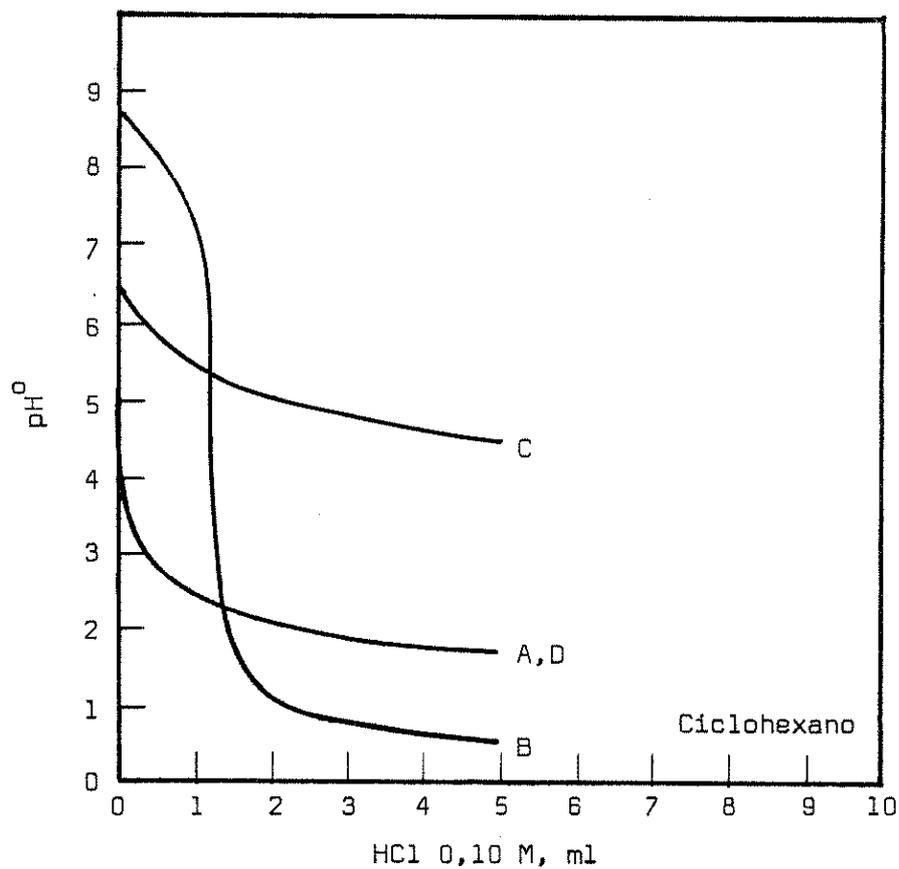


Fig. V.4 Titulação em FU de vários sais, com HCl 0,10 M.

A - 50 ml NH_4NO_3 0,10 M; B - 50 ml NaAc 0,10 M; C - 50 ml biftalato de potássio 0,016 M; 50 ml NaNO_3 0,10 M.

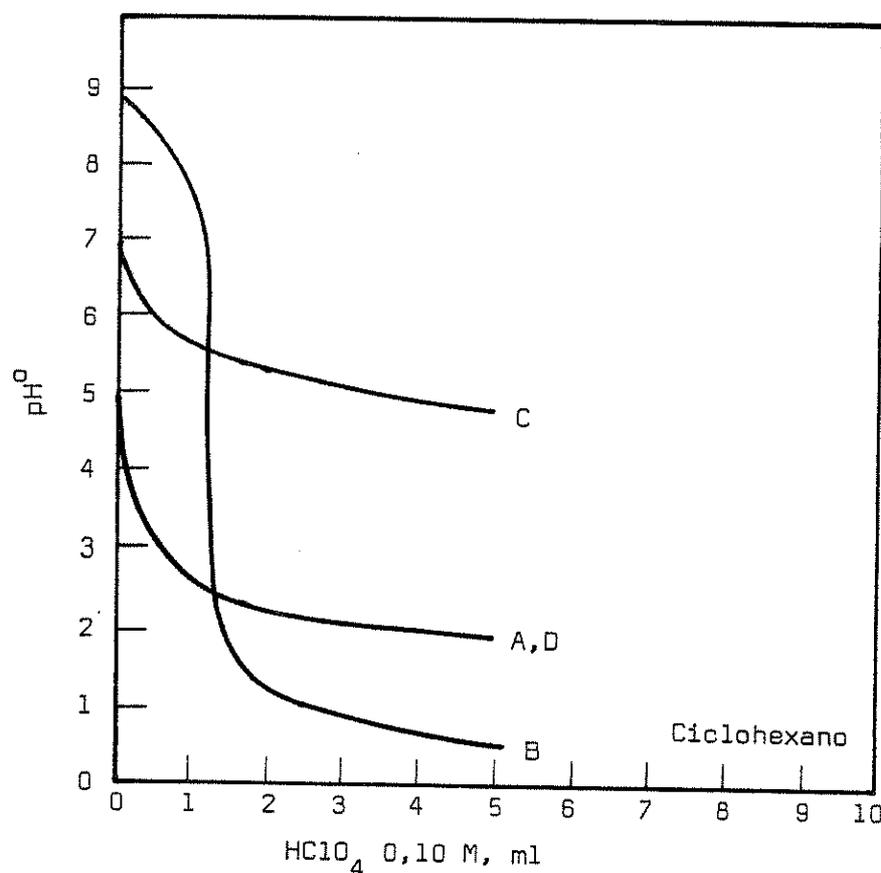


Fig. V.5 Titulação em FU de vários sais, com HClO_4 0,10 M.

A - 50 ml NH_4NO_3 0,10 M; B - 50 ml NaAc 0,10 M; C - 50 ml biftalato de potássio 0,016 M; D - 50 ml NaNO_3 0,10 M.

Outra informação nos dão essas curvas: é que o acetato de sódio, embora funcionando como base, é indesejável para o acerto de pH^0 em determinado valor, uma vez que se comporta como uma base forte, variando bruscamente o pH^0 de 7 até 2. Já os outros três sais apresentam faixas em que se pode considerar a solução como razoavelmente tamponada, podendo servir, portanto, de excelentes meios para ajuste de pH^0 nas experiências de complexação e extração.

Afora esses resultados, um outro fato pôde ser verificado, ao realizarmos as experiências de extrações (item V.3), e que estu-

dos futuros poderão melhor esclarecer: o efeito tampão em fase única parece estar fortemente ligado seja diretamente à força iônica da solução, seja à quantidade de sais presentes. Em muitas determinações, ao tentarmos ajustar o pH° , a quantidade de ácido (ou base) necessária para variar pH° de um mesmo valor para outro, dependia da quantidade de sais já adicionados. Esse efeito, no entanto, não aparece nas curvas de titulação aqui apresentadas.

V.1.4 Conclusões sobre a escala arbitrária de pH⁰

D'une manière générale, mesurer est une opération tout humaine, qui implique qu'on superpose réellement ou idéalement deux objets l'un à l'autre un certain nombre de fois. La nature n'a pas songé à cette superposition. Elle ne mesure pas, elle ne compte pas davantage.

Henry Bergson

O estudo da complexação e da extração em FU, com o objetivo de transformá-la em uma técnica analítica de separação, necessitava que se elegesse uma função de acidez que pudesse ser facilmente medida ou calculada.

Uma primeira escolha poderia ser a medida do pH da fase aquosa, com a qual se obteria a FU, e relacionar esse valor com as variáveis em estudo. Esse processo, contudo, não possibilitaria a liberdade, de interesse prático, de se variar a acidez à vontade, uma vez obtida a fase única, pois não teríamos meios de medir ou avaliar essa acidez. Uma das tentativas, posta de lado, foi a de se correlacionar a leitura obtida diretamente no pHmetro com soluções FU, com as leituras de soluções aquosas de mesmo volume e contendo a mesma quantidade de ácidos, de bases e de sais. Verificamos após algumas experiências, no entanto, a não existência de correlação entre essas leituras.

Uma outra alternativa poderia ser empregada: utilizar diretamente os valores lidos no pHmetro, para as soluções FU, como uma escala de referência de acidez. Para um uso puramente analítico, interessaria saber se uma solução FU pudesse estar com uma acidez maior, menor ou igual a outra, sem que se necessitasse conhecer a concentração hidrogeniônica real.

Bates⁽³⁾ esclarece que a escolha de uma função de acidez depende muitas vezes da natureza do sistema em uso e da maneira como a informação será utilizada. Em nosso caso bastaria que a escala de referência usada fosse coerente (no sentido de que maior acidez apresentasse leitura menor na escala do pHmetro, mesma acidez mesma leitura, e acidez menor uma leitura maior), e respondesse apenas aos íons hidrogênio.

A coerência seria simples de se verificar, mas a res-

posta devida somente a íons hidrogênio não seria tão simples.

A escala arbitrária, ou nominal, de acordo com os dados apresentados nas curvas de titulação, comporta-se de maneira coerente, e o eletrodo de vidro responde apenas à concentração hidrogeniônica. Os cátions que poderiam apresentar problemas e seriam usados normalmente, sódio e amônio, não apresentam problema algum. A presença de diferentes ânions foi também experimentada, e as curvas mantiveram-se as mesmas. Portanto, para uso estritamente analítico, em que se deseja uma maneira de se reproduzir a concentração de íons hidrogênio em solução, ela é perfeitamente aplicável. O estudo sugere que, trabalhando-se em outros sistemas, com outros solventes, bastará obter-se algumas dessas titulações para uma averiguação do comportamento da escala nesse outro meio (vide apêndice II).

A similaridade entre as curvas obtidas com ciclohexano e com benzeno não significa que, para um mesmo valor numérico de pH^0 , soluções FU com esses dois solventes apresentem a mesma acidez; essa poderá ser bem próxima, mas não se pode dizer a priori que sejam iguais. Por isso, em nosso estudo, ao compararmos o comportamento da complexação, ou extração, dos diversos íons, com relação aos dois solventes, não estaremos comparando valores de pH^0 .

V.2 Comportamento da complexação de íons metálicos em fase única

Sumário: No item V.2 prosseguimos com o estudo em f.u., agora verificando o comportamento de íons metálicos com respeito à complexação com TTA. A primeira parte (V.2.1) refere-se apenas ao estudo com Fe; a segunda (V.2.2) ao estudo com Cu e com Co. Esses estudos são feitos através de curvas de absorvância (A) versus pH^0 , obtidas ou por titulação espectrofotométrica, ou pela leitura de A em várias soluções f.u. com diferentes valores de pH^0 . Foram observadas variações de A e de pH^0 com o tempo. Fe parece ser complexado diretamente a $\text{Fe}(\text{TTA})_3$ (método da razão molar). A terceira parte (V.2.3) trata da possibilidade de se dosar colorimetricamente um metal em f.u.; Fe é tomado como exemplo, e é apresentada uma curva de calibração. A quarta parte (V.2.4) estuda, em particular, e a partir de espectros obtidos, a influência de fluoreto na complexação de Fe e de Cu com TTA.

Em fase única a complexação pode ser estudada da mesma forma como se procede para o estudo da complexação em meio aquoso. No caso particular de termos um complexo colorido, que apresente absorção em algum comprimento de onda onde nem o complexante e nem o íon metálico apresentem, é possível construir-se curvas de absorvância versus pH^0 , que indicarão a quantidade de íon metálico complexado em função de pH^0 . Uma curva desse tipo obtém-se facilmente por titulação espectrofotométrica, concomitante com a leitura de pH^0 .

Uma vez obtida a curva, ela representa também uma curva de extração ideal, ou teórica. Ou seja: se admitirmos que temos meios de se-

parar as fases sem variar (aumentando ou diminuindo) a quantidade do íon complexado, essa curva representará a curva de extração (%E) em função de pH^0 .

Na verdade, é imaterial que possamos ou não obter experimentalmente essa curva de extração em todos os seus pontos, pois nos interessa unicamente a sua forma e localização, já que na prática estamos interessados apenas em seus pontos extremos, de pH^0 referente à maior e à menor extração. Além disso, o estudo da fase única com respeito a ácidos e bases indica a existência de regiões de pH^0 possíveis de serem tamponadas, e portanto capazes de fornecer extrações sem modificação na complexação.

Do ponto de vista puramente experimental a possibilidade de se obter uma curva de complexação que represente a curva de extração apresenta uma conveniência bastante grande: um tempo relativamente curto basta para se obter uma curva com um número elevado de pontos, enquanto para a obtenção de uma curva de extração, mesmo com um número relativamente pequeno de pontos, o tempo e o trabalho são de uma ordem de grandeza bem maior.

Do exposto, infere-se a vantagem e o interesse em se fazer em separado o estudo do comportamento de íons metálicos com o quelante, em relação à fase única e em relação à extração.

V.2.1 Complexação de Fe(III)-TTA*

A figura V.6-A apresenta uma das curvas de complexação de Fe com TTA que obtivemos por titulação espectrofotométrica em FU. Para transformá-la em uma curva de extração teórica, basta normalizar a escala de absorbância, tomando-se o ponto máximo da curva como 100%. Para melhor efeito de comparação, a figura V.6-B apresenta uma curva típica de extração líquido-líquido convencional, Fe-TTA em benzeno, com %E versus pH⁽³²⁾.

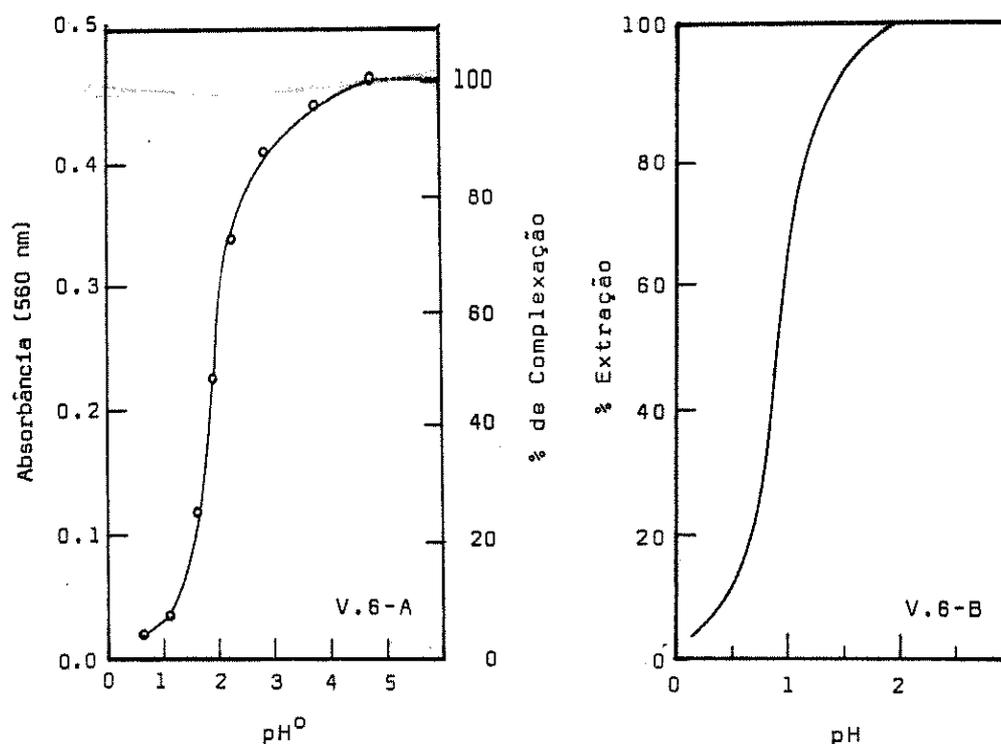


Fig. V.6 A - Complexação de Fe-TTA em FU.

Fe: 250 µg (cloreto). TTA adicionado: 10 ml 0,10 M. Solvente: ciclohexano. Consoluto: acetona. FU (10/25/100). Volume total: 54 ml. Adição de NaAc 0,10 M eq.

B - Curva típica de extração líquido-líquido convencional de Fe(III)-TTA. Solvente: benzeno. TTA: 0,15 M. (ref. 32).

* Em nosso trabalho empregamos ferro, cobre e cobalto sempre nos estados de oxidação de Fe(III), Cu(II) e Co(II), e por essa razão omitiremos daqui por diante a valência na notação.

V.2.1.1 Efeito da concentração de TTA

Ao diminuir a concentração de TTA, as curvas de complexação deslocam-se para valores de pH^0 maiores, o que é mostrado na figura V.7. Para essas curvas temos: volume total 54 ml; ferro 250 μg ; TTA, para as curvas A, B e C, respectivamente: 10 ml TTA 0,10 M, 10 ml TTA 0,010 M e 2 ml TTA 0,010 M; solvente ciclohexano e consoluta acetona. Calculando-se a concentração de TTA no volume total, teremos: $1,8 \times 10^{-2}\text{M}$, $1,8 \times 10^{-3}\text{M}$ e $3,6 \times 10^{-4}\text{M}$.

Para efeito de avaliação da quantidade complexada, após a titulação efetuou-se a separação de fases (fase única adicionada a 100 ml de água) e as porcentagens de Fe extraídas foram: A: 96%, B: 97% e C: 89%.

Esses dados podem ser assim considerados:

- os deslocamentos das curvas podem ter duas fontes a saber: uma, para baixas concentrações de TTA a competição de íons hidrogênio e de Fe em relação ao íon enolato (TTA^-) torna-se maior, e, portanto, a neutralização do meio favorece a complexação; outra, a velocidade de complexação torna-se cada vez menor, e como durante o tempo de uma titulação não se chega ao ponto de equilíbrio, o efeito aparece sob o aspecto de deslocamento nas curvas. Esse problema cinético existe de fato, e será discutido mais adiante;
- o comportamento observado na complexação, em função da concentração de TTA, poderá ser fator importante na separação de íons de uma mistura, podendo-se empregar concentrações baixas do quelante para evitar a complexação de um íon, enquanto outro ainda se mantém numa faixa de reação completa;
- em relação à quantidade estequiométrica necessária para reagir com o Fe presente (relação 3 moles de TTA para 1 de Fe) a terceira extração apresenta um excesso de

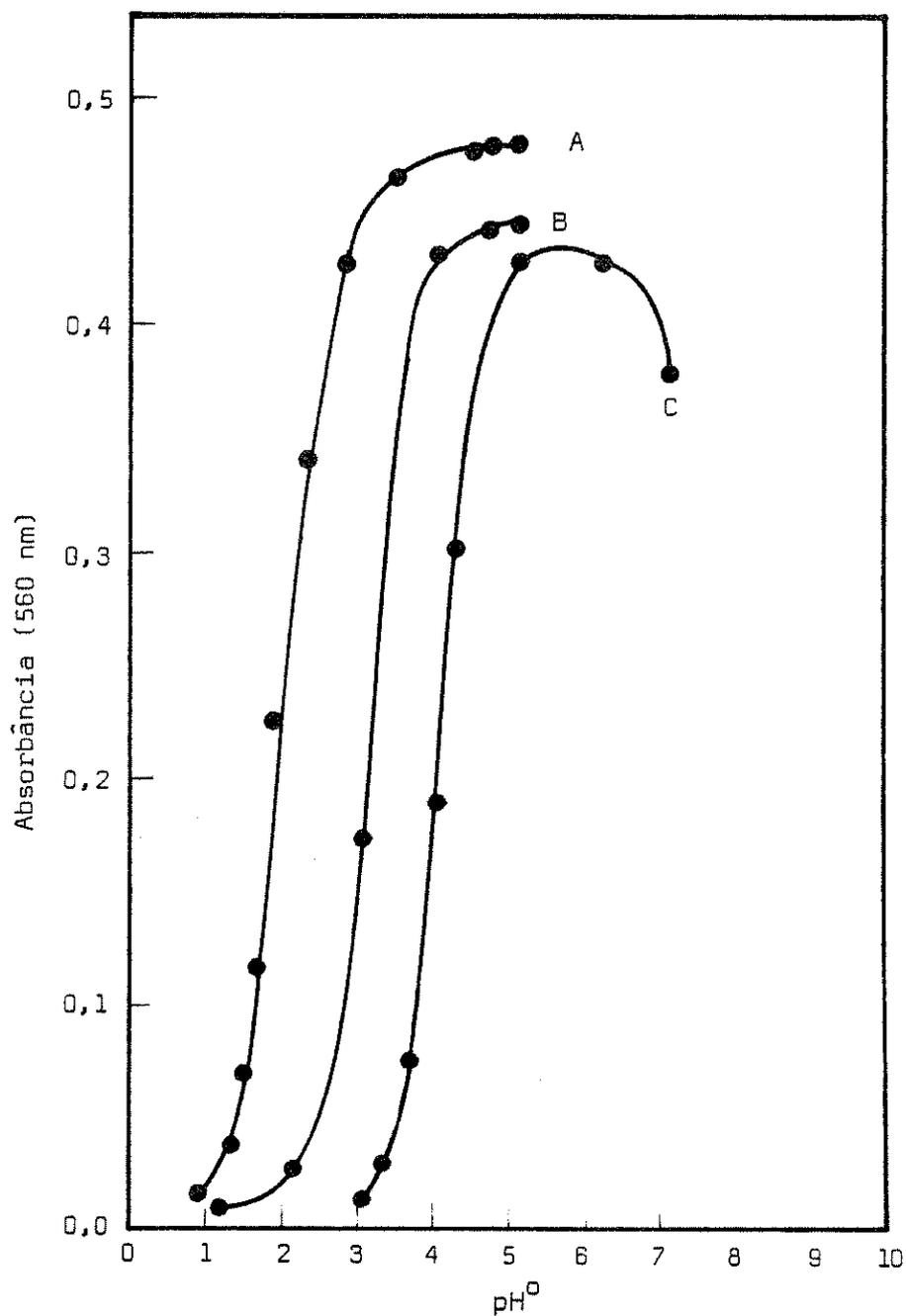


Fig. V.7 Complexação de Fe-TTA em FU. Efeito da concentração do quelante.

Fe: 250 μ g (cloreto). Solvente: ciclohexano.
 Consoluto: acetona. FU (10/25/100). Volume total: 54 ml. Adição de NaAc 0,10 M aq.. TTA adicionado: A - 10 ml, 0,10 M; B - 10 ml, 0,010 M; C - 2 ml 0,010 M.

menos de duas vezes; a tabela seguinte apresenta a relação molar e as porcentagens de extração:

TABELA V.2

Complexação e Extração de Fe com TTA
pela técnica de Fase Única

Fe: 250 µg. FU(10/25/100). Solvente: ciclohexano
Consoluto: acetona. Separação de fases: adição
de 100 ml de água. Volume da f.u. 54 ml.

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

* Refere-se às curvas da Fig. V.7.

Note-se que a curva C da figura V.7 apresenta um máximo, e a extração foi feita em um ponto bem além desse máximo, o que justifica em parte a menor porcentagem de extração nesse terceiro caso, apenas 89%. Conquanto o estudo de extração em fase única seja apresentado separadamente no item V.3, seria interessante comparar já aqui esses dados obtidos com alguns dos resultados existentes na literatura de extração convencional. Estudando o sistema Fe-TTA, Khopkar e De⁽³²⁾ encontraram porcentagens de extração bastante baixas quando a concentração do quelante no solvente orgânico (benzeno) era reduzida abaixo de 0,15 M. A tabela V.3 resume esses resultados (o número de moles de TTA presentes foi calculado dos valores dos volumes e das molaridades empregados).

Esses dois quadros de resultados realçam um fato importante: na extração convencional a reação entre o quelante e o íon metálico dá-se na fase aquosa, e como a solubilidade dos quelantes em geral é baixa em meio aquoso (para TTA em meio fracamente ácido apenas cerca de 2,5% acha-se na fase aquosa⁽⁵⁴⁾) é necessário empregar-se solu-

ções razoavelmente concentradas de quelante na fase orgânica. Já em fase única não há necessidade desse gasto excessivo do complexante: todo ele se encontra em disponibilidade para reação.

TABELA V.3

Extração (convencional) de Fe com TTA *

Efeito da concentração de TTA

Fe: 200 µg. Solvente: benzeno (10 ml).

Moles de TTA	Relação molar TTA/Fe	% E
$1,5 \times 10^{-3}$	430	100
$7,5 \times 10^{-4}$	215	88,5
$3,0 \times 10^{-4}$	86	85,0
$1,5 \times 10^{-4}$	43	58,5
$8,0 \times 10^{-5}$	23	18,5

* Khopkar e De⁽³²⁾.

V.2.1.2 Complexação e dissociação de Fe-TTA em FU

Após a complexação do Fe com TTA em f.u. é possível fazer-se uma titulação de volta com ácido, e obter-se a curva de dissociação. Duas curvas desse tipo são apresentadas na figura V.8, para duas diferentes concentrações de TTA: $3,7 \times 10^{-4}$ M (2 ml TTA 0,010 M em 54 ml de solução f.u.) e $7,4 \times 10^{-3}$ M (2 ml TTA 0,20 M em 54 ml de solução f.u.).

Para a concentração maior do quelante vê-se que as curvas seguem traçados diferentes, o que parece significar que não representam, ou pelo menos uma delas, condições de equilíbrio.

O estudo pormenorizado de curvas desse tipo, para vários íons, poderá indicar a possibilidade de separações pela dissociação (descomplexação, nos parece seria termo mais correto, embora vir-

gem na literatura química) na f.u. dos quelatos mais fracos, permanecendo em solução apenas os fortemente ligados.

Variações na cinética de complexação (e/ou dissociação) também poderão eventualmente oferecer vantagens em determinadas separações.

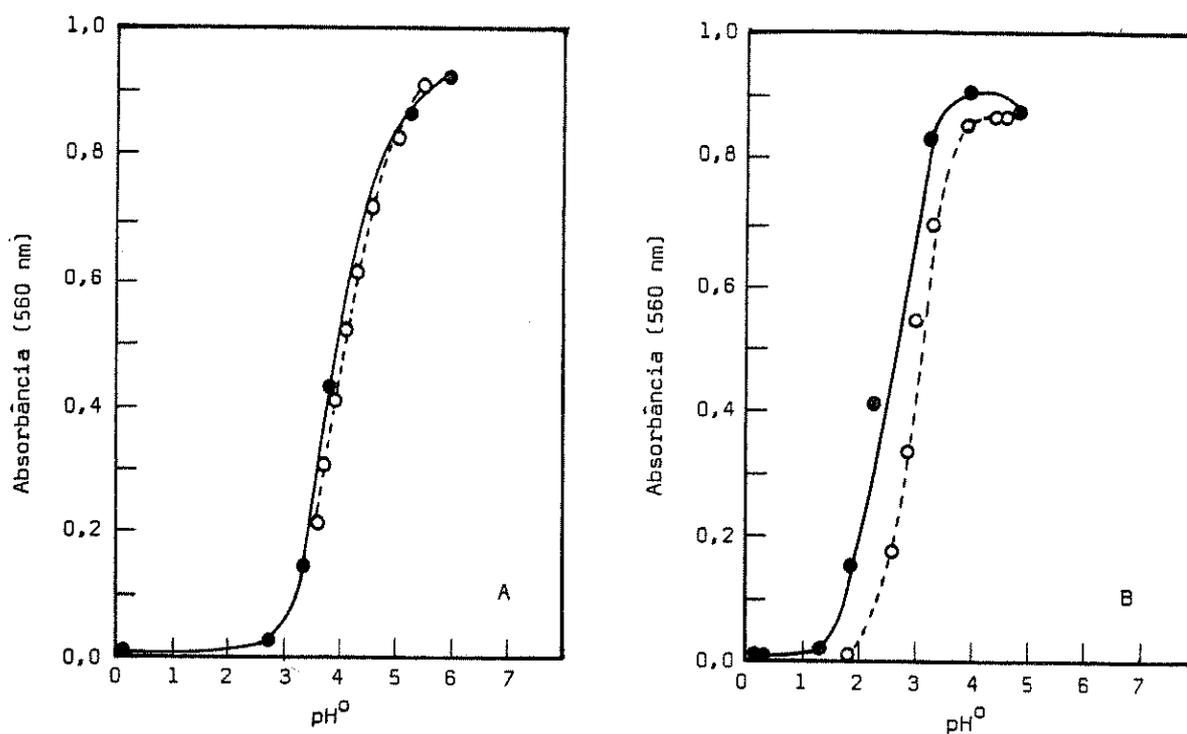


Fig. V.8 Complexação e dissociação de Fe-TTA em FU.

Fe: 250 µg (cloreto). Solvente: ciclohexano. Consoluto: acetona. FU (10/25/100). Volume total: 54 ml. TTA adicionado: A - 2 ml, 0,020 M; B - 2 ml 0,20 M. ● - adição de NaAc aq. 0,10 M; ○ - adição de HCl aq. 0,050 M.

V.2.1.3 Efeito do meio na complexação de Fe-TTA

As curvas seguintes foram obtidas pela leitura da absorbância de várias soluções com pH° diferente (em contraste com as curvas anteriores, que são de titulação espectrofotométrica). Primeiramente, na figura V.9, temos o efeito de se aumentar o pH° com duas bases diferentes. Os dados foram obtidos com 250 μg de Fe (meio clorídrico; pH da solução de Fe: 1,9), com a adição de 2 ml de TTA 0,010 M, sendo que essa quantidade é de apenas 1,5 vezes a quantidade estequiométrica necessária para a complexação do Fe presente. Em cada série destas experiências uma solução a mais era preparada, contendo uma quantidade bem maior de TTA, de modo a se poder avaliar a complexação total.

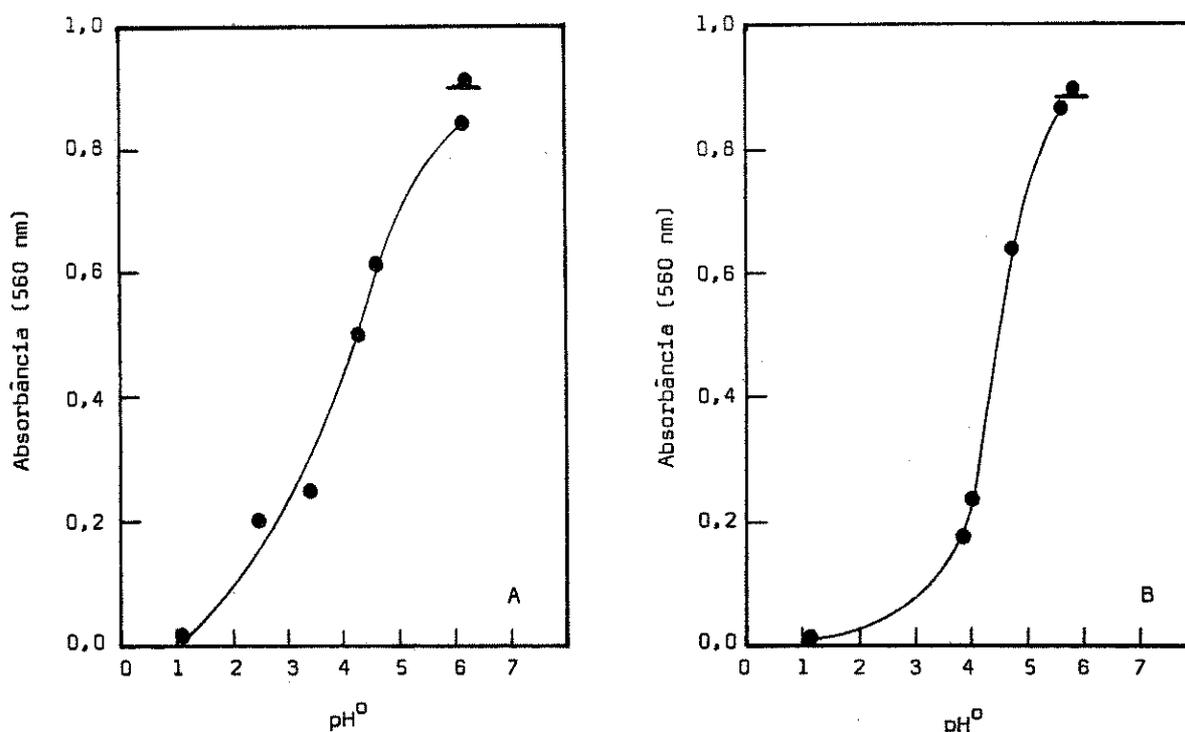


Fig. V.9 Complexação de Fe-TTA em FU.

Fe: 250 μg (cloreto). Solvente: ciclohexano. Consoluto: acetona. FU (10/25/100). Volume total: 54 ml. TTA adicionado: 2 ml, ● - 0,010 M; ◐ - 0,20 M. Curva A: adição de NH_4OH 0,10 M eq.; curva B: adição de bórex 0,10 M eq..

Neutralizando-se as soluções com bórax 0,10 M aq. (fig. V.9-B), a curva tem mais ou menos o mesmo aspecto (comportamento) que a curva de titulação com NaAc (fig. V.7); já a neutralização com NH_4OH 0,10 M (fig. V.9-A) faz com que a curva se apresente distorcida. Essa distorção, que se obteve em várias outras curvas, requererá um estudo maior em trabalhos posteriores; parece-nos, no entanto, que se deve a efeitos cinéticos, indicando que embora em fase única a complexação seja bem rápida, nem por isso ela é suficientemente rápida para que não se observem efeitos desse tipo.

Desprezando-se a distorção dessa curva vemos que em ambos os casos a complexação dá-se em sua maior parte entre pH^0 3,5 e 5,0, o que as faz praticamente coincidir com a curva C da figura V.7, obtida com acetato de sódio e TTA na mesma concentração, apenas naquele caso empregando-se a titulação espectrofotométrica.

Ao se variar o meio de clorídrico para perclórico, e tentar obter o mesmo tipo de curvas da figura V.9, o resultado foi totalmente anômalo, como se pode observar na figura seguinte, V.10.

Os dez pontos mais abaixo (apenas ligados entre si por uma linha pontilhada), foram obtidos com 2 ml de TTA 0,010 M como nas curvas anteriores, e se apresentam de maneira tão irregular que seria desarrazoado tentar ajustá-los a qualquer tipo de curva. No entanto comparando-se com os valores de absorvância das duas curvas anteriores, em meio clorídrico, todos esses pontos apresentam alta absorvância, indicando maior facilidade na complexação de Fe-TTA em meio perclórico. Nessa mesma figura, V.10, são apresentados pontos obtidos com valores bem mais altos de concentração de TTA, ou seja para 2 ml de TTA 0,20 M e 10 ml de TTA 0,20 M (que no volume de 54 ml dão os valores de concentração indicados na figura).

Inicialmente, o que de importante se pode concluir, é que a complexação está de fato ocorrendo a valores bem baixos de pH^0 . Mesmo com TTA $3,7 \times 10^{-4}$ M (fig. V.10) temos pelo menos dois pontos, a pH^0 2 e próximo a zero, em que a complexação é de mais de 50% (tomando-se o valor de absorvância 0,92 como o de complexação completa). Em meio

clorídrico (fig. V.7), só para concentrações maiores de TTA obtivemos alguma complexação a pH° 2, e em nenhum caso complexação com pH° próximo a zero.

Isso leva à conclusão imediata de que o cloreto, em fase única, compete ativamente com TTA em relação ao íon Fe. O início da curva de complexação Fe-TTA em meio perclórico situa-se em valores de pH° abaixo de zero, e dada a escala de pH° que usamos, não poderíamos obter esse início de curva.

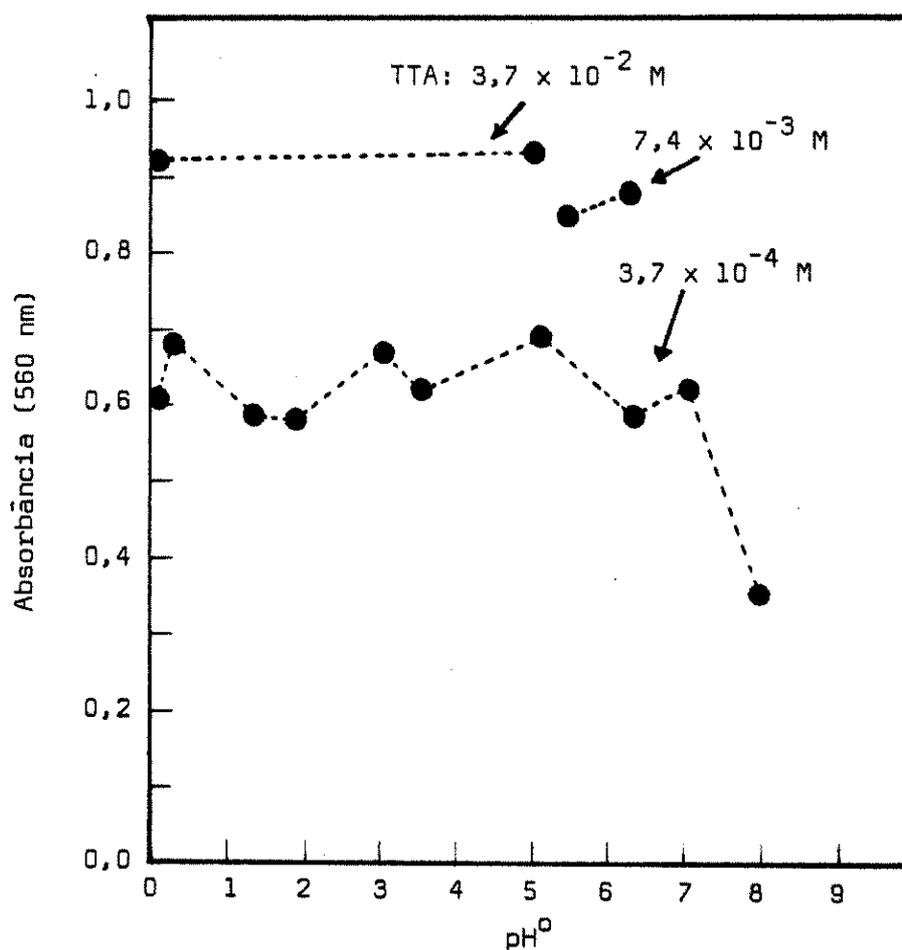


Fig. V.10 Complexação de Fe-TTA em FU.

Fe: 250 μg (perclorato). Solvente: ciclohexano. Consoluto: acetona. FU (10/25/100). Volume total: 54 ml. Adição de NH_4OH 0,10 M aq. Na figura indica-se a concentração de TTA na FU.

Possivelmente, não complexando o íon Fe , o íon perclórico permite uma competição ativa entre a hidrólise e a complexação com TTA, daí os valores irregulares da fig. V.10.

Procuramos, portanto, obter uma outra curva de complexação em meio perclórico, apenas com concentração elevada de TTA.

As soluções foram preparadas em balões de 25 ml, contendo cada um 200 μg de Fe (em meio perclórico). Os valores de pH° abaixo de 1,5 foram obtidos pela adição de mais ácido perclórico, HClO_4 aq., e para valores maiores foi adicionado NaAc 0,10 M f.u.. Sendo

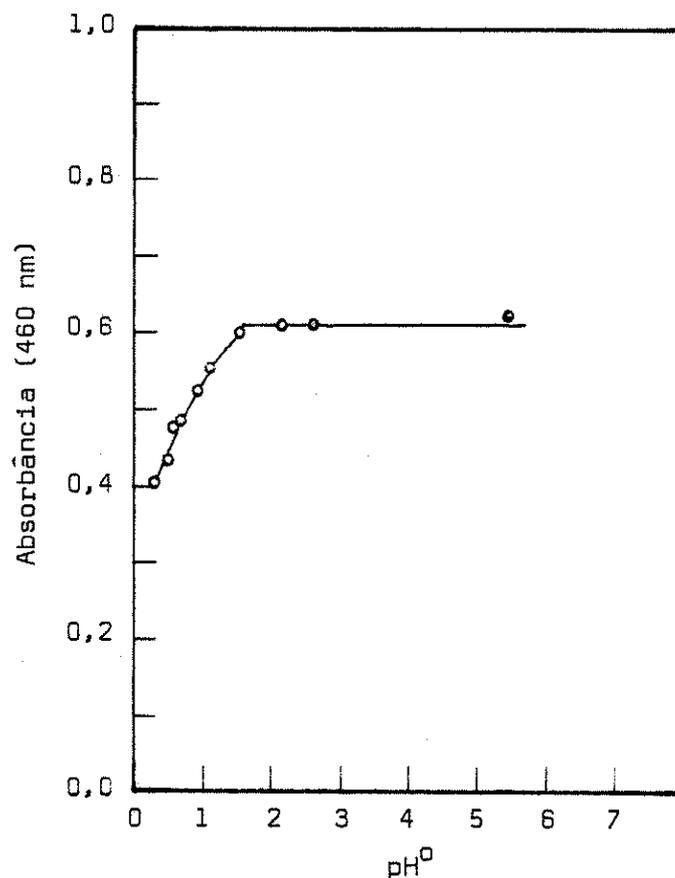


Fig. V.11 Complexação de Fe-TTA em FU.

Fe : 200 μg (perclorato). TTA adicionado: 2,5 ml, 0,15 M. Solvente: ciclohexano. Consoluto: acetona. FU (10/25/100). Volume total: 25,0 ml. Adição de NaAc FU 0,10 M.

a concentração de TTA mais elevada fizemos as leituras a 460 nm, que é um ponto onde o espectro de Fe-TTA apresenta um leve patamar (v. pg. 77). A concentração de TTA nesse volume é de $1,5 \times 10^{-2}$ M (2,5 ml de sol. de TTA 0,15 M em 25,0 ml).

De todas as curvas obtidas essa é a única que, após atingir um máximo, permanece nesse valor por várias unidades de pH⁰. Isso sugere novamente que a queda na absorbância, existente em algumas das curvas anteriores, deve ter origem na competição da hidrólise pelo íon Fe. Na presente curva o máximo já é atingido em pH⁰ 1,5, onde a solução ainda se encontra na região ácida (já que o ponto neutro de soluções f.u. com ciclohexano e acetona parece estar ao redor de pH⁰ 4).

Voltaremos a nos referir à curva da figura V.11 no item V.2.3, ao ser discutida a possibilidade de dosar-se Fe diretamente na fase única.

A influência de outros íons na complexação de Fe com TTA em fase única foi investigada de maneira apenas qualitativa. Citrato, tartarato e oxalato não impedem a reação com TTA, o que é facilmente verificável pela cor da solução (sendo o complexo Fe-TTA intensamente vermelho). Talvez esses íons possam ser usados para evitar a hidrólise, em casos em que a concentração do quelante não seja suficiente para total complexação. EDTA e seu sal de sódio, dada a baixa solubilidade que apresentam em f.u. também não foram estudados.

Apenas fluoreto, em pH⁰ acima de 5, complexa fortemente o Fe em f.u., o suficiente para evitar a complexação com TTA. O estudo com fluoreto é apresentado mais adiante, no item V.2.4.

V.2.1.4 Efeitos cinéticos observados (Fe-TTA)

Notamos ao longo de nossas experiências que embora a velocidade de complexação de TTA com Fe seja alta, ela pode contudo ser apreciada. A primeira indicação que tivemos foi ao efetuarmos as titulações espectrofotométricas: em determinados pontos tanto pH^0 como a absorbância da solução continuavam a variar, sem adição de base. Para investigar melhor esse ponto, ao realizarmos as curvas de complexação (leitura da absorbância em soluções f.u. iguais, mas com diferentes valores de pH^0), fizemos medidas em tempos diferentes. A figura V.12 reapresenta as curvas da figura V.9 (em pontilhado), e mais as leituras feitas

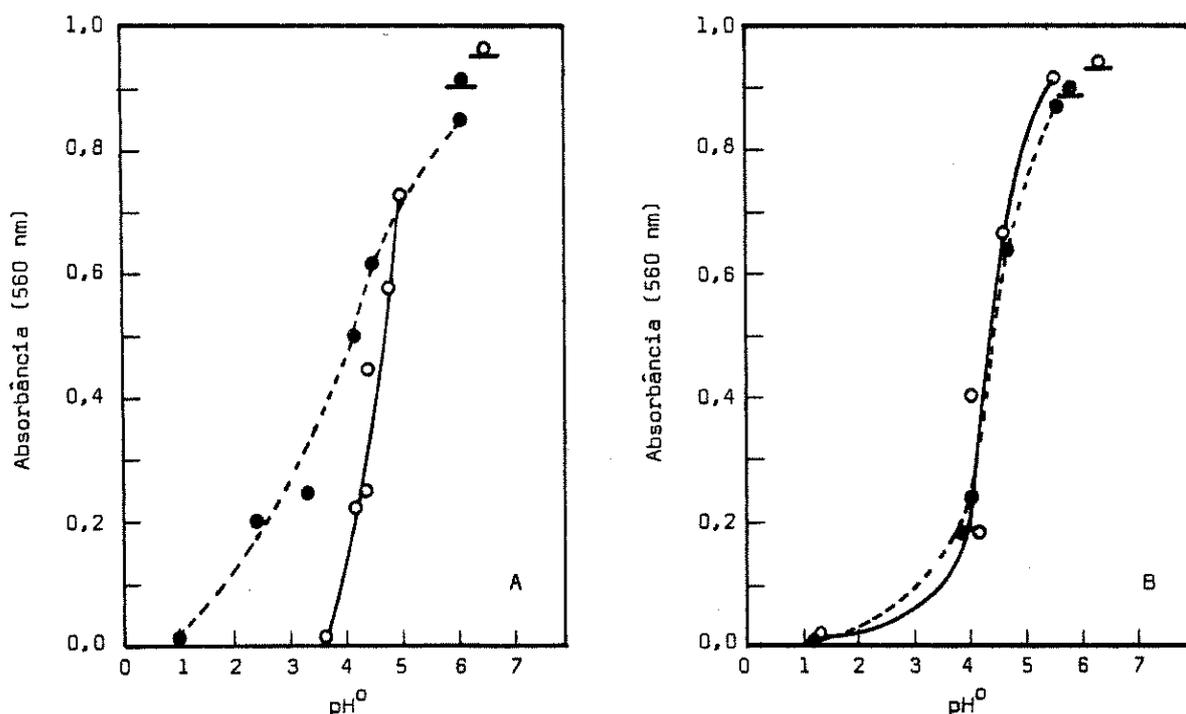


Fig. V.12 Complexação de Fe-TTA em FU. Efeitos cinéticos.

Fe: 250 μg (cloreto). Solvente: ciclohexano. Consoluto: acetona. FU (10/25/100). Volume total: 54 ml. TTA adicionado: 2 ml, o e \bullet - 0,010 M, o e \blacksquare - 0,20 M. Adição de: A - NH_4OH 0,10 M aq.; B - bórax 0,10 M aq.

nas mesmas soluções cerca de doze horas depois (traço contínuo). A curva neutralizada com NH_4OH (V.12-A), que se apresentava distorcida, muda notavelmente de posição, e deixa de apresentar curvatura em seu início. A outra curva (V.12-B), obtida com bórax, tem seus pontos variando muito pouco, apresentando no geral a mesma forma e posição.

Um fato interessante, no entanto, pode ser observado em ambos os casos: nos dois gráficos (V.12-A e V.12-B) as curvas se cortam entre pH^0 4 e 5. Isto é: para pH^0 abaixo desses valores, a absorvância da solução, e portanto a complexação, diminuem, enquanto para valores maiores, aumentam. Para fins analíticos esse fenômeno é deveras importante: significa que, pelo menos em meio clorídrico, será mais vantajoso extrair-se Fe em pH^0 abaixo de 4 ou 5, onde durante algum tempo a complexação parece ser maior do que aquela no ponto de equilíbrio.

Nota-se ainda que mesmo o ponto em que a concentração de TTA era maior sofreu mudança de posição, aumentando sua absorvância, e isso nos dois gráficos, A e B, embora com excesso de TTA o Fe já devesse estar completamente complexado. Uma explicação poderia ser aventada, não só para esse ponto, como também para o deslocamento do resto da curva: a complexação do Fe com TTA em f.u. pode não estar na razão 3:1. Se complexos inferiores, de razão molar 1:1 e 2:1 formarem-se, e apresentarem a mesma faixa de absorção que o complexo 3:1, então estaríamos medindo também esses complexos. Para esclarecer esse ponto, fizemos um estudo da quelação em fase única, de Fe com TTA; é o que veremos no item seguinte.

V.2.1.5 Estudo de Quelação de Fe com TTA em FU (Razão molar TTA/Fe)

O método da razão molar⁽⁶⁶⁾ foi aplicado ao sistema Fe-TTA. As soluções f.u. contendo 250 μg de Fe, em meio clorídrico (pH da solução de Fe 1,9), foram adicionadas quantidades diferentes de solução de TTA em ciclohexano, de tal modo que a razão molar TTA/Fe variasse desde valores abaixo de 3:1 até valores maiores. A figura V.13 apresenta os gráficos obtidos, usando-se em um caso NH_4OH e em outro ace-

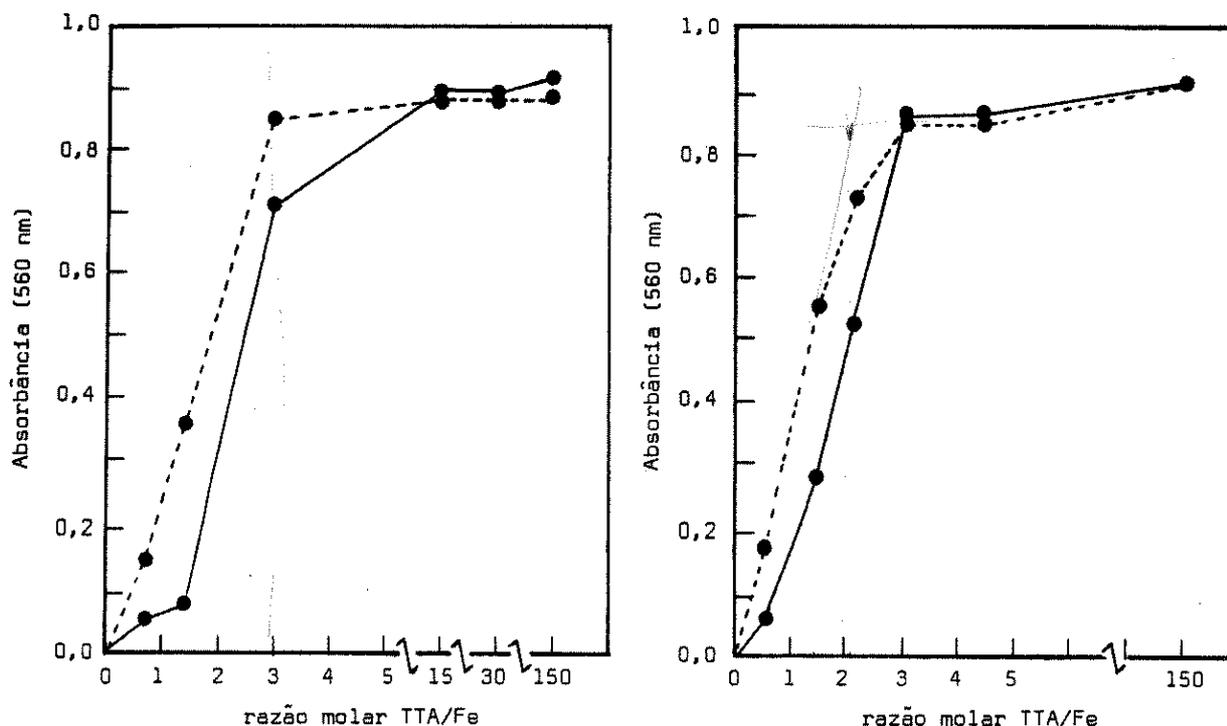


Fig. V.13 Complexação Fe-TTA em FU.
Estudo da razão molar TTA/Fe e efeitos cinéticos.

Fe: 250 μg (cloreto). Solvente: ciclohexano. Consoluto: acetona. FU (10/25/100). Volume total: 54 ml. Traço descontínuo: leitura após o preparo das soluções, traço contínuo: após 24 horas. pH^0 entre 5 e 6; curva A - adição de NH_4OH 0,10 M aq., curva B - adição de NaAc 0,2 M aq..

tato de sódio para ajuste de pH^0 (ambos 0,1 M aq.), que foi mantido entre 5 e 6. Essas mesmas soluções foram lidas após cerca de 24 horas, mostrando-se nos dois gráficos os novos valores de absorvância apresentados. As soluções de razão molar inferior a 3:1 apresentaram, após preparadas, ligeira turbidez, devido à hidrólise do Fe; após 24 horas um precipitado formado havia decantado, e as leituras foram feitas com soluções límpidas.

No primeiro gráfico (figura V.13-A) verifica-se que o complexo formado encontra-se na relação 3:1, não havendo indica-

ção de formação de outras espécies. Já no segundo gráfico (V.13-B), em que foi usado acetato de sódio, poderia haver alguma dúvida, sobre a formação de complexo inferior ($\text{Fe}(\text{TTA})_2^-$), mas nesse caso a pequena turbidez inicial da solução impede uma análise melhor. Já nos pontos referentes às medidas após 24 horas, com o pequeno precipitado formado já assentado, a indicação de formação do quelato $\text{Fe}(\text{TTA})_3$ é bem clara. Nota-se ainda nessa experiência que a curva com acetato é menos irregular do que a curva com NH_4OH , parecendo indicar que o acetato estabiliza mais o íon Fe em relação à hidrólise.

Dessa forma, parece lícito concluirmos que os resultados discutidos no ítem anterior devem-se mesmo a efeitos cinéticos, e não à possível formação de outros complexos em solução fase única.

V.2.1.6 Conclusões sobre a complexação de Fe-TTA em fase única

Em meio clorídrico, Fe complexa-se com TTA no intervalo de pH^0 entre 1 e 5. Para baixas concentrações de TTA, próximas à quantidade estequiométrica necessária, a complexação se apresenta em pH^0 mais elevado, entre 3 e 5, e para quantidades maiores de TTA a curva de complexação se desloca para valores menores de pH^0 . É possível obter-se a curva inversa, de dissociação, titulando-se a solução f.u. contendo o quelato Fe-TTA, com uma solução diluída de HCl (0,05 M). Esse fato é relevante: em extração convencional a reextração do complexo Fe-TTA da fase orgânica necessita altas concentrações de HCl (da ordem de 6 molar) ⁽³⁹⁾.

Os efeitos cinéticos observados não são muito grandes, ocasionando apenas uma distorção nas curvas de complexação.

Em meio perclórico as curvas de complexação apresentam comportamento inteiramente diverso. Para baixas concentrações de TTA os resultados são irreprodutíveis, mas pode-se verificar que a complexação é alta mesmo para valores de pH^0 entre 0 e 1. Em presença de quantidades maiores de TTA a curva de complexação Fe-TTA inicia-se em valores de pH^0 abaixo da escala, mas já em pH^0 1,5-2,0 a complexação atinge seu valor máximo.

Esses resultados parecem indicar que cloreto compete ativamente com TTA na complexação de Fe. A impossibilidade de se obter uma curva de complexação em meio perclórico para baixas concentrações de TTA parece indicar que nesse caso a hidrólise compete com TTA na complexação.

V.2.2 Curvas de Complexação de TTA com Cu e Co

O estudo com Fe em FU foi feito de maneira mais pormenorizada, já que nos interessava primeiramente conhecer as variáveis que poderiam influir na complexação. Dos três íons em estudo (Fe,Cu,Co), Fe foi o escolhido para aquelas experiências por apresentar uma intensa banda de absorção na região visível, e que não se sobrepõe a alguma outra banda, seja do solvente, do consoluto ou do próprio TTA. As bandas de absorção equivalente na região do visível, para Cu e para Co, são de intensidade bem mais fraca, como pudemos verificar ao tentar titulações espectrofotométricas com esses íons, na região visível.

Além dessas bandas, os quelatos de TTA apresentam outras, na faixa de 300 a 400 nm⁽⁶⁷⁾. Essas bandas são bastante intensas, mas encontram-se na própria faixa em que TTA absorve intensamente (e no nosso caso, também o consoluto, acetona). Nessa região, no entanto, as bandas dos quelatos são mais largas que a de TTA, conforme pudemos averiguar, e possíveis de serem observadas até cerca de 450 nm. Decidimos, pois, realizar o estudo de Cu e Co com medidas de absorbância na faixa de 400 a 450 nm, tomando, conforme a determinação, o comprimento de onda que oferecesse maior variação de absorbância para uma variação de pH⁰ de 1 a até cerca de 6.

Na verdade, essa mesma região do espectro (entre 400 nm e 450 nm) é usada em alguns métodos analíticos de extração convencional para se fazer a determinação quantitativa de Cu e Co diretamente na fase orgânica após extração^(17,31); nesses casos, contudo, a concentração de TTA é alta, pode ser considerada constante, e uma solução do branco da curva é usada como referência na leitura espectrofotométrica.

Em nosso caso, ao estudarmos a complexação desses íons com baixas concentrações de TTA, estamos frente a um duplo efeito na variação da absorbância: a absorção do complexo aumenta com pH⁰, e, diminuindo a concentração de TTA livre, sua contribuição para a absorção também diminui. Além disso, verificamos que a absorção de TTA varia com pH⁰ da f.u., esta variação estando possivelmente ligada às diferentes concentrações das formas ceto e enol na solução, e ainda à provável existência da

forma ceto-hidrato.

Dada a impossibilidade de termos um branco para cada ponto obtido nas curvas de complexação, e que pudesse servir de referência na leitura espectrofotométrica, decidimos simplesmente investigar a absorção de soluções de TTA em f.u., na faixa de 400 a 450 nm, em função de pH° e em função da concentração total de TTA presente. Saberíamos, assim, se esse efeito poderia ser desprezado, e se estudos de complexação para Cu e Co poderiam ser feitos nesse intervalo de comprimento de onda.

Embora pudesse ser mais prático obter-se diretamente o espectro das soluções de TTA em estudo, preferimos realizar medidas separadas, em vários comprimentos de onda, já que os valores de absorbância eram relativamente baixos na maior parte das soluções. É o estudo a que se refere o próximo item, V.2.2.1.

V.2.2.1 Absorbância de soluções f.u. de TTA, em função de sua concentração e de pH°

Soluções de TTA em f.u. foram preparadas em duas concentrações diferentes de TTA, $3,7 \times 10^{-4}$ M e $7,4 \times 10^{-3}$ M. O pH° foi ajustado com NH_4OH 0,10 M aq.. Os resultados obtidos são apresentados na tabela V.4 e referem-se a FU(10/25/100), com ciclohexano e acetona, como solvente e consoluto respectivamente.

A tabela V.4 nos mostra que para concentrações maiores de TTA (no caso, TTA em f.u. da ordem de 10^{-2} M), as leituras de absorbância, abaixo de 420 nm, já seriam altas apenas pela presença de TTA. A 400 nm, em especial, a solução mais concentrada de TTA absorve demais, para que seja praticável a obtenção de uma curva de titulação.

No entanto, desde que a variação de absorbância na curva de titulação espectrofotométrica (ou da curva de titulação obtida com várias soluções a diferentes pH°) seja relativamente grande, poderemos desprezar o efeito relativo à absorção de TTA.

TABELA V.4

Absorbância de soluções de TTA em f.u.

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

pH⁰ acertado com NH₄OH 0,10 M. Referência: sol. f.u. pura

TTA (M)	pH ⁰	Comprimento de onda (nm)				
		400	410	420	430	450
3,7 x 10 ⁻⁴ (1)	1,5	0,092	0,019	0,017	0,006	0,003
	6,3	0,116	0,039	0,027	0,024	0,015
7,4 x 10 ⁻³ (2)	2,2	0,790	0,097	0,035	0,028	0,016
	4,4	0,925	0,112	0,041	0,026	0,013
	6,0	1,04	0,190	0,074	0,051	0,031

(1) 2 ml sol. TTA 0,010 M em ciclohexano em 54 ml de sol. f.u.

(2) 2 ml sol. TTA 0,20 M em ciclohexano em 54 ml de sol. f.u.

Nas curvas que apresentaremos adiante a absor**u**ância se encontra no intervalo de 0,2 a 0,6, para pH⁰ entre 1 e 6; essa variação de absor**u**ância é muitas vezes maior do que a correspondente variação para soluções de TTA, na mesma faixa de pH⁰. Esse fato permite, portanto, o estudo qualitativo das curvas obtidas, sem maiores correções.

V.2.2.2 Comportamento Geral da Complexação de Cu e Co com TTA em f.u.

Curvas de titulação espectrofotométrica para Cu e Co, análogas às efetuadas com Fe, não forneceram resultados satisfatórios, mesmo trabalhando-se no intervalo de 400 a 450 nm. O efeito cinético é bem mais pronunciado, e, após cada adição de base, o pH^o e a absorvância permanecem variando por largo intervalo de tempo: 10, 20 ou mais minutos. Isso implica, sobretudo, em que o problema de evaporação dos solventes passa a ter um efeito importante, seja pela variação do volume da solução, seja pela sua própria composição, já que não trabalhamos com recipientes fechados.

No caso de Cu, em particular, um outro problema aparece: soluções f.u. contendo Cu em presença de cloreto tendem a adquirir uma coloração amarela. Essa cor amarela interfere seriamente nas determinações de absorvância na faixa de 400 a 450 nm.

Experiências qualitativas nos mostraram que, em fase única:

- cloreto compete ativamente com TTA na complexação de Cu. A cor amarela, que sugere a presença de cloro-complexos de Cu, só desaparece, dando lugar à coloração verde característica do complexo Cu-TTA, entre pH^o 1 e 2. Uma solução f.u. contendo Cu em meio clorídrico, 10 ml de TTA 0,010 M (ciclohexano), e com pH^o ao redor de 1, apresenta unicamente a cor amarela, sem vestígio de cor verde.

- nitrato e perclorato parecem não competir com a complexação de Cu com TTA. Soluções de Cu em meio nítrico ou perclórico, em presença de TTA (também 10 ml de TTA 0,010 M em ciclohexano), apresentam coloração verde mesmo em pH^o próximo a zero (0,2).

Uma indicação de que a competição de cloreto em relação a TTA é bastante forte é sugerida pela seguinte experiência:

uma solução f.u. contendo Cu em meio nítrico, em presença de TTA, apresenta cor verde em pH⁰ 2; se adicionarmos duas gotas de HCl diluído (0,1 M aq.), o pH⁰ vai para 0,5, a cor verde desaparece completamente, e aparece às vezes uma leve tonalidade amarela. Essa ligeira cor amarela pode, no entanto, desaparecer, pela adição de uma ou duas gotas de água.

A curva apresentada a seguir, V.14, foi obtida por titulação espectrofotométrica. Uma solução f.u. (FU(10/25/100), solvente ciclohexano, consoluta acetona) contendo Cu em meio nítrico, foi acidulada até pH⁰ 0,5 com gotas de HCl aq. 0,1 M, e a seguir titulada com NaAc aq. 0,10 M.

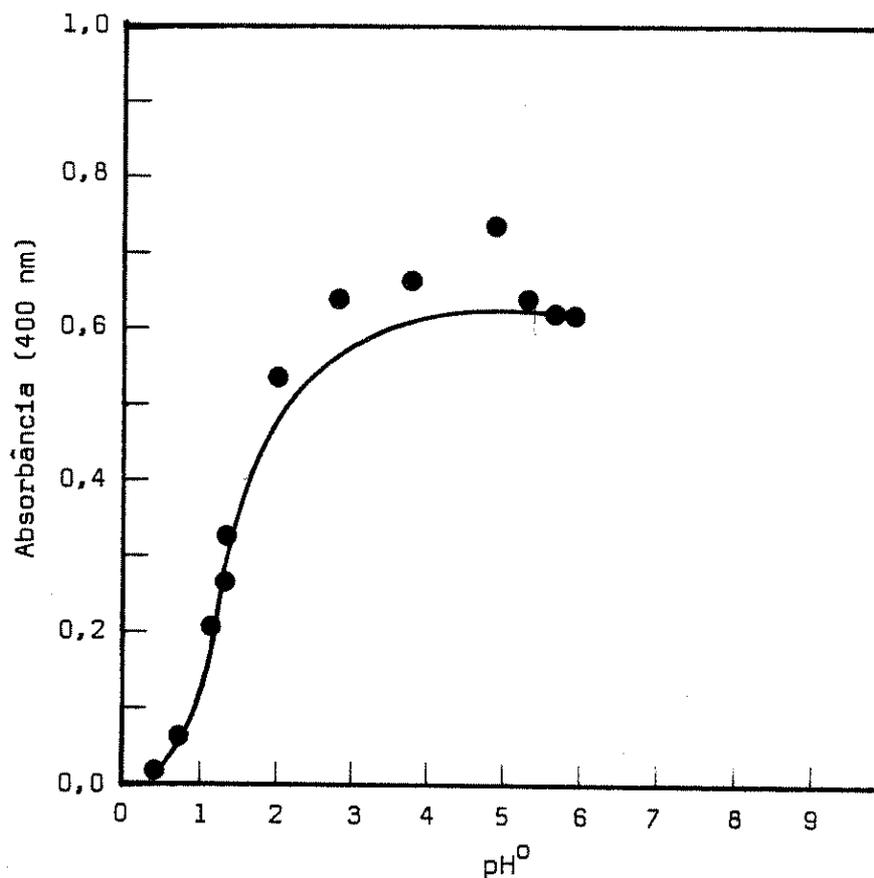


Fig. V.14 Complexação de Cu-TTA em FU.
Titulação espectrofotométrica.

Cu: 1250 µg (nitrato). TTA adicionado: 10 ml
0,010 M. Solvente: ciclohexano. Consoluta: a
cetona. FU (10/25/100). Volume total: 54 ml.
Adição de NaAc 0,10 M aq.

A adição de NaAc foi feita seguidamente, sem interrupção maior (apenas o tempo de efetuar as leituras de pH° e de absorbância), e a maneira como a curva se apresenta parece indicar que os pontos obtidos não representam condições de equilíbrio. Tentamos repetir titulações desse tipo, esperando, após cada adição de NaAc, que o valor da absorbância ficasse estável, mas devido à evaporação (motivos expostos no início deste item), isso não foi possível.

A curva seguinte, figura V.15, foi obtida pela leitura de absorbância de várias soluções contendo Cu e a diferentes valores de pH° . A neutralização das soluções foi feita com NH_4OH aq. 0,10

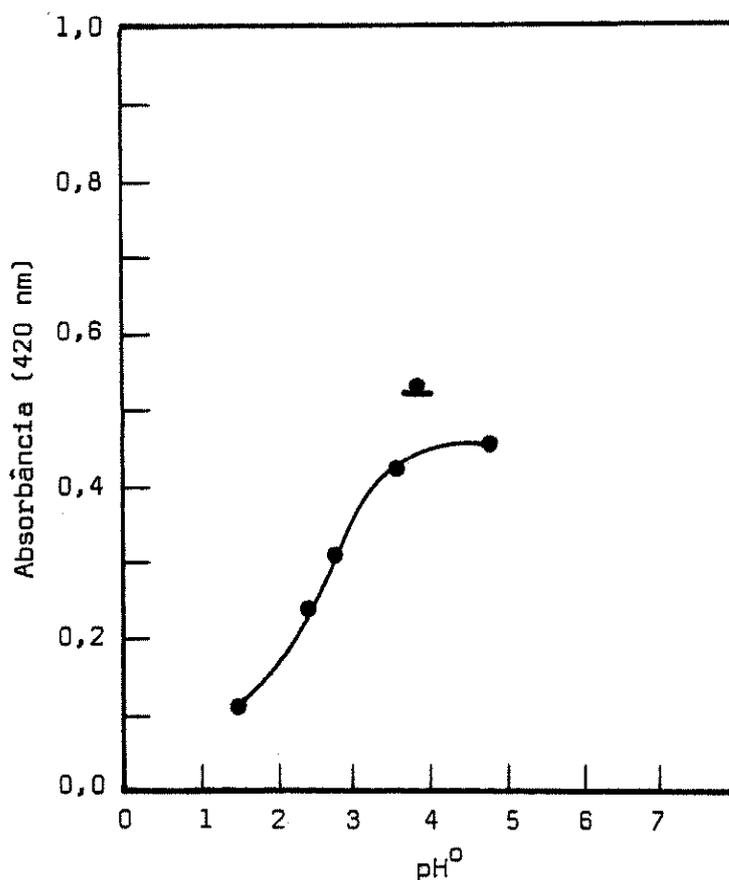


Fig. V.15 Complexação de Cu-TTA em FU.

Cu: 1250 μg (nitrato). Solvente: ciclohexano. Consoluto: acetona. FU (10/25/100). Volume total: 54 ml. TTA adicionado: 4 ml, o - 0,010 M, o - 0,20 M. Adição de NH_4OH 0,10 M aq.

M; as demais condições as mesmas da curva V.14: 1250 μg de Cu em meio nítrico, soluções aciduladas inicialmente até pH^{O} 0,6 com HCl aq. 0,10 M. As leituras foram obtidas após 20 horas do momento em que foram preparadas as soluções. Nota-se claramente nesse caso que os pontos acham-se bem dispostos, segundo uma curva típica de titulação, sem os desvios observados na curva anterior.

O efeito da ausência de cloreto é observado, a seguir, nas figuras V.16-A e V.16-B, que foram obtidas em meio perclórico. Várias soluções f.u. foram preparadas, pH^{O} acertado por adição de

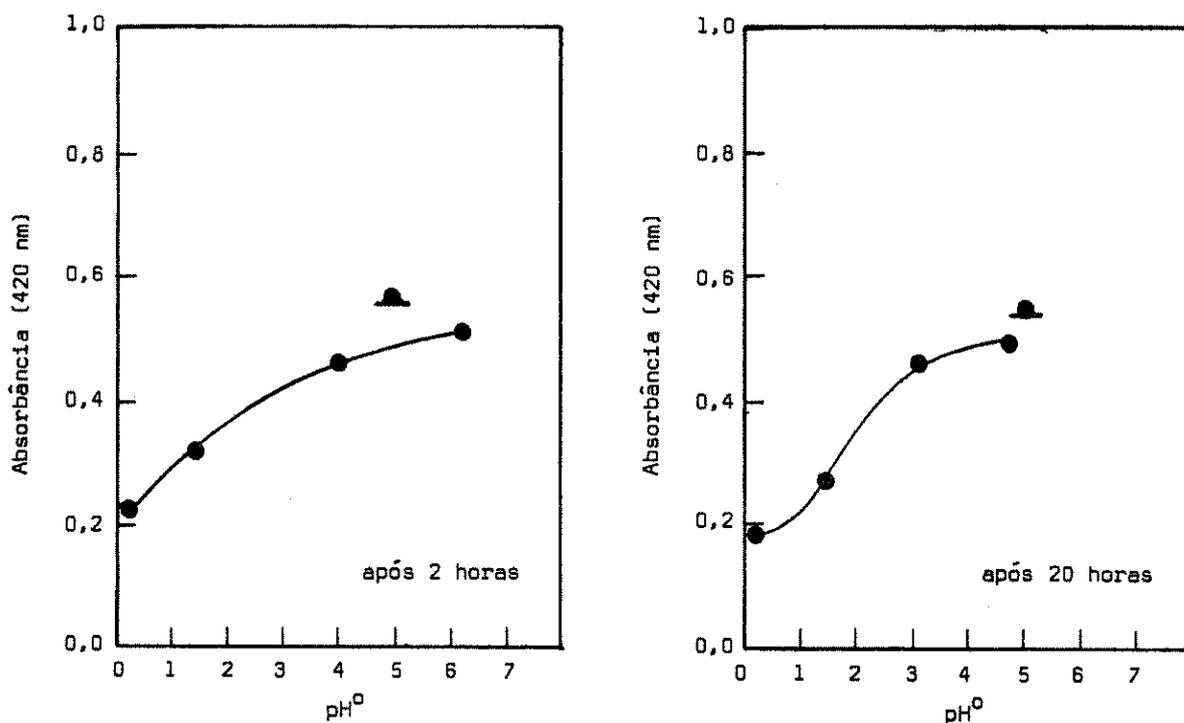


Fig. V.16 Complexação de Cu-TTA em FU.

Cu: 1250 μg (perclorato). Solvente: ciclohexano. Consoluto: acetona. FU (10/25/100). Volume total: 54 ml. TTA adicionado: 2 ml, \bullet - 0,025 M, \blacksquare - 0,20 M. Adição de NH_4OH 0,10 M eq..

NH_4OH aq. 0,10 M, e as absorvâncias lidas a 420 nm. Condições: 1250 μg de Cu (meio perclórico), FU(10/25/100), solvente ciclohexano, consoluta a cetona.

Inicialmente, comparando-se as curvas A e B, figura V.16, nota-se a variação da curva em função do tempo. Acima de pH^0 3 os pontos apresentam pouca diferença na absorvância, mas abaixo de pH^0 3 o decréscimo é sensível. Como já foi observado com relação ao Fe, esses efeitos cinéticos poderão oferecer vantagens em determinadas separações analíticas.

Um outro ponto a se considerar nessas duas curvas, é o fato de que mesmo em pH^0 próximo a zero a complexação com TTA ainda se dá.

A comparação entre as curvas V.15 e V.16-B, mostra claramente que mesmo em pequena quantidade cloreto compete na complexação de Cu com TTA.

Cobalto não apresentou problemas de cor em fase única quando em presença de cloreto. As curvas da figura seguinte, V.17, mostram a complexação de Co com TTA em f.u. e em meio clorídrico e perclórico, respectivamente. Em meio clorídrico foram feitas titulações com bórax (aq. 0,10 M) e com NH_4OH (aq. 0,10 M), não se observando diferença entre as duas curvas obtidas (fig. V.17-A).

Nota-se também, em relação ao Co, uma forte competição entre cloreto e TTA: a curva em meio perclórico foi obtida com uma concentração de TTA 2 vezes menor, e ainda assim a curva tem início em um pH^0 bem menor. Além disso, em meio clorídrico, a absorvância decresce para valores de pH^0 maiores que 6, o mesmo não acontecendo em meio perclórico.

No caso de Co, sendo sua banda de absorção no visível mais intensa que a do Cu, pudemos obter uma curva de sua complexação com TTA em f.u. lendo-se a absorvância a 520 nm, sem influência, portanto, do TTA presente. O gráfico é apresentado na figura V.18 a seguir.

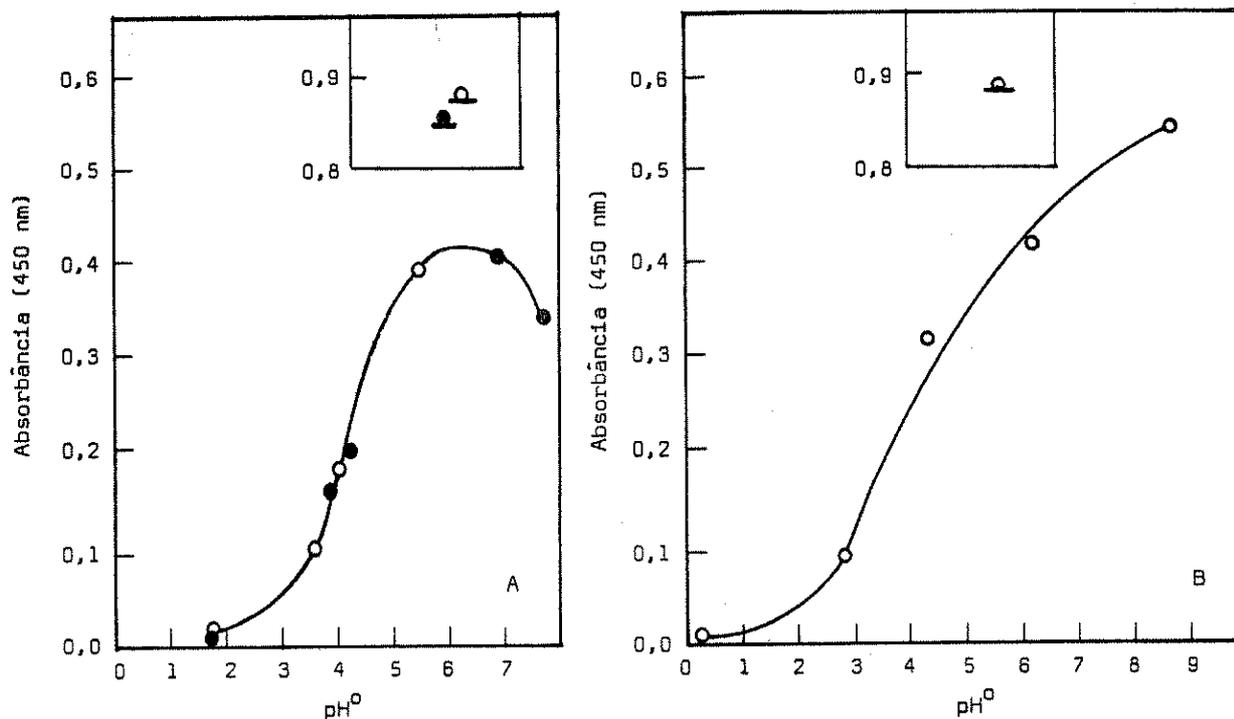


Fig. V.17 Complexação de Co-TTA em FU.

Solvente: ciclohexano. Consoluto: acetona. FU (10/25/100). Volume total: 54 ml.

Curva A - Co: 1000 μ g (clorato). TTA adicionado: 2 ml, \circ e \bullet : 0,020 M; \square e \blacksquare : 0,20 M. Adição de: círculos brancos: NH_4OH 0,10 M eq.; círculos negros: bórax 0,10 M eq.

Curva B - Co: 1000 μ g (perclorato). TTA adicionado: 2 ml, \circ : 0,010 M; \square : 0,20 M. Adição de NH_4OH 0,10 M eq..

Nessa curva de complexação, em que a concentração de TTA é várias vezes superior à quantidade estequiométrica necessária, vê-se claramente que mesmo em pH^0 8 a complexação de Co ainda não é completa, a curva ainda não tendo atingido um patamar. Isso sugere que o quelato Co-TTA deve apresentar-se mais dissociado do que os de Fe e Cu.

V.2.2.3 Conclusões sobre as curvas de complexação de Cu e Co

O comportamento de Cu e Co com referência à

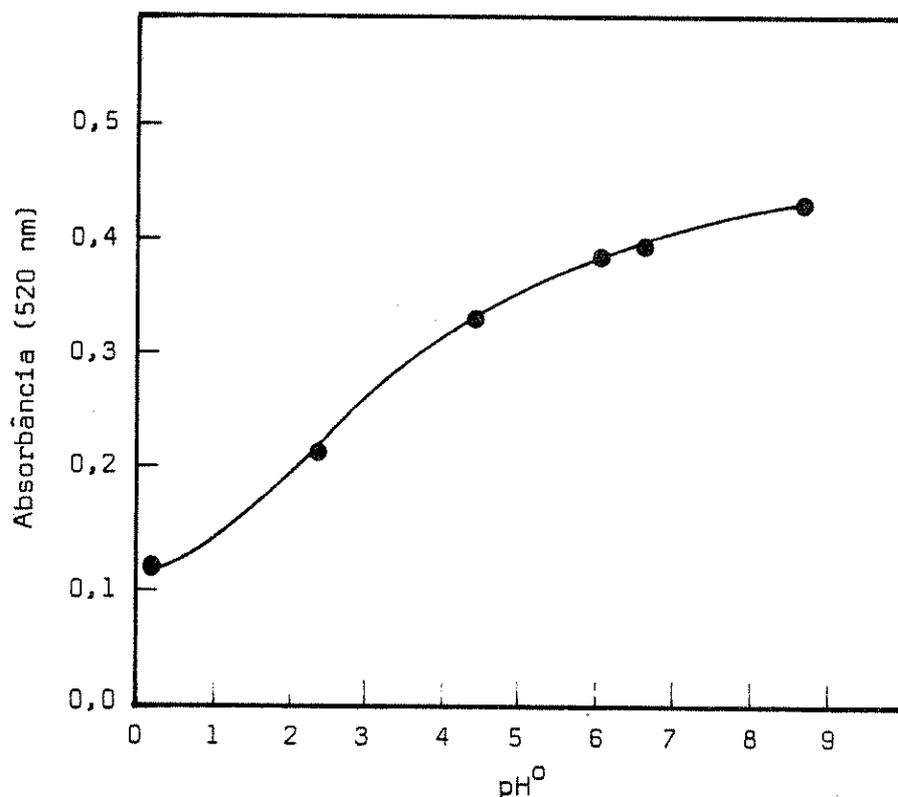


Fig. V.18 Complexação de Co-TTA em FU.

Co: 2000 μg (perclorato). TTA adicionado: 7,5 ml 0,10 M. Solvente: ciclohexano. Con soluto: acetona. FU (10/25/100).

complexação com TTA é análogo ao do Fe. Em meio clorídrico as curvas de complexação encontram-se em pH° mais elevados, e variando-se o meio para perclórico a complexação tem início em valores menores de pH° . Cu apresenta uma alta complexação em valores de pH° entre 4 e 6, independente do meio (clorídrico ou perclórico). Co, por outro lado, parece só complexar-se completamente a valores bem mais elevados de pH° , provavelmente acima de 9, mesmo em meio perclórico.

V.2.3 Curva de calibração colorimétrica para Fe com TTA em FU

Uma possibilidade interessante da extração f.u. seria a de poder-se realizar a determinação de um metal antes de efetuar-se a separação. Em determinados casos isso poderá ser possível, tirando-se vantagem das bandas de absorção dos complexos formados, para uma determinação colorimétrica em FU. Uso poderá ser feito da absorção específica de um metal com um certo quelante, com a complexação dos íons interferentes. A propriedade da fase única de comportar-se como um solvente anfiprótico, permitindo a variação da concentração hidrogeniônica, e ainda a sua capacidade de dissolver uma série de sais, poderá permitir essa complexação das interferências.

Apresentaremos aqui os resultados obtidos na construção de uma curva de calibração colorimétrica em fase única, com Fe e TTA.

Preferimos trabalhar em meio perclórico, onde, como já foi visto no item V.2.1.3, Fe complexa-se mais facilmente com TTA. Tomamos como base os resultados obtidos em meio perclórico e com alta concentração de TTA, e que foram apresentados na figura V.11. A curva obtida indica que acima de pH^0 1,5 a absorbância é constante (os pontos de pH^0 1,5, 2,1 e 2,5 têm absorbâncias respectivamente: 0,601, 0,611 e 0,611).

Para evitar problemas relativos à variação de pH^0 , já que a cada solução da curva teríamos de adicionar um volume diferente da solução de Fe (que é uma solução ácida em meio perclórico, de pH 0,7), adicionamos a cada uma das soluções um certo volume de solução de NaNO_3 0,10 M f.u.. Entre pH^0 2 e 3, como já vimos anteriormente (item V.1.3), soluções f.u. são bem tamponadas em presença de NaNO_3 , sendo essa a região por nós escolhida para a curva de calibração.

método - a balões de 25 ml adicionar: 1 ml de água, 2,5 ml de solução 0,15 M de TTA em ciclohexano, 10 ml de acetona, x ml de solução padrão de Fe (2.000 μg Fe/ml), em meio perclórico, 5 ml de solução de NaNO_3 0,10 M f.u. e completar o volume com solução f.u. pura, FU (10/25/100).

TABELA V.5

Curva de Calibração de Fe com TTA em Fase Única
 Meio: perclórico. FU (10/25/100). Solvente: ciclo-
 hexano. Consoluto: acetona. Leitura a 460 nm. Ce-
 las de vidro, 1 cm. Referência: solução f.u. pura.

Fe(III) ($\mu\text{g/ml}$)	Absorbância	T(%)	100-T(%)	Absortividade* ($1 \times \text{g}^{-1} \times \text{cm}^{-1}$)
0	0,004	99,0	1,0	- -
1	0,082	82,9	17,1	76
2	0,156	69,7	30,3	76,0
4	0,310	49,0	51,0	76,5
8	0,615	24,2	75,8	76,4
10	0,770	17,0	83,0	76,6

* Calculada para A-A(0), já que a referência não é a sol. A(0).

O gráfico desses resultados é apresentado na figura V.19, juntamente com o respectivo diagrama de Ringbon.

Esses resultados indicam não só uma possibilidade como um campo de estudo de alto interesse: o de se poder dosar um íon metálico em f.u. antes de sua separação. Em primeiro lugar, teremos uma maior pre cisão nos resultados, já que essa determinação dá-se com a quantidade to- tal do íon presente, sem as possíveis perdas de um tratamento preliminar. Em segundo lugar, a rapidez: o íon pode ser determinado diretamente, com o mesmo quelante a ser usado na extração; a seguir efetua-se a extração, pela separação de fases, eliminando-se esse íon que já foi determinado.

O maior interesse nesse estudo residiria no fato de que a grande maioria dos agentes complexantes de extração fornecem complexos metálicos coloridos. Um estudo sistemático poderá indicar a possibilida- de de se dosar mais de um íon metálico em f.u. antes de ser efetuada a se paração. As curvas de complexação e dissociação discutidas no item V.2.1.2 sugerem essa linha de estudos.

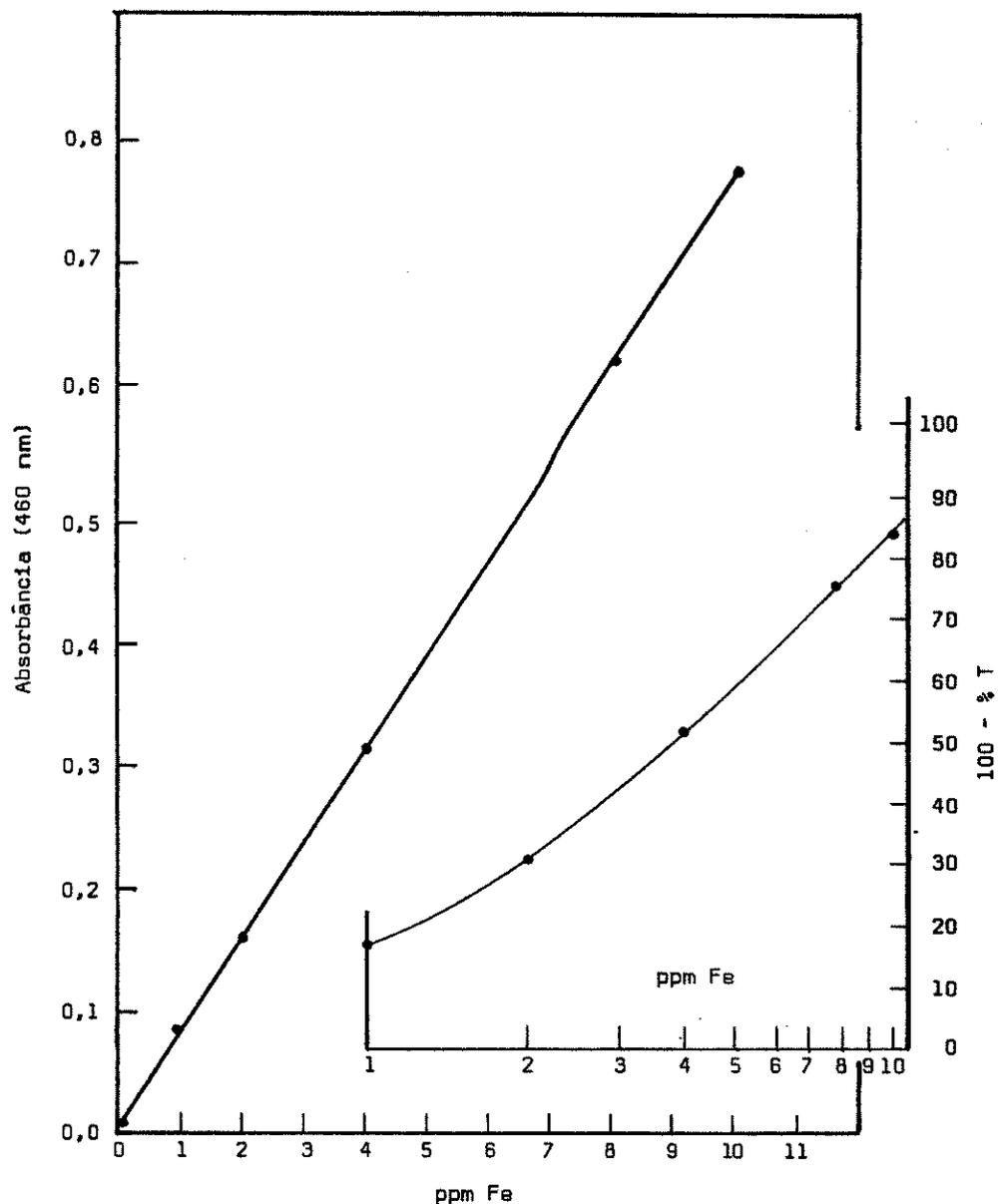


Fig. V.19 Curva de calibração para Fe-TTA em FU, e curva segundo Ringbon.

Fe (perclorato). Solvente: ciclohexano.
 Consoluto: acetona. FU (10/25/100). TTA
 adicionado: 2,5 ml 0,15 M. Volume total:
 25,0 ml. pH^0 : 2,0.

Exemplificando com o caso visto acima, da determinação de Fe com TTA: mantendo o pH° baixo e adicionando-se cloreto à solução, teremos o descoloramento de Fe. Se nesse novo meio algum outro íon metálico apresentar coloração com TTA (ou com algum outro complexante adicionado), esse outro íon metálico também poderá ser determinado diretamente antes da separação.

Não sendo esse o tema principal de nosso trabalho, não investigamos o assunto mais pormenorizadamente.

V.2.4 Estudos de complexação em f.u. de Fe-TTA e Cu-TTA em presença de fluoreto. Apresentação dos espectros de absorção óptica.

O efeito da presença de fluoreto em soluções f.u. contendo Fe-TTA e Cu-TTA (vide item V.2.1.3), foi estudado qualitativamente.

Soluções f.u. contendo o quelato Fe-TTA (vermelho) não apresentam modificação em presença do íon fluoreto para valores de pH° abaixo de 4. Acima desse valor a cor vermelha da solução esmaece, e entre pH° 5 e 6 a solução torna-se incolor. Em ausência de TTA ou fluoreto, Fe precipita facilmente em soluções f.u. com pH° acima de 3. Pode-se concluir, portanto, que ao descorar-se a solução de Fe-TTA o íon Fe é mantido em solução devido à complexação com fluoreto.

De forma contrária, Cu não mostra esse comportamento. Soluções f.u. contendo o quelato Cu-TTA (verde) não apresentam variação na cor mesmo em pH° 6.

O estudo com fluoreto apresentou duas dificuldades a saber:

a) desconhecemos ainda a ação do íon fluoreto sobre o vidro, quando em soluções f.u. ácidas. Por isso não tentamos obter curvas de complexação (absorbância x pH°);

b) o sal de flúor de que dispúnhamos (NaF), é altamente insolúvel em fase única. Conseguimos até certo ponto contornar o proble-

ma com a adição de ácido acético (que provavelmente forma NaAc, mais solúvel que o fluoreto de sódio) e neutralização das soluções com NH_4OH . Com o emprego de ácido fluorídrico, ou talvez fluoreto de amônio, poderá ser possível aumentar a concentração de fluoreto em solução f.u., facilitando assim o estudo da complexação.

Alguns espectros foram obtidos, nos quais o efeito de fluoreto sobre Cu e Fe, em presença de TTA, pode ser observado.

Os espectros apresentados mostram que Cu não sofre o efeito da presença de fluoreto, enquanto Fe, por outro lado, tem sua banda de absorção reduzida quase a zero, quando em presença de fluoreto.

Experiências qualitativas de extração f.u. com Fe mostraram que a fase orgânica apresenta-se ligeiramente rosada logo após a separação de fases, e após algum tempo a intensidade da cor aumenta (estando as duas fases ainda em presença). Empregando-se para a separação de fases soluções diluídas de fluoreto de sódio não se observa coloração na fase orgânica, mas as duas fases apresentam-se turvas, provavelmente em consequência da baixa solubilidade do fluoreto de sódio. O emprego de soluções diluídas de ácido fluorídrico ou fluoreto de amônio poderá talvez evitar o problema da turvação das fases, oferecendo condições mais favoráveis para a extração.

Espectros em solução FU

Solvente: ciclohexano. Consoluto: acetona.
FU (10/25/100). Referência para 100% T:
ciclohexano. Celas de vidro, 1 cm.

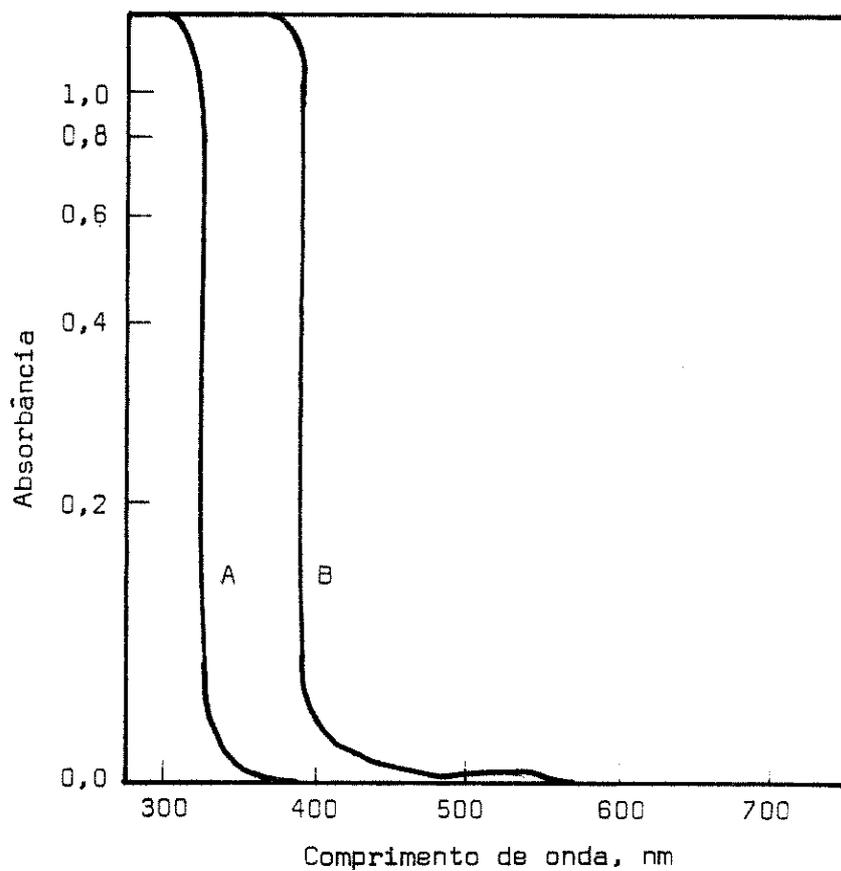


Fig. V.20

A - solução FU pura; B - solução FU de TTA
 2×10^{-2} M e NaF $6,2 \times 10^{-3}$ M.

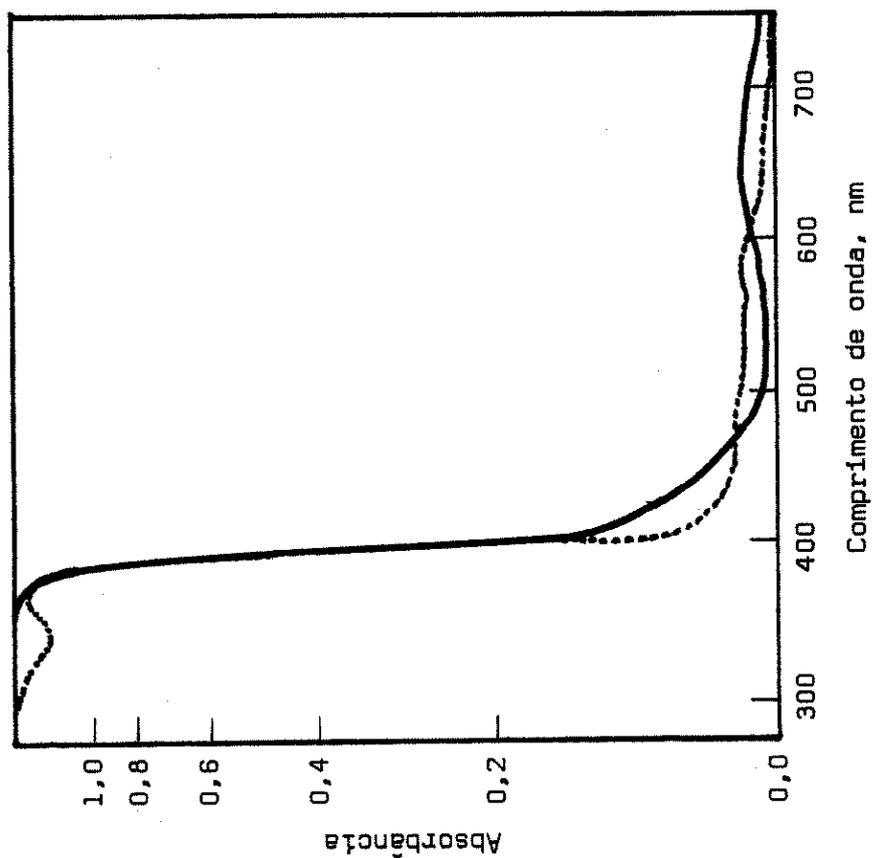


Fig. V.72

Traço contínuo: solução FU: 1014 µg de Cu, TTA 2×10^{-2} M, NaF $6,2 \times 10^{-3}$ M, traço in-
terrompido: solução FU: 200 µg de Fe, TTA
 2×10^{-2} M, NaF $6,2 \times 10^{-3}$ M.

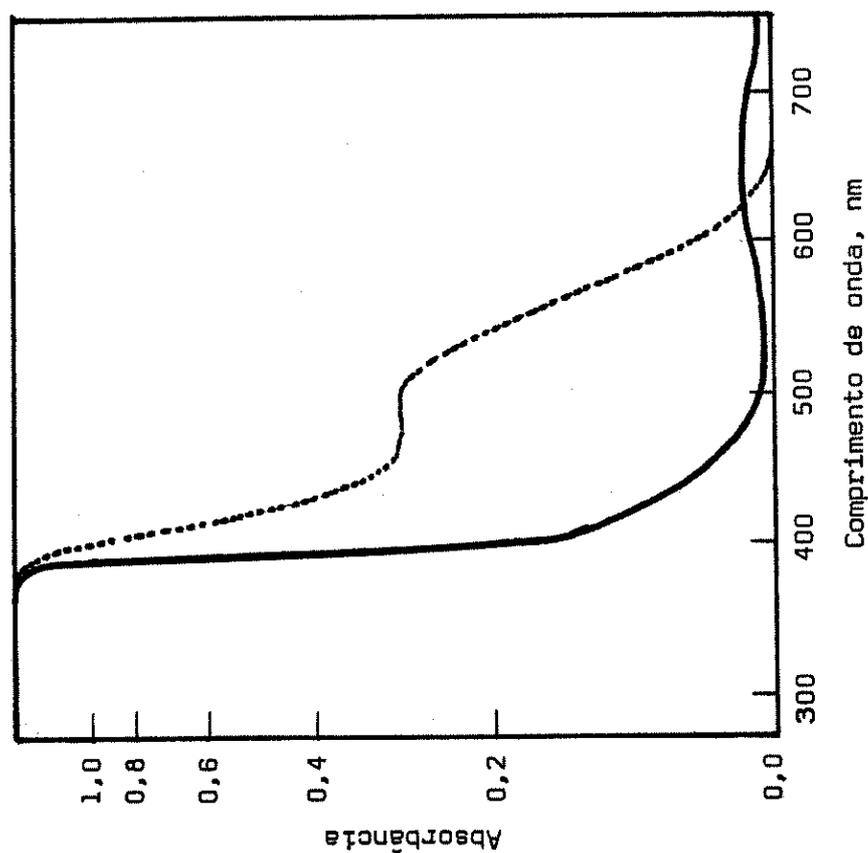


Fig. V.21

Traço contínuo: solução FU: 1014 µg de Cu, TTA 2×10^{-2} M, traço interrompido: solu-
ção FU: 200 µg de Fe, TTA 2×10^{-2} M.

As Conant says, "Much important chemistry has been obscured by our slavish devotion to water".

W.V. Evans

V.3 Estudo de Extração de Fe, Cu e Co pela Técnica de Fase Única

Sumário: O item V.3 apresenta as experiências de extração por fase única de Fe, Cu e Co com TTA. Inicialmente é feita uma descrição geral do processo de extração por f.u. (V.3.1). Fe é estudado a seguir (V.3.2), e empregado no estudo de extrações f.u. sucessivas na fase orgânica, um recurso sem equivalente na extração convencional. Ciclohexano e benzeno mostram comportamento diferente como solventes extratores (V.3.4). Em seguida é mostrado que as curvas de complexação ($A \times \text{pH}^0$) de fato representam satisfatoriamente as curvas de extração ($\% E \times \text{pH}^0$) (V.3.5). Finalmente estuda-se a influência da concentração de TTA sobre a extração. A baixas concentrações de TTA a extração de Co diminui quando em presença de excesso de Fe; Cu quase não é afetado pela presença de excesso de Fe. Esse resultado sugere um artifício (técnica de bloqueio), sem equivalente na extração convencional (V.3.6).

V.3.1 A técnica experimental em fase única

Discutiremos, inicialmente, as diversas possibilidades experimentais que se oferecem para a execução de uma extração em fase única, com a indicação das que foram selecionadas com relação ao presente estudo. A obtenção de uma solução f.u., e a possibilidade de se adicionar a ela outras soluções f.u. para modificar o meio, foram apresentadas ao longo do item V.2; deste ponto em diante, nosso interesse se focaliza no problema de se separar a FU em duas outras fases líquidas.

V.3.1.1 Separação de fases de uma solução f.u.

Em princípio, o equilíbrio de um sistema líquido em fase única, composto de água, acetona e ciclohexano (ou benzeno), pode ser rompido seja pela adição de excesso de água, ou pela adição de excesso de solvente extrator (ciclohexano ou benzeno). Por mera questão de conveniência, não há interesse em se obter a separação de fases pela adição do solvente extrator, pois no geral, em se conseguindo a extração de um íon metálico, é vantajoso obtê-lo concentrado em um volume pequeno de reagente. Isso facilita a sua determinação subsequente, principalmente quando em relação a técnicas instrumentais em que a determinação do íon isolado possa ser feita diretamente (como em colorimetria, absorção atômica ou com o uso de isótopos radioativos).

Pelas razões apresentadas, fizemos sempre uso, em nossas determinações, de excesso de água para promover a separação de fases das soluções FU.

O emprego de excesso de água pode, contudo, ser executado por dois processos distintos: um será adicionar-se excesso de água à solução f.u., e o outro inverso, pela adição da solução f.u. em água. Tanto por um como por outro processo, pudemos verificar que um volume de água da ordem de três vezes o volume da f.u. promove uma nítida separação de fases (no sentido em que as duas fases obtidas são suficientemente diferentes em composição e densidade de modo a não se misturarem ou interpenetrarem facilmente).

Em nossas determinações iniciais, empregamos variadamente um e outro processo, das seguintes maneiras:

1. ao funil de extração (fig. IV.1, pg. 30), contendo a solução f.u., verter a água de separação de uma só vez, promovendo a separação de fases.

Esse processo separa as fases instantaneamente, mas é de difícil reprodução quanto aos resultados da extração. Imaginamos que essa não reprodutibilidade seja devida ao seguinte efeito: a-

tuando a água como base frente à solução f.u., ela pode promover, durante o curto intervalo de tempo da separação de fases, uma modificação nos equilíbrios existentes entre o complexante e os íons metálicos. A não reprodução quanto aos resultados pôde ser observada, facilmente, através de testes qualitativos, com Fe e TTA, dada a cor vermelha do complexo formado. A adição de água, de uma só vez, a soluções f.u. incolores, contendo Fe e TTA, cora a fase orgânica resultante desde rosa claro até vermelho forte. A complexação tem lugar durante a separação de fases, e parece ser função da maneira, ou da velocidade, com que a água é adicionada.

2. ao funil de extração (fig. IV.1, pg. 30), contendo a água de separação, verter a solução f.u. de uma só vez, promovendo a separação de fases.

Esse processo mostrou-se pior do que o indicado acima. A primeira porção de f.u. ao tocar a água já se separa em duas fases, de modo que o restante da solução f.u. vertida entrará em contato com a fase orgânica já separada (lembrando que os solventes extratores que empregamos, ciclohexano e benzeno, são menos densos do que a água). Além disso, o bequer em que se encontrava a solução f.u. necessitava ser lavado, para se ter uma transferência quantitativa de material, e essa solução f.u. lavada, ao chegar ao funil de extração, se separaria sobre uma camada de fase orgânica.

Esse segundo processo dificilmente poderá ter aplicação vantajosa em algum caso. Quanto ao primeiro, no entanto, nada indica que não possa ser aplicado em condições diferentes. O efeito de a água atuar como uma base em relação à solução f.u. poderá ser anulado usando-se, não água, mas uma solução aquosa tamponada em um determinado pH.

Para que essas variáveis pudessem ser estudadas separadamente, e se pudesse ter, de início, uma maneira reprodutível de se efetuar a separação de fases, optamos por usar no presente trabalho as seguintes técnicas de separação de fases:

3. ao funil de extração, contendo a solução f.u., verter a água de separação através de um funil de filtração, cuja ponta da haste encontre-se mergulhada profundamente na sol. f.u. (fig. IV.2, pg. 30).

Por esse meio a água de separação é lançada diretamente no seio da solução f.u., e a velocidade de adição é função quase exclusiva da largura da haste do funil. Para sistemas como o que empregamos, com solventes extratores menos densos do que a água, esse procedimento ainda não é o ideal, mas é perfeitamente reproduzível e não oferece inconvenientes. A sua falha está em que a maior parte da água vertida através do funil de filtração não irá encontrar solução f.u., mas já a fase "aquosa", pois a separação já teve início.

Esse processo foi por nós usado poucas vezes, e será feita menção no texto quando do seu emprego.

4. ao funil de extração, contendo a água de separação, verter a solução f.u. através de um funil de filtração, cuja ponta da haste encontre-se mergulhada profundamente na água (fig. IV.2, pg. 30).

Essa técnica foi a que empregamos na grande maioria das extrações efetuadas. Ela é altamente reproduzível, e a solução f.u. separa-se entrando em contato contínuo com a água de separação (ou a fase "aquosa", mas que contém sempre excesso de água). Para maior reprodutibilidade do processo de separação empregamos um funil de filtração cuja ponta da haste foi estreitada ao fogo. Dessa forma a solução f.u. entra em contato com um grande volume de água por um fino jorro através da ponta do funil de filtração.

Julgamos de interesse adotar uma notação para indicar cada um desses dois processos usados (3 e 4), e a seguinte nos parece simples e altamente mnemônica:

Separação por adição de água à fase única: $(H_2O \rightarrow FU)$

Separação por adição de fase única em água: $(FU \rightarrow H_2O)$

V.3.1.2 Temperatura da água de separação

Não realizamos um estudo sistemático para determinar a melhor temperatura da água de separação. Em nossas primeiras experiências notamos que, usando água à temperatura ambiente, na maioria

das vezes permaneciam gotículas da fase orgânica separada aderidas às paredes do frasco de extração. Essas gotículas poderiam ser reagrupadas (coletadas) com um pequeno movimento rotatório do frasco de extração. No entanto, não nos pareceu aconselhável usar esse recurso, pelo menos nas experiências iniciais. Se estamos estudando a viabilidade da extração unicamente pela separação de fases, qualquer movimento, por brando que seja, efetuado logo após a separação, poderia aumentar ou diminuir a quantidade extraída, pois nesse caso, agitando as duas fases já separadas, estaríamos recaindo no processo de extração convencional.

Isso nos levou a usar água de separação em temperaturas maiores que a ambiente, e o resultado obtido, quanto ao aspecto separação, foi dos melhores.

De maneira apenas qualitativa realizamos separações com água a 30, 40, 50 e 60°C. A 40°C a separação é mais favorecida do que a 30°C, e o problema do aparecimento de gotículas nas paredes do frasco desaparece. Já com temperaturas maiores surge outro problema, que é o da evaporação bastante rápida do solvente, chegando mesmo, com água 55-60°C a aparecer bolhas de vapor no seio da solução. Evidentemente esse início de ebulição pode acarretar perda de material, além de necessitar que as paredes do frasco de separação, na parte superior, tenham de ser lavadas para coletar o líquido que sobe por essas paredes.

Por esses motivos usamos ao longo deste estudo água de separação a uma temperatura de cerca de 40°C. Nos poucos casos em que outra temperatura foi empregada, far-se-á menção explícita.

V.3.1.3 Solução de separação

A idéia central de se separar uma fase única pela adição de água não exclue a possibilidade de, em lugar de água, empregar-se uma solução aquosa, contendo um ou mais reagentes. Esses reagentes poderão, durante a separação de fases, modificar os equilíbrios existentes entre os íons metálicos e o complexante, surgindo aí uma nova variável a ser estudada.

Fizemos menção, no item anterior, de que a água de separação pode promover a complexação de Fe com TTA durante o estágio de separação de fases. Se no lugar de água empregarmos uma solução aquosa ácida poderemos impedir essa complexação.

Experiências qualitativas por nós realizadas mostraram que uma solução aquosa ácida impede essa complexação. Por outro lado, também verificamos que uma solução mais concentrada em ácido pode ocasionar a dissociação do complexo já formado. Isso pode ser facilmente verificável partindo-se de uma solução f.u. contendo Fe já complexado com TTA (intensa cor vermelha): a adição de solução ácida produz descoramento da solução, a ponto de chegarmos a ter fases orgânicas quase incolores, apenas levemente rosadas.

Pode-se imaginar, em princípio, que uma solução de separação que possua a mesma concentração hidrogeniônica (ou talvez seja mais correto dizer-se equivalente) que a da fase única a ser tratada, não concorrerá para modificação dos equilíbrios químicos aí existentes. Para isso seria necessário um levantamento sistemático dessa equivalência entre concentração hidrogeniônica em fase única e em fase aquosa.

V.3.1.4 Equivalência entre técnicas experimentais de Extração convencional e Extração FU

Consideremos as diversas possibilidades, de se executar na extração por fase única, algumas das técnicas normalmente empregadas na extração convencional. O emprego de repetição da extração, reextração de espécies da fase orgânica e lavagem da fase orgânica, com relação à extração convencional, foram apresentados no capítulo II (item II.1.3).

Vejamos com relação à extração f.u.

- repetição da extração:

Embora seja possível, seria de execução inconveniente. A repetição de uma extração é feita com a fase em que se en-

contram as espécies não extraídas, e na extração por fase única a fase em que se encontram essas espécies (a fase "aquosa") possui um volume muito grande. Exemplificando, com o procedimento que normalmente empregamos: parte-se de um volume de 4 ml de solução aquosa, que contém o íon ou os íons metálicos; a seguir adicionam-se 40 ml de acetona e 10 ml de solução de TTA no solvente extrator (ciclohexano ou benzeno). Conforme o caso, a adicionam-se ainda alguns mililitros de soluções f.u. para acertar o meio.

Nesse momento o volume da fase única é de 54 ml, se nada mais foi adicionado, ou ao redor de 60 ml, se algum volume de solução f.u. foi adicionado. Procede-se, a seguir, à separação de fases, com um volume de 150 ml de água. As duas fases que então se separam têm os seguintes volumes aproximadamente: fase orgânica (constituída quase exclusivamente de ciclohexano ou benzeno): 10 ml; fase não-orgânica, ou "a-quosa": cerca de 195 ml (sendo 40 ml da acetona, 4 ml da solução aquosa original, e 150 ml da água de separação).

Ora, uma segunda extração seria a extração que se fizesse com esses 195 ml de solução, e poderia ser efetuado de duas maneiras: ou reduzindo o volume dessa solução a 4 ml novamente e com ele reproduzir a sequencia acima mencionada, de formar a fase única e realizar a separação de fases; ou partir diretamente dos 195 ml e com eles formar nova solução fase única. O volume final dessa solução seria de quase um litro (dada a relação de volumes água/solvente extrator/consoluto: 10/25/100). Em qualquer dos dois casos o processo seria bastante inconveniente: reduzir o volume por evaporação tornaria o processo muito lento, e trabalhar com volumes da ordem de litro estaria fora dos esquemas analíticos de laboratório, sem contar os maiores problemas de contaminação.

Em resumo: de acordo com a técnica estudada neste trabalho, não existe conveniência e facilidade em se repetir a extração (efetuar um segundo ou terceiro estágio de extração).

- reextração de espécies da fase orgânica:

A reextração é feita trabalhando-se com a fase orgânica, e nesse caso não haverá maiores problemas em executá-la por fase única. Após a separação de fases a fase orgânica, como vimos acima,

apresenta um volume de cerca de 10 ml. Bastará a esses 10 ml de solvente extrator (contendo os complexos formados) adicionar-se 40 ml de acetona e mais 4 ml de uma solução aquosa apropriada (ácida por exemplo), que decomponha os complexos presentes em f.u.; após a separação de fases (que será a reextração), os íons metálicos dissociados retornarão à fase "aquosa".

- lavagem da fase orgânica:

Aqui encontramos uma grande diferença entre as duas técnicas de extração, pois em extração por fase única não existe um equivalente para essa operação, embora possamos com a fase orgânica realizar um tratamento semelhante.

Vejam: a lavagem da fase orgânica consiste essencialmente em tratá-la com uma nova fase aquosa, de composição análoga à fase aquosa da amostra, e com esse tratamento retirar as impurezas, deixando os complexos formados na fase orgânica. Ou seja, os íons metálicos de interesse, complexados e já extraídos, permanecem na fase orgânica.

Por fase única poderemos de certa forma chegar ao mesmo resultado, e obter o mesmo efeito de uma lavagem, mas o processo é diferente e implica em efetuar-se uma segunda extração. Imaginemos as duas fases, orgânica e "aquosa", já separadas e tomemos apenas a fase orgânica. Aos 10 ml de fase orgânica adicionamos 40 ml de acetona e mais 4 ml de uma solução aquosa de composição análoga à fase aquosa da amostra. Nesse momento estamos novamente em presença de uma solução em fase única, e os complexos metálicos (que já haviam sido extraídos e encontravam-se apenas na fase orgânica), acham-se novamente dispersos na fase única! Se agora efetuamos a separação de fases, e a conseqüente extração, chegaremos ao mesmo resultado da operação de lavagem obtido na extração convencional: os complexos metálicos irão novamente para a fase orgânica (sendo portanto extraídos uma segunda vez), e as impurezas irão para a fase "aquosa".

O que estaremos fazendo, na verdade, será efetuar uma segunda extração f.u. com os complexos que restaram na fase orgânica. Sob o ponto de vista de uma possível aplicação, essa segunda extração f.u. (na fase orgânica), teria uma importância muito maior do

que uma simples lavagem da fase orgânica. Isso porque, se estamos não apenas lavando a fase orgânica, mas efetuando realmente uma segunda extração f.u., poderá dar-se o seguinte: se, por exemplo, um dos complexos foi extraído quantitativamente, e um outro apenas 50%, ao extrairmos por uma segunda vez, o primeiro deverá ser extraído quantitativamente, enquanto o outro o será novamente 50%. A fase orgânica dessa segunda extração conterá então: o primeiro complexo quantitativamente, e o outro apenas em 25%. Esse segundo complexo estará assim distribuído: 50% na primeira fase "aquosa", 25% na segunda fase orgânica e 25% na segunda fase "aquosa".

V.3.1.5 Conclusões sobre a equivalência entre técnicas experimentais

1. repetição da extração (extração em vários estágios): quando necessário, será mais fácil e mais eficiente realizar com a extração convencional. Com extração f.u. esse processo torna-se lento e desvantajoso.

2. reextração de espécies da fase orgânica: experimentalmente pode ser feito igualmente por uma ou outra técnica. Conforme o caso, no entanto, poderá haver interesse em se utilizar a extração convencional ou a extração FU. Na extração convencional certos quelatos (ou certos complexos em geral), uma vez extraídos, são de difícil reextração⁽⁴²⁾; nesses casos a reextração seletiva pode ser empregada com sucesso⁽⁶⁾. Na extração f.u. deverá ser mais difícil obter-se essa seletividade na reextração, já que a fase orgânica volta ao estado de fase única, onde a complexação e dissociação podem dar-se mais facilmente (vide item V.2.1.2).

3. lavagem da fase aquosa: deverá oferecer mais vantagem se efetuada por extração convencional. A lavagem por extração f.u., consistindo basicamente em uma segunda extração a partir da fase orgânica, oferece o risco de se reextrair da fase orgânica inicial alguns complexos de interesse já extraídos. No entanto, o que é uma desvantagem com relação à lavagem, pode tornar-se um recurso de interesse quanto a separações: ao levarmos a fase orgânica novamente ao estado de fase

única, com o mesmo meio presente na extração f.u. inicial, é de se esperar que as porcentagens de extração dos vários íons metálicos sejam as mesmas. Isso sugere que se um íon foi extraído, por exemplo, em 50% na extração inicial, na segunda extração a partir da fase orgânica (que deveria ser equivalente a uma lavagem da fase orgânica), ele será extraído novamente em 50%. Essa segunda fase orgânica conterá, portanto, apenas 25% desse íon, enquanto um outro íon, que seja extraído quantitativamente, ainda deverá se encontrar por completo nessa segunda fase orgânica. Essa possibilidade experimental será investigada adiante no item V.3.2.2.

V.3.2 Ferro

Ferro foi usado muito mais extensamente do que Cu e Co, por ter sido empregado como metal teste para se determinar o comportamento de muitas variáveis. Para testes qualitativos, verificamos que Fe apresenta-se muito melhor que Cu ou Co: a cor verde do complexo Cu-TTA não é muito intensa, e só para concentrações muito grandes (acima de uns 20 µg/ml) torna-se mais forte; a cor amarelo-castanha do complexo de Co-TTA também é fraca, e Co ainda apresenta a desvantagem de só complexar-se em FU em valores bem mais altos de pH⁰; já o complexo vermelho de Fe-TTA é perceptível em FU para poucos µg de Fe (acima de uns 2-3 µg/ml), e quando a separação não é perfeita (por exemplo empregando-se um pequeno volume de água para separar as fases), pode-se perfeitamente notar uma coloração rosada ou avermelhada na fase "aquosa". Dessa forma a melhor faixa para se trabalhar (com relação ao volume de água a se usar para separar as fases, à temperatura dessa água, e à maneira de adicioná-la à solução f.u.), pôde ser encontrada através de análises qualitativas, pela simples observação do aspecto e da cor das fases separadas.

Fe pode ser facilmente extraído por FU com rendimentos superiores a 95%, sem maiores refinamentos da técnica (como foi indicado no item V.2.1.1, pg. 47). Em nossas experiências iniciais, ao experimentarmos a possibilidade de se obter extrações pela separação de uma fase única, apenas adicionávamos água para ter a separação, e imediatamente drenávamos a fase "aquosa", inferior. A ausência de qualquer agitação das fases, após a separação, indicava que o complexo Fe-TTA, extraído pa-

ra a fase orgânica, fôra coletado durante a separação de fases, não havendo, portanto, qualquer transporte de material entre as fases devido a qualquer movimento entre elas. Os rendimentos foram sempre próximos a 100% de extração, indicando a validade do processo. Como melhoria na técnica, visando os estudos de separações, verificamos que uma breve agitação das fases separadas recolhe o pouco de complexo ainda disperso na fase "aquosa". A verificação de que o Fe se encontra já complexado, mas apenas disperso na fase "aquosa", pode ser feita da seguinte maneira: após a complexação de Fe e TTA em FU efetua-se a separação de fases e drena-se rapidamente a fase "aquosa" para um funil de separação, evitando qualquer agitação entre as fases já separadas. A seguir deixa-se a fase "aquosa" em repouso por alguns minutos (ou provoca-se um ligeiro movimento na solução, de modo que ela adquira um movimento de rotação dentro do frasco): o resultado será o aparecimento de algumas gotículas de solvente extrator (coloridas de vermelho) sobrenadando a fase "aquosa". O fato de aparecerem gotículas do solvente extrator parece indicar que o complexo não se encontra disperso na fase "aquosa", mas dissolvido no solvente extrator, e este sim, disperso na fase "aquosa". Um indício de que o fenômeno parece ser este, é o fato de que se empregarmos água de separação à temperatura ambiente esse efeito é maior, enquanto que com água de separação a 40°C a quantidade que permanece na fase "aquosa" diminui. Não realizamos um estudo quantitativo para verificar a porção de solvente extrator que ainda permanece dissolvida na fase "aquosa", mas preferimos, tendo em vista obter uma coleta maior da fase orgânica, efetuar uma breve agitação das fases após a separação. No caso específico de Fe, que servia de íon teste para essas experiências, essa breve agitação de fases não deveria, por um mecanismo de transporte típico da extração convencional, ocasionar melhoria no rendimento. Isso porque a extração convencional de Fe com TTA é notadamente lenta, como veremos a seguir.

Os diversos autores que estudaram a extração (convencional) de Fe com TTA divergem em alguns pontos com respeito ao pH ótimo e ao tempo de agitação necessário. Bolomey e Wish⁽⁶⁾, ao estudarem a separação de radioberílio de uma amostra irradiada de lítio, fizeram uso da baixa velocidade de extração de Fe com TTA, quando a concentração do quelante em benzeno é da ordem de 0,01 M. Suas curvas de extração para Fe

mostram que, em pH próximo a 6 (6,38), a extração não atinge 30%, mesmo após duas horas de agitação; em pH 4,5, após também duas horas de agitação, a extração ainda é de cerca de 50%. A partir desses dados, que foram empregados na separação do berílio, eles indicaram que provavelmente a melhor faixa de pH para a extração de Fe seria entre pH 2 e 3.

Estudando especificamente o sistema Fe-TTA em benzeno, Cefola e Miccioli⁽⁹⁾ obtiveram resultados que não concordam com os que vimos acima. Para TTA numa concentração vinte e cinco vezes maior (0,25 M), os valores obtidos por eles são os apresentados na tabela V.6.

Nesse trabalho os autores concluem que, para uma aplicação analítica, duas extrações com TTA na fase aquosa poderiam fornecer um rendimento de 99% na extração.

Poskanzer e Foreman⁽⁵⁴⁾, trabalhando com o mesmo sistema, mas em concentrações mais ácidas, concluíram que a redução de Fe(III) a Fe(II) na fase aquosa é um dos fatores que influenciam no rendimento da extração, tendo empregado em seus estudos soluções de Fe(III) em presença de dicromato. Essa poderia ser, talvez, a razão dos baixos valores obtidos por Cefola e Miccioli⁽⁹⁾.

Khopkar e De⁽³²⁾ também estudaram esse sistema, com a intenção de obter um método de extração e determinação colorimétrica na fase orgânica. O pH ótimo encontrado para a extração de Fe com TTA seria de 2,0, com um tempo de agitação de 10 minutos e uma concentração ótima de TTA de 0,15 M. Nessas condições, e com lavagem da fase aquosa com uma porção de benzeno, eles indicam que a extração é quantitativa. Esses valores, no entanto, deixam algumas dúvidas: os autores se equivocam no acerto do pH das soluções, e de acordo com os próprios dados do trabalho, o pH ótimo de extração estaria ao redor de 3, e não de 2 como apresentado.

Finston e Inoue⁽²⁰⁾ fizeram o estudo da extração de Fe com TTA em meio perclórico, e também verificaram ser bastante lenta a extração; a adição de tiocianato à fase aquosa promove uma diminuição no tempo de extração.

Moore, que tem trabalhado extensamente com TTA^(12,39,40,41),

Tabela V.6

Extração (convencional) de Fe com TTA*

Efeito da variação de pH e do tempo de agitação

Solventes: benzeno. Concentração de TTA:

0,25 M. Agitador mecânico de hélice.

pH	% de Extração		
	1/2 hora	1 hora	2 horas
-1,0	- -	- -	1,0
0,0	1,3	5,2	14,2
1,0	21,3	44,4	74,0
2,0	62,2	77,5	84,5
3,0	82,8	91,3	93,5
4,0	- -	- -	96,8

* Cefola e Miccioli⁽⁹⁾.

ao discutir problemas gerais de separação de íons metálicos com TTA⁽⁴²⁾, cita Fe como não sendo de difícil extração a partir de soluções fracamente ácidas, embora não se refira a tempos de extração. Moore, no entanto, emprega normalmente, em seus estudos de separação de produtos de fissão, TTA em concentração elevada, da ordem de 0,5 M.

Comparemos agora um dos resultados por nós obtidos (item V.2.1.1) com os resultados da literatura discutidos acima. Em nossa experiência de extração partimos de uma solução f.u. contendo 250 µg de Fe (cloreto) e 10 ml de TTA, 0,010 M, FU(10/25/100), com acetona e ciclohexano. Em relação ao volume total da solução f.u. (54 ml), a concentração de TTA é de 0,0018 M. Ao separar as fases, obtivemos uma extração de Fe de 97%.

Em primeiro lugar a concentração de TTA: Bolomey e Wish⁽⁶⁾ com concentrações de TTA de 0,01 M e com duas horas de agitação

de fases, chegaram a um máximo de extração de Fe de 50%; em nosso caso a concentração de TTA na fase única (0,0018 M) é cerca de 5 vezes menor, e o tempo gasto é o necessário apenas para o preparo da solução f.u. e a adição da água para a separação de fases.

Consideremos em seguida a relação de volume das fases: no processo de extração e determinação colorimétrica de Khopkar e De⁽³²⁾ os autores empregam 25 ml de fase aquosa e extraem por 10 minutos com uma solução de TTA 0,15 M em benzeno, lavando a fase aquosa, após a drenagem da fase orgânica, com mais 5 ml de benzeno. Em nossa experiência acima citada, a concentração de TTA na fase única (0,0018 M) é cerca de 80 vezes menor do que a concentração empregada por esses autores. Quanto à relação de volume, fase aquosa/fase orgânica: na extração convencional acima citada, os autores empregam uma relação de 2,5 (25/10). Em nossa experiência de extração as fases foram separadas com 100 ml de água, apresentando portanto, após a separação de fases uma relação de volumes de cerca de 15 |(100+44)/10|.

Do exposto podemos concluir que se na extração f.u., após a separação de fases, agitarmos as duas fases visando recolher as gotículas de solvente extrator ainda presentes na fase "aquosa", esse procedimento será válido. Com esse procedimento estaremos recolhendo, de fato, complexo já formado e dissolvido no solvente extrator que restou disperso na fase "aquosa". Em termos de extração convencional, seria pouco provável que essa agitação de fases estivesse provocando um aumento na extração, já que as condições seriam as mais desfavoráveis: baixa concentração do quelante, relação grande no volume de fases ("aquosa"/orgânica), e um tempo de agitação que não chega a meio minuto.

A rapidez do processo de extração por fase única, e os altos valores obtidos desde as experiências iniciais, colocariam, contudo, uma dúvida sobre a extração f.u. de Fe em presença de TTA: seria a extração devida unicamente à complexação com o quelante, ou o mecanismo próprio da separação de fases proporcionaria, por si só, o arraste (extração) do Fe para a fase orgânica? É o que discutiremos no próximo item.

V.3.2.1 Fe em ausência de TTA

É de se esperar que o íon Fe, quando na ausência de TTA, ou ainda na presença de TTA mas não complexado, tenha maior solubilidade na fase "aquosa", após a separação de fases, do que na fase orgânica, que consiste essencialmente de um solvente orgânico. Porém, como a separação de fases é um fenômeno irreversível, e realizado rapidamente, poderá ocorrer uma dissolução, ou mais propriamente uma emulsão, do íon metálico na fase orgânica. Do ponto de vista analítico, isso representará uma extração de Fe, competindo com a extração por meio do quelante.

A tabela V.7, a seguir, apresenta resultados obtidos em condições diversas para separações de soluções f.u. contendo o íon Fe e na ausência de TTA.

A sequência de colocação dos resultados na tabela corresponde à ordem decrescente dos valores de pH° das soluções analisadas. Podemos verificar, em diversas ocasiões, que Fe se hidrolisa e precipita em soluções f.u., podendo essa precipitação ser rápida ou lenta, dependendo do pH° da solução FU. De uma maneira geral (na ausência de outros complexantes), a hidrólise parece iniciar-se entre pH° 1 e 2; entre 3 e 4 a precipitação já é imediata.

Os primeiros 14 resultados da tabela V.7 cobrem a faixa de pH° de 2,6 a 1,3 e pode-se notar que o total de microgramas extraídos decresce juntamente com pH° . Nota-se ainda, de imediato, que as três soluções que foram separadas adicionando-se água à fase única ($\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{FU}$) apresentam resultados da ordem de dezena de vezes maiores do que os demais. O único resultado excessivamente alto obtido com a outra técnica de separação ($\text{FU} \rightarrow \text{H}_2\text{O}$), é o de número 2, em pH° 2,6. Nesse pH° Fe já deve estar-se hidrolisando o suficiente para haver uma precipitação incipiente, e cremos que nesse caso as partículas de precipitado sejam mais facilmente arrastadas para o solvente orgânico.

Um resultado interessante é o de número 7: mesmo em pH° 1,7 a presença de oxalato previne drasticamente a extração.

Tabela V.7

Extração por FU em ausência de TTA

Soluções f.u. (10/25/100). Solvente: ciclohexano.
 Consoluto: acetona. Separação de fases com 150 ml
 de água, à temperatura ambiente, por adição da fa
 se única em água (FU → H₂O).

Experiência nº	pH ^o	Fe extraído (µg)	% E	Composição da f.u.	Notas (3)
<u>200 µg de Fe adicionados:</u>					
1 (2)	2,6	48	24	ClO ₄ ⁻ ; NaNO ₃	A
2	2,6	106	54	ClO ₄ ⁻ ; NaNO ₃	A
3 (2)	1,8	120	60	ClO ₄ ⁻ ; NaNO ₃ ; EDTA	T
4	1,8	11	5,5	ClO ₄ ⁻ ; NaNO ₃ ; EDTA	A
5	1,8	10	5,0	ClO ₄ ⁻ - - - -	A,T
6	1,8	8,6	4,3	Cl ⁻ ; NaNO ₃ ; EDTA	T
7	1,7	1,0	0,5	ClO ₄ ⁻ ; oxalato	A
8	1,6	8,2	4,1	Cl ⁻ ; NaNO ₃	T
9	1,3	7,4	3,7	ClO ₄ ⁻ ; NaNO ₃	Q
10	1,3	10	5,0	ClO ₄ ⁻ ; NaNO ₃	Q,L
11 (2)	1,3	58	29	ClO ₄ ⁻ ; NaAc	A
12	1,3	10	5,0	ClO ₄ ⁻ ; NaAc	A
13 (1)	1,3	5,2	2,6	ClO ₄ ⁻ ; NaNO ₃	Q
14 (1)	1,3	0,8	0,4	ClO ₄ ⁻ ; NaNO ₃	Q,L

Tabela V.7 - Continuação

		2000 µg de Fe adicionados:				
15	1,0	0,8	0,04	ClO_4^-	HAC	Q,L
16	1,0	3,1	0,15	ClO_4^-	HAC	Q,F
17	1,0	0,8	0,04	ClO_4^-	HAC	Q,LL
18	1,0	2,7	0,13	ClO_4^-	HAC	Q,FF
19 (1)	1,0	0,0	0,0	ClO_4^-	HAC	Q,L
20 (1)	1,0	1,9	0,09	ClO_4^-	HAC	Q,F
21 (1)	1,0	0,2	0,01	ClO_4^-	HAC	Q,LL
22 (1)	1,0	1,1	0,06	ClO_4^-	HAC	Q,FF

(1): solvente extrator benzeno.

(2): fases separadas por adição de água à fase única ($\text{H}_2\text{O} + \text{FU}$).

(3): T - indica que a solução f.u. apresentava-se turva.

A - indica que a solução f.u. apresentava-se amarelada.

L - indica que a fase orgânica foi lavada 2 vezes com água (5 ml).

LL - indica que a fase orgânica foi lavada 2 vezes com água (20 ml).

Q - temperatura da água de separação: 40°C.

F - fase orgânica lavada por volta à f.u. seguida de nova extração.

FF - fase orgânica lavada duas vezes por volta à f.u. seguida de nova extração.

A segunda série de resultados, uma vez constatada a forte influência de pH° , foi realizada apenas em pH° 1, e com as diferentes modificações que a técnica permite: foi usada água de separação aquecida a 40°C , e foram feitas lavagens na fase orgânica após a separação das fases e drenagem da fase "aquosa". Nessa série de experiências empregamos também uma quantidade bem maior de Fe (2 mg), já que a extração por f.u. permite facilmente trabalhar-se com quantidades dessa ordem. Desses resultados, os de números 15, 17, 19 e 21 chamam a atenção, por serem os mais baixos; dois referem-se a benzeno, e dois a ciclohexano, e além de serem separados com água a 40°C , tiveram as fases orgânicas lavadas com água.

Em resumo, pode-se concluir:

- quando não complexado com TTA, um íon metálico poderá ser parcialmente extraído;

- separando as fases com água a 40°C , e lavando a fase orgânica uma ou duas vezes com água, essa extração pode ser reduzida a valores abaixo de 1 μg ;

- a lavagem da fase orgânica com água mostra-se mais eficiente do que a purificação da fase orgânica, pela volta ao estado de fase única, seguida de nova separação de fases.

V.3.2.2 Purificação da fase orgânica por extrações sucessivas (extração na fase orgânica)

Nos itens V.3.1.4 e V.3.1.5, ao discutirmos a equivalência da operação de lavagem entre as duas técnicas de extração, convencional e por fase única, concluímos que a lavagem da fase orgânica deverá ser feita com vantagem, e preferencialmente, por extração convencional. A operação equivalente em extração FU não é exatamente uma lavagem, mas poderia, por outro lado, oferecer vantagens em separações. Seria preferível, portanto, chamarmos a essa operação equivalente por outro nome que não lavagem, e as designações de purificação da fase orgânica,

ou extração f.u. na fase orgânica, parecem-nos justificadas e aceitáveis. Essa operação poderá ser efetuada várias vezes em seguida, e nesse caso teremos: extrações f.u. sucessivas na fase orgânica.

Um esquema de extrações f.u. sucessivas na fase orgânica, por diagrama de blocos, é apresentado na figura V.23. A primeira extração efetuada, a partir da fase aquosa contendo a amostra, é a extração f.u. inicial; as demais compreendem as extrações f.u. sucessivas na fase orgânica. O esquema indica claramente que as diversas fases "aquosas" são postas de lado após cada extração f.u., e apenas as fases orgânicas entram no processo. Para cada uma dessas extrações efetuadas é possível calcular-se a %E da seguinte maneira:

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

Como a fase orgânica será usada na extração seguinte, esse mesmo cálculo pode ser feito determinando-se a espécie na fase "aquosa":

$$\% E = \frac{(\text{teor da espécie na FU}) - (\text{teor da espécie na fase "aquosa"})}{\text{teor da espécie na FU}} \times 100$$

Após várias extrações f.u. sucessivas na fase orgânica, a porcentagem de extração total será:

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

A possibilidade de separações (ou pelo menos enriquecimento de uma espécie em relação a outra), poderá existir se a %E, sendo diferente para cada espécie, se mantiver a mesma nas várias etapas de extrações sucessivas. No presente item investigamos o caso de um complexo que extrai em altos valores, com o emprego de Fe-TTA. O comportamento de um complexo que extrai incompletamente será investigado no item V.3.6.3, ao discutirmos a técnica de bloqueio.

A primeira experiência empregando extrações f.u. sucessivas na fase orgânica foi feita como segue:

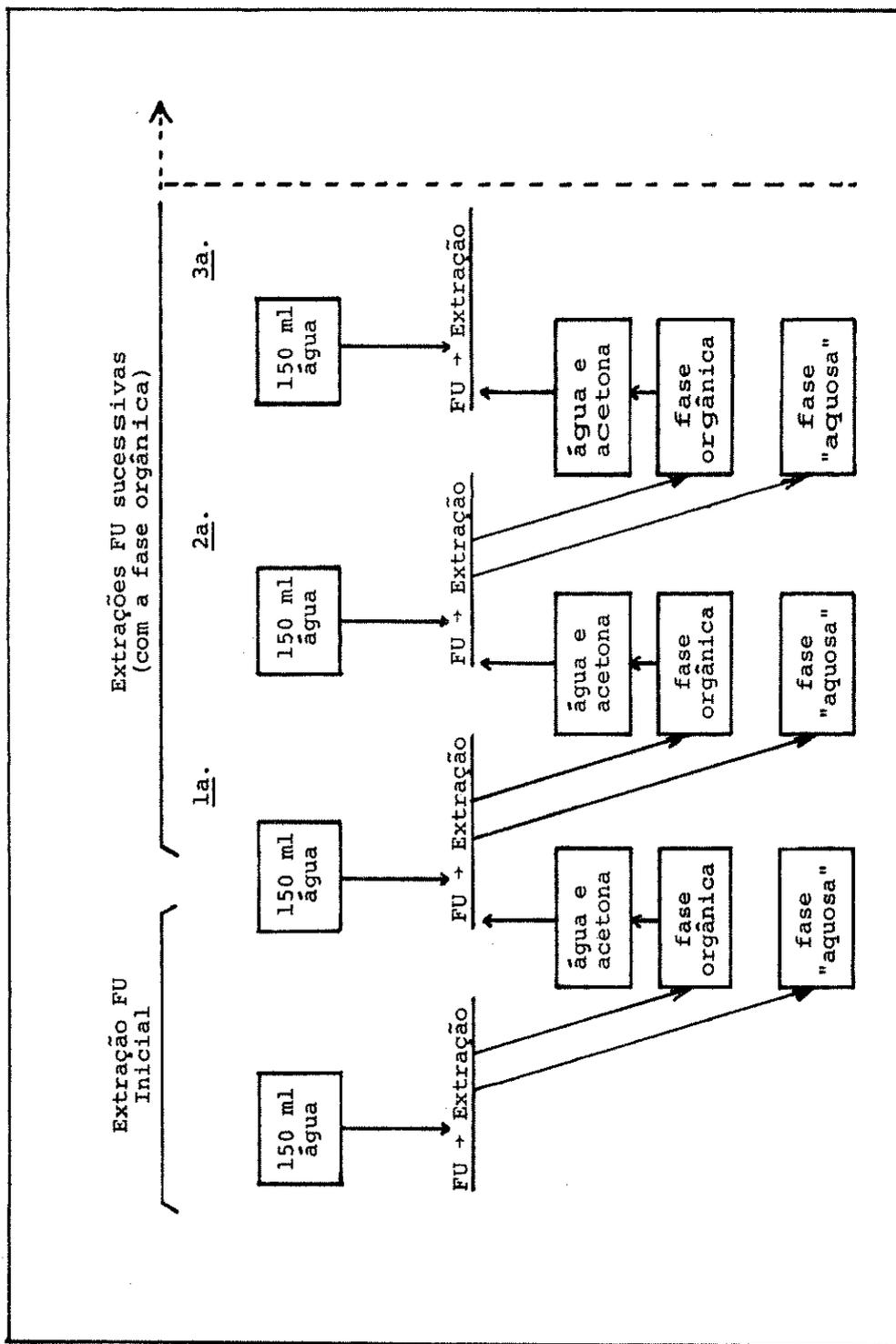


Fig. V.23 Diagrama de blocos de Extrações FU Sucessivas na fase orgânica.

método:

1) ao funil de separação (fig. IV.1) foram adicionados na ordem:

2 ml de água

1,973 ml de solução padrão de $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ (3,946 mg de Fe)

40 ml de acetona

20 ml de solução f.u. de NH_4NO_3 0,10 M

10 ml de solução de TTA 0,10 M em ciclohexano;

efetuou-se a separação de fases com 150 ml de água à temperatura ambiente, vertendo a f.u. em água (FU + H_2O); com uma bagueta agitou-se as duas fases, já que a fase "aquosa" apresentou-se ligeiramente avermelhada. Após a agitação a fase "aquosa" clareou, e foi recolhida em bequer de 600 ml. Essas são as fases iniciais, orgânica e "aquosa", F-1.

2) à fase orgânica no funil foram adicionados 4 ml de água e 40 ml de acetona, dessa forma refazendo a solução fase única. A seguir efetuou-se a separação de fases com 150 ml de água, adicionando-se água à fase única ($\text{H}_2\text{O} + \text{FU}$). A fase "aquosa" foi recolhida em bequer de 600 ml; essas são as fases orgânica e "aquosa" F-2;

3) a etapa (2) foi repetida sucessivamente por mais cinco vezes, obtendo-se respectivamente as fases orgânicas e "aquosas" denominadas F-3, F-4, F-5 e F-6. Fe foi determinado nas fases "aquosas".

Os resultados são apresentados a seguir, na tabela V.8.

A porcentagem total de extração (Fe contido na última fase orgânica em relação ao Fe inicialmente presente), pode ser facilmente calculada somando-se os teores de Fe das várias fases "aquosas", o que nos dá 452 μg ; daí:

$$\% E = \frac{3946 - 452 \text{ (Fe na FU inicial - Fe nas fases "aquosas")}}{3946 \text{ (Fe na FU inicial)}} \times 100 = 88,5\%$$

Os resultados apresentados na tabela V.8 mostram um rendimento que pode ser considerado bastante bom, notadamente pela quantidade elevada de Fe presente, quase 4 mg. Os resultados, no entanto, não são uniformes, havendo uma variação grande entre eles. Algumas conclusões importantes podem ser tiradas:

Tabela V.8

Extração FU de Fe-TTA, seguida de extrações f.u. sucessivas na fase orgânica.

Fe: 3,946 mg (perclorato). TTA: 10 ml, 0,10 M. Solvente extrator: ciclohexano. Consoluto: acetona. FU(10/25/100). Volume total: na 1ª extração 74 ml, nas seguintes: 54 ml. Separação de fases com 150 ml de água (temperatura ambiente).

Extrações	Fe presente: (μg)		% Fe na fase "aquosa"	% E
	Na FU	Na fase "aquosa"		
inicial	3946	247	6,3	93,7
na f. org. F-1	(3699)*	82	2,2	97,8
na f. org. F-2	(3617)	30	0,8	99,2
na f. org. F-3	(3587)	53	1,5	98,5
na f. org. F-4 [†]	(3534)	8	0,2	99,8
na f. org. F-5	(3526)	32	0,9	99,1

* Os valores entre parêntesis foram calculados, não determinados.

† Esta extração foi efetuada com água a 30°C.

- com referência à quarta extração na fase orgânica, temos aí a maior porcentagem de extração; apenas 0,2 % de Fe não foi extraído, o que é um valor cerca de três vezes menor que os dois outros menores valores obtidos (extrações 2 e 5, onde, respectivamente, 0,8 e 0,9% de Fe não foram extraídos). Esse maior valor obtido na extração refere-se à única extração que não foi feita com água de separação à temperatura ambiente, mas a 30°C. Neste ponto de nossas experiências ainda não estávamos trabalhando com as condições mais favoráveis;

- a agitação de fases na extração inicial, logo após a

separação de fases, não implica em que parte do Fe pudesse ter sido extraído por um mecanismo de extração convencional: a relação molar TTA/Fe nessa extração é 14, e como vimos na tabela V.3 (pg. 49) uma relação molar TTA/Fe igual a 23, em extração convencional, extrai apenas 18,5 % de Fe. Além disso, ao agitarmos as fases, após a extração, estamos trabalhando com uma relação de volumes (fase "aquosa"/fase orgânica) bastante desfavorável, já que a fase "aquosa" está com cerca de 200 ml e a fase orgânica com cerca de 10 ml. Em termos de extração convencional, trabalhando nessas condições, poderíamos até, pelo contrário, esperar uma redução na extração, por um processo de redistribuição do quelato entre as duas fases.

Essa experiência foi repetida, quando já trabalhávamos em condições otimizadas, e conhecendo melhor o comportamento da extração. Indicamos a seguir o método empregado, e os resultados são apresentados na tabela V.9.

método:

ao bequer de separação (fig. IV.3) foram adicionados na ordem:

1,000 ml de solução padrão de $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ (2,000 mg de Fe)
 40 ml de acetona
 10 ml de solução de TTA 0,10 M em benzeno
 0,5 ml de solução de HAC aq. 1,35 M
 solução de NaAc aq. 1,35 M até ajuste de pH^0 entre 5,5 e 6,0;

a solução foi posta em agitação com agitador magnético, e 150 ml de água (40°C) foram vertidos na solução f.u. por meio de um funil de filtração de haste longa, cuja ponta mergulhava na solução FU. Após a separação de fases a fase "aquosa" (inferior) apresentava-se incolor. Algumas gotículas da fase orgânica presas às paredes do bequer de separação foram recolhidas mantendo-se a agitação e adicionando-se ao funil de filtração de 4-5 ml de solução fase única pura;

a fase "aquosa" foi recolhida em bequer de 600 ml; é a fase "aquosa" inicial, F-1. A fase orgânica foi lavada com 5 ml de água, que a seguir foi recolhida com a fase "aquosa" F-1;

à fase orgânica no bequer de separação foram adicionados 40 ml de acetona, 4 ml de água e 10 ml de solução f.u. de biftalato de potássio 0,016 M. Nesse ponto a leitura de pH^0 foi 5,5;

Tabela V.9

Extração FU de Fe-TTA, seguida de extração f.u. sucessivas na fase orgânica.

Fe: 2,000 mg (perclorato). TTA: 10 ml, 0,10 M. Solvente extrator: benzeno. Consoluto: acetona. FU(10/25/100). Volume total: na 1ª. extração 54 ml, nas duas seguintes 64 ml. Separação de fases com 150 ml de água (40°C), (H₂O → FU).

Extrações	Fe presente: (µg)		% Fe na fase "aquosa"	% E
	Na FU	Na fase "aquosa"		
inicial	2000	2,5	0,13	99,87
na f. org. F-1	(1997,5)*	2,7	0,13	99,86
na f. org. F-2	(1994,8)	2,7	0,13	99,86

* Os valores entre parentesis foram calculados, não determinados.

as duas extrações seguintes foram realizadas como descrito acima, obtendo-se as fases orgânicas e "aquosas" F-2 e F-3.

Observações com relação a esta experiência:

- ao realizarmos essas extrações, já havíamos feito todo o estudo do comportamento das soluções f.u. relativamente a titulações ácido-base em fase única. Assim, na primeira solução não usamos biftalato pois a solução aquosa inicial, contendo Fe era por demais ácida, para que se pudesse acertar pH^o com apenas alguns poucos mililitros da solução. Por isso empregamos acetato para elevar o pH^o próximo a 6. Nas duas extrações seguintes, após a eliminação da primeira fase "aquosa" (F-1), o ácido perclórico presente já havia sido eliminado, e apenas 10 ml da solução de biftalato f.u. foram suficientes para alcançar o pH^o desejado.

- o uso de 5 ml de água para lavar a fase orgânica teve o objetivo de eliminar o possível Fe presente na fase orgânica, mas não complexado, já que nos interessava reter apenas o quelato formado. Isso era de importância, pois no futuro quando quizéssemos empregar extrações f.u. sucessivas na fase orgânica visando a separação de íons, teríamos de lavar a fase orgânica para livrá-la do íon porventura extraído mas não complexado, e, ao mesmo tempo, mantermos o íon complexado na fase orgânica. Os resultados da tabela V.9 mostram que mesmo com a lavagem a extração é praticamente quantitativa.

- o emprego de alguns mililitros de solução f.u. pura para coletar as gotículas de fase orgânica aderidas às paredes (e algumas em suspensão na fase "aquosa") é um artifício interessante: essa solução f.u., ao separar-se, recolhe essas gotículas de maneira praticamente completa, ou pelo menos ao que é dado observar visualmente.

- calculando-se a extração total de Fe, ou seja Fe presente nas várias fases "aquosas" e Fe inicialmente adicionado, temos:

$$\% E = \frac{|2000 - (2,5 + 2,7 + 2,7)|}{2000} \times 100 = 99,60 \%$$

Esse rendimento global, após um total de três extrações, pode ser considerado altamente satisfatório.

V.3.2.3 Conclusões sobre a técnica de extrações f.u. sucessivas na fase orgânica

Os resultados da segunda experiência, apresentados na tabela V.9, indicam que a técnica poderá ser empregada na tentativa de separação de íons metálicos. Fe continua a ser extraído acima de 99% após se efetuar um total de três extrações. Da mesma forma, se desejarmos não separar, mas apenas purificar ou descontaminar um material que não esteja sendo complexado, a técnica poderá ser empregada com sucesso. Com relação à parte experimental o processo é simples e rápido: após cada extração, e separação da fase "aquosa", a fase orgânica permanece no be-

quer de separação e a operação é repetida sem maiores dificuldades.

V.3.3 Observações qualitativas sobre a extração FU de Cobre e Cobalto com TTA

As curvas de complexação em FU para Cu e Co (item V.2), analogamente às de Fe, indicam os valores limites de pH° em que se inicia e se completa a complexação. Como vimos, esses limites encontram-se em valores de pH° mais elevados para a f.u. em meio clorídrico, e deslocados para valores de pH° mais baixos para a f.u. em meio perclórico. A tendência de cloreto de competir com TTA na complexação de Fe, Cu e Co, fez com que preferíssemos estudar a extração desses íons apenas em meio perclórico. Nesse meio as curvas de complexação em FU indicam (item V.2) que já em pH° igual a zero tanto Fe como Cu estão parcialmente complexados com TTA, enquanto a complexação de Co inicia-se mais adiante, em pH° entre 1 e 2.

Experiências qualitativas de extração, sem dosagem do metal, mostraram que Cu parece estar bem mais fortemente complexado com TTA do que Co. Ao se adicionar água de separação a uma solução f.u. contendo o complexo Co-TTA (amarelo-castanho), nota-se muitas vezes uma descoloração parcial da solução no momento da separação de fases. Isso sugere uma dissociação parcial do complexo no momento em que as fases se separam.

Normalmente, no momento da separação de fases, a impressão que se tem é a de um aumento na intensidade da cor. O complexo, que se encontrava disperso na fase única, é coletado pela fase orgânica, que se separa e sobe à superfície. Esse aparente aumento da intensidade da cor pode ser notado facilmente durante as extrações de Fe e Cu.

V.3.4 Efeito do solvente na extração FU de Fe, Cu e Co

Como solvente extrator empregamos ciclohexano e benzeno em nossas determinações.

Algumas experiências de extração com Co nos chamaram a atenção para uma diferença de comportamento quanto ao uso de ciclohexano e benzeno. Como nos referimos no item anterior, soluções f.u. de Co-TTA tendem a se descorar ao se efetuar a separação de fases. De uma maneira puramente qualitativa, é possível notar-se que esse descoramento é diferente em um e em outro solvente: em ciclohexano ele é acentuado, enquanto que em benzeno aparece em menor grau.

Isso levou-nos a supor que também na extração por fase única o solvente extrator pudesse desempenhar um papel importante.

O efeito do solvente na extração convencional foi citado no capítulo II.

V.3.4.1 Ciclohexano e benzeno como solvente extratores em Fu para Fe-TTA

Fe, como já vimos, é bem extraído tanto em um como em outro solvente, com rendimentos acima de 99%, pela técnica de FU aqui relatada. Nas experiências de extrações f.u. sucessivas na fase orgânica obtivemos, para os dois solventes, porcentagens de extração bastante elevadas (item V.3.2.3). Com relação à extração f.u. de Fe-TTA, a diferença no emprego de um ou outro solvente extrator deve ser pequena, não se podendo de momento indicar alguma vantagem, seja para benzeno ou para ciclohexano.

V.3.4.2 Ciclohexano e benzeno como solvente extratores em Fu para Cu-TTA

A tabela V.10, a seguir, apresenta resultados obtidos na extração f.u. de Cu-TTA com o emprego de ciclohexano e benzeno.

Tabela V.10

Extração FU de Cu com TTA em ciclohexano e em benzeno

Cu: 1,000 mg. Adição de 10 ml de TTA 0,10 M.

FU(10/25/100). Volume total da FU: 54 ml.

pH⁰: 5. Separação com 150 ml de água (40°C),
adicionando a f.u. em água (FU → H₂O).

Extração	Solvente	% extração
1	benzeno	acima de 99
2		acima de 99
1	ciclohexano	89,5
2		97,5

Nota-se uma sensível diferença de comportamento de extração entre os dois solventes. O metal foi determinado nas duas fases, "aquosa" e orgânica. Com benzeno a extração parece ser quantitativa, embora, dada a baixa sensibilidade do método que usamos para a determinação de Cu, seja mais seguro indicar apenas uma extração acima de 99%. Esses resultados nos levaram a usar apenas benzeno nas determinações finais, para os estudos de extração FU.

V.3.4.3 Ciclohexano e benzeno como solventes extratores em FU para Co-TTA

A seguir apresentamos o mesmo estudo, agora com cobalto. Para esse íon foram realizadas quatro experiências com ciclohexano, já que a variação nas duas primeiras determinações apresentou uma diferença considerável. A tabela V.11 apresenta os resultados obtidos.

Os resultados mostram que nossas observações qualitativas eram corretas, e que no caso de Co-TTA o complexo é extraído

Tabela V.11

Extração FU de Co com TTA em ciclohexano e em benzeno

Co: 1,000 mg. Adição de 10 ml de TTA 0,10 M.

FU (10/25/100). Volume total da FU: 54 ml.

pH⁰: 5. Separação com 150 ml de água (40⁰C),
adicionando a f.u. em água (FU + H₂O).

Extração	Solvente	% extração
1	benzeno	73,0
2		73,0
1	ciclohexano	32,0
2		18,0
3		22,0
4		20,0

preferencialmente por benzeno.

As variações obtidas com o emprego de ciclohexano podem ter origem, em parte, no seguinte: no pH⁰ em que foram feitas as extrações, pH⁰ 5, a curva de complexação de Co com TTA encontra-se mais ou menos em seu ponto médio. Não se encontrando a complexação em um de seus pontos extremos (nula ou total), pode-se esperar que durante a separação de fases ocorra uma variação na quantidade complexada, para mais ou para menos. Em resultados que veremos mais adiante teremos oportunidade de voltar a esse problema com respeito ao Co. Assim, embora a tabela V.11 indique um melhor comportamento da extração com relação ao benzeno, os dois valores coincidentes (73,0% de extração) devem ser tomados mais como uma casualidade, do que propriamente uma maior reprodutibilidade de extração nesse solvente.

Para o estudo que visávamos nesse ponto, porém, os resultados são altamente significativos: benzeno favorece bem mais a extração de Co do que ciclohexano, numa ordem de grandeza 3 a 4 ve

zes maior. Isso mostra uma diferença de comportamento notável em relação a Fe e a Cu.

No geral, os resultados indicam o interesse e a necessidade em se fazer um estudo sistemático da variação de extração de íons, por fase única, para vários solventes.

Apenas com esses resultados já temos uma sugestão como linha de trabalho a ser atacada: com ciclohexano Fe e Cu extraem com altos valores, enquanto Co encontra-se entre vinte e trinta por cento. Com a variação das demais condições, pode-se provavelmente chegar a valores quantitativos para os dois primeiros, e a valores que não atinjam 30% para Co.

V.3.5 Efeito da concentração hidrogeniônica nos sistemas de extração por FU

Para sistemas quelantes, na extração líquido-líquido convencional, a acidez da solução aquosa é a variável mais importante e a mais usada em separações⁽⁵⁴⁾, principalmente dentro da faixa de medida de pH. Em FU as curvas de complexação já fornecem, em princípio, informação sobre o comportamento da extração em função de pH^0 . Ao se efetuar a extração, como já foi mencionado anteriormente, poderá haver modificação na complexação.

Com Fe não foi possível obtermos curvas de extração ($\%E \times \text{pH}^0$), em virtude da água atuar como base perante a FU, e portanto complexar, durante a separação de fases, uma maior quantidade de Fe do que a existente anteriormente apenas na FU.

Com Cu, contudo, talvez porque a velocidade de complexação seja menor, e portanto a complexação não varie demasiadamente durante o curto período de separação de fases, foi possível obtermos resultados que, se não bons, pelo menos indicam claramente que a porcentagem de extração varia com o pH^0 da fase única.

Essas experiências foram realizadas logo no início de

nosso trabalho, e as condições de extração são um pouco diferentes das usadas nas demais determinações:

método:

foram preparadas 5 soluções f.u. como segue:

solvente extrator: ciclohexano

consoluto: acetona

FU(10/25/100), volume total 54 ml.

TTA: 10 ml de solução 0,0050 M.

Separação de fases pela adição de 50 ml de água, à temperatura ambiente ($H_2O \rightarrow FU$).

Foram feitas leituras de pH^0 e da absorvância (420 nm) duas horas e vinte horas após serem preparadas as soluções. Em seguida às leituras após vinte horas, foram feitas as separações de fases, e o Cu dosado na fase orgânica.

A tabela seguinte apresenta os valores obtidos:

Tabela V.12

Complexação e Extração FU de Cu-TTA em função de pH^0

Cu: 1,250 mg. Adição de 10 ml de TTA 0,005 M.

FU (10/25/100). Volume total da f.u.: 54 ml.

Solvente extrator: ciclohexano. Consoluto: acetona. Separação de fases com adição de 50 ml de água à f.u. ($H_2O \rightarrow FU$). Leituras de absorvância (A) a 420 nm.

pH^0		A		% E
após 2 horas	após 20 horas	após 2 horas	após 20 horas	
0	0	0,080	0,069	1,8
0,3	0,3	0,232	0,185	10,5
1,4	1,4	0,325	0,265	24,0
4,0	3,1	0,461	0,451	55,0
6,1	4,7	0,502	0,499	66,0

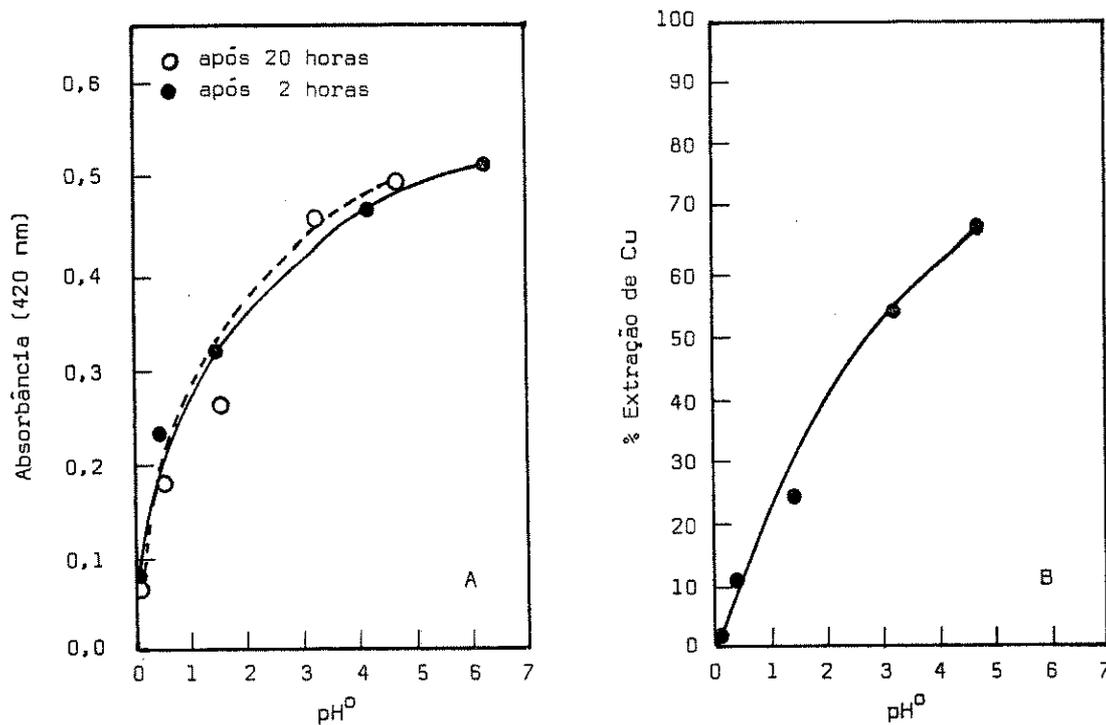


Fig. V.24 Cu-TTA: correspondência entre curva de complexação e curva de Extração FU.

Cu (perclorato). Solvente: ciclohexano. Consoluto: acetona. FU (10/25/100). TTA: 10 ml, 0,005 M. Volume total: 54 ml. Adição de NH_4OH 0,10 M aq. 24-A: curva de complexação. 23-B: curva de extração.

Esses resultados, conquanto não obtidos nas melhores condições para a extração (como por exemplo empregando benzeno, maior concentração de TTA e água de separação aquecida), mostram claramente a variação na porcentagem de extração em função de pH° .

Para uma melhor visualização desses resultados, a figura V.24 apresenta as duas curvas de complexação, após duas e após vinte horas, e a curva de extração f.u. (também em função de pH°).

Como conclusão importante, esses resultados confirmam o interesse e a importância dos estudos de complexação em FU (item V.2), e evidenciam a validade de se tomar as curvas de complexação em FU como curvas teóricas de extração.

V.3.5.1 Extração FU em meio fortemente ácido

Um outro recurso poderia ser usado para se verificar a possibilidade do emprego da concentração hidrogeniônica como variável de extração e separação: trabalhar-se em condições extremas, meios bastante ácidos ou bastante básicos. Nesses casos não haveria o problema de se procurar um pH adequado para a água de separação, bastando ter, para a separação de fases, uma solução aquosa ácida (ou básica, no caso).

O recurso de usar-se meio básico, e solução de separação também básica, fica posto de lado por dois motivos: precipitação da maioria dos íons metálicos de interesse (como competição da hidrólise em relação à quelação), e, no caso específico do uso de TTA, a possível decomposição do quelante⁽⁶⁷⁾.

O estudo foi efetuado, portanto, em meio ácido. Dada a sua constante de acidez ser relativamente alta, TTA pode ser usado convenientemente em meio ácido⁽⁵⁴⁾.

A bibliografia sobre TTA inclui um trabalho interessante de Moore⁽⁴²⁾, em que é verificada a extração de íon férrico a partir de solução 10 M de ácido nítrico, e empregando solução de TTA 0,5 M em xileno. Esse fato é deveras incomum com relação a agentes quelantes: normalmente o aumento da acidez dissocia o quelato formado e libera o íon metálico. Aqui temos um aumento da extração com o aumento da concentração de ácido. Em relação a esse trabalho foi sugerido que talvez a extração de Fe não se deva unicamente à formação do quelato, mas se ja também ocasionada por algum tipo de associação iônica⁽³⁹⁾.

Seria interessante, pois, obtermos extração de Fe com TTA por fase única empregando na fase aquosa inicial alta concentração de ácido nítrico. Se a extração obtida por Moore deve-se apenas à quelação, deveremos também por fase única obter um resultado análogo: aumento da extração com o aumento da concentração de ácido. Para uma melhor comparação, apresentamos a seguir a curva de extração obtida por Moore em seu trabalho.

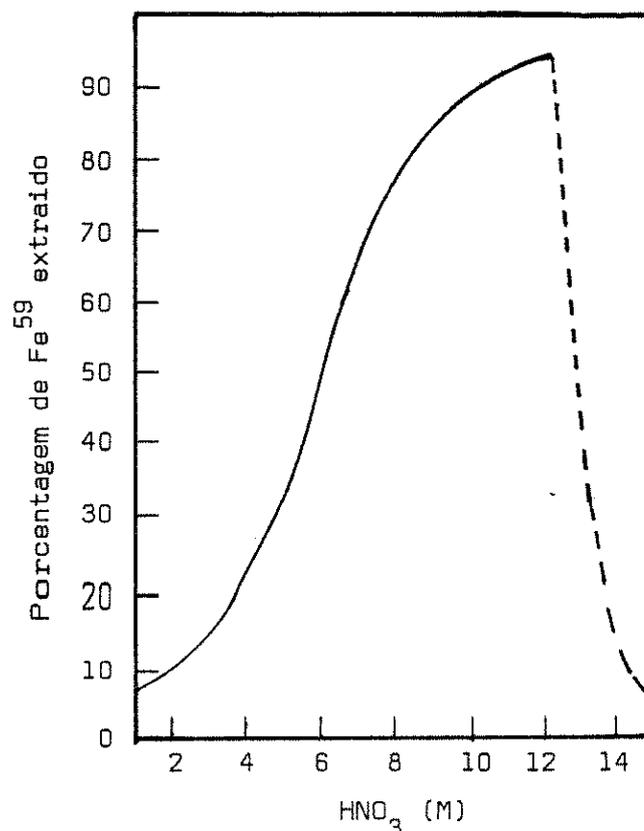


Fig. V.25 Extração líquido-líquido (convencional) de Fe (ref. 42).

Extração de Fe⁵⁹ (traçador), a partir de solução de ácido nítrico, com TTA 0,5 M em xileno.

A tabela V.13 apresenta os resultados por nós obtidos para Fe e Cu em extração FU. Os dados foram obtidos em condições diversas quanto à técnica de separação e quanto à concentração de ácido. Embora redundante, apresentamos na tabela a concentração de ácido adicionado e a concentração de ácido na fase única, para maior facilidade de comparação.

Os resultados obtidos por extração f.u. mostram que a extração de Fe cai com o aumento da molaridade de ácido, em contraste com os resultados de Moore, em extração convencional. Isso talvez confirme a sugestão de que na extração convencional os altos valores obtidos não fossem devidos unicamente à quelação. Em fase única a quelação de Fe com TTA deve ser mais ou menos a mesma (comparando-se com o

Tabela V.13

Extração FU de Fe e de Cu com TTA
em meio fortemente ácido (HNO_3)

Fe: 0,200 mg, perclorato. Cu: 1,000 mg, perclorato.
Nos dois casos: TTA 0,10 M. FU (10/25/100). Volume
total da f.u. 54 ml. Solvente extrator: benzeno.
Consoluto: acetona. Separação de fases com 150 ml
de solução de HNO_3 , temperatura ambiente.

Molaridade do HNO_3 adicionado à f.u. (4 ml em 54 ml)	Molaridade da f.u. em HNO_3	Solução de separação: HNO_3 , M	% E		Obs.
			Cu	Fe	
10	0,74	5	0	14	($\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{FU}$)
5	0,37	5	0	23	($\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{FU}$)
			0	-	($\text{FU} \rightarrow \text{H}_2\text{O}$)
2	0,16	2	0	80	($\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{FU}$)
1	0,074	1	3	92	($\text{FU} \rightarrow \text{H}_2\text{O}$)
			4	91	($\text{FU} \rightarrow \text{H}_2\text{O}$)

Obs.: ($\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{FU}$): sol. de separação adicionada à f.u..

($\text{FU} \rightarrow \text{H}_2\text{O}$): solução f.u. adicionada à sol. de separação.

meio aquoso da extração convencional), mas os tipos de associação iônica devem modificar-se grandemente, devido à diferença de meio.

Por outro lado, os resultados em FU mostram que enquanto Fe ainda é extraído na ordem de 80%, Cu permanece por completo na fase "aquosa". Note-se que essas extrações foram feitas com 10 ml de TTA 0,10 M, e que portanto o efeito da não extração de Cu é devido unicamente à concentração ácida da solução, e não à baixa concentração do quelante.

Esses resultados sugerem duas linhas de trabalho interessantes. Uma diz respeito a estudos comparativos deste tipo (extração convencional em relação à extração FU), e que poderão ajudar a

esclarecer mecanismos na extração convencional pela comparação do comportamento do mesmo sistema quando em fase única. Uma segunda linha de pesquisa seria a possibilidade de, também em FU, se obter separações de íons pelo emprego de alta acidez na FU; os valores de extração obtidos para Cu e Fe indicam essa possibilidade.

V.3.6 Efeito da concentração do quelante (TTA) em extração por fase única.

No estudo de complexação em fase única (item V.2) vimos já o efeito que a concentração de TTA exerce sobre a posição da curva de complexação em função de pH^0 : desloca-as para valores maiores de pH^0 quando a concentração do quelante diminui.

Uma vez constatado esse efeito, interessava verificá-lo e estudá-lo diretamente na extração. Mais do que o simples efeito sobre um íon, seria de interesse estudar a sua possível variação de um para outro íon. A priori, pode-se imaginar que diminuindo a concentração do quelante esse efeito tenderá a ser mais apreciável (no que se refere ao deslocamento das curvas de complexação em função de pH^0), para um complexo mais dissociado do que para outro menos dissociado.

Seria difícil correlacionar o efeito da concentração sobre dois íons, quando estudados separadamente, e quando estudados um em presença do outro. Isso porque, se as constantes de formação forem diferentes, e estando os dois íons em presença, a variação na concentração do quelante não só influenciará diferentemente cada um deles, mas para concentrações baixas, teremos o efeito da concentração efetiva presente. Isto é, o íon com constante de formação menor, terá à sua disposição, para complexação, não o valor nominal da concentração na solução, mas o valor efetivo, descontado o que já foi gasto com o outro íon.

Por esses motivos, decidimos estudar o comportamento perante a concentração de TTA fazendo a extração de dois íons simultaneamente. Escolhemos Cu e Co, que dos três íons estudados têm aparentemente as constantes de formação mais afastadas.

Tabela V.14

Extração FU simultânea de Cu e Co com TTA

Cu: perclorato. Co: perclorato. FU(10/25/100).
Solvente extrator: benzeno. Consoluto: acetona. Volume total: 54 ml. Separação de fases com 150 ml de água (40°C), adicionando a fase única em água (FU → H₂O).

TTA, molaridade	Cu (mg)	Co (mg)	pH ^o	% E	
				Cu	Co
0,01	1,000	1,000	4,0	3,2 99	5,8
0,10	1,000	2,000	3,5	20,1 99	86

Os números mostram, de forma notável, a diferença entre esses dois íons perante a concentração de TTA. Ressalte-se que nesse intervalo de pH^o, entre 3 e 5, é de certa forma difícil ajustar pH^o em valores determinados, e que no momento da separação de fases, como já mencionamos, os valores da concentração hidrogeniônica podem variar. Mesmo assim, a tabela V.14 mostra Co sendo mais extraído em um pH^o menor (3,5), e muito menos para pH^o 4,0.

O fato de Cu ainda ser extraído em aproximadamente cem por cento em TTA 0,010 M é significativo. Já nesse ponto de nossas experiências estávamos trabalhando em condições otimizadas (benzeno como solvente extrator, água de separação a 40°C), com a utilização de informações obtidas nas experiências anteriores.

Com relação aos dados acima, esclareça-se que a quantidade de TTA, mesmo na concentração 0,010 M, ainda se encontrava em excesso para complexar totalmente a ambos, Cu e Co (ou seja: 1 mg de Cu necessita 3,15 ml e 1 mg de Co necessita 3,4 ml de TTA 0,010 M, admitindo-se que cada um seja complexado com duas moléculas de TTA).

V.3.6.1 Considerações sobre o estudo da concentração do quelante na extração FU

Nas experiências de extração f.u. vistas anteriormente, empregávamos sempre concentrações de TTA que asseguravam um grande excesso do quelante em relação à quantidade estequiométrica necessária. O estudo agora realizado, sobre a influência da concentração do quelante na extração de íons por FU, teve como objetivo principal verificar a possibilidade de se empregar essa concentração como variável de extração e separação.

O emprego de quantidades pequenas de complexante, em extração convencional e em particular com TTA, não é desconhecido. Bolomey e Wish⁽⁶⁾ fizeram uso, em seu estudo para isolar radiobérblio, de concentrações bastante baixas de TTA; no caso, no entanto, esses pesquisadores tiraram proveito da enorme diferença, então produzida, nas velocidades de extração dos diversos íons presentes. Deixando de lado a cinética das extrações, o efeito de concentração do quelante, como descrito no item anterior, e até onde nos é dado saber, não tem equivalente na extração convencional.

Os resultados apresentados indicam que a concentração do quelante poderá ser empregada em esquemas de separações. Do que foi visto, poder-se-á utilizar a concentração do quelante de duas maneiras:

- a) reduzindo a concentração do quelante a um valor tal que um dos íons seja extraído próximo a 100%, enquanto o outro seja extraído em valores mínimos. Esse recurso poderá oferecer vantagens não diretamente em separações, mas em problemas de simples descontaminação de um íon em relação a outro;
- b) sem reduzir demais a concentração do quelante, e com o emprego de extrações f.u. sucessivas na fase orgânica. Aqui pode-se pensar em separações: enquanto um íon é extraído quantitativamente, o outro apresenta uma extração apenas parcial.

Desses dois recursos citados, a e b, o primeiro apresenta uma dificuldade inerente: se temos uma amostra com teor desconhecido de dois íons, como saber a concentração ideal de quelante cuja quantidade esteja apenas pouco acima da estequiometria necessária? Em geral, numa amostra desconhecida, temos sempre uma idéia da faixa de concentração em que se encontram as espécies de interesse, mas não com a precisão necessária para se adicionar um complexante um pouco acima do necessário para a complexação.

No caso b esse problema não existe, já que em prega apenas concentrações baixas, mas ainda da ordem de várias vezes o valor mínimo necessário.

Examinando mais de perto o problema, e tomando como exemplo os resultados obtidos para Cu e Co: Cu foi bem extraído para as duas concentrações do quelante, e Co foi extraído em cerca de 80% para TTA numa concentração 0,10 M. Se a quantidade de Cu presente fosse muito maior, de tal forma que a concentração restante de TTA estivesse ao redor de 0,01 M, é de se imaginar que a extração de Co fosse reduzida a baixos valores. Ora, mesmo que a experiência confirmasse essa hipótese, esse resultado não traria contribuição a algum possível esquema de separação. Não teria sentido adicionar-se excesso de Cu a uma amostra em que se quer justamente separar e determinar Cu e Co.

Mas se não podemos adicionar excesso de Cu, pois queremos determiná-lo, poderíamos adicionar um terceiro íon. Um outro íon metálico, que tivesse sua constante de formação intermediária entre as constantes de Cu e Co (ou apenas próxima à de Cu, mas suficientemente afastada de Co), poderia na solução f.u. consumir uma quantidade suficiente de TTA de modo a reduzir a extração de Co. Esse terceiro íon continuaria a permitir a livre e total extração de Cu, mas bloquearia o TTA disponível ao Co.

O efeito de bloquear-se o TTA disponível a um íon, cuja constante de formação seja baixa em relação aos demais íons em solução, é a possibilidade da qual trataremos no item seguinte.

V.3.6.2 Efeito de bloqueio na Extração FU. Estudo no sistema Fe-Cu-Co com TTA

Em fase única, Cu-TTA e Fe-TTA parecem ter uma constante de formação bastante alta, enquanto Co-TTA, pelo contrário, deve encontrar-se bastante dissociado.

As experiências que idealizamos implicam em se extrair e dosar Cu e Co em determinadas condições e, paralelamente, efetuar a mesma extração mas com a adição a mais de uma determinada quantidade de Fe. Na maioria dos casos as extrações foram feitas em duplicata, já que a extração de Co apresenta sempre uma variação bastante grande, mesmo com o emprego de benzeno.

A tabela V.15 apresenta os resultados obtidos para as diversas extrações com Cu-Co e com Cu-Co-Fe.

Os resultados da tabela podem ser assim examinados:

- apesar dos valores de extração para Co Variarem bastante entre as duplicatas, em nenhum caso o maior valor obtido em presença de Fe é maior que o menor valor obtido em ausência de Fe (para uma mesma concentração de TTA). De uma maneira geral, embora em pequena escala, o efeito de bloqueio se manifesta em todos os casos.

- a última experiência teve como finalidade verificar o efeito da concentração de Fe em quantidades da ordem de centenas de vezes maior que a de Cu e Co. Nesse caso a quantidade presente de TTA era insuficiente para complexar totalmente os três íons. Além disso o volume de benzeno (10 ml) parece não ter sido suficiente para dissolver todo o complexo de Fe formado, e a fase "aquosa", após a separação de fases apresentava-se também avermelhada. Nessa experiência Cu teve também sua extração diminuída (E = 78%), enquanto para Co o valor da extração foi reduzido notavelmente (E = 3%).

A experiência com grande excesso de Fe não foi repetida para diversas outras condições por dois motivos principais: um o

Tabela V.15

Extração FU de Cu, Co e Fe com TTA.
Efeito da presença de Fe em solu-
ções contendo Cu e Co.

FU (10/25/100). Solvente extrator: benzeno. Consoluto:
acetona. Separação de fases com 150 ml de água (40°C),
pela adição da f.u. à água (FU → H₂O).

Quantidade presente (mg)			TTA (M)	pH ^o	% E		
Fe	Cu	Co			Cu	Co*	
306 2	0 2,00	2,000	2,000	0,020	4,7	>99	63 e 49
1528	0	1,000	1,000	0,050	5,0	>99	74 e 66
1254	0,400					>99	65 e 58
1063	0,800					>99	52 e 31
3056	0			0,10	4,9	>99	78 e 63
	0,800					>99	47 e 46
	0				3,5	>99	86
144						78	3

* Para Co são apresentados os dois valores obtidos nas extrações em duplicata.

problema da solubilidade dos complexos na fase orgânica, e outro a possível hidrólise de Fe (pela ausência de TTA suficiente para a total complexação).

Esse grupo de experiências, no entanto, forneceu a indicação de que o efeito de bloqueio existe e pode, em condições favoráveis, proporcionar a separação de íons. Uma tentativa de melhoria nesse sentido é o que apresentaremos no item seguinte.

V.3.6.3 Técnica de bloqueio com extrações f.u. na fase orgânica

O recurso de se efetuar várias extrações FU na fase orgânica, após a extração f.u. inicial (item V.3.2.3), será agora aplicado conjuntamente com a técnica de bloqueio.

O efeito da presença de Fe em diminuir a extração de Co deverá se acentuar em cada extração efetuada, e dessa forma deverá ser possível observarmos melhor o efeito de bloqueio.

As duas tabelas V.16 e V.17 apresentam resultados que podem ser comparados. Na primeira tabela, V.16, temos extrações a partir de uma solução f.u. contendo apenas Cu e Co. Essas extrações (sem a presença de Fe) servem de "branco", indicando o comportamento da extração de Co ao se realizar extrações f.u. sucessivas na fase orgânica. A tabela V.17 refere-se a extrações análogas (mesmo pH⁰, mesma concentração de TTA e mesmas quantidades de Cu e Co), porém com a adição de Fe. Nessa experiência a cada extração adicionava-se uma mesma quantidade de Fe.

O efeito global dessas três extrações, em relação ao Co pode ser calculado somando-se as quantidades retidas nas fases "aquosas" e dividindo-se pelo Co presente inicialmente:

$$\frac{0,76 + 0,47 + 0,25}{2,00} \times 100 = 26,0\% \text{ de extração.}$$

Esse valor pode ser obtido igualmente multiplicando-se as frações extraídas:

$$(0,620 \times 0,621 \times 0,675) \times 100 = 26,0\% \text{ de extração de Co.}$$

Cobre não foi dosado nessa experiência pois além de estarmos mais interessados no comportamento de Co, já vimos na experiência anterior (tabela V.15) que mesmo com solução de TTA cinco vezes mais diluída Cu ainda é extraído próximo a 100%.

Tabela V.16

Extração FU de Co em presença de Cu, com TTA

Efeito da aplicação de duas extrações f.u. na fase orgânica, após a extração f.u. inicial.

Cu: 1,000 mg (perclorato). Co: 2,00 (perclorato) FU (10/25/100). Volume total da f.u. 54 ml. TTA: 10 ml, 0,05 M. Solvente extrator: benzeno. Con - soluto: acetona. Separação com 150 ml de água (40°C), adicionada à fase única (H₂O + FU). pH^o 4,0.

Extrações	Co presente: (mg)		% Co na fase "aquosa"	% E
	na f.u.	na fase "aquosa"		
Extração f.u. inicial	2,00	0,76	38,0	62,0
1a. extração f.u. na fase orgânica	1,24 (2,00 - 0,76)	0,47	37,9	62,1
2a. extração f.u. na fase orgânica	0,77 (1,24 - 0,47)	0,25	32,5	67,5

0,5198

Apresentamos a seguir os resultados obtidos com a adição de Fe (tabela V.17), para então discutirmos conjuntamente esses dois grupos de dados obtidos.

A extração total, após as três etapas de extração, nos dá:

para Cu: $(0,99 \times 0,99 \times 0,98) = 96\%$ de extração.

para Co: $(0,83 \times 0,16 \times 0,37) = 4,9\%$ de extração.

Tabela V.17

Técnica de bloqueio na extração FU de Cu, Co e Fe com TTA, seguida de extrações f.u. sucessivas na fase orgânica.

Cu: 1,000 mg (perclorato). Co: 2,000 mg (perclorato). FU (10/25/100). Solvente extrator: benzeno. Consoluto: acetona. TTA: 10 ml, 0,05 M. Separação no bequer de extração, com agitação magnética, adicionando-se 150 ml de água (40°C) à fase única (H₂O + FU). pH⁰: 4,0. Fe (nitrato), solução 7,2 mg Fe/ml.

Extrações	Fe adicionado a cada extração (mg)	Co presente (mg)		% Co na fase "aquosa"	% E	
		na fase única	na fase "aquosa"		Cu	Co
extração f.u. inicial	7,2	2,000	0,340	17	>99	83
1a. extr. na fase org.	7,2	1,660 (:2,000-0,340)	1,400	84	>99	16
2a. extr. na fase org.	7,2	0,260 (:1,660-1,400)	0,163	63	>98	37

Transcrevemos a seguir o método empregado na experiência:

método:

no bequer de separação (fig. IV.3), foram adicionados:

0,5 ml de ácido acético 1,35 M aq.

1,000 mg Cu

2,00 mg Co

40 ml de acetona

10 ml solução de TTA 0,05 M em benzeno

7,2 mg Fe (1 ml sol. nitrato de Fe(III));

pH⁰ ajustado em 4,0;

adicionados 150 ml de água a 40°C, mantendo a solução em agitação;

a fase "aquosa" foi drenada para um bequer de 600 ml (fase "aquosa" inicial);

a fase orgânica lavada com 5-10 ml de água à temperatura ambiente; a água de lavagem foi então recolhida com a fase "aquosa" inicial;

a seguir o processo de extração foi repetido a partir da fase orgânica: adição de 0,5 ml de ácido acético 1,35 M, 3,5 ml de água e 40 ml de acetona; novamente o pH⁰ foi ajustado em 4,0 e as fases separadas novamente pela adição de 150 ml de água a 40°C. Obtivemos as fases orgânica e "aquosa" F-1;

o processo foi repetido uma terceira vez, obtendo-se a fase orgânica e "aquosa" F-2.

O ajuste de pH⁰, em cada extração, foi feito adicionando-se NaAc aq. 1,35 M até um valor pouco acima de 4, e fazendo-se o acerto final com solução f.u. diluída de ácido perclórico.

A tabela V.16 mostra que, em ausência de Fe, a extração de Co permanece ao redor de 60% em cada etapa das extrações f.u. na fase orgânica. Como já vimos em determinações anteriores, os valores da extração de Co apresentam bastante variação mesmo entre duplicatas de uma mesma extração; por esse motivo julgamos que a variação não muito grande nesta experiência seja mais um fator de acaso. A extração total de Co (Co na fase orgânica final em relação ao Co presente inicialmente) foi de 26%.

Por outro lado, a tabela V.17 indica uma diferença muito maior nos resultados quando em presença de Fe. Como Fe foi adicionado a cada etapa, sua influência deve ter sido diferente em cada extração. Comparando-se no entanto o efeito global, nas três extrações teremos - Co extraído na ausência de Fe: 26%, e em presença de Fe: cerca de 5%.

V.3.6.4 Conclusões sobre o efeito de bloqueio

As experiências realizadas não oferecem dados su

ficientes para qualificar a técnica de bloqueio como um bom método de separações. Nem era esse nosso objetivo, já que a sua possível aplicação implica em um conhecimento melhor do comportamento de extração de cada um dos íons que foram empregados. O importante, isso sim, é que os resultados indicam a existência do efeito de bloqueio. Em outros sistemas (outros quelantes e outros solventes orgânicos) esse efeito poderá se manifestar de maneira mais acentuada e eficiente, e os resultados que obtivemos são suficientes para demonstrar que uma investigação sistemática oferece um interessante campo de estudos.

Em extração convencional esse efeito não existe: o quelante está sempre presente em largo excesso na fase orgânica, e os diversos íons são extraídos, independentemente de estarem ou não presentes em conjunto, de acordo com seus coeficientes de distribuição. Isso implica, acima de tudo, que a Extração FU não se apresenta como uma simples opção de técnica experimental em relação à Extração Convencional por Solventes, mas um método paralelo, com seus próprios recursos, vantagens e desvantagens.

V.4 Comparação entre a Extração Convencional e a Extração FU

Nas duas tabelas, V.18 e V.19, apresentamos uma lista comparativa entre os dois tipos de extração líquido-líquido: por FU e convencional. Na primeira tabela são comparados os aspectos gerais da extração, e na segunda o comportamento de cada uma em relação ao emprego de TTA como agente extrator.

Tabela V.18

Comparação entre Extração Convencional e por FU

Extração Convencional	Extração por Fase Única
permite várias extrações consecutivas (vários estágios).	após a primeira extração, a fase "aquosa" contém excesso de água, o que impede, ou dificulta muito, uma segunda extração.
permite várias re-extrações sucessivas.	permite várias re-extrações sucessivas.
exige agitação das fases durante certo tempo, para atingir o equilíbrio.	após a formação da fase única, a extração pode ser feita imediatamente, pela formação das duas fases.
permite a presença de altas concentrações de íons na fase aquosa.	não permite altas concentrações de íons na fase única.

Tabela V.19

Resumo comparativo quanto ao emprego de TTA na Extração líquido-líquido Convencional e na Extração por FU.

Extração Convencional	Extração por Fase Única
concentração da ordem de 0,010 M de TTA na fase orgânica extrai lenta e incompletamente. (6,9,20,62)	concentração entre 10^{-3} e 10^{-4} M de TTA na fase única extrai rapidamente e com altos valores de extração. Extrai com valores de TTA próximos ao da razão estequiométrica (quelante/metálico).
variação do solvente influencia os valores de extração. (21)	variação do solvente orgânico extrator influencia os valores de extração.
extração é função do pH (acidez) da fase aquosa. (54)	extração é função do pH ⁰ (acidez) fase única.
extração pode ser evitada pela presença de outros agentes complexantes na fase aquosa.	complexação pode ser evitada pela presença de outros agentes complexantes na fase única.
baixa concentração do quelante na fase orgânica permite separações de íons pela diferença nas velocidades de reação. (6)	baixa concentração do quelante na fase única permite separações pela diferença nas constantes de formação.
mesmo em baixas concentrações do quelante, os íons são extraídos independentemente dos valores das constantes de formação de cada um deles, quando presentes simultaneamente. (37)	em baixas concentrações do quelante, os íons são extraídos preferencialmente de acordo com suas constantes de formação, quando presentes simultaneamente.
determinações colorimétricas na fase orgânica após a extração. (31,32)	determinações colorimétricas na fase orgânica após a extração, havendo ainda a possibilidade de determinações colorimétricas em FU antes da extração.
comportamento de um íon é estudado através de curvas de extração. (9,54)	o comportamento de um íon pode ser estudado através de curvas de complexação na FU, bem como através de curvas de extração.

Com respeito à concentração do quelante, já tivemos ocasião de fazer uma comparação entre os dois tipos de extração, convencional e por FU, em relação ao Fe (item V.2.1.1). Os resultados obtidos por extração f.u. com Cu permitem uma comparação análoga, que é apresentada na tabela V.20.

Tabela V.20

Dados comparativos com Cu-TTA em relação à Extração Convencional e Extração FU.

Efeito da quantidade de TTA presente.

Extração FU: Solvente extrator: benzeno. Consoluto: acetona. FU (10/25/100), volume 54 ml. Cu (perclorato): 1,00 mg (3a. experiência: 2,00 mg). Extração convencional*: benzeno, Cu (sulfato): 2,12 mg.

Extração Convencional*			Extração por Fase Única		
moles de TTA	relação molar TTA/Cu	% E	moles de TTA	relação molar TTA/Cu	% E
$1,5 \times 10^{-3}$	45	100	10^{-3}	64	>99
$7,5 \times 10^{-4}$	22,5	81,1	5×10^{-4}	32	>99
$3,0 \times 10^{-4}$	9	80,2	2×10^{-4}	6,4	>99
$1,5 \times 10^{-4}$	4,5	59,0	10^{-4}	6,4	>99

*) Khopkar e De⁽³¹⁾.

V.4.1 Comparação dos Equilíbrios na Extração Convencional e na Extração por Fase Única

Tabela V.21

Equilíbrios em Extração convencional e Extração por Fase Única.

Extração Convencional ⁽³⁸⁾	Extração por Fase Única
<p>1) partição de TTA entre a fase orgânica e a fase aquosa</p> $[HQ]_o \doteq [HQ]_{aq}$ <p>com a constante K_{HQ}</p>	<p>-----</p>
<p>2) ionização de HQ na fase aquosa</p> $[HQ]_{aq} = [H^+]_{aq} + [Q^-]_{aq}$ <p>com a constante de ionização na fase aquosa</p> K_i	<p>ionização de HQ na FU</p> $[HQ]_{fu} = [H^+]_{fu} + [Q^-]_{fu}$ <p>com a constante de ionização em fase única</p> K_i
<p>3) complexação na fase aquosa</p> $[M^{+n}]_{aq} + n[Q^-]_{aq} = [MQ_n]_{aq}$ <p>com a constante de formação em fase aquosa</p> K_f	<p>complexação na FU</p> $[M^{+n}]_{fu} + n[Q^-]_{fu} = [MQ_n]_{fu}$ <p>com a constante de formação em FU</p> K_f
<p>4) partição do quelato formado, entre a fase aquosa e a fase orgânica</p> $[MQ_n]_{aq} = [MQ_n]_o$ <p>com a constante K_{MQ_n}</p>	<p>separação de fases (estado de não equilíbrio)</p> $[MQ_n]_{fu} = [MQ_n]_o$

nas equações acima, M representa o íon metálico; HQ representa TTA e Q^- o íon enolato.

V.5 Algumas possibilidades e sugestões para aplicações da técnica de Extração por Fase Única.

If we regard the ages which stretch ahead of us as an unmapped and unexplored country, what I am attempting to do is to survey its frontiers and to get some idea of its extent. The detailed geography of the interior must remain unknown - until we reach it.

Arthur C. Clark

Só estudos futuros poderão indicar, com mais pormenores, as possíveis aplicações da extração f.u.. De uma maneira especulativa, no entanto, podemos considerar algumas aplicações interessantes.

a) a técnica de bloqueio sugere um campo promissor, que é o da separação de metais com propriedades químicas muito semelhantes. Terras raras podem normalmente serem separadas com TTA por extração convencional⁽⁷⁾, mas ao se tentar essa separação em nível de escala piloto, o controle de pH tornou-se uma variável crítica. Ora, assim como Fe(III) adicionado a misturas de Cu(II) e Co(II) reduz consideravelmente a extração de Co, também pode-se imaginar um sistema análogo em relação às terras raras. Com TTA, ou com algum outro quelante, a adição de um outro metal, por si mesmo facilmente separável das terras raras, e com uma constante de formação intermediária, poderá eventualmente permitir separações interessantes com respeito àquele grupo de elementos.

b) a possibilidade de serem efetuadas extrações com quantidades bem menores de agente quelante, poderá vir a ter importância econômica nos casos de utilização de complexantes caros em separações industriais. Em Oak Ridge, por exemplo, o processamento industrial de produtos de fissão é feito com o emprego de TTA, e o fator econômico é suficiente para que a recuperação do quelante usado seja feita normalmente⁽³⁹⁾.

c) separações radioquímicas - a rapidez com que se pode realizar uma extração FU, chama de imediato a atenção para o campo de separações em radioquímica. Herrmann e Denschlag em sua monografia sobre Separações Químicas Rápidas⁽²⁴⁾ discutem o emprego da extração convencional na des-

contaminação de amostras com alta radiação, visando o estudo de nuclídeos de meia vida muito curta (abaixo de 1 segundo). Os autores citam que em 1,5 segundos uma amostra irradiada pode ser levada ao sistema de separação, ser filtrada (em um material impregnado com um complexante dissolvido em solvente orgânico), e ser a seguir lavada para retirar as impurezas.

Nesse campo as possibilidades do uso da Extração FU são bastante favoráveis. Uma solução fase única, contendo a amostra já dissolvida, ao chegar ao sistema de separação (segundo os autores citados o tempo para chegar até aí é de no máximo 0,3 s) necessitará apenas da adição de excesso de água para promover a separação de fases, o que certamente pode ser feito em menos de meio segundo.

Não só nesses casos extremos, mas principalmente no estudo de elementos de meia vida razoavelmente curta, a separação por FU, não demandando gasto algum de tempo numa agitação de fases, apresenta um potencial de aplicação interessante.

CAPÍTULO VI

CONCLUSÕES

Not the fact avails, but the use you make of it.

Ralph Waldo Emerson

Os resultados conseguidos, levam-nos a concluir que os objetivos do presente trabalho, devidamente especificados no capítulo I, foram alcançados.

O estudo com a nova técnica de extração por fase única, aqui relatada, demonstra:

- a viabilidade de extrações e separações de íons metálicos com o auxílio de agentes quelantes;
- que os recursos usados na extração e separação convencional podem também ser aplicados a esse processo, tais como: variação da concentração hidrogeniônica, emprego de agentes sequestradores, variação de solventes, e reextração variando o meio;
- que as duas técnicas, de extração convencional e por fase única, nos pontos em que suas vantagens e desvantagens se completam, poderão ser usadas em esquemas mais simples de separações;
- que o efeito de bloqueio, possível de ser obtido com a extração por fase única, sugere uma linha interessante de pesquisa na separação de pares ou grupos de metais de características químicas semelhantes, e normalmente difíceis de serem separados;
- que uma linha de pesquisa e estudos profícua pode advir deste trabalho. Uma vez verificada a validade da extração por fase única, o emprego de outros quelantes e de outros solventes poderá concorrer para a resolução dos inúmeros problemas de separação com que se defronta normalmente a análise química.

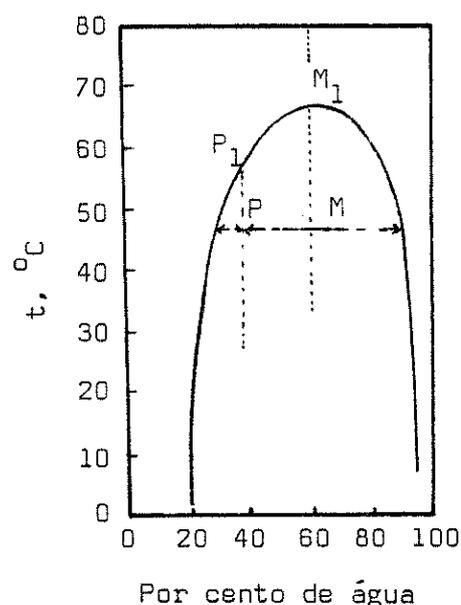
APÊNDICE I

O Fenômeno de Formação de Fase Única

a) sistemas binários

Dois líquidos imiscíveis entre si, podem chegar a um estado de miscibilidade total com a formação de uma única fase líquida. É o caso do sistema estudado por Murata⁽⁵³⁾, por ele designado de extração homogênea, no qual a mistura de carbonato de propileno e água, ao ser aquecida, passa a uma só fase líquida.

Sistemas líquidos com esse comportamento, ou sistemas líquidos condensados, têm como exemplo típico o sistema fenol-água⁽⁴³⁾. Em um diagrama temperatura x % de água na mistura, temos:



Sistema Fenol-Água (ref. 43).

Se a partir de um ponto P aumentarmos a temperatura, uma das fases irá diminuindo, até desaparecer, e o sistema passará a uma só fase líquida. Há um ponto M, que corresponde ao máximo da curva (a composição crítica), em que as duas fases não se alteram em volume, mas suas composições vão-se aproximando, até que numa determinada temperatura (temperatura crítica da solução, ou em inglês "the upper consolute temperature"), o sistema condensa-se numa só fase. Se o ponto M é atingido por abaixamento de temperatura, a partir do sistema condensado, tem lugar o fenômeno

no da opalescência (ponto de opalescência, ou opalescência crítica), que caracteriza a passagem do sistema para o estado de duas fases líquidas novamente.

b) sistemas ternários

A miscibilidade total entre dois líquidos imiscíveis entre si pode ser conseguida também com a presença de um terceiro líquido, miscível em todas as proporções com os dois primeiros. O estudo fisicoquímico desses sistemas não necessitou, até hoje, de uma designação específica para esse terceiro líquido. Em nosso estudo, visando uma aplicação analítica, essa designação seria de alto interesse, com o propósito de especificar-se claramente o sistema. No sistema em fase única, há a fase aquosa, há o solvente extrator (imiscível em água), e há o terceiro solvente que leva o sistema a uma só fase líquida. Como sugestão, à possível nomenclatura a ser adotada, empregamos em nosso trabalho a designação de consoluto. O termo foi adaptado do inglês consolute, usado unicamente na expressão "upper consolute temperature", em toda fisicoquímica. O termo tem origem latina, e portanto o seu equivalente em português é aceitável. Quanto ao significado: no caso de sistemas binários, a temperatura "consolute" é aquela que leva as duas fases líquidas a um sistema de uma só fase; logo é razoável que um solvente "consolute" seja aquele que, num sistema ternário, leva também o sistema a uma só fase líquida. Dessa forma o termo poderá ter, de imediato, aplicação tanto em português, como em inglês.

Um exemplo típico de sistema desse tipo é apresentado pela mistura de éter dietílico, etanol e água⁽⁶⁴⁾: a 25°C água e etanol são solúveis em todas as proporções, bem como éter etílico e etanol. Já éter e água apresentam limitada solubilidade, formando um par de soluções líquidas conjugadas, de composições: (6,0% éter, 94,0% água), e (1,3% água, 98,7% éter).

Os sistemas ternários também apresentam caracteristicamente o fenômeno de opalescência, sendo que aqui ele se manifesta nos dois sentidos, isto é, quando o sistema passa de duas fases líquidas para uma só, ou vice versa.

APÊNDICE II

A Escala de pH^o

A medida da concentração hidrogeniônica em solventes não-aquosos, ou parcialmente aquosos, pode ser feita por meio de uma escala operacional (pH'), análoga à escala operacional de pH para meio aquoso. Sendo R a constante dos gases, T a temperatura em graus Kelvin, F o Faraday, e E_X e E_S os valores dos potenciais (em mV) para, respectivamente a solução amostra e o padrão S, temos:

$$\text{pH}'(X) = \text{pH}'(S) + \frac{E_X - E_S}{(RT \ln 10)/F} \quad (1)$$

onde pH'(S) é o valor de pH' para o padrão, e pH'(X) o respectivo valor para a amostra⁽²⁾.

Valores padrões de pH'(S) podem ser definidos, e com a aplicação da equação (1) podem-se efetuar medidas de pH'. Essas escalas operacionais, e os valores de pH'(S), referem-se a um determinado solvente (ou misturas de solventes) de composição fixa. Para cada solvente é necessário a escolha e definição dos padrões que fornecem pH'(S), bem como o estudo dos eletrodos que melhores resultados forneçam. Essas escalas, embora operacionais, fornecem valores que dão uma idéia bem aproximada da verdadeira concentração hidrogeniônica da solução em estudo.

Vejamos agora como poderíamos aplicar essa escala de pH' ao nosso estudo em fase única.

Inicialmente teríamos de definir os solventes e a relação destes na mistura a ser usada; a seguir empreender um estudo para determinar soluções tampão que pudessem servir de referência, e avaliar a concentração hidrogeniônica para esse tampão; finalmente aplicar para cada medida a equação (1) (lembrando aqui que a escala de pH gravada nos pHmetros, nada mais é que a representação da equação acima, com valores de 0 a 14, para o caso particular da água).

Para um uso analítico, envolvendo não apenas um estudo separado, mas visando uma aplicação geral em análises, para várias misturas de solventes (e em princípio, em diversas proporções), a escala pH' não poderia ser útil. Toda vez que quizessemos variar os solventes, ou suas propor-

ções na mistura, teríamos de recorrer a novo estudo e a uma nova avaliação de escala.

Por outro lado, o estudo de titulações ácido-base em solventes não-aquosos - e mais que isso, a sua aplicação geral em métodos analíticos, - utiliza, para registrar a variação de acidez, a resposta de eletrodos imersos na solução, sem cogitar de relacioná-la com a verdadeira concentração hidrogeniônica⁽³⁴⁾. Ou seja: em titulações desse tipo o interesse reside apenas na variação da concentração hidrogeniônica, e essa variação pode ser medida através da leitura dos valores puramente relativos da variação de potencial (em mV) entre os eletrodos. Essa leitura fornece os dados necessários para se obter a curva de titulação, sem que se faça menção - ou sugestão, - de estar-se medindo alguma grandeza análoga a pH ou pH'. Por isso, é prática usual apresentar os gráficos de titulação em solventes não-aquosos em termos de mV versus volume adicionado.

Comparemos agora esses dois procedimentos com a escala que usamos em nosso estudo.

Não sendo nosso interesse estudar apenas titulações ácido-base na fase única, desejávamos, acima de tudo, obter valores que, conquanto puramente relativos, fossem, para uma mesma mistura de solventes, comparativos. Assim, em princípio, usamos o método empregado nas titulações ácido-base em solventes não-aquosos (ou parcialmente aquosos), e nesse ponto fizemos uma escolha, que é arbitrária, mas justificável: é mais fácil a visualização de uma curva de titulação que varie, digamos, de 1 a 8, numa escala denominada pH⁰, do que de uma curva de titulação que varie, por exemplo, de 300 a 700 mV. Mais ainda: será mais próximo ao procedimento usual um método de extração em que se indique que se deva acertar pH⁰ em 3,5, do que informar-se que o potencial deva ser ajustado, outro exemplo, em 430 mV.

A escala arbitrária de pH⁰ emprega, pois, a notação usual na determinação de escalas operacionais, conquanto não seja definida como tal, sendo apenas uma escala relativa. Ela não é operacional no sentido de que não estudamos nem definimos uma determinada solução tampão como referência, e nem os valores pH⁰ para cada leitura são obtidos através de uma relação do tipo da equação (1).

REFERÊNCIAS

- (1) ABRÃO, A.—*Estudo do comportamento de extração de vários elementos por aminas de cadeias longas na presença de tiouréia como agente complexante.* São Paulo, 1971 (Tese, Instituto de Química, USP, mimeografada).
- (2) BATES, R.G.—*Electrometric pH Determination.* New York, John Wiley & Sons, Inc., 1954.
- (3) _____.—*Acidity Functions for Amphiprotic Media.* In LAGOWSKI, J.J., ed.—*The Chemistry of Non-Aqueous Solvents.* New York, Academic Press, 1966. v. I, p. 97-128.
- (4) BELCHER, R.; MARTIN, R.J.; STEPHEN, W.I.; HENDERSON, D.E.; KAMALIZAD, A. & UDEN, P.C.—*Gas Chromatography of Divalent Transition Metal Chelates.* *Anal. Chem.* 45: 1197-1203, 1973.
- (5) BERG, E.W. & McINITYRE, R.T.—*Paper Chromatographic Separation of Metal 2-thenoyltrifluoroacetone Chelates.* *Anal. Chem.* 27: 195-198, 1955.
- (6) BOLOMEY, R., WISH, L.—*Thenoyltrifluoroacetone as a Complexing Agent for the Isolation and Purification of Carrier-free Radioberyllium.* *J. Am. Chem. Soc.* 72: 4483-4486, 1955.
- (7) BRONAUGH, H.J. & SUTTLE, J.F.—*Chelation of the Rare Earth Elements as a Function of pH using Thenoyltrifluoroacetone.* Report LA-1561, 1953.
- (8) CEFOLA, M., ANDRUS, W.S., MICCIOLI, B.R. & YANOWSKI, L.K.—*A Study of the Color Reaction of Iron with "TTA".* *Mikrochemie* 35: 439-442, 1950.
- (9) CEFOLA, M. & MICCIOLI, B.—*A Study of the Extraction of Iron with Thenoyltrifluoroacetone as a Function of pH.* Report NYO-721, 1951.
- (10) COOK, E.H. & TAFT, R.W.—*Concerning the Behavior of Aqueous Thenoyltrifluoroacetone.* *J. Am. Chem. Soc.* 74: 6103-6104, 1952.

- (11) CRANDALL, H.W. & HICKS, T.E.—*The Chelate Process*. Report LWS-24702 (Del.): 157-171 (s.d.).
- (12) CROWTHER, P. & MOORE, F.L.—Liquid-Liquid Extraction of Cesium with 2-Thenoyltrifluoroacetone. *Anal. Chem.* 13: 2081-2085, 1963.
- (13) CUNINGHAME, J.G. & MILES, G.L.—The Purification of Plutonium by a Thenoyltrifluoroacetone (T.T.A.) Process. *J. appl. Chem.* 7: 72-81, 1957.
- (14) DE, A.K. & KHOPKAR, S.M.—Analytical Applications of Thenoyltrifluoroacetone. *J. Sci. Industr. Res.* 21 A: 131-135, 1962.
- (15) DE, A.K., KHOPKAR, S.M. & CHALMERS, R.A.—*Solvent Extraction of Metals*. London, Van Nostrand Reinhold Company, 1970.
- (16) _____ .ibid., p. 46.
- (17) DE, A.K. & MAJUMDAR, S.K.—Extraction and Spectrophotometric Determination of Cobalt(II) with 2-Thenoyltrifluoroacetone. *Anal. Chim. Acta* 27: 153-157, 1962.
- (18) DE, A.K. & RAHAMAN, S.—Rapid Extraction of Manganese(II) with 2-Thenoyltrifluoroacetone. *Anal. Chem.* 35: 159-161, 1963.
- (19) 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. Am. Chem. Soc.* 77: 2077-2082, 1955.
- (20) FINSTON, H.L. & INOUE, Y.—The Effect of SCN^- on the Extraction of Fe(III)-TTA. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 29: 199-208, 1967.
- (21) GOLDSTEIN, G.; MENIS, O. & MANNING, D.L.—Extraction of Thorium with Thenoyltrifluoroacetone. *Anal. Chem.* 32: 400-404, 1960.
- (22) GUENTHER, W.B.—*Quantitative Chemistry. Measurements and Equilibrium*. Massachusetts-California, Addison-Wesley Publishing Company, 1968. p. 341-343.
- (23) HEALY, T.V.—Synergism in the Solvent Extractions of Di-, Tri- and Tetravalent Metal Ions-II. Synergic Effects in So-Called Inert Diluents. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 19: 328-339, 1961.

- (24) HERRMANN, G. & DENSCHLAG, H.O.—Rapid Chemical Separations. *Ann. Rev. Nucl. Sci.* 19: 1-32, 1969.
- (25) HODGMAN, C.C.—*Handbook of Chemistry and Physics*. Cleveland, Ohio, The Chemical Rubber Publishing Co., 42a ed., 1960-1961. p. 828 e 942.
- (26) _____ .ibid., p. 1720.
- (27) HUFFMAN, E.H. & BEAUFAIT, L.J.—The Fractional Separation of Zirconium and Hafnium with Thenoyltrifluoroacetone. *J. Am. Chem. Soc.* 71: 3179-3182, 1949.
- (28) IRVING, H. & EDGINGTON, D.N.—Synergic Effects in Solvent Extraction. *Chem. and Ind.* Jan. 21: 77-78, 1961.
- (29) JAMES, R.A. & BRYAN, W.P.—The Use of Thenoyltrifluoroacetone in Ion Exchange Separations. *J. Am. Chem. Soc.* 76: 1982-1984, 1954.
- (30) JURRIANSE, A. & MOORE, F.L.—Use of Organic Additives to Induce Selective Liquid-Liquid Extraction of Niobium with Thenoyltrifluoroacetone. *Anal. Chem.* 39: 494-496, 1962.
- (31) KHOPKAR, S.M. & DE, A.K.—Rapid Extraction of Cooper(II) with 2-thenoyltrifluoroacetone. Direct Colorimetric Determination in the Organic Phase. *Z. anal. Chem.* 171: 241-246, 1959.
- (32) _____.—Rapid Extraction of Iron(III) with 2-Thenoyltrifluoroacetone. Direct Determination in the Organic Phase. *Anal. chim. Acta* 22: 223-228, 1960.
- (33) KING, E.L. & REAS, W.H.—The Hydration of Thenoyltrifluoroacetone in Benzene Solution. *J. Am. Chem. Soc.* 73: 1806-1808, 1951.
- (34) KUCHARKY, J. & SAFARÍK, L.—*Titration in Non-Aqueous Solvents*. Amsterdam, Elsevier Publishing Company, 1965.
- (35) MAJUMDAR, S.K. & DE, A.K.—Thenoyltrifluoroacetone as a Reagent for Cobalt. *Z. anal. Chem.* 177: 97-100, 1960.
- (36) MARKUS, Y.—Solvent Extraction of Inorganic Species. *Chem. Rev.* 63: 139-170, 1963.

- (37) MARTELL, A.E. & CALVIN, M.—*Chemistry of the Metal Chelate Compounds*.
New York, Prentice-Hall, Inc., 1952.
- (38) _____ .*ibid.*, p. 451-452.
- (39) MOORE, F.L.—Metals Analysis with Thenoyltrifluoroacetone. *In*:
Symposium on Solvent Extraction in the Analysis of Metals.
Special Technical Publication N^o 238, ASTM: 13-26, 1958.
- (40) _____.—Selective Liquid-Liquid Extraction of Berkelium(IV) with
2-Thenoyltrifluoroacetone. *Anal. Chem.* 38: 1876-1880, 1966.
- (41) _____.—Separation of Zirconium from other Elements by Liquid-
Liquid Extraction. *Anal. Chem.* 28: 997-1001, 1956.
- (42) MOORE, F.L.; FAIRMAN, W.D.; GANCHOFF, J.G. & SURAK, J.G.—Selective
Liquid-Liquid Extraction of Iron with 2-thenoyltrifluoroacetone-
Xylene. *Anal. Chem.* 31: 1148-1151, 1959.
- (43) MOORE, W.J.—*Physical Chemistry*. 2a ed., Englewood Cliffs, N.J.,
Prentice-Hall, Inc., 1959. p. 140.
- (44) MORRISON, G.H. & FREISER, H.—*Solvent Extractions in Analytical
Chemistry*. New York, John Willey & Sons, Inc., 1957.
- (45) _____ .*ibid.*, p. 10-12.
- (46) _____ .*ibid.*, p. 50.
- (47) _____ .*ibid.*, p. 110.
- (48) _____ .*ibid.*, p. 112.
- (49) _____ .*ibid.*, p. 107-108.
- (50) _____ .*ibid.*, p. 72-73.
- (51) MURATA, K. & IKEDA, S.—Extraction of Molybdenum(VI) by Propylene
Carbonate. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 32: 267-275, 1970.
- (52) _____.—Homogeneous liquid-liquid Extraction Method. *Bunseki
Kugaku* (Japan Analyst) 18: 1137, 1969.
- (53) MURATA, K.; YOKOYAMA, Y. & IKEDA, S.—Homogeneous Liquid-Liquid
Extraction Method. Extraction of Iron(III) Thenoyltrifluoro-
acetone by Propylene Carbonate. *Anal. Chem.* 44: 805-810,
1972.

- (54) POSKANZER, A.M. & FOREMAN, B.M., Jr.—A Summary of TTA Extraction Coefficients. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 16: 323-336, 1961.
- (55) RAINS, T.C.; FERGUSON, M. & HOUSE, H.P.—Separation of Macro Quantities of Thorium with 2-Thenoyltrifluoroacetone. *Anal. Chem.* 33: 1645-1647, 1961.
- (56) REID, J.C. & CALVIN, M.—Some New β -Diketones Containing the Trifluoromethyl Group. *J. Am. Chem. Soc.* 72: 2948-2952, 1950.
- (57) SANDELL, E.B.—Colorimetric Determinations of Traces of Metals. 2a ed., New York, Interscience Publishers Ltd., 1950. p. 375-378.
- (58) _____ .ibid., p. 311.
- (59) _____ .ibid., p. 279-282.
- (60) SCHWEITZER, G.K. & VAN WILLIS, W.—Extractions with β -Diketones as Chelating Solvents. *Anal. chim. Acta* 36: 77-89, 1966.
- (61) STARY, J.—*The Solvent Extraction of Metal Chelates*. Oxford, Pergamon Press Ltd., 1964.
- (62) TAFT, R.W. & COOK, E.H.—*Rate and Equilibrium Studies. I. First Complex Formation of Thenoyltrifluoroacetone with Aqueous Metal Ions*. Report USAEC NYO-6587, 1954.
- (63) TAKETATSU, T. & BANKS, C.V.—Spectrophotometric Investigation and Analytical Application of the Synergic Solvent Extraction of Rare Earths with Mixtures of 2-Thenoyltrifluoroacetone and Tri-n-octyl Phosphine Oxide. *Anal. Chem.* 38: 1524-1528, 1966.
- (64) WEIMORE, F.E.W. & LEROY, D.J.—*Principles of Phase Equilibria*. New York, McGraw-Hill Book Company, Inc., 1951.
- (65) WILLARD, H.H.; MERRIT, L.L. & DEAN, J.A.—*Instrumental Methods of Analysis*. 4a ed., New York, Van Nostrand Reinhold Company, 1965. p. 81.

- (66) YOE, J.H. & JONES, A.L.—Colorimetric Determination of Iron with Disodium-1,2-dihydroxybenzene-3,5-disulfonate. *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 16: 111-115, 1944.
- (67) ZEBROSKI, E.L.—*Chelate Chemistry of Thenoyltrifluoroacetone and Acetylacetone and Hydrolysis Phenomena of Thenoyltrifluoroacetone.* (Thesis University of California), Report AEC BC-63, 1947.