



"EXTRAÇÃO E COMPLEXAÇÃO POR FASE ÚNICA .  
ESTUDO DE QUELATOS METÁLICOS DE Be , Al  
V e Bi E COMPLEXOS DE ASSOCIAÇÃO IONICA  
DE Bi-IODETO E DE Nb e Ta COM FLUORETO NO  
SISTEMA ÁGUA-ETANOL-METILISOBUTILCETONA"

Tese de Doutorado

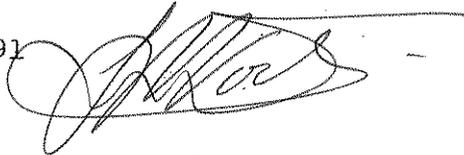
*Gilberto Luís Jardim Pinto da Silva, 1965*

ORIENTADOR : Prof. Dr. José Walter, Martins†  
CAMPINAS - S.P.

1991

1991

Este exemplar corresponde a reação final da tese defendida por Gilberto Luís Jardim Pinto da Silva e aprovado pela comissão julgadora no dia 11 de dezembro de 1991

A handwritten signature in black ink, appearing to be 'G. L. Jardim Pinto da Silva', written over a horizontal line.

Banca examinadora :

Prof. Dr. José Walter Martins

Prof. Dra. Carol Hollingworth Collins

Prof. Dr. Cristo Bladimiro Melios

Prof. Dra. Maria de Fátima F.L. Manzano

Prof. Dr. Nivaldo Baccan

# CURRICULUM VITAE

## DADOS PESSOAIS :

Nome : Gilberto Luís Jardim Pinto da Silva

Filiação : Gilberto Rufo Pinto da Silva e Jacy  
Romano Jardim da Silva

Data e Nascimento : 20 / 7 / 1955

Naturalidade : Campinas , S.P.

Estado Civil : Casado

R.G. Nº 7.639.076 SSP - S.P.

## ESCOLARIDADE :

- Bacharelado e licenciatura em Química pelo Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas concluídos em 1978
- Mestrado em química na área de química analítica pelo Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas concluído em setembro de 1984
- Doutorado em ciências na área de química analítica pelo Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas cuja tese foi defendida em dezembro de 1991

## ATIVIDADES DOCENTES :

- Auxiliar de ensino do Departamento de Química da Fundação Estadual de Maringá , em Maringá , P.R. no primeiro semestre de 1979
- Instrutor do Departamento de Química Analítica do I. Química da Universidade Estadual de Campinas de agosto de 1981 a setembro de 1984
- Professor assistente do Departamento de Química Analítica do I. Química da Universidade Estadual de Campinas de setembro de 1984 a janeiro de 1992
- Pesquisador do Centro de materiais Refratários da Fundação de Tecnologia Industrial em Lorena , S.P. de janeiro de 1988 a janeiro de 1990
- Docente da Faculdade de Engenharia Química de Lorena em Lorena , S.P. a partir de março de 1992

## ATIVIDADES de PESQUISA :

- na área de eletroanalítica cuja Tese de Mestrado intitulada :  
"Determinação polarográfica de acetaldeído em soluções aquoso-alcoólicas , por redução direta e do produto da reação de monoe-tanolamina " , sob a orientação do Prof.Dr. Oswaldo do E.S. Godinho foi defendida em setembro de 1984
- na área de química analítica de separação foi desenvolvido o trabalho de tese de doutoramento sob a orientação do Prof. Dr. Jose Walter Martins , cuja Tese foi defendida em dezembro de 1991

À Maria Lúcia , minha  
esposa , ao Rafael , meu querido  
filho , ao futuro nenê e a Jacy  
minha mãe pelo incentivo e perse-  
verança , como prova de carinho e  
dedicação

À colega Marina pela a-  
mizade , convivencia e apoio du-  
rante todo o transcorrer deste  
trabalho

## AGRADECIMENTOS

A Universidade Estadual de Campinas , em especial à Diretoria do Instituto de Química pelas facilidades concedidas durante a realização deste trabalho ;

Aos colegas do Departamento de Química Analítica de maneira especial àqueles que colaboraram mais diretamente durante o desenvolvimento do trabalho experimental ;

Ao Prof. José Salvador Barone pelo fornecimento de amostras e incentivo ;

Ao Prof. Dr. Nivaldo Baccan pelas idéias e colaboração e pelas análises de absorção atômica realizadas ;

Ao Eng. Carlos Alberto Baldan Superintendente do Centro de Materiais Refratários pelas facilidades e apoio durante a realização de uma parte do trabalho experimental e a toda a Diretoria da Faculdade de Engenharia Química de Lorena pelo apoio e incentivo ;

A todos os colegas de laboratório pela convivência harmoniosa durante todo esse tempo , pela amizade e consideração ;

Agradeço especialmente ao Prof. Dr. José Walter Martins pela orientação segura , paciência e dedicação durante todo o transcorrer desse trabalho ;

Agradeço finalmente ao bom Deus por ter-me dado forças , saúde e perseverança possibilitando levar a cabo este trabalho .

"Ser humano é ter o direito de errar , é  
respeitar o próximo como a si próprio ,  
aceitar suas fraquezas e defeitos aju-  
dando-o a progredir e crescer continua-  
mente"

## RESUMO

O comportamento de extração por fase única de Be(II) , Al(III) , VCV , VCIV e Bi(III) após complexação com 2-tenoiltrifluoroacetona (HTTA) (ou 8-hidróxiquinolina para VCV e Bi(III) ) foi estudado empregando o sistema ternário água-etanol-metilisobutilcetona .

Os quelatos de Be(II) , Al(III) são completamente extraídos quando se utiliza TTA  $1,72 \cdot 10^{-2}$  mol.L<sup>-1</sup> na solução FU , em pHFU 8,0 ; entretanto Bi(III) e VCV apresentaram um comportamento anômalo em extração por FU , nas mesmas condições , diferente também daquele que se observa na extração líquido-líquido convencional .

A extração por FU , envolvendo a formação de associações iônicas foi também estudada no mesmo sistema ternário para investigar o comportamento dos sistemas Bi(III)-iodeto e os fluoretos complexos de Nb(V) ou Ta(V) .

O iodeto complexo de bismuto é completamente extraído quando se emprega razões iodeto / metal suficientemente elevadas utilizando o iodeto somente na solução de separação . A elevada estabilidade do composto de associação permite a extração completa de até 200 µg de Bi(III) quando se utiliza solução  $1,2 \cdot 10^{-1}$  mol.L<sup>-1</sup> de iodeto de potássio caindo para 96 % quando se utiliza 500 µg de metal . O complexo de iodeto com bismuto é colorido e sua determinação em solução FU pode ser empregada para determinações analíticas.

A extração de Ta(V) por FU nas condições estudadas é apenas parcial ( cerca de 25 % , quando se utiliza 80 mg de metal

e solução fluorídrica 2,0 M ) mas é muito mais fácil do que a de Nb(V) que nestas condições é muito pouco extraído .

De modo análogo à extração líquido-líquido convencional o desempenho da extração de Ta(V) por FU é implementado pela adição de ácido clorídrico na solução de separação ou pelo emprego de cátions de peso molecular mais elevado na solução FU .

ALUNO : *Gilberto Luis Jardim P. da Silva*  
Instituto de Química  
Universidade Estadual de Campinas  
CEP 13083 - Campinas - S.P.

ORIENTADOR : *Prof. Dr. José Walter Martins*  
Instituto de Química  
Universidade Estadual de Campinas  
CEP 13083 - Campinas - S.P.

## TITLE :

"Extraction and complexation in the single phase . Behavioral investigation of metallic chelates of Be(II) , Al(III) , V(V) , V(IV), Bi(III) and association ion-pair complexes of Bi(III)-iodide and Nb(V) and Ta(V) fluorides in the ternary water-ethanol-MIC system" .

## ABSTRACT

The behavior of single phase liquid-liquid extraction of Be(II) , Al(III) , V(V) , V(IV) and Bi(III) after complexation with 2-thenoyltrifluoroacetone , TTA ( or 8-hydroxyquinoline for V(V) and Bi(III) ) has been studied in ternary mixtures of water-ethanol-isobutyl methyl ketone .

The Be(II) and Al(III) chelates were almost quantitatively extracted when a  $1,72 \cdot 10^{-2}$  mole . L<sup>-1</sup> TTA concentration was employed in the single phase solution .

The single phase extraction of ion-pair association species were also studied in this ternary solution to investigate the behavior of Bi(III) iodide and Nb(V) or Ta(V) fluoride systems .

The iodide complex was completely extracted when sufficiently high iodide / bismuth ratios were employed . The association complex formed was very stable and permitted quantitative recovery of up to 200 µg of Bi(III) in the organic extract when a  $1,2 \cdot 10^{-1}$  mole . L<sup>-1</sup> iodide solution was employed for extraction , decreasing to 96 % if the amount of metal was increased to 500 µg .

The iodide complex was colored in SF solution and permitted the analytical determination of bismuth in single phase solution mixtures.

Ta(V) fluoride extraction in the single phase was only partial in the studied conditions ( about 25 % when using 80 mg of metal in a 2,0 mole . L<sup>-1</sup> hydrofluoric acid solution ) but easier than for Nb(V) fluoride which was poorly extracted under the same conditions .

As in the conventional liquid-liquid extraction systems the performance of tantalum fluoride extraction was improved by addition of hydrochloric acid in the separation solutions or by use of cations of higher molecular weight in the homogeneous solution .

ALUNO : *Gilberto Luis Jardim P. da Silva*  
Instituto de Química  
Universidade Estadual de Campinas  
CEP 13083 - Campinas - S.P.

ORIENTADOR : *Prof. Dr. José Walter Martins*  
Instituto de Química  
Universidade Estadual de Campinas  
CEP 13083 - Campinas - S.P.

## ÍNDICE :

	Página
I ) INTRODUÇÃO E OBJETIVOS .....	1
II ) CONSIDERAÇÕES GERAIS E REVISÃO .....	4
I.1 ) Extração líquido-líquido convencional	4
II.1.1 ) Extração de quelatos metálicos .....	8
II.1.2 ) Tenoiltrifluoroacetona como agente comple- xante .....	14
II.1.3 ) 8-Hidróxiquinolina como agente comple- xante .....	15
II.1.4 ) Extração de haletos metálicos .....	19
II.1.4.1 ) Extração de iodetos metálicos .....	20
II.1.4.2 ) Extração de fluoretos metálicos .....	22
II.2 ) Extração por separação de fases a partir de uma solução homogênea .....	23
II.2.1 ) Extração homogênea .....	23
II.2.2 ) Extração por fase única preparativa	23
II.2.3 ) Extração líquido-líquido por fase ú- nica .....	24
III ) PARTE EXPERIMENTAL .....	29
III.1 ) Material utilizado .....	29
III.1.1 ) Instrumental .....	29
III.1.1.1 ) Medidas espectrofotométricas .....	29
III.1.1.1.2 ) Medidas de pH e pHFU .....	30
III.1.1.1.3 ) Medidas volumétricas .....	30
III.1.2 ) Material de vidro .....	31
III.1.3 ) Material de polietileno .....	33
III.1.4 ) Reagentes .....	35
III.1.4.1 ) Soluções .....	36

	<i>Página</i>
III.2 ) Metodologia .....	39
III.2.1 ) Determinações de pH e pH FU .....	39
III.2.2 ) Obtenção das curvas de extração por fase única .....	40
III.2.2.1 ) Extrações com 2-tenciltrifluoroacetona , (TTA) ou 8-hidróxiquinolina (HOx) .....	42
III.2.2.2 ) Extrações com iodeto de potássio ....	42
III.2.2.3 ) Extrações com ácido fluorídrico .....	43
III.2.3 ) Método de tratamento das fases .....	45
III.2.3.1 ) Digestão dos complexantes TTA e 8-hidróxiquinolina .....	45
III.2.3.2 ) Tratamento das fases resultantes das extrações com iodeto .....	47
III.2.3.3 ) Tratamento das fases resultantes das extrações com ácido fluorídrico .....	48
III.2.3.4 ) Tratamento alternativo para a separação dos complexantes TTA e 8-hidróxiquinolina ( HOx ) .....	48
III.2.4 ) Métodos de determinação analítica ...	50
III.2.5 ) Obtenção de curvas de separação de fases no sistema água-etanol-metilisobutilcetona .....	51
III.2.6 ) Determinações espectrofotométricas em solução fase única .....	51
IV ) RESULTADOS e DISCUSSÃO .....	53
IV.1 ) Extração com 2-tenciltrifluoroacetona , (TTA) por fase única .....	53
IV.1.1 ) Extração de berílio por FU .....	54

	<i>Página</i>
IV.1.2 ) Extração de alumínio por FU .....	56
IV.1.3 ) Extração de vanádio por FU .....	59
IV.1.3.1 ) Extração de VC(V) com TTA .....	59
IV.1.3.2 ) Extração de VC(IV) com TTA .....	70
IV.1.3.3 ) Extração conjunta de VC(V) e VC(IV) com TTA .....	73
IV.1.3.4 ) Considerações sobre a extração de VC(V) e VC(IV) com TTA .....	74
IV.1.4 ) Extração de bismuto por FU .....	76
IV.2 ) Extração com 8-hidróxiquinolina por FU	80
IV.2.1 ) Extração de VC(V) por fase única.....	80
IV.2.2 ) Extração de Bi(III) por fase única ..	83
IV.3.1 ) Extração de bismuto com iodeto na pre- sença de iodeto de potássio por fase única .....	87
IV.3.1.1 ) Extração de bismuto com iodeto na solu- ção FU .....	88
IV.3.1.2 ) Extração de bismuto com iodeto na solu- ção de separação .....	91
IV.3.1.2.1 ) Efeito da concentração de bismuto adi- cionada à solução FU .....	94
IV.3.1.2.2 ) Efeito da acidez da solução de separa- ção na extração de bismuto .....	95
IV.3.1.2.3 ) Efeito da composição da solução homogê- nea na extração de bismuto .....	96
IV.3.1.2.4 ) Efeito do ácido usado para ajustar a a- cidez da solução FU na extração de bismuto .....	97
IV.3.1.3 ) Extração de bismuto com iodeto na solu- ção de separação na presença de Fe(III) , Co(II) , Ni(II) , Cu(II) .....	98

	<i>Página</i>
IV.3.1.3.1 ) Extração de bismuto na presença de Fe(III) ou Ni(II) .....	99
IV.3.1.4 ) Extração de bismuto por fase única empregando iodeto na FU e na solução de separação .....	102
IV.3.2 ) Extração por fase única de metais refratários em meio fluorídrico no sistema água-etanol-metil-isobutilcetona .....	104
IV.3.2.1 ) Extração nióbio por fase única .....	105
IV.3.2.2 ) Extração de tântalo por fase única ...	108
IV.3.2.3 ) Extração de nióbio e tântalo por fase única .....	112
IV.4 ) Determinação colorimétrica de Bi(III) com iodeto de potássio na solução fase única .....	114
V ) CONCLUSÕES .....	122
VI ) REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	124
VII ) <u>Anexo 01</u> : Construção dos diagramas de fase ternários para o sistema água-etanol-metilisobutilceto na .....	131

## ÍNDICE DAS TABELAS :

	<i>Página</i>
<u>Tabela IV.1</u> : Extração de Be(II) por FU com TTA $1,72 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ por FU .....	56
<u>Tabela IV.2</u> : Extração de Al(III) por FU com TTA $1,72 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ .....	58
<u>Tabela IV.3</u> : Influência da composição da FU na ex- tração de VCV com TTA $1,72 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ .....	67
<u>Tabela IV.4</u> : Extrações de 500 $\mu\text{g}$ de VCV com TTA em pH FU 2,5 .....	68
<u>Tabela IV.5</u> : Cálculo da razão de distribuição para as extrações de 500 $\mu\text{g}$ de VCV com TTA em pH FU 2,5 .....	69
<u>Tabela IV.6</u> : Extração de 500 $\mu\text{g}$ de VCIV com TTA por fase única com TTA $1,72 \cdot 10^{-2}$ e $3,44 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ .....	72
<u>Tabela IV.7</u> : Extração conjunta de 250 $\mu\text{g}$ de VCV e 250 $\mu\text{g}$ de VCIV com TTA $1,72 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ .....	73
<u>Tabela IV.8</u> : Extração de 500 $\mu\text{g}$ Bi(III) por fase úni- ca com TTA $1,72 \cdot 10^{-2}$ e $3,44 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ e 500 $\mu\text{g}$ de me- tal .....	78
<u>Tabela IV.9</u> : Extração de 500 $\mu\text{g}$ de VCV por fase única com 8-hidróxiquinolina $1,72 \cdot 10^{-2}$ e $3,44 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ ...	82
<u>Tabela IV.10</u> : Extração de Bi(III) por fase única com 8-hidróxiquinolina , no sistema água-etanol-metilisobutil- cetona .....	85
<u>Tabela IV.11</u> : Extração de Bi(III) por fase única com 8-hidróxiquinolina no sistema água-etanol-clorofórmio ....	85
<u>Tabela IV.12</u> : Extração de Bi (III) por fase unica após a complexação com iodeto de potássio na solução FU .....	89

<u>Tabela IV.13</u> : Extração de 500 $\mu\text{g}$ Bi(III) com iodeto de potássio na solução de separação .....	93
<u>Tabela IV.14</u> : Extração de diferentes quantidades de Bi(III) por FU com iodeto de potássio na solução de separação .....	94
<u>Tabela IV.15</u> : Extração de 500 $\mu\text{g}$ de Bi(III) por FU com iodeto de potássio $1,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ na solução de separação em função do pH .....	95
<u>Tabela IV.16</u> : Efeito da composição da solução homogênea ternária na extração de 500 $\mu\text{g}$ de Bi(III) com iodeto $1,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ na solução de separação .....	96
<u>Tabela IV.17</u> : Extração de Bi(III) por FU empregando-se KI $1,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ na solução de separação .....	97
<u>Tabela IV.18</u> : Extração conjunta de 500 $\mu\text{g}$ de Fe(III) , Co(II) , Cu(II) , Ni(II) de Bi(III) , utilizando iodeto de potássio $1,20 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ na solução de separação .	99
<u>Tabela IV.19</u> : Extração de 100 $\mu\text{g}$ de Bi(III) com iodeto de potássio na solução de separação na presença ou não de Fe(III) ou Ni(II) .....	101
<u>Tabela IV.20</u> : Extração de 100 $\mu\text{g}$ de Bi(III) com iodeto de potássio na solução de separação na presença de Fe(III) e adição de ácido ascórbico na solução FU ou de separação	101
<u>Tabela IV.21</u> : Extração de 500 $\mu\text{g}$ de Bi(III) empregando-se um béquer de extração , com agitação e KI $1,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ na solução de separação e $2,4 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ na solução homogênea ternária .....	103
<u>Tabela IV.22</u> : Extração Nb(V) por FU no sistema água-etanol-metilisobutilcetona , na presença de ácido fluo-	

	<i>Página</i>
flúorídrico .....	106
* <u>Tabela IV.23</u> : Extração de Ta(V) por fase única no sistema água-etanol-metilisobutilcetona .....	109
<u>Tabela IV.24</u> : Extração de 78,45 mg de Ta(V) por FU efetuada em mais de uma etapa de separação .....	110
<u>Tabela IV.25</u> : Efeito da utilização de ácido clorídrico na solução de separação, na extração de Ta(V) por fase única .....	111
<u>Tabela IV.26</u> : Extração de Nb(V) e Ta(V) por FU com ácido fluorídrico .....	113
<u>Tabela IV.27</u> : Condições experimentais da determinação colorimétrica de Bi(III) com iodeto de potássio em solução FU .....	116
<u>Tabela IV.28</u> : Absorbância medida para soluções FU contendo 100 µg Bi(III) em 25 mL de FU e diferentes concentrações de iodeto e ácido ascórbico .....	117.
<u>Tabela IV.29</u> : Especificações de formulações farmacêuticas contendo bismuto .....	120
<u>Tabela IV.30</u> : Determinação de Bi(III) em formulações farmacêuticas colorimétrica (em FU) e por AAS-chama .....	121
<u>Tabela A.1</u> : Resultados obtidos para a curva de separação de fases no sistema água-etanol-metilisobutilcetona por titulação com soluções aquosas de ácido fluorídrico .....	134
<u>Tabela A.2</u> : Resultados obtidos para a curva de separação de fases no sistema água-etanol-metilisobutilcetona por titulação com soluções aquosas de iodeto de potássio .....	135

<u>Figura IV.9</u> : Extração de 500 $\mu\text{g}$ de $\text{Bi(III)}$ por FU com 8-hidróxiquinolina $1,72 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ no sistema MIC .....	84
<u>Figura IV.10</u> : Extração de 500 $\mu\text{g}$ de $\text{Bi(III)}$ por FU com 8-hidróxiquinolina $1,82 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ no sistema água-etanol-clorofórmio .....	86
<u>Figura IV.11</u> : Extração por FU de 500 $\mu\text{g}$ $\text{Bi(III)}$ após complexação com iodeto de potássio e separação de fases com água .....	90
<u>Figura IV.12</u> : Relação entre o percentual de extração por FU de $\text{Bi(III)}$ com iodeto na solução de separação .....	92
<u>Figura IV.13</u> : Dependência entre o percentual de extração de $\text{Nb(V)}$ por FU e a razão molar fluoreto/metal .....	107
<u>Figura IV.14</u> : Espectro de uma solução aquosa de 2 ppm de $\text{Bi(III)}$ .....	119
<u>Figura IV.15</u> : Espectros de soluções de 3,44 ppm de $\text{Bi(III)}$ em FU .....	118
<u>Figura A.1</u> : Diagrama de fases para o sistema água - etanol-MIC em soluções fluorídricas .....	132
<u>Figura A.2</u> : Diagrama de fases para o sistema água - etanol-MIC em soluções de iodeto de potássio .....	133

## I ) INTRODUÇÃO E OBJETIVOS :

O emprego de sistemas ternários homogêneos e suas propriedades na obtenção de separações envolvendo a extração de íons metálicos foi iniciada há alguns anos e tem demonstrado que a extração por fase única é uma metodologia de grande potencial e que permite separações analíticas .

Apesar do maior esforço até então empreendido ter sido feito no estudo dos sistemas que envolvem a formação de quelatos metálicos , as reações de complexação que envolvem a formação de associações iônicas têm potencial de aplicação que , sem dúvida , deve ser explorado .

Os princípios básicos e a viabilidade de utilização dos sistemas ternários homogêneos para promover as reações de complexação de íons metálicos e sua posterior separação pela extração por separação de fases já são bastante conhecidos e os trabalhos realizados com quelatos metálicos envolvendo betadicetonas têm demonstrado que é possível se realizar boas separações analíticas .

A homogeneidade do sistema ternário em muitos casos favorece as reações de complexação que ocorrem muito rapidamente em FU sendo portanto de interesse completar o estudo dos quelatos , formados com TTA , ainda não estudados .

Os sistemas envolvendo a formação de associações iônicas , que nas técnicas convencionais são muito utilizados , são ainda pouco explorados na extração por FU .

Dessa forma estudar as potencialidades da extração destas

espécies na solução FU é , sem dúvida , de interesse e se constitui num dos objetivos do presente trabalho .

Objetivos gerais do presente trabalho :

Estudar o comportamento de extração de íons metálicos oxigenados como VC(V) e VC(IV) , bem como de BeC(II) , AlC(III) e BiC(III) , após complexação com TTA ;

Estudo dos sistemas de associação iônica envolvendo a formação de haletos complexos , como iodeto - BiC(III) e de fluoreto com NbC(V) e TaC(V) .

Estudar o comportamento e possível aplicação colorimétrica dos complexos de associação que são coloridos e absorvem na região do espectro visível .

No presente trabalho procurou-se nas considerações gerais se fazer uma breve revisão dos princípios básicos da extração líquido-líquido convencional e também dar uma visão global do trabalho até então desenvolvido envolvendo extração por separação de fases .

Os resultados experimentais que obtivemos são apresentados e discutidos separadamente para os quelatos metálicos e para os sistemas de associação iônica investigados .

Os sistemas de extração por associação iônica em FU demonstraram ser este um campo promissor demonstrando de maneira bastante evidente a grande facilidade de complexação em solução homogênea .

A modificação da composição da solução ternária mostra que também em FU é possível modificar sensivelmente o comportamento da complexação e conseqüentemente o desempenho da extração , bem como trabalhar em meio fluorídrico sem maiores dificuldades .

Sistemas onde os complexos formados são de grande estabilidade e coloridos , como no caso de bismuto-iodeto , podem ser usados facilmente para efetuar determinações colorimétricas após a etapa de pré-concentração .

## II ) CONSIDERAÇÕES GERAIS E REVISÃO :

### II.1 ) Extração líquido-líquido convencional :

A extração líquido-líquido é um processo de transferência de uma dada espécie entre uma solução aquosa e uma segunda fase líquida ; em geral um solvente orgânico imiscível na primeira .

Pode-se dizer que a extração líquido-líquido é , sem dúvida , um dos importantes métodos de separação analítica e pré-concentração ; segundo ZOLOTOV / 62 / é considerada processo auxiliar essencial para a separação e pré-concentração de uma dada espécie que por algum motivo não pode ser diretamente analisada .

A aplicação da extração por solventes , em química analítica , cresceu rapidamente por causa da sua simplicidade , rapidez e possibilidade de uso como técnica de separação em macro quantidade ou a nível de traços .

A extração de espécies metálicas isoladas praticamente não ocorre , pois devido ao seu caráter hidrofílico interagem fortemente com a água . Porisso a formação de compostos metálicos por meio de uma reação com agentes complexantes adequados produz espécies neutras de maior afinidade com o solvente orgânico , o que favorece a sua extração .

A grande diversidade de agentes complexantes e produtos formados dá origem a um número muito grande de sistemas de extração. A classificação dos sistemas de uma maneira totalmente abrangente e sem sobreposições é bastante difícil; diversas formas de divisão têm sido propostas, levando em conta as propriedades do solvente, os mecanismos e reações envolvidas, o processo de extração ou a natureza da espécie que é extraída.

DE, KHOPKAR e CHALMERS / 12 /, levando em conta a natureza das espécies extraídas consideram dois grandes grupos:

- as espécies covalentes neutras e as espécies eletrovalentes não carregadas.

O primeiro grupo compreende os quelatos metálicos e as moléculas simples como  $I_2$ , haletos covalentes não solvatados como  $HgCl_2$ , ácidos orgânicos, etc.

As espécies eletrovalentes incluem ácidos halometálicos como  $HFeCl_4$ , compostos de complexos aniônicos e aminas do tipo  $[R_3NH^+][FeCl_4^-]$ , complexos metálicos de ácidos do tipo  $La(DEHP)_3$ , ácidos e sais solvatados como  $HNO_3 \cdot TBP$  ou  $VO_2(NO_3)_3 \cdot TBP_3$  e sais não solvatados como  $[(C_6H_5)_4As^+][FeCl_4^-]$ .

A extração líquido-líquido é mais frequentemente usada na prática analítica para promover a separação rápida e quantitativa de maneira seletiva de um elemento definido ou grupo de elementos; dessa forma é desejável que o coeficiente de partição da espécie de interesse seja o mais elevado possível.

Algumas técnicas comumente associadas aos processos de extração podem permitir a melhoria do desempenho e seletividade da separação como :

a ) Extrações sucessivas ou em vários estágios :

A implementação da extração , quando o coeficiente de distribuição de uma dada espécie é desfavorável , pode ser efetuada pela repetição da extração na fase aquosa original empregando-se uma nova porção de fase orgânica . Ao final do processo , as fases orgânicas resultantes são combinadas elevando substancialmente a quantidade de substância extraída .

b ) Extração de retorno ou "stripping" :

A remoção do íon metálico pode ser obtida em geral agitando-se a fase orgânica com solução aquosa contendo ácidos ou reagentes em condições adequadas , onde o complexo originalmente extraído é destruído . Dessa forma os íons metálicos retornam à fase aquosa empregada .

c) Lavagem da fase orgânica :

Quando se efetua a extração quantitativa de um elemento de interesse, as fases orgânicas resultantes podem conter algumas impurezas que são extraídas conjuntamente com a espécie de interesse, mas em muito menor extensão. O tratamento da fase orgânica combinada, por agitação com uma ou mais porções de fase aquosa contendo as mesmas condições da extração de reagentes, agentes salificadores, etc., promove a redistribuição das impurezas e do componente de interesse. Em condições otimizadas, o componente de interesse permanece no extrato orgânico / 36 / enquanto as impurezas são praticamente recuperadas na solução aquosa utilizada para a "lavagem" da fase orgânica. Isso permite a purificação, sem perdas apreciáveis, do componente desejado e sua separação seletiva das impurezas originalmente extraídas.

A seletividade da extração pode ser implementada pelo emprego de alguns agentes mascarantes / 40 / ou pela variação do estado de oxidação de alguns íons presentes / 40 / que vão prevenir a complexação de espécies cuja extração se deseja evitar.

O uso de agentes salificadores, em geral sais inorgânicos adicionados à fase aquosa, melhora sensivelmente a eficiência da extração de determinados íons metálicos.

Uma sensível melhoria no desempenho da extração de alguns íons metálicos pode ser obtida pelo emprego de misturas de complexantes que produzem um efeito sinérgico / 36 / . A utilização de compostos organofosforados , em conjunto com complexantes como TTA , é capaz de produzir um aumento significativo dos coeficientes de distribuição .

#### II.1.1 ) Extração de quelatos metálicos :

Quando o processo de extração envolve a formação de quelatos metálicos , a reação entre os íons metálicos da fase aquosa e o agente quelante dá origem a compostos de coordenação neutros . Estes compostos apresentam ligações metal-ligante de natureza covalente e são praticamente insolúveis em meio aquoso mas facilmente solúveis nos solventes orgânicos , o que favorece a sua transferência para a fase orgânica .

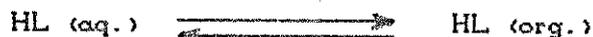
Os agentes quelantes são substâncias ácidas que podem coordenar o metal por duas ou mais posições , de maneira simultânea , formando anéis de grande estabilidade . A distribuição do complexo entre as fases líquidas , em consequência disso , depende de fatores como o pH da solução aquosa e das propriedades do complexante que vão afetar a formação do quelato metálico .

Apesar de sua grande simplicidade, facilidade de manuseio e execução, a extração líquido-líquido envolve processos físico-químicos não tão simples.

Tratamentos teóricos dos equilíbrios envolvidos nos sistemas de distribuição têm sido propostos por diversos autores / 40, 63 /, levando em conta a possibilidade da existência de inúmeras reações laterais como a formação de produtos de hidrólise e espécies poliméricas que afetam a formação dos quelatos metálicos.

Quando se trabalha em condições onde as reações laterais são contornadas e se considera que apenas espécies monoméricas neutras do quelato metálico são formadas, o processo de extração vai depender fundamentalmente das propriedades do agente complexante e da natureza do quelato formado, podendo ser descrito pelas etapas seguintes:

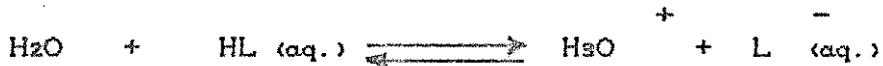
a) Distribuição ou partição do agente quelante entre as fases aquosa e orgânica:



$$K_D = \frac{[\text{HL}] \text{ (aq.)}}{[\text{HL}] \text{ (org.)}} \quad (1)$$

onde  $K_D$  é a constante de distribuição, e  $[HL]_{(aq.)}$  e  $[HL]_{(org)}$  são as concentrações do quelante, no equilíbrio, em cada fase;

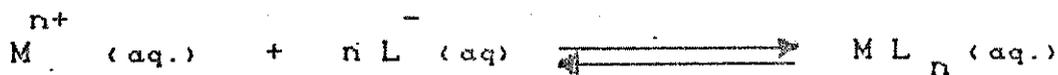
b) Ionização do agente quelante na fase aquosa:



$$K_I = \frac{[H_3O^+] \cdot [L^-(aq.)]}{[HL]_{(aq.)}} \quad (2)$$

onde  $K_I$  é a constante de ionização do quelante;  $[HL]_{(aq.)}$  e  $[L^-(aq.)]$  são as concentrações das espécies não dissociada e ionizada na solução aquosa;

c) Formação do complexo metálico na fase aquosa :



$$K_{F.} = \frac{[M L_n] (aq.)}{[M^{n+}] (aq.) \cdot [L^{-}]^n (aq.)} \quad (3)$$

onde  $K_{F.}$  é a constante de formação do complexo metálico na fase aquosa dada pela razão das concentrações das espécies na solução aquosa .

O processo global de formação do complexo metálico e , conseqüentemente , da sua extração na presença de excesso de agente quelante pode ser representado pelo equilíbrio seguinte :



$$K_{EX.} = \frac{[M L_n] (org.) \cdot [H^{+}]^n (aq.)}{[M^{n+}] (aq.) \cdot [H L]^n (org.)} \quad (4)$$

onde  $K_{EX.}$  é a constante de extração do quelato metálico e  $[M L_n] (org.)$  e  $[H L] (org.)$  são respectivamente as concentrações do

complexo metálico e de complexante na fase orgânica e  $[M^{n+}]_{(aq.)}$  e  $[H^+]_{(aq.)}$  as concentrações de metal não complexado e íons hidrogenio na fase aquosa .

A eficiência do processo de extração é na prática geralmente medido por meio de duas grandezas que são características da espécie extraída :

a ) Coeficiente de distribuição , ( D ) :

Dado pela razão entre as concentrações totais de metal nas fases orgânica e aquosa :

$$D = \frac{\text{Conc. total de metal na fase orgânica}}{\text{Conc. total de metal na fase aquosa}} \quad (5)$$

b ) Percentual de extração , ( E % ) :

Expresso pela razão entre a quantidade de metal extraído , usualmente na fase orgânica , (  $Q_{(org.)}$  ) e a quantidade de metal originalmente contida na solução aquosa antes da extração , (  $Q_0_{(aq.)}$  ) , em termos percentuais :

$$E \% = \frac{Q_{(org.)} \cdot 100}{Q_0_{(aq.)}} \quad (6)$$

Do ponto de vista prático pode-se expressar o percentual

de extração em termos do coeficiente de distribuição da espécie extraída :

$$E \% = \frac{100 \cdot D}{D + (V_{aq.} / V_{org.})} \quad (7)$$

onde D é o coeficiente de distribuição descrito em ( 6 ) e V<sub>aq.</sub> e V<sub>org.</sub> os volumes de cada fase líquida aquosa e orgânica :

A constante de extração do quelato metálico , definida em ( 5 ) da mesma forma pode ser reescrita em termos do coeficiente de distribuição :

$$K_{EX} = \frac{D \cdot [H^+]^n}{[ [HL]_{(org)} ]^n} \quad (8)$$

ou por

$$\log D = \log K_{EX} + n \log [HL]_{(Org)} + n \text{ pH} \quad (9)$$

### II.1.2 ) Tenoiltrifluoroacetona como agente complexante :

2-Tenoiltrifluoroacetona (TTA) , uma betadicetona di-substituída que foi sintetizada e introduzida como reagente analítico por REID e CALVIN / 46 / , é a mais versátil de todas elas e por isso largamente utilizada na extração de quelatos metálicos / 3 , 4 , 9 , 10 , 23 , 39 , 45 / .

Existe nas formas tautoméricas ceto , enol e ceto-hidrato / 46 / , ( Figura II.1 ) formando quelatos com anéis de seis membros estáveis ( Figura II.2 ) coordenando e complexando com inúmeros íons metálicos .

A presença dos grupos trifluorometil que aumenta a acidez da forma enólica , e tenoil , que diminui a sua solubilidade em água / 8 / , permitem sua utilização em meio fortemente ácido , ao contrário de outras betadicetonas , como a acetilacetona , contornando problemas de hidrólise .

TTA é um sólido cristalino branco amarelado , p.f. entre 42,5 e 43,2 °C e massa molecular 222,2 g . mol<sup>-1</sup> , é praticamente insolúvel em água sendo convertido à forma enólica em pH maiores do que 8 / 8 / .

Quando o pH é elevado acima de 9, ainda que momentaneamente, pode ocorrer a sua decomposição produzindo ácido trifluoroacético e acetiltiofeno / 8 / .

### II.1.3 ) 8-Hidróxiquinolina como agente complexante :

É um composto branco, cristalino, de p.f. entre 73 e 74 °C e massa molecular 145,15 g . mol<sup>-1</sup>, também conhecido por oxina ; é uma substância que apresenta, em solução aquosa, um caráter anfótero por possuir em sua estrutura um grupamento hidroxila fenólico e um nitrogênio heterocíclico básico . Em meio alcalino, sofre dissociação formando oxinato e em meio ácido sofre protonação do nitrogênio originando o íon hidróxiquinolínium ( Figura II.3 ) .

A oxina fluoresce apenas muito fracamente em soluções aquosas / 50 / e solventes orgânicos à temperatura ambiente, mas fluoresce fortemente na presença de ácidos perclórico ou sulfúrico .

Como complexante, 8-hidróxiquinolina é um típico reagente de grupo pois reage com um grande número de metais formando quelatos que, na sua maioria, são solúveis em solventes orgânicos e podem ser facilmente extraídos / 18 / ( Figura II.4 ) .

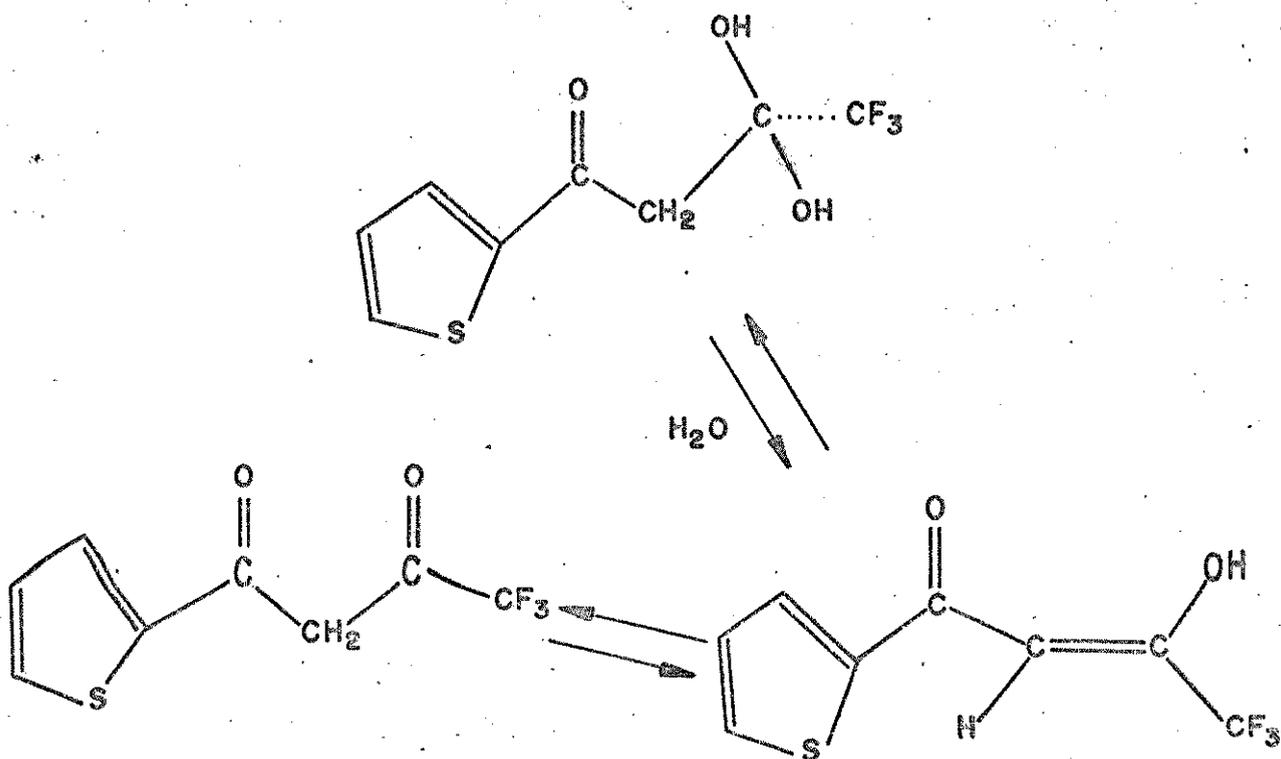


FIG. II.1 - FORMAS TAUTOMÉRICAS DO TTA.

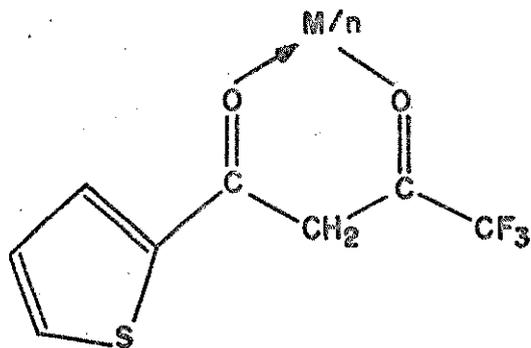


FIG. II.2 - COMPLEXO DO ÍON METÁLICO COM TTA.

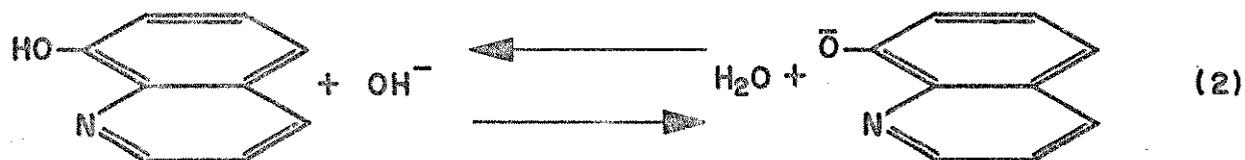
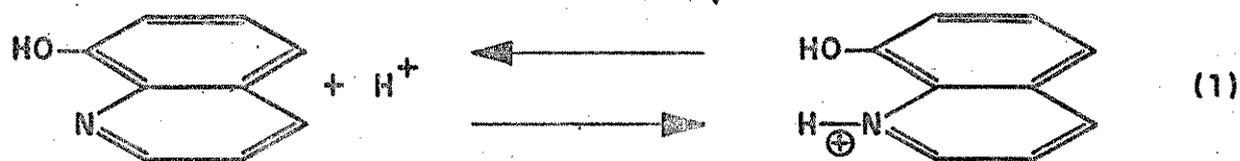


FIG. II.3 - COMPORTAMENTO DA 8-HIDRÓXIQUINOLINA EM SOLUÇÕES ÁCIDAS E BÁSICAS.

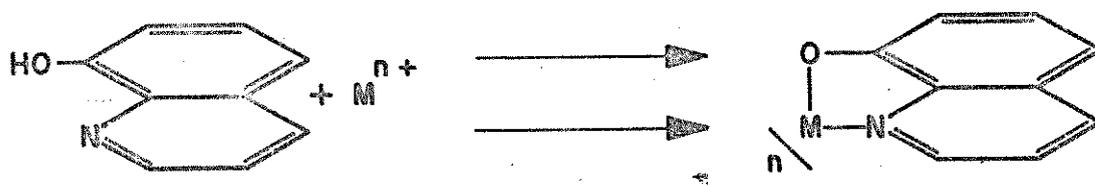


FIG. III.4 - FORMAÇÃO DE QUELATOS METÁLICOS COM 8-HIDRÓXIQUINOLINA.

Os oxinatos em que o íon metálico é coordenativamente saturado são solúveis em clorofórmio ; quando insaturados , são hidratados e podem ser extraídos por outros solventes oxigenados (como por exemplo metilisobutilcetona) / 57 / , entretanto , se as moléculas de água na esfera de coordenação são deslocadas por moléculas da própria oxina ou por um ligante organofílico , são facilmente extraídos em clorofórmio ou solventes similares .

Com exceção de Fe(III) e V(V) cujos extratos contendo os complexos metálicos tem coloração , respectivamente negro esverdeada e marron escuro , U(VI) , Ce(III) , Ru(III) e alguns dos outros metais do grupo da platina formam oxinatos amarelos em solução clorofórmica . Como as soluções de oxina absorvem pouco acima de 370 nm e os metais são extraídos em meio ácido pode-se ajustar a acidez de forma a favorecer a extração .

#### II.1.4 ) Extração de haletos metálicos :

Inúmeros íons metálicos reagem com haletos ou pseudo-haletos , como tiocianato e cianeto , podendo formar em determinadas condições tanto espécies moleculares de caráter covalente como espécies aniônicas .

Os compostos covalentes são extraídos por solventes não polares enquanto os complexos aniônicos somente podem ser extraídos por solventes polares de elevada basicidade , na forma de associações iônicas .

Segundo ZOLOTOV et al. / 62 / , a formação de haletos covalentes não carregados ocorre notadamente com germânio ( cloretos , brometos ) , estanho ( iodeto ) , arsênio e mercúrio ( cloretos , brometos e iodetos ) , antimônio ( brometos , iodetos ) , bismuto ( iodetos ) e selênio ( cloretos e brometos ) . Por causa disso a seletividade dos sistemas que envolvem o emprego de solventes não polares capazes de extrair apenas as espécies covalentes tem um grande interesse analítico .

Quando se leva em conta a possibilidade de formação de associações de caráter iônico os sistemas passam a ser mais abrangentes e a utilização de solventes polares oxigenados permite a extração de um maior número de haletos metálicos .

Dentre os compostos que têm importância nas separações por extração estão aqueles que envolvem a formação de cloretos ,

brometos , iodetos , fluoretos e tiocianatos .

#### II.1.4.1 ) Extração de iodetos metálicos :

Um pequeno número de iodetos de metais da tabela periódica são extraídos como iodetos covalentes em solventes orgânicos não polares como benzeno e tolueno / 2 / . Em condições otimizadas , Ge (IV) , As(III) , Sn(IV) , Sb(III) e Hg(II) são extraídos quantitativamente enquanto Pb(II) , In(III) e Bi(III) são extraídos numa extensão muito pequena / 36 , 40 / . A extração dos quatro primeiros elementos depende das concentrações de iodeto e ácido sulfúrico empregadas na solução aquosa , e aumenta quando estas são elevadas . Hg(II) é apreciavelmente extraído somente quando baixas concentrações de iodeto são empregadas ( cerca de 98 % do metal é extraído quando se utiliza iodeto  $5 \cdot 10^{-3}$  e ácido sulfúrico  $1,2 \cdot 10^1 M$  ) . O excesso de iodeto deve formar complexos aniônicos não extraíveis modificando o desempenho da extração . Inúmeros outros metais ( Au , Cu , Cd , Mo , W e Zn ) não são extraídos por tolueno / 40 / nas condições estudadas , o que demonstra elevada seletividade dos solventes não polares para a extração de iodetos covalentes .

O emprego de solventes de maior polaridade permite a extração não só das espécies covalentes , mas também das associações iônicas , o que modifica sensivelmente o comportamento de extração de inúmeros outros metais .

O uso de soluções de ácido iodídrico 8,9 M e éter etílico como solvente orgânico / 40 / permite a extração quantitativa de Au(III) , Cd(II) , Hg(II) e Sb(III) enquanto Bi(III) é apenas parcialmente extraído .

Quando uma mistura de iodeto de potássio 1,5 M e ácido sulfúrico 3,0 M é usado com éter etílico como solvente orgânico , Cd(II) , Sn(II) e In(III) são extraídos completamente e Sb(III) extrai cerca de 50 % enquanto Bi(III) e Cu(II) são extraídos em apenas 10 % .

A extração de iodetos com metilisobutilcetona a partir de misturas de iodeto de potássio e ácido sulfúrico , em condições otimizadas ( iodeto  $2,5 \cdot 10^{-4}$  M e acidez entre  $5,0 \cdot 10^{-4}$  e 4 M ) / 40 / , permite a extração quantitativa de Ag(I) , As(III) , Bi(III) , Cd(II) , Cu(II) , Hg(II) , Pb(II) , Sb(III) , Sn(IV) e Te(III) .

A extração de inúmeros iodetos metálicos com metilisobutilcetona como solvente orgânico e posterior determinação analítica , tem sido aplicada por diversos autores para a determinação de traços em aços / 21 , 25 , 28 / , minérios e concentrados / 14 , 15 / .

Acetato de isoamila , álcool isoamílico ou a sua mistura foram usados por MOTTOLA e SANDELL / 41 / como solventes para extrair Bi(III) de soluções de iodeto em meio sulfúrico . Com acetato de isoamila os resultados evidenciam que as espécies covalentes são predominantemente extraídas , obtendo-se extração máxima apenas em baixas concentrações de iodeto ( cerca de 99 % em iodeto  $6,5 \cdot 10^{-3}$  M e meio sulfúrico  $1,0 \cdot 10^{-4}$  M ) . Em álcool

isoamílico a extração é praticamente completa mesmo quando maiores quantidades de iodeto são empregadas, indicando que iodo-ácidos resultantes da associação das espécies aniônicas formadas são preferencialmente extraídas.

A extração de tetraidobismutato de potássio por meio de associações iônicas e sua determinação espectrofotométrica no extrato orgânico foi estudada e é descrita na literatura / 22, 51, 52 / .

#### II.1.4.2 ) Extração de fluoretos metálicos :

Os sistemas que envolvem a formação fluoretos metálicos complexos são relativamente pouco estudados quando comparados aos demais haletos metálicos.

Nesses casos, o uso de ácido fluorídrico em concentrações elevadas torna necessário o uso de materiais adequados como polietileno ou teflon, o que possivelmente explicaria a sua pouca utilização.

Além de Ta (V), Nb (V), Re (VII), Sn (IV) e Sn (II), cujos fluoretos são extraídos, em quantidades apreciáveis, poucos outros elementos são extraídos em muito menor extensão, em alguns solventes orgânicos oxigenados / 40 /. Isso torna a extração destes metais bastante seletiva.

A literatura a respeito dos métodos de extração líquido líquido de Nb (V) e Ta (V) é discutida por MOSIER / 38 / e RITCEY / 48 / e é aplicada não só com finalidade analítica / 34, 35 /. A técnica de extração tem sido nesse caso também aplicada

na purificação destes metais / 59 / em escala piloto ou industrial .

II.2 ) Extração por separação de fases a partir de uma solução homogênea :

II.2.1 ) Extração homogênea :

A obtenção de um sistema homogêneo por meio da completa miscibilização entre água e o solvente orgânico e sua posterior separação ( que provoca a extração das espécies complexadas ) , foi descrito e estudado por MURATA e IKEHDA / 42 / . Empregando água e carbonato de propileno e TTA como complexante os autores estudaram a extração de  $Fe(III)$  .

II.2.2 ) Extração por fase única preparativa :

UDEN et al. / 58 / empregaram um sistema ternário para a extração de complexos metálicos e sua posterior separação por cromatografia gasosa no extrato orgânico . A solução homogênea pode ser separada pela adição de um excesso de água à mistura , ou por meio da lenta evaporação do solvente orgânico até que a água em excesso proporcione a separação ; o trabalho , entretanto , não explora o emprego analítico da extração como técnica de separação .

### II.2.3 ) Extração líquido-líquido por fase única :

MARTINS / 30 / , empregando um sistema ternário homogêneo constituído de água-acetona e cicloexano ( ou benzeno ) como solvente extrator , estudou o comportamento de extração de Fe(III) , Co(II) e Cu(II) após complexação com tenoiltrifluoroacetona , (TTA) .

A separação de fases e quebra de homogeneidade pode ser obtida por adição de água em excesso e permite a transferência do quelato formado para o solvente orgânico .

A eficiência da extração depende da reação de complexação e de inúmeras variáveis que influenciam a formação do quelato metálico como concentração hidrogeniônica , concentração do complexante , composição da solução de separação , etc. ) .

A caracterização da solução homogênea ou FU e suas propriedades solventes foi inicialmente necessária . Realizando titulações ácido-base em FU , MARTINS / 30 / concluiu que as medidas de pH na solução ternária , embora arbitrárias , permitem avaliar se uma solução FU tem maior ou menor concentração hidrogeniônica que outra .

O estudo sistemático dos metais indicados mostrou que a complexação em fase única é rápida e permite a extração quantitativa de Fe(III) e Cu(II) com concentrações de complexante bem menores que a extração convencional . Na extração de misturas

de  $\text{Cu(II)}$  e  $\text{Co(II)}$  apenas o primeiro é extraído completamente. A diminuição do complexante disponível permite reduzir sensivelmente a extração de  $\text{Co(II)}$  mantendo inalterada a de  $\text{Cu(II)}$ .

Efeito semelhante na extração de  $\text{Co(II)}$  nas misturas foi observado por MARTINS / 31 / pela adição de íons  $\text{Fe(III)}$  solução FU. Complexando preferencialmente com o quelante este último ocasiona a redução da concentração efetiva de TTA exercendo um efeito de bloqueio na extração de  $\text{Co(II)}$ . Esse efeito foi estudado também no sistema água-etanol-metilisobutilcetona/ 54 /.

A realização de extrações sucessivas na fase orgânica demonstraram que a performance da extração se mantém em cada etapa; dessa forma seria possível purificar um íon metálico e separá-lo de outras espécies não complexadas que ficam retidas nas fases aquosas.

O trabalho de MARTINS / 30 / demonstrou que o estudo detalhado das variáveis que influenciam a complexação e modificações nas soluções empregadas para a separação de fases pode proporcionar boas separações analíticas.

Empregando o mesmo sistema ternário (água-acetona-benzeno) SILVA, J. / 55 / conseguiu extrações quantitativas de  $\text{Fe(III)}$  e  $\text{Ni(II)}$  com TTA. Na tentativa de observar efeitos sinérgicos pela utilização de misturas dos complexantes, o autor estudou a extração de  $\text{Co(II)}$ ,  $\text{Ni(II)}$ ,  $\text{Zn(II)}$  e  $\text{U(VI)}$  por FU, empregando misturas de TTA e tributilfosfato (TBP). Ele não observou nenhuma evidência de sinergismo nas extrações por FU.

MANZANO / 29 / também fez uso do sistema ternário água-acetona-benzeno para estudar a extração de  $\text{Cr(III)}$ ,  $\text{Mn(II)}$ ,

Fe(III) , Co(II) , Ni(II) e Cu(II) por FU . Empregando acetilacetona como complexante , obteve 98 % de extração para Fe(III) ; a extração dos demais íons metálicos é apenas parcial exceto para Ni(II) que não é extraído por fase única .

O sistema ternário água-etanol-metilisobutilcetona foi estudado por SILVA J. F. / 56 / , que empregando TTA como complexante conseguiu extrações quantitativas para Fe(III) , Co(II) , Cu(II) , Ni(II) e Pb(II) em acidez moderada (pHFU 6,0) com quantidades de complexantes muito menores do que as utilizadas em extração convencional . Em meio ácido (pHFU 2,0) apenas Fe(III) é completamente extraído , sendo possível nessas condições separá-lo ou promover sua purificação no extrato orgânico quando se utilizam extrações sucessivas na fase orgânica .

O melhor desempenho deste sistema ternário estimulou a investigação de outras variáveis , como modificações na base de ajuste da acidez e na composição da solução de separação e o estudo de outros íons metálicos .

REIS / 47 / empregou TTA e estudou o comportamento de La(III) , Y(III) , Pr(III) , Eu(III) e Gd(III) , obtendo extrações quantitativas de todos eles . As curvas de extração obtidas quando se emprega trietanolamina (TEA) como base de ajuste do pHFU são deslocadas para regiões de maior acidez . A proximidade das curvas de extração não permite a separação individual destes íons metálicos , entretanto , o autor demonstrou que é possível a purificação de misturas de Eu(III) e La(III) por extrações sucessivas no extrato orgânico .

EIRAS / 16 / , da mesma forma empregando MIC como solvente extrator e TTA como complexante, estudou a extração de Cr(III) , Mn(II) , Cu(II) e Pb(II) . Observou que o uso da TEA para ajustar a acidez , além de produzir o deslocamento das curvas de extração , evitava os problemas de hidrólise que afetavam a extração de Mn(II) e Cr(III) por FU . O emprego de eletrólitos na solução de separação permite a extração quantitativa de Cr(III) , cuja extração é incompleta se a separação é efetuada apenas com água .

O efeito da trietanolamina sobre as extrações por FU foi investigado por CAPRI / 6 / que estudou a extração de Ni(II) com TTA no sistema MIC , empregando diversas bases para ajustar o pHFU . O estudo sistemático da extração de Ni(II) utilizando TEA demonstrou que esta favorece a enolização do TTA , melhorando dessa forma o desempenho da extração em valores de acidez mais elevada .

SANTOS / 49 / , investigou o efeito de possíveis agentes complexantes em extração por FU , reestudando a extração de Fe(III) , Cu(II) , Ni(II) e Co(II) com TTA no sistema MIC . Efetuou extrações separadamente e em conjunto , empregando soluções aquosas de complexantes (citrato , oxalato , Na<sub>2</sub> EDTA) para promover a separação de fases . Sensíveis modificações no comportamento de extração foram observadas para alguns dos metais estudados , demonstrando que a complexação pode ser significativamente alterada durante a etapa de separação das fases .

O comportamento de  $Fe(III)$  cuja extração é afetada apenas em alguns casos, demonstra que seu complexo com TTA é muito estável em FU.

A viabilidade de reextrair íons metálicos de um extrato orgânico proveniente de uma extração por FU foi investigada por MILAGRES / 33 /. Aplicando a técnica de extração convencional o autor estudou as melhores condições para a recuperação de vários metais do extrato orgânico após extrações por FU no sistema MIC. ZAMORA / 61 /, no mesmo sistema ternário ampliou o estudo de comportamento de terras raras por FU e verificou que pode-se efetuar extrações subestequiométricas em FU com vantagens e utilizá-la para promover o enriquecimento de alguns componentes misturas de concentrado obtido à partir de monazita brasileira.

A extração de molibdênio por FU no sistema ternário água-etanol -alcoól amílico após complexação com tiocianato foi estudada por LEYGUE-ALBA / 27 /.

### III ) PARTE EXPERIMENTAL :

#### III.1 ) Material utilizado :

##### III.1.1 ) Instrumental :

##### III.1.1.1 ) Medidas espectrofotométricas :

A determinação analítica dos íons metálicos estudados foi feita empregando-se métodos espectrofotométricos de absorção molecular na região do UV-visível ou por espectrofotometria de absorção atômica-chama .

As medidas de absorção molecular na região do UV-visível foram obtidas num espectrofotômetro de absorção molecular Micro-nal , modelo B 211 utilizando celas de 10,0 mm de caminho óptico .

Os espectros de absorção molecular foram obtidos num espectrofotômetro de absorção óptica UV-visível da Intralab , modelo DMS-100 .

Determinações de absorção atômica foram obtidas num espectrofotômetro de absorção atômica Zeiss , modelo FMD-3 ou num espectrofotômetro de absorção atômica Perkin-Elmer 4000 equipado com nebulizador de teflon .

### III.1.1.1.2 ) Medidas de pH e pHFU :

As medidas de pH foram obtidas num pHmetro Metrohm , modelo E 512 com o auxílio de um eletrodo de vidro combinado (calomelano saturado), também da Metrohm .

### III.1.1.1.3 ) Medidas volumétricas :

Determinações volumétricas das soluções padrão de cada íon metálico estudado foram obtidas com o auxílio de uma microbureta de vidro com pistão , Metrohm , de capacidade 0,5000 mL equipada com ponteira de teflon . As determinações volumétricas em meio fluorídrico foram obtidas pelo emprego de micropipetas de volume ajustável ( entre 0 e 0,100 e 0,100 e 1,000 mL ) dotadas de ponteiras descartáveis de polietileno , marca Gilson .

### III.1.2 ) Material de vidro :

Pipetas volumétricas de transferência e balões volumétricos de várias capacidades , previamente aferidos entre 20 e 25 °C. , foram utilizados no preparo das soluções padrão e demais soluções empregadas nos métodos de determinação analítica .

O preparo das soluções homogêneas ternárias (ou FU) foi feito em frascos de vidro com tampas de pressão de material plástico , com capacidade de aproximadamente 30 mL .

As extrações por fase única foram feitas empregando-se o sistema de vidro descrito na figura III.1 , exceto nos casos em que se trabalhou em meio fluorídrico , cujo sistema modificado descrito a seguir .

O sistema de separação e extração da figura III.1 é basicamente constituído de um funil analítico (a) colocado sobre um funil de separação (b) , onde é colocada a solução de separação . O funil analítico de haste longa teve sua extremidade inferior estreitada de forma a permitir a saída lenta e uniforme das gotículas de solução FU . Dessa forma se consegue um maior contato entre as pequenas gotas e a solução de separação garantindo ao mesmo tempo uma boa reprodutibilidade . O funil de separação com torneira de teflon e 250 mL de capacidade foi cortado na sua porção central de modo a facilitar o manuseio .

As fases aquosa e orgânica foram coletadas em bequers (c) de 250 mL de capacidade e submetidas a um tratamento prévio e em seguida determinação analítica .

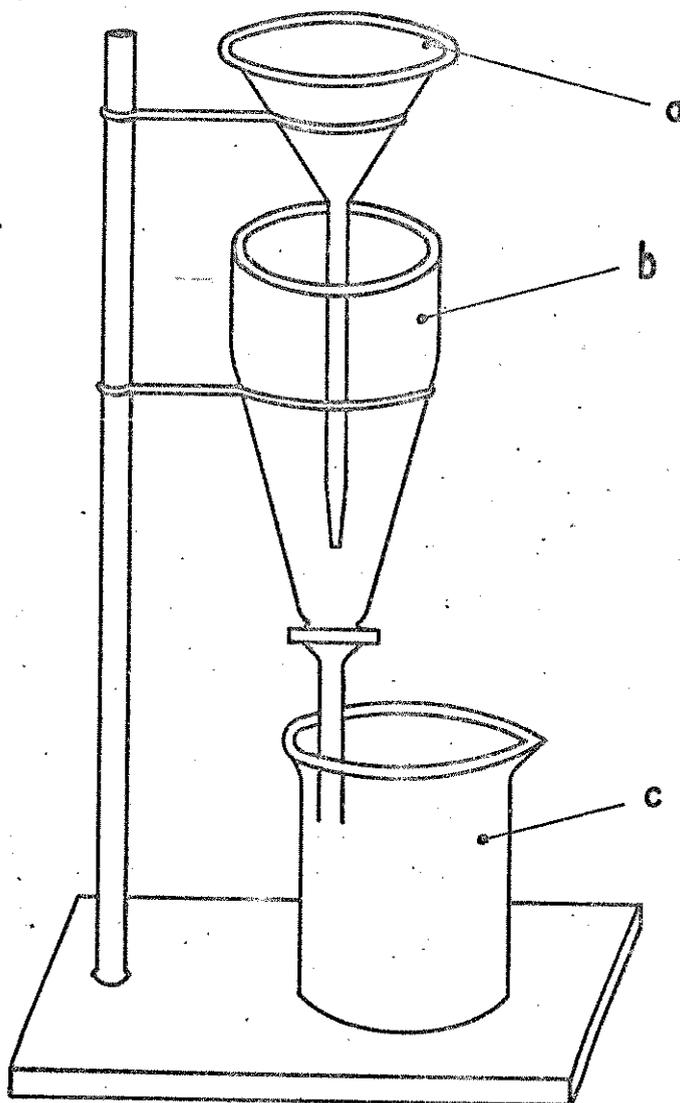


FIG. III.1 - SISTEMA DE EXTRAÇÃO POR FU .

### III.1.3 ) Material de polietileno :

As determinações e extrações efetuadas em meio fluorídrico envolveram a substituição de todo o material empregado nas demais experiências por polietileno como bequers , pipetas volumétricas e de transferências , previamente aferidas , bem como frascos para armazenagem das soluções-estoque envolvendo adições de ácido fluorídrico.

Pipetas de transferência , balões volumétricos e bequers de teflon ou polietileno foram empregados no preparo das soluções padrão e demais soluções usadas nas determinações analíticas .

As soluções homogêneas ternárias foram preparadas em recipientes de teflon e ponteira descartável o qual foi conectado um tubo de polietileno de diâmetro reduzido ( 1 a 2 mm ) .

O sistema de extração por fase única empregado nas extrações em que se trabalhou em meio fluorídrico foi montado em material apropriado , de polietileno ou teflon conforme descrito na figura III.2 , sendo basicamente constituído de uma seringa para a adição da solução FU (a) , de um reservatório para a solução de separação consistindo numa seringa sem o êmbolo ,(b) e uma terceira seringa , (c) para auxiliar na retirada das fases aquosa e orgânica após a extração por FU .

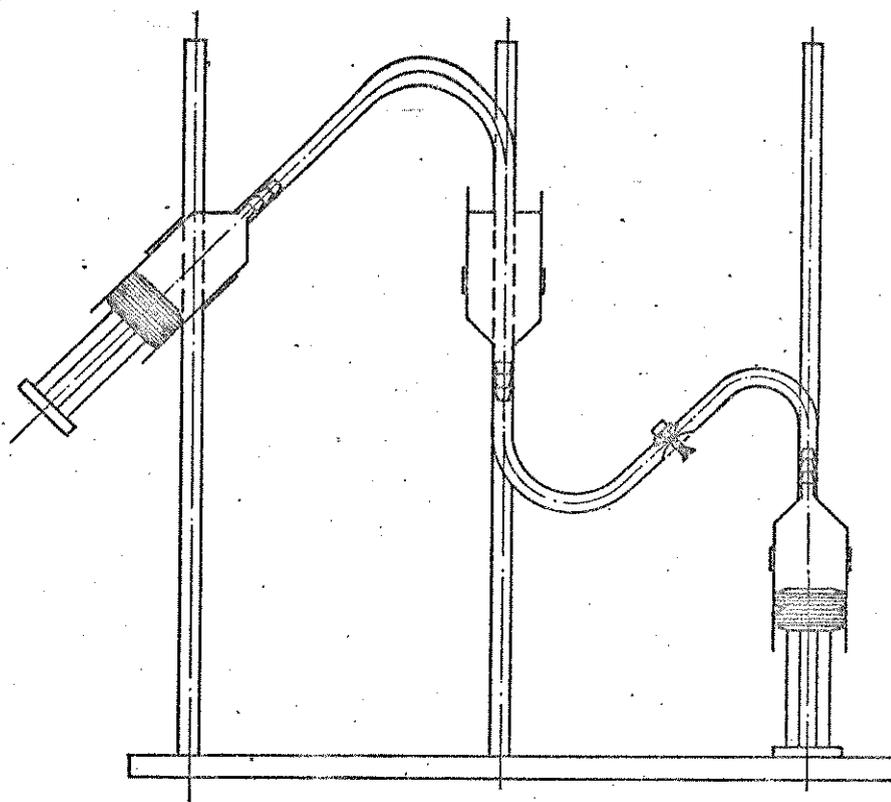


FIG. III. 2 - SISTEMA DE EXTRAÇÃO FASE ÚNICA PARA  
EXTRAÇÕES EM MEIO FLUORÍDRICO.

### III.1.4 ) Reagentes :

Os ácidos e bases empregados na preparação de soluções padrão , ajuste de acidez e determinações analíticas como nítrico , clorídrico , perclórico e fluorídrico , trietanolamina e hidróxido de amônio foram todos de grau analítico.

Os complexantes 2-tenciltrifluoroacetona , TTA e 8-hidróxiquinolina , HOx , iodeto de potássio foram de grau analítico respectivamente das marcas Aldrich , Riedel e Merck .

Todos os reagentes colorimétricos utilizados nas determinações analíticas de cada íon metálico foram também de grau analítico .

Tanto o etanol como os solventes orgânicos utilizados na preparação das soluções homogêneas ternárias foram reagentes de grau analítico ou equivalente .

O preparo de todas as soluções aquosa foi feito sempre utilizando-se água destilada e deionizada .

### III.1.4.1 ) Soluções :

#### Solução estoque de alumínio :

Preparada a partir de 26,28998 g de nitrato de alumínio hidratado ( Baker 98,96 % de pureza ) dissolvidos em ácido nítrico concentrado suficiente e diluídos a 1,000 L ( acidez final de 1,0 mol.L<sup>-1</sup> ) ; esta solução foi padronizada por gravimetria com 8-hidróxiquinolina e sua concentração final foi de 1945 µg de Al(III) . mL<sup>-1</sup> ;

#### Solução estoque de berílio :

Preparada a partir de 0,75196 g de berílio metálico , p.a. Specpure ( grau espectrográfico ) dissolvidos em ácido nítrico concentrado e diluídos a 0,500 L ( acidez final de 1,0 mol.L<sup>-1</sup> ) . A concentração final foi de 1504 µg de Be(II) . mL<sup>-1</sup> ;

#### Solução estoque de bismuto :

Preparada a partir de 2,07378 g bismuto metálico , p.a. Carlo Erba ( 99,99 % de pureza ) dissolvidos em ácido nítrico concentrado e diluídos a 1,000 L ( acidez final de 1,0 mol.L<sup>-1</sup> ) . A concentração na solução final foi de 2074 µg de Bi(III) . mL<sup>-1</sup> ;

Solução estoque de vanádio pentavalente :

Preparada a partir de vanadato de amônio p.a. marca Merck dissolvido em ácido nítrico concentrado e diluídos a 0,500 L (acidez final de  $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ ). Esta solução foi padronizada gravimetricamente por precipitação com cupferron<sub>1</sub>. A concentração final determinada foi de  $1556 \mu\text{g}$  de VC(V) .  $\text{mL}^{-1}$  ;

Solução estoque de vanádio tetravalente :

Foi gentilmente cedida pela colega Solange Cadore tendo sido previamente preparada e padronizada com uma concentração final de  $2137 \mu\text{g}$  de VC(IV) .  $\text{mL}^{-1}$  ;

Solução estoque de nióbio :

Preparada a partir de 5,0000 g nióbio metálico p.a. Cerac dissolvidos em cerca de 10 mL de ácido nítrico concentrado , ácido fluorídrico 48 % suficiente e diluídos a 0,050 L (concentração final de  $20 \text{ mol.L}^{-1}$  em ácido fluorídrico) . A concentração da solução resultante foi de  $100.000 \mu\text{g}$  de Nb(V) .  $\text{mL}^{-1}$  ;

Solução estoque de tântalo :

Preparada a partir de 5,0000 g tântalo metálico p.a Cerac dissolvidos em cerca de 10 mL de ácido nítrico concentrado e ácido fluorídrico 48 % suficiente e diluídos a 0,050 L ( concentração final de  $20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  em ácido fluorídrico ) . . A concentração da solução resultante foi de  $100.000 \mu\text{g}$  de  $\text{Ta(V)} \cdot \text{mL}^{-1}$  ;

### III.2 ) Metodologia :

#### III.2.1 ) Determinações de pH e pH FU :

O ajuste de acidez e determinações do pH de soluções aquosas ou nas soluções homogêneas foram feitas de maneira similar . As medidas de pH das soluções homogêneas ternárias (as quais chamamos de pH FUD) foram feitas empregando-se um eletrodo combinado de vidro e calomelano com solução interna de KCl saturado .

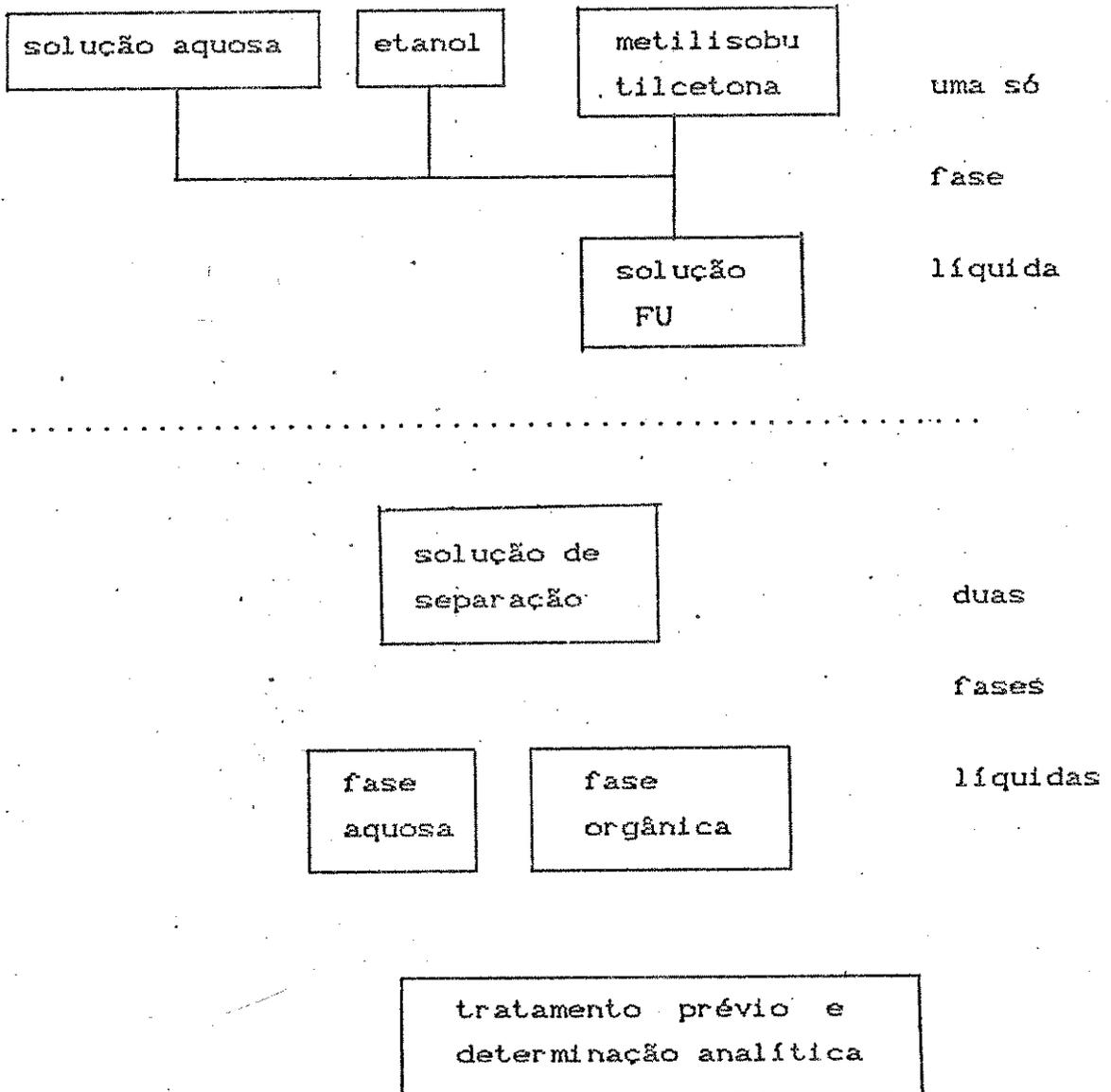
O pHmetro foi ajustado da maneira usual fazendo a calibração prévia do eletrodo com soluções aquosas de biftalato de potássio (  $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$  e pH 4,01 a  $25^{\circ} \text{ C}$  ) e de metaborato de sódio decahidratado (  $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$  e pH 9,18 a  $25^{\circ} \text{ C}$  ) .

Entre determinações consecutivas de acidez em solução FU procedeu-se à lavagem do eletrodo com porções da solução FU pura e depois com etanol . Esse procedimento garante a limpeza do eletrodo , assegura a reprodutibilidade das medidas e evita a contaminação das amostras .

III.2.2 ) Obtenção das curvas de extração por fase única :

Nas extrações realizadas no presente trabalho a separação de fases foi obtida pela adição da solução homogênea ou FU sobre um excesso de água ( ou solução aquosa ) . O procedimento geral empregado pode ser resumido no diagrama esquemático indicado a seguir .

Esquema do procedimento geral usado nas extrações por FU no sistema água-etanol-metilisobutilcetona :



III.2.2.1 ) Extrações com 2-tenciltrifluoroacetona ( TTA ) ou 8-hidróxiquinolina ( HOx ) :

Nestas extrações os complexantes foram dissolvidos no respectivo solvente orgânico e a solução homogênea ou FU preparada pela mistura de 2,0 mL de solução aquosa (contendo o ion metálico de interêsse) , 7,5 mL de etanol e 5,0 mL de MIC ou HOx .

A acidez foi ajustada por adição de solução de ácido nítrico ou de trietanolamina diluídos variando-se o pHFU no intervalo entre 0,0 e 8,0 .

A separação de fases ou extração propriamente dita foi feita por adição da solução FU sobre 0,080 L de água (ou solução aquosa) aquecidas a 40° C (para melhorar a separação) . As fases líquidas resultantes foram submetidas à um tratamento prévio , seguido da quantificação do ion metálico de interêsse .

III.2.2.2 ) Extrações com iodeto de potássio :

O comportamento de extração de Bi(III) após complexação com iodeto de potássio foi estudado no mesmo sistema ternário ,

cuja solução homogênea foi preparada de forma análoga à descrita no item III.2.2.1 . Uma série de extrações foi realizada com a adição do complexante à solução homogênea , ajustando a acidez , conforme descrito nos casos anteriores e efetuando a extração por adição da FU sobre água .

Um segundo conjunto de extrações foi realizado por adição do complexante apenas à solução aquosa usada para separação de fases . A solução homogênea foi preparada nas mesmas proporções , contendo apenas o íon metálico e após ajustar a acidez , adicionada sobre a solução aquosa de iodeto (0,080 L a quecidos a 40 °C .

### III.2.2.3 ) Extrações com ácido fluorídrico :

O comportamento de extração de Nb(V) e Ta(V) após a formação de fluoretos complexos em meio ácido , foi também estudado no sistema ternário água-etanol-metilisobutilcetona .

A solução homogênea ternária foi preparada de início na mesma proporção que nos casos anteriores , pela mistura de solução aquosa contendo o íon metálico em ácido fluorídrico de concentração conhecida , etanol e metilisobutilcetona .

A extração e separação das fases foi obtida pela adição da solução FU sobre água ( ou solução aquosa ) utilizando um sistema de extração apropriado ( descrito na Figura III.2 ) .

### III.2.3 ) Método de tratamento das fases :

A determinação da eficiência da extração foi efetuada conforme descrito adiante de modo específico para cada íon metálico estudado após o tratamento prévio de cada uma das fases líquidas .

#### III.2.3.1 ) Digestão dos complexantes TTA e 8-hidróxiquinolina :

A destruição e eliminação dos complexantes presentes em cada fase líquida após a extração foi feita , nesse caso , por digestão em meio ácido , do resíduo obtido da evaporação prévia das fases em banho-maria .

A digestão ácida , em meio nítrico-perclórico , quando se trabalha com complexantes como TTA , é necessária para garantir a completa decomposição do reagente . O uso de ácido perclórico deve ser feito sempre na presença de quantidades consideráveis de ácido nítrico . Dessa forma se evita a formação de possíveis intermediários hidroxílicos que podem formar percloratos instáveis ocasionando reações explosivas / 19 / . Estes com-

postos também são facilmente eliminados por um tratamento preliminar com ácido nítrico .

Quando se utiliza ácido perclórico na presença de ácido nítrico suficiente se garante que a reação de decomposição ocorrerá de maneira lenta e segura .

Ambas as fases (aquosas e orgânicas) foram aciduladas com 5,0 mL de ácido nítrico 1:1 e evaporadas até à secura em banho-maria . Nas fases orgânicas a adição de cerca de 30,0 mL de etanol proporciona uma evaporação mais rápida e uniforme . A presença do etanol evita também possíveis problemas ocasionados pela prematura oxidação do material orgânico e resíduos do solvente que poderia ocasionar perdas de material .

O resíduo obtido foi tratado com 5,0 mL de ácido nítrico e 1,0 mL de ácido perclórico concentrados . A mistura foi aquecida em placa elétrica para digestão do material orgânico e posteriormente evaporada à secura . Quando necessário o procedimento foi repetido até a obtenção de um resíduo claro e decomposição de todo o material orgânico . O sólido resultante foi então dissolvido em solução de ácido nítrico diluído e submetido à determinação analítica

III.2.3.2 ) Tratamento das fases resultantes das extrações com iodeto :

Nas extrações por FU com iodeto , após a evaporação em banho-maria , ocorre a formação de iôdo , principalmente nas fases aquosas , por oxidação do iodeto presente em grande excesso .

As fases orgânicas e aquosas provenientes da extração foram aciduladas com 5,0 mL de ácido nítrico 1:1 (e 30,0 mL de etanol nas fases orgânicas) e evaporadas até à secura em banho-maria .

O resíduo obtido foi acidulado com 5,0 mL de ácido nítrico concentrado e aquecido em placa elétrica , evaporando-se completamente após a digestão . O procedimento foi repetido , quando necessário , até a obtenção de um sólido claro , que foi redissolvido em ácido nítrico diluído e submetido a determinação analítica .

III.2.3.3 ) Tratamento das fases resultantes das extrações com ácido fluorídrico :

Nas extrações por FU em meio fluorídrico , as fases aquosas foram aciduladas com 5,0 mL de ácido nítrico diluído 1:1 e em seguida evaporadas em banho de areia até a secura ; às fases orgânicas , da mesma forma que nos casos anteriores , adicionou-se também 30,0 mL de etanol .

O resíduo obtido que contém os fluoretos complexos e traços do solvente orgânico foi acidulado com 5,0 mL de ácido nítrico concentrado e aquecido novamente no próprio banho de areia . Em alguns casos o processo foi repetido tantas vezes quanto necessário para a obtenção de um resíduo claro que foi redissolvido em soluções aquosas de ácido fluorídrico de concentração conhecida e submetido determinação analítica .

III.2.3.4 ) Tratamento alternativo para a separação dos complexantes TTA e 8-hidróxiquinolina ( HOx ) :

A metodologia de decomposição dos complexantes por digestão em meio nítrico-perclórico (descrita no item III.2.3.1 ) , além de demorada e exigir cuidados na sua execução ,

inviabiliza a possível reutilização dos complexantes .

Visando agilizar o trabalho foi desenvolvido um procedimento alternativo para separação do complexante do íon metálico extraído nas fases orgânicas .

A baixa solubilidade destes agentes complexantes em água assegura que após as extrações estejam presentes essencialmente nas fases orgânicas . Dessa forma a recuperação do íon metálico originalmente extraído foi feita por meio de uma extração de retorno , por fase única . A solução homogênea ou FU foi recomposta pela mistura de etanol , da fase orgânica original e de solução aquosa de ácido clorídrico . Em condições de elevada acidez ocorre a decomposição do complexo e após a separação e extração , a recuperação do íon metálico na fase "aquosa" resultante" . A repetição do processo quando necessário garante a completa remoção do íon metálico contido na fase orgânica original .

As fases aquosas originais e as " fases aquosas " resultantes da extração de retorno por FU foram evaporadas , reduzindo-se o seu volume até cerca e um terço do inicial . Dessa forma o etanol e traços de solvente orgânico são evaporados , a solução restante diluída e submetida à determinação analítica .

### III.2.4 ) Métodos de determinação analítica :

#### a ) Determinações espectrofotométricas :

A quantificação de alguns íons metálicos nas fases aquosas e orgânicas foi feita por meio de métodos espectrofotométricos, após o tratamento prévio descrito no item III.2.3. A determinação de Al(III) e V(IV) empregando-se a reação com alaranjado de xilenol<sup>1</sup>; a de Bi(III) por meio da reação com iodeto de potássio em meio ácido na presença de ácido ascórbico<sup>2</sup>; a de Be(II) por meio da reação com berilon II<sup>3</sup> e a de V(V) por intermédio da reação com 2-piridilazoresorcinol<sup>4</sup>.

#### b ) Determinações por espectrofotometria de absorção atômica :

As determinações analíticas de Nb(V) e Ta(V) foram todas feitas por espectrofotometria de absorção atômica e chama

---

1 - *Bull. Chem. Soc. of Japan*, 37, 137, (1973);

2 - *Spectrophotometric determination of elements*, Marzenko, 146, (1964);

3 - *Treatise on analytical chemistry*, Kolthoff, Part II, vol. 8, 222, (1964);

4 - *Talanta*, 12, 291, (1965).

em meio fluorídrico . Em alguns casos , a determinação de Bi(III) foi também efetuada por espectrofotometria de absorção atômica .

III.2.5 ) Obtenção de curvas de separação de fases no sistema água-etanol-metilisobutilcetona :

Curvas de separação de fases no sistema água-etanol-MIC empregando-se soluções aquosas de ácido fluorídrico ou iodeto de potássio foram obtidas por meio de titulações de fase . Misturas binárias de água-etanol e etanol-MIC foram tituladas com solvente (MIC) ou soluções aquosas (contendo o ácido fluorídrico ou iodeto de potássio ) até o ponto de opalescência .

A obtenção das curvas de separação no presente trabalho foi feita de maneira similar as curvas obtidas para os trabalhos anteriores de extração por FU para o sistema MIC / 53 / , conforme descrito por SIGGIA e HANNA / 56 / .

III.2.6 ) Determinações espectrofotométricas em solução fase única :

A obtenção de curvas de complexação e dos espectros dos complexos estudados em solução fase única foram obtidos após a

preparação da solução homogênea e ajuste da acidez nos valores adequados .

## IV ) RESULTADOS E DISCUSSÃO :

IV.1) Extração com 2-tenciltrifluoroacetona (TTA) por fase única :

As extrações de Be(II) , Al(III) , VC(V) , VC(IV) e Bi(III) foram estudadas no sistema ternário água-etanol-metilisobutilcetona , empregando-se um volume total de 14,5 mL de solução homogênea ternária .

A separação de fases e extração propriamente dita foi sempre feita por adição da solução FU sobre água (ou solução aquosa ) , utilizando-se uma concentração de TTA  $1,72 \cdot 10^{-2}$  mol.L<sup>-1</sup> na solução FU .

#### IV.1.1 ) Extração de Berílio por FU :

A extração de Be(II) por FU com TTA  $1,72 \cdot 10^{-2}$  mol.L<sup>-1</sup> na solução FU e 250 e 500  $\mu$ g do íon metálico . O pH FU foi variado no intervalo entre 0,0 e 6,0 com solução de trietanolamina ou ácido nítrico , de maneira análoga ao procedimento dos metais já estudados .

Os resultados obtidos indicados mostram que em pH FU 6,0 a extração é quantitativa até 500  $\mu$ g de metal adicionado na solução FU (vide figura IV.1) .

A extração e separação de radioberílio , empregando TTA  $1 \cdot 10^{-2}$  mol.L<sup>-1</sup> em benzeno foi estudada por extração convencional por BOLOMEY e WHISH / 5 / que utilizaram a extração líquido-líquido para purificação de berílio . A complexação de Be(II) com TTA é muito lenta em regiões de elevada acidez , porém elevando-se o pH entre 5,0 e 6,7 a velocidade de complexação é acelerada permitindo a extração de mais de 90 % deste íon metálico após cerca de 30 minutos . Nessa região de pH , alumínio , ferro e cobre , se presentes , são também extraídos . Utilizando uma solução de ácido clorídrico concentrado , os autores conseguem reextrair traços de ferro , cobre e alumínio , enquanto o berílio , cuja velocidade de reextração é muito mais lenta , é apenas parcialmente reextraído . Após 360 minutos de agitação somente 40 % do berílio

é recuperado enquanto o alumínio e demais impurezas metálicas são completamente recuperados após 60 minutos. Dessa forma pode-se purificar berílio removendo facilmente as impurezas metálicas enquanto o berílio permanece em sua maioria no extrato orgânico.

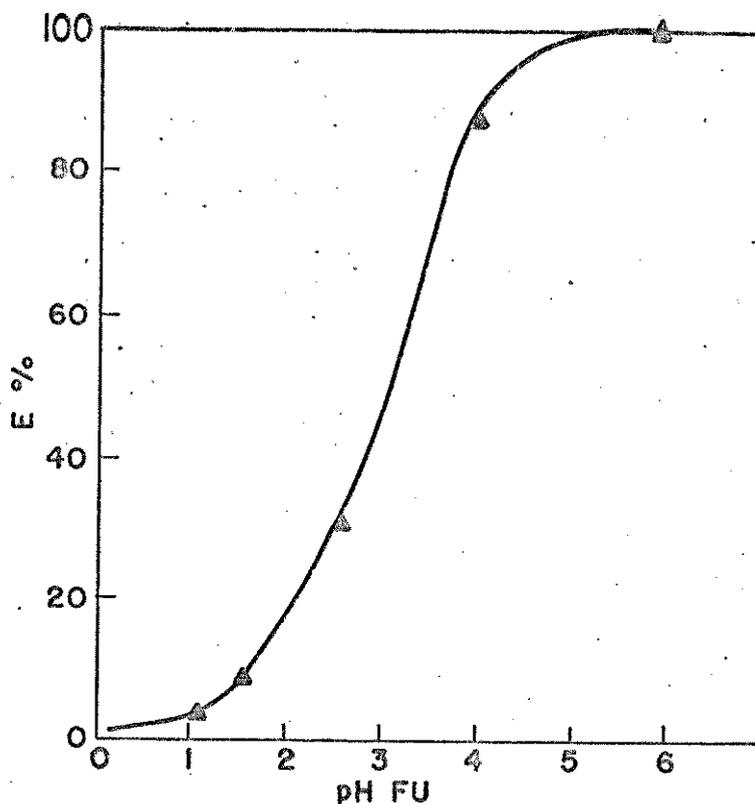


FIG. IV.1 - CURVA DE EXTRAÇÃO DE Be(II)  
COM TTA  $1,72 \cdot 10^{-2}$  MOL. L<sup>-1</sup>.

Tabela IV.1 : Resultados da extração de Be(II) com TTA  
 $1,72 \cdot 10^{-2}$  mol . L<sup>-1</sup> por FU

pH	Be(II) ( $\mu\text{g}$ )	E ( % )
1,0	250	3
1,5	"	8
2,5	"	31
4,0	"	87
6,0	"	>99
0,0	500	0
2,0	"	9
6,0	"	>99

#### IV.1.2 ) Extração de alumínio por FU :

A extração de Al(III) por FU com TTA foi estudada de maneira similar ao estudo realizado para Be(II) ; foram empregados 500  $\mu\text{g}$  do íon metálico e TTA  $1,72 \cdot 10^{-2}$  mol.L<sup>-1</sup> na FU trabalhando com uma razão molar TTA/metálico de 13,5 .

A curva de extração obtida com os resultados indicados a seguir ( tabela IV.2 ) é indicada na figura IV.3 e mostra que acima de pH<sub>FU</sub> 5,0 a extração é praticamente completa .

Esses resultados são concordantes com os que se obtêm na extração convencional conforme descrito por ESHELMAN e DEAN / 17 / que estudaram a extração com TTA e posterior determinação de alumínio por espectrofotometria de chama

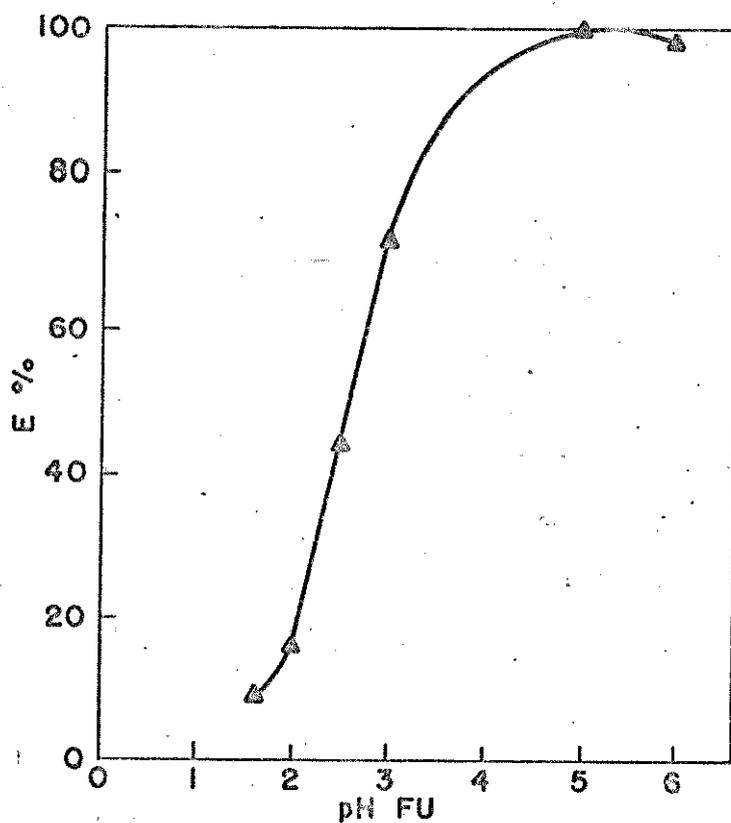


FIG. IV.2 - CURVA DE EXTRAÇÃO DE Al(III)  
POR FU COM TTA  $1,72 \cdot 10^{-2}$  MOL. L<sup>-1</sup>.

Tabela IV.2 : Resultados da extração de 500  $\mu\text{g}$  de  $\text{Al(III)}$  por FU com TTA  $1,72 \cdot 10^{-2}$  mol  $\cdot$  L $^{-1}$

pH <sub>FU</sub>	E ( % )
1,6	9
2,0	16
2,5	44
3,0	72
5,0	>99
6,0	98

#### IV.1.3 ) Extração de vanádio por FU :

As espécies VCV e VCIV em solução aquosa formam cátions oxigenados estáveis, por isso o seu comportamento frente à extração por FU foi estudado separadamente para comparar estes resultados com os obtidos por extração líquido-líquido convencional empregando o mesmo agente complexante/ 11,24 ,60 /.

Os resultados da extração por FU para vanádio e demais metais estudados empregando-se TTA no sistema ternário água-etanol-metilisobutilcetona são descritos a seguir .

##### IV.1.3.1 ) Extração de VCV com TTA

A extração de VCV com TTA foi estudada empregando-se 500  $\mu\text{g}$  do íon metálico e uma concentração de TTA de  $1,72 \cdot 10^{-2}$  mol.L<sup>-1</sup> em 14,5 mL de solução FU . A acidez foi variada por adição de ácido nítrico ou solução de trietanolamina na faixa de pHFU compreendida entre 0,0 e 7,0 .

Conforme mostram os resultados experimentais indicados na tabela IV.3 , o emprego de TTA  $1,72 \cdot 10^{-2}$  mol.L<sup>-1</sup> permite a extração incompleta de VCV embora a razão complexante/vanádio

seja de 25,4 . Obtem-se um valor máximo de extração de 44 % em pH FU 2,5 , caindo rapidamente quando a acidez diminui (vide Figura IV.3) . Esse comportamento pode ser considerado anômalo quando comparado com o de outros metais em se tratando de extração por FU. Vários metais de transição já estudados são quantitativamente extraídos com TTA por fase única / 56,29,47 /, sendo que em alguns casos é possível reduzir a razão TTA/metálico, sem prejuízo da eficiência da extração . Isso nem sempre é possível nos métodos de extração convencional , onde se trabalha com um grande excesso de complexante . Além disso , a extração convencional requer , em alguns casos , um tempo relativamente longo para que o equilíbrio de complexação seja atingido .

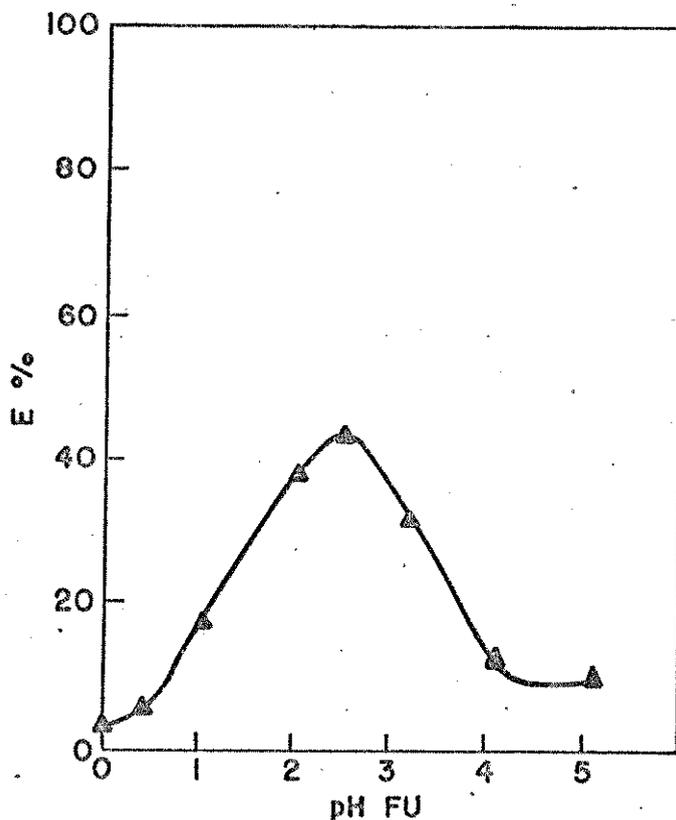


FIG. IV.3 - CURVA DE EXTRAÇÃO DE V(V) POR FASE ÚNICA COM TTA  $1,72 \cdot 10^{-2}$  MOL. L<sup>-1</sup> (VOL. TOTAL DE 14,5 ML E RAZÃO MOLAR TTA/V(V) DE 25,4).

A extração líquido-líquido convencional de V(V) após complexação com TTA foi estudada em diversos solventes orgânicos inicialmente por DE e RAMAHAN / 11 / e posteriormente por IKEHATA E SHIMIZU / 24 / .

Os primeiros autores propuseram um método para a determinação colorimétrica deste íon metálico no extrato

orgânico , após a extração do complexo metálico que absorve na região do visível . Entre 100 e 300  $\mu\text{g}$  de metal são completamente extraídos por 10 mL de solução  $2,0 \cdot 10^{-1}$  mol.L<sup>-1</sup> de TTA em n-butanol , a partir de igual volume de solução aquosa . Cerca de 5 minutos de extração permitem a separação completa do complexo entre pH 2,5 e 4,1 , após o que a extração cai rapidamente . A razão TTA/VCV na faixa estudada varia entre 340 e 1018 ; empregando um excesso de TTA muito maior do aquele que foi utilizado nas extrações por FU .

No trabalho posterior IKEHATA e SHIMIZU / 24 / estudaram a extração do complexo VCV-TTA em acetato de isoamila , empregando uma solução  $2,0 \cdot 10^{-1}$  mol.L<sup>-1</sup> de TTA . De maneira similar , a extração é quantitativa apenas numa estreita região de acidez (pH entre 2,0 e 3,0) . A absorbância do complexo no extrato orgânico é linear até 100  $\mu\text{g}$  de VCV em 10 mL de solvente . A razão TTA/VCV é no mínimo 1018 são necessários cerca de 30 minutos de agitação e extração .

Os resultados obtidos por extração por FU da espécie VCV são aparentemente desfavoráveis quando comparados com os obtidos pela extração convencional . Como se trabalhou em condições muito diferentes , com uma razão molar bem menor em fase única, fica difícil comparar os resultados obtidos até então .

Em extração por FU a natureza da solução empregada para a

separação das fases , bem como a composição da solução homogênea podem modificar significativamente o percentual de extração .

SILVA , J.F. / 56 / e SANTOS / 49 /, verificaram em seus trabalhos que modificações do pH da solução de separação ou a introdução de complexantes auxiliares nela dissolvidos podem mudar significativamente o comportamento da extração por FU .

Na extração por FU de VCV com TTA  $1,72 \cdot 10^{-2}$  mol.L<sup>-1</sup> a utilização de soluções contendo o ion amônio ou a uma maior concentração ácida provocam uma queda sensível do percentual extraído , conforme indicam os resultados da da figura IV.4 . Isso poderia sugerir a existência de mais de uma forma estável do ion em solução , entretanto , variações significativas da acidez são suficientes para alterar a complexação do ion metálico , mesmo imediatamente antes da etapa de separação e extração .

A existência de mais de uma espécie em equilíbrio em solução poderia ser responsável pela extração incompleta . A modificação da composição da solução homogênea poderia de alguma maneira alterar as quantidades relativas destas espécies em solução modificando o comportamento da extração .

Foram preparadas soluções ternárias onde o percentual de água foi alterado , mantendo o volume total de solução FU e de solvente orgânico . Dessa forma quando se diminui o percentual de água na solução ternária ocorre um aumento do teor de etanol .

Os resultados obtidos , segundo indica a tabela IV.3 , mostram que a diminuição do teor de água proporciona uma melhora no percentual máximo de extração . Da mesma forma quando se caminha no sentido contrário , observa-se um ligeiro decréscimo no percentual máximo de extração . As diferenças observadas no podem ser comparadas em termos de acidez pois a mudança na composição da FU pode modificar a escala de pHFU , entretanto , o desempenho da extração por FU se modifica .

O melhor desempenho de extração da curva obtida pelo emprego de uma solução FU pobre em água pode ser devida à presença de uma maior quantidade de etanol .

Na extração convencional deste mesmo ion metálico com ácidos hidroxâmicos se observa uma melhoria na extração quando feita na presença de álcoois ou outros complexantes auxiliares /44 / que naquele caso , exerce um efeito sinérgico .

Em nosso caso , os resultados experimentais indicam apenas a possibilidade da existência de mais de uma forma em equilíbrio em solução , que de alguma forma é alterado quando se modifica a composição da solução homogênea .

Dessa forma foram feitas extrações variando-se a razão molar TTA/V(V) pela elevação da concentração de complexante na solução homogênea , mantendo fixa a massa de metal adicionado .

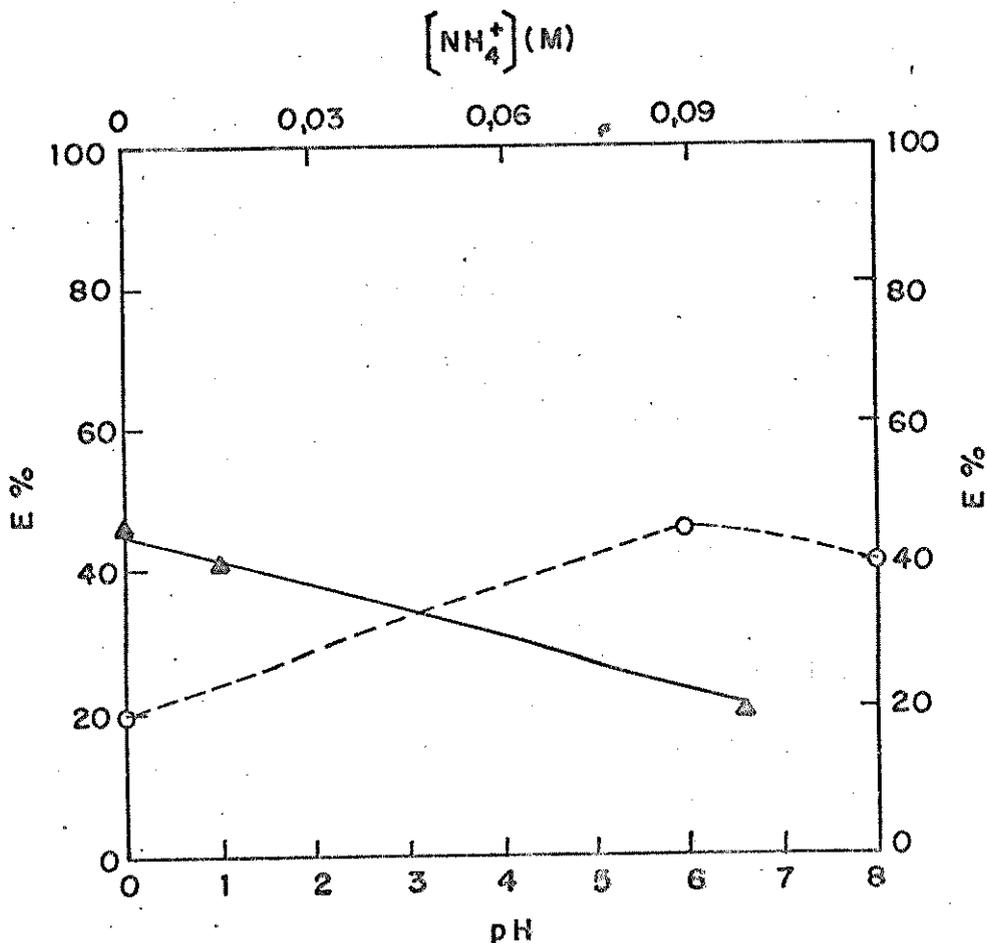


FIG. IV. 4- EFEITO DA SOLUÇÃO DE SEPARAÇÃO NA EXTRAÇÃO POR FU DE V(V) COM TTA  $1,72 \cdot 10^{-2}$  mol.L<sup>-1</sup> (pH FU 2,5).

Os resultados obtidos mostram um aumento progressivo do percentual de metal extraído conforme se eleva a quantidade de TTA disponível na solução FU .

A figura IV.5 mostra que quando se utiliza uma concentração de TTA  $1,38 \cdot 10^{-1}$  mol.L<sup>-1</sup> na solução FU , obtem-se um

percentual máximo de 90 % de extração . A comparação das curvas de extração obtidas com diferentes concentrações de complexante mostra que ocorrem distorções alm do deslocamento ; observando-se que a elevação da razão TTA/V(V) favorece a extração mesmo nas regiões de maior acidez .

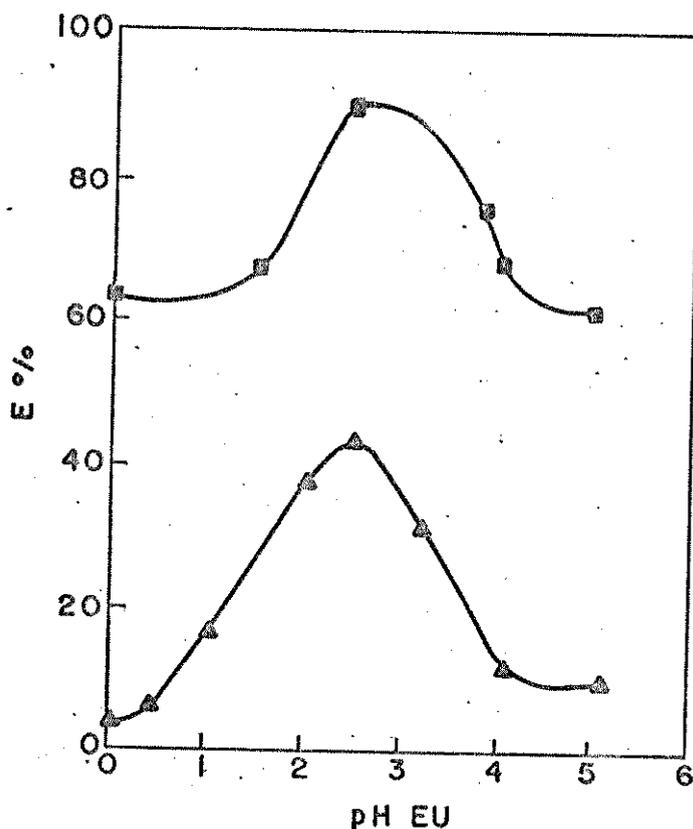


FIG. IV.5 - EXTRAÇÃO DE 500  $\mu$ g DE V(V) POR FU COM TTA ( $\Delta$ )  $1,72 \cdot 10^{-2}$  ; ( $\square$ )  $1,38 \cdot 10^{-1}$  MOL. L $^{-1}$  (500  $\mu$ g DE METAL).

Tabela IV.3 : Influência da composição da FU na extração de 500 µg de VCV com TTA  $1,72 \cdot 10^{-2}$  mol.L<sup>-1</sup>.

pH FU	composição da FU			E ( % )
	água	etanol	MIC	
	( % )			
2,5	24,9	42,2	32,9	40
2,0	16,9	33,5	49,6	38
2,5	"	"	"	44
3,2	"	"	"	32
4,1	"	"	"	12
1,5	2,80	62,7	34,5	47
1,9	"	"	"	52
2,5	"	"	"	57
5,1	"	"	"	12
6,0	"	"	"	6

Tabela IV.4 : Extrações de VCV por fase única com TTA

pHFU	TTA na FU $z^{-1}$ ( $\cdot 10^{-1}$ mol.L)	E (%)
0,0	1,72	4
0,4	"	6
2,0	"	38
2,5	"	44
3,2	"	32
4,1	"	12
5,1	"	10
2,5	3,44	63
0,0	5,16	28
2,0	"	69
2,5	"	75
3,1	"	67
2,0	6,88	81
2,5	"	80
5,1	"	32
0,0	13,76	63
1,5	"	67
2,5	"	90
3,8	"	76
5,0	"	61
5,1	"	54

A tabela IV.5 mostra os valores do coeficiente de distribuição calculados partir dos percentuais de extração em pH FU 2,5 obtidos para cada concentração de TTA . Nesse caso , considerou-se que as variações de volume após a separação e

extração por FU são desprezíveis e que o sistema esteja em equilíbrio .

A dependência entre  $\log D$  (vide equação 9 da página 13 , capítulo II) e  $\log C_{HTTA}$  no intervalo estudado apresenta comportamento linear e um coeficiente angular de 1,2

Tabela IV.5 : Cálculo do coeficiente de distribuição para as extrações de VCV com ITA em pH FU 2,5 .

TTA $\frac{z}{2}$ (.10 mol.L <sup>-1</sup> )	E ( % )	$\log C_{HTTA}$	$\log D$
1,72	44	- 1,30	1,15
3,44	63	- 1,00	1,48
5,17	75	- 0,82	1,73
6,88	81	- 0,70	1,88
13,76	90	- 0,40	2,21

#### IV.1.3.2 ) Extração de VCIV) com TTA

A espécie VCIV) é estável em solução aquosa onde coexiste na forma de um cátion oxigenado divalente. Tendo em vista que o comportamento desta espécie e sua extração com TTA empregando extração líquido-líquido convencional já foi estudado / 32 / procurou-se estudar a sua extração por FU.

A extração por FU empregando soluções de VCIV) foi estudada de maneira similar ao estudo realizado para a espécie VCV), utilizando 500  $\mu\text{g}$  do íon metálico e concentração inicial de TTA  $1,72 \cdot 10^{-2}$  mol.L<sup>-1</sup> na solução homogênea.

Os resultados experimentais obtidos (indicados na tabela IV.6D) mostraram um comportamento bem diferente daquele observado para VCV). Embora nos dois casos tenha sido utilizada a mesma relação molar TTA/V, no caso da espécie VCIV) foi possível extrair 90 % do íon metálico em pH FU entre 2,5 e 5,6.

A extração de VCIV) com TTA empregando técnicas convencionais e benzeno como solvente extrator, foi estudada por KRASNYANSKAYNA e colaboradores / 32 /. Neste trabalho o comportamento de extração dos quelatos metálicos formados entre VCIV) e algumas betadictonas, entre as quais TTA foi comparado. Os complexos extraídos têm uma estequiometria de 1:2 se formando compostos tipo  $\text{VO L}_2$ . A extração é mais eficiente quando

se emprega TTA, obtendo-se um percentual máximo de extração de cerca de 96 %.

Os resultados obtidos na extração por FU (tabela IV.6) nesse caso são concordantes com os da literatura, quando se emprega extração convencional.

No caso da extração por FU, o aumento da quantidade de TTA, duplicando a razão TTA/V não produz modificações significativas na quantidade de metal extraído.

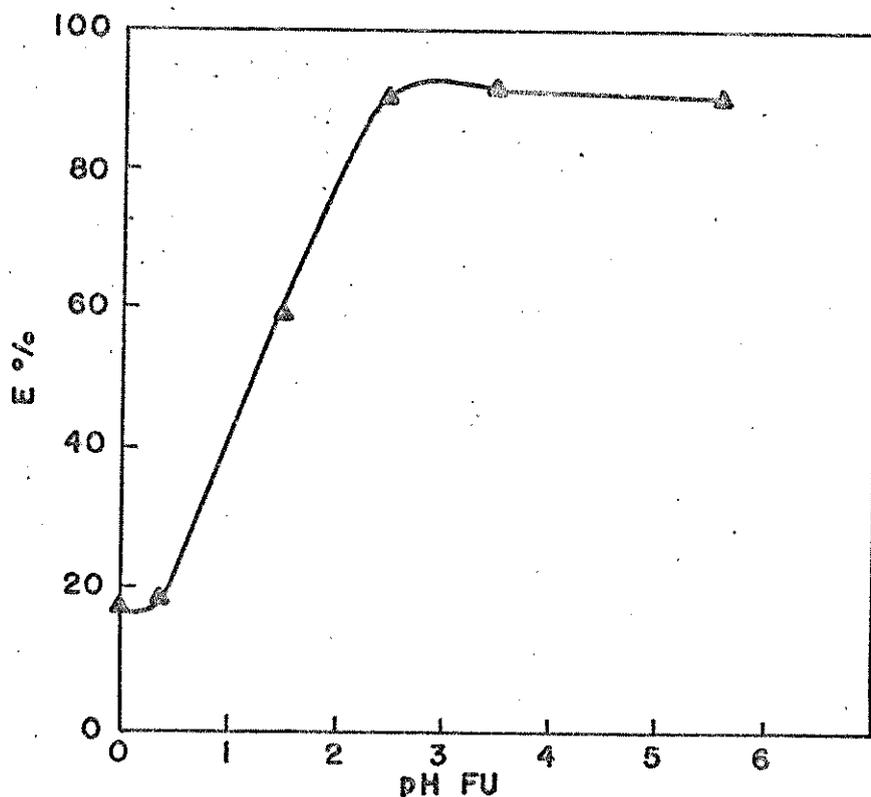


FIG. IV.6 - CURVA DE EXTRAÇÃO DE 500  $\mu\text{g}$  DE V(IV) COM TTA  $1,72 \cdot 10^{-2}$  MOL. L<sup>-1</sup> POR FU.

Tabela IV.6 : Extração de VCIVD com TTA por fase única empregando 500  $\mu\text{g}$  do íon metálico

pHFU	TTA		E ( % )
	<sup>2</sup> (.10	<sup>-1</sup> mol.L )	
0,0	1,72		17
0,4	"		18
1,5	"		59
2,5	"		90
3,5	"		91
5,6	"		90
2,6	3,44		93
5,6	"		88

#### IV.1.3.3 ) Extração conjunta de VCV e VCIV por FU

A extração simultânea de VCV e VIV , utilizando 250  $\mu\text{g}$  de cada uma delas e TTA  $1,72 \cdot 10^{-2}$  mol.L<sup>-1</sup> foi estudada da mesma forma que para cada uma delas isoladamente .

Nesse caso foram escolhidos valores de acidez ao redor da região onde cada espécie isoladamente tem maior percentual de extração .

Os resultados (indicados na tabela IV.7) são baixos indicando que possivelmente ocorre modificação do comportamento em comparação ao que foi observado para cada espécie isolada .

Tabela IV.7 : Extração conjunta de VCV e VIV com TTA  $1,72 \cdot 10^{-2}$  mol.L<sup>-1</sup>

pHFU	E ( % )	
	esperado	obtido
1,5	50(a)	23
2,6	67	40

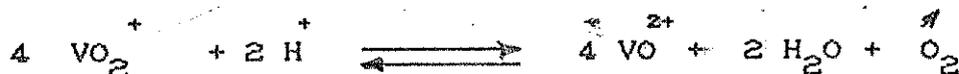
(a) para pHFU 1,5 a massa total extraída seria (  $250 \cdot 10 + 250 \cdot 90$  )  $\mu\text{g}$  de VCV + VCIV , supondo que as curvas de extração obtidas isoladamente não sofrem alterações significativas

#### IV.1.3.4 ) Considerações sobre a extração de VCV e VCIV com TTA

A extração de VCV com TTA por fase única é , conforme mostram os resultados já discutidos , incompleta e muito mais difícil do que a extração da espécie VCIV quando se emprega concentrações menores de TTA .

Na extração convencional de VCV com TTA  $2,0 \cdot 10^{-1}$  mol.L<sup>-1</sup> , SHIMIZU e IKEHATA / 24 / obtêm extração quantitativa apenas numa estreita região de acidez e o que é interessante , em uma estequiometria da espécie extraída , determinada por mais de uma metodologia correspondente a uma relação TTA/metal de 2 : 1 .

Em solução aquosa as espécies VCV e VCIV são estáveis e são cátions oxigenados respectivamente mono e divalentes que poderiam ser interconvertíveis . Na presença de um agente redutor suficientemente forte para permitir a redução ainda que parcial da espécie VCV como a reação seguinte :



A existência de ambas as espécies em solução FU poderia explicar os resultados diferentes daqueles esperados quando da realização da extração conjunta . Entretanto , o comportamento

de extração de cada espécie isoladamente pode ser diferente daquele quando as duas estão presentes na solução .

Quando se modificou a composição da solução homogênea observou-se uma elevação do percentual máximo de extração se diminuir o teor de água na solução FU . Considerando o equilíbrio descrito seria esperado o favorecimento da reação direta , elevando a quantidade da espécie VCIV , cuja extração é mais favorável elevando o percentual de extração .

#### IV.1.4 ) Extração de bismuto por FU :

A extração de Bi(III) por FU foi estudada de modo análogo aos demais metais empregando-se 500  $\mu\text{g}$  do íon metálico e inicialmente TTA  $1,72 \cdot 10^{-2} \cdot 10^{-1}$  mol.L. Os resultados obtidos, entretanto não foram satisfatórios, pois além da pequena quantidade de metal extraído por FU, observou-se uma grande variação dos resultados, que apresentaram uma reprodutibilidade muito pequena. O aumento da concentração de TTA para  $3,44 \cdot 10^{-2}$  mol.L afeta muito pouco os resultados, por isso não se elevou a razão molar TTA/metál acima disso.

Este fato sugere a possibilidade da ocorrência de hidrólise, embora na faixa de concentração de metal empregada, não se observe nenhuma alteração visual perceptível mesmo quando se espera 30 minutos durante a etapa de complexação.

A tabela IV.8 mostra claramente a dispersão dos resultados experimentais obtidos para extração com TTA que fica mais evidente se indicada de maneira gráfica (Figura IV.7). Entretanto, em nenhum caso se atinge 50 % do metal adicionado, embora a razão molar metal /TTA seja a mais elevada de todos os demais metais estudados no presente trabalho, quando se emprega TTA como complexante.

-1

A extração de Bi(III) com TTA 0,20 mol.L em benzeno foi estudada por HAGEMAN N / 20 / que consegue extrair quantitativamente este metal , embora nesse caso o trabalho tenha sido feito com radioisótopos (provavelmente com quantidades muito menores do que aquelas por nós empregadas em FUD pois a partir do trabalho não foi possível calcular a razão molar metal/TTA empregada pelo autor .

Na parte inferior da mesma tabela IV.8 são indicados os resultados obtidos na extração FU , onde a separação de fases foi efetuada com uma solução de iodeto de potássio . Conforme pode ser verificado , ocorre um sensível aumento do percentual extraído na faixa compreendida entre 0 e 3,0 que pode ser explicado pela grande estabilidade do íon complexo tetraiodobismutato formado . Tal fato mostra que a reação de complexação entre Bi(III) e TTA é desfavorável em solução FU embora se trabalhe com uma razão metal/TTA , neste caso , respectivamente maior do que para Be(II) , Al(III ) ou V(IV) , quando se utiliza a mesma concentração de TTA na extração FU .

Tabela IV.8 : Extração de 500 µg de Bi(III) por FU com TTA  
 $1,72 \cdot 10^{-2}$  e  $3,44 \cdot 10^{-2}$  mol.L<sup>-1</sup>

pHFU	solução de separação	E (%)	
		(1a)	(1b)
1,4	água	5	9
1,5	"	4	
2,0	"	25	15
2,5	"	6	
2,6	"	16;33	
3,2	"	33	
4,6	"	21;47	
4,9	"	12	
5,0	"	11	
6,0	"	17	21
7,0	"	16;9	
7,4	"	3	
8,0	"	<1	
0,0	KI (2)	97	
2,5	" "	88	
3,0	" "	78	

Observações : (1) Concentração de TTA na solução  
 FU de : (a)  $1,72 \cdot 10^{-2}$  e (b)  $3,44 \cdot 10^{-2}$  mol.L<sup>-1</sup>;  
 (2) Solução aquosa de iodeto de potássio  $1,2 \cdot 10^{-1}$   
 mol.L<sup>-1</sup> para efetuar a separação das fases .

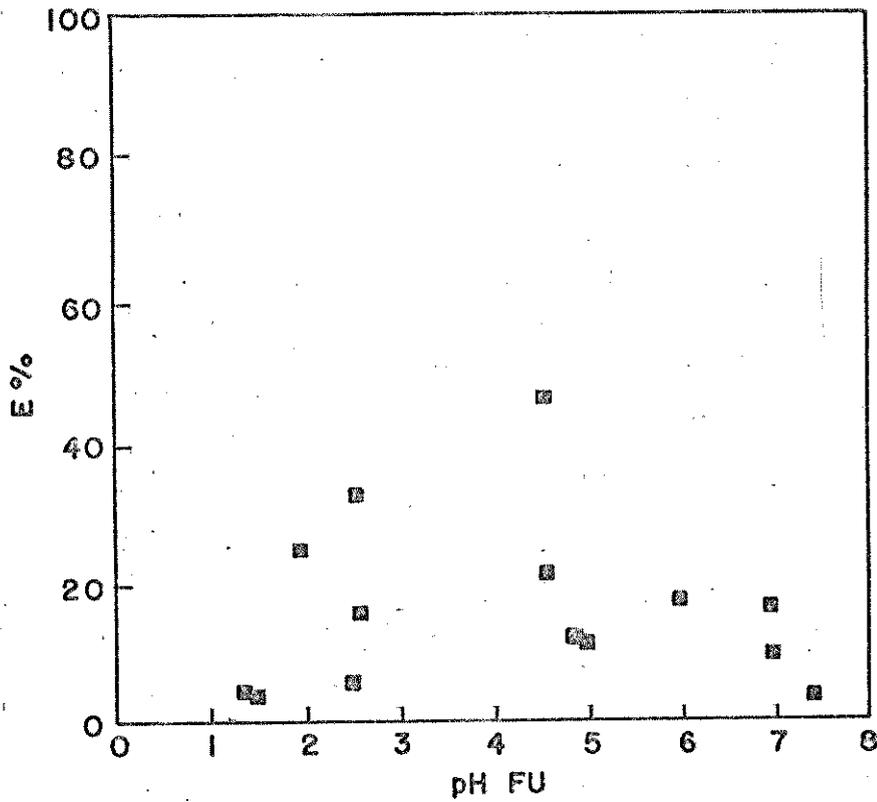


FIG. IV. 7 - EXTRAÇÃO DE 500  $\mu\text{G}$  DE  $\text{Bi(III)}$  POR FASE ÚNICA COM  $\text{TTA } 1,72 \cdot 10^{-2} \text{ MOL} \cdot \text{L}^{-1}$ .

#### IV.2 ) Extração com 8-hidróxiquinolina por FU :

A extração de VCV e Bi(III) foi estudada no sistema ternário água-etanol-metilisobutilcetona empregando-se 8-hidróxiquinolina como complexante . A separação de fases foi feita de modo similar às demais extrações já estudadas com TTA por adição da FU sobre água ou solução de separação .

##### IV.2.1 ) Extração de VCV por fase única :

A extração da espécie VCV com 8-hidróxiquinolina por FU no sistema MIC foi estudada , tendo em vista os resultados obtidos quando este metal foi extraído com TTA . As extrações foram inicialmente realizadas empregando-se uma concentração de complexante de  $1,72 \cdot 10^{-2}$  mol.L variando o pH FU entre 0,0 e 4,0 .

Os resultados experimentais obtidos são apresentados na tabela IV.9 e mostram que embora não seja completa , no intervalo de pH FU 2,5 a 4,0 , mais de 90 % do metal é extraído (figura IV.8) . A elevação da quantidade de complexante , entretanto , não produz modificações significativas no percentual de extra-

ção , indicando por outro lado que em pH FU muito elevado ocorre uma sensível diminuição da quantidade extraída .

A extração convencional de V(V) com 8-hidróxiquinolina foi bastante estudada , não só em clorofórmio como em outros solventes orgânicos / 26 /. STARY / 57 / em seu trabalho observou que a extração deste metal em solução  $1 \cdot 10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup> do complexante em clorofórmio é quantitativa em pH 2,0 a 6,0 . Em pH 1,0 a 1,5 forma complexo 1:1 com a oxina e acima de 9,0 não é extraído , provavelmente devido à formação de  $VO_3^-$  .

A determinação espectrofotométrica do oxinato de vanádio após extração com 8-hidróxiquinolina foi empregada por AWASHI e KHASGIWALE / 1 / para determinar microquantidades de V(V) em urânio . A remoção do urânio é feita por extração prévia com tri-n-butilfosfato e a dos elementos interferentes pode ser feita por extração com oxina em pH 9,5 ; a extração de V(V) é efetuada em pH 4,0 e sua determinação colorimétrica no extrato orgânico feita a 550 nm .

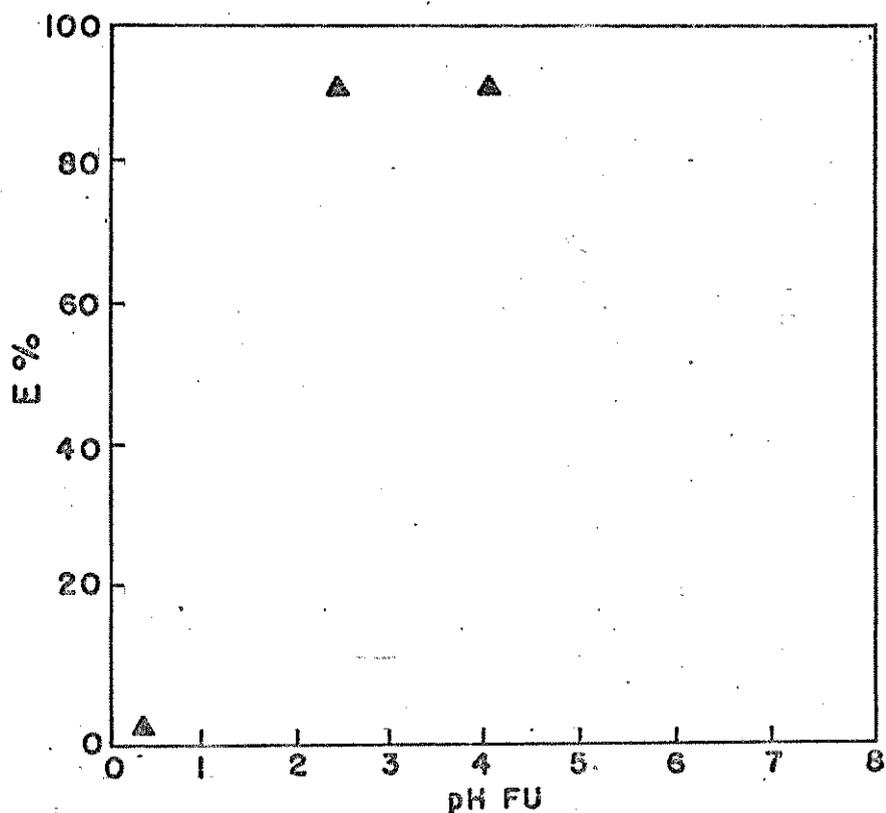


FIG. IV.8 - EXTRAÇÃO DE V(V) POR FU COM 8-HIDRÓXIQUINOLINA  $1,72 \cdot 10^{-2} \text{ MOL.L}^{-1}$ .

Tabela IV.9 : Extração de 500  $\mu\text{g}$  de V(V) por FU com 8-hidróxiquinolina

pH FU	8-hidróxiquinolina ( $\cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ )	E ( % )
0,30	1,72	3
2,5	"	93
4,0	"	92
2,5	3,44	90
3,0	"	91
6,0	"	54

#### IV.2.2. ) Extração de Bi(III) por fase única :

A extração de Bi(III) por FU com 8-hidróxiquinolina foi estudada no sistema MIC empregando-se uma concentração de  $1,72 \cdot 10^{-2}$  mol.L<sup>-1</sup> e 500 µg do íon metálico. O pH FU foi variado entre 1,0 e 7,7, obtendo-se um percentual máximo de extração de 94% (Tabela IV.10). Os resultados obtidos mostram que a extração de Bi(III), embora não seja completa apresenta um comportamento bem diferente do que foi observado na extração com TTA; mesmo em pH FU mais elevados não se observa diminuição significativa do percentual de extração (Figura IV.9)

A extração convencional de Bi(III) com 8-hidróxiquinolina em clorofórmio foi estudada inicialmente por MOELER / 37 / que estudou o comportamento de extração e sua posterior determinação colorimétrica. O oxinato de bismuto amarelo, é completa e rapidamente extraído entre pH 4,0 e 5,2, sendo a extração incompleta em valores de pH mais elevados.

A extração por FU foi também estudada no sistema ternário água-etanol-clorofórmio, utilizando-se 8-hidróxiquinolina  $1,82 \cdot 10^{-2}$  mol.L<sup>-1</sup> na solução FU (foi utilizado um volume total de 11,0 mL e 2,0 mL de clorofórmio) e 500 µg de Bi(III). Os resultados obtidos, apresentados na Tabela IV.11 e Figura IV.10, mostram que nesse caso foi obtido um percentual máximo de extração ligeiramente superior, embora a razão molar utilizada tenha sido de apenas 83,6, bem mais baixa do que aquela empregada no trabalho de STARY / 57 /.

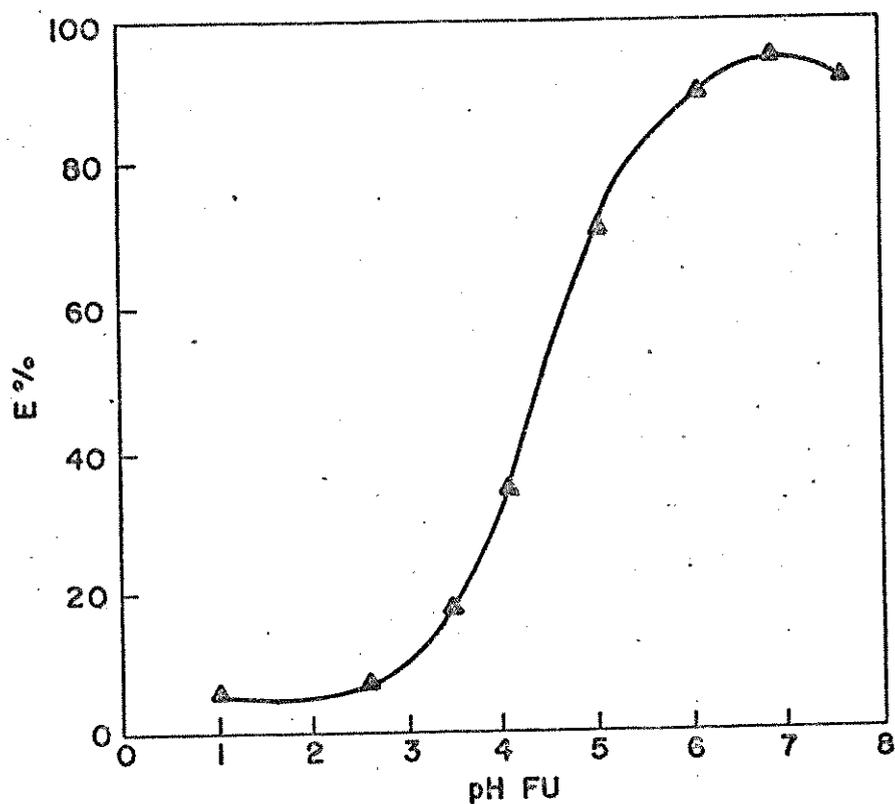


FIG.IV.9 - EXTRAÇÃO DE 500 µG DE BI(III) POR FU COM 8 HIDRÓXIQUINOLINA  $1,72 \cdot 10^{-2}$  MOL.L<sup>-1</sup> NO SISTEMA MIC.

Tabela IV.10 : Extração de 500  $\mu\text{g}$  de Bi(III) por FU com 8-hidróxiquinolina  $3,44 \cdot 10^{-2}$  mol.L  $7^1$  no sistema água-etanol-metilisobutilcetona

pH FU	E ( % )
1,0	6,0
2,6	7,0
3,5	18
4,1	35
5,1	71
6,2	89
7,0	94
7,7	91

Tabela IV.11 : Extração de 500  $\mu\text{g}$  de Bi(III) com 8-hidróxiquinolina  $1,82 \cdot 10^{-2}$  mol.L  $-1$  no sistema água-etanol-clorofórmio

pH FU	E ( % )
1,5	10
3,0	40
4,3	73
6,0	97
7,0	97
7,5	96

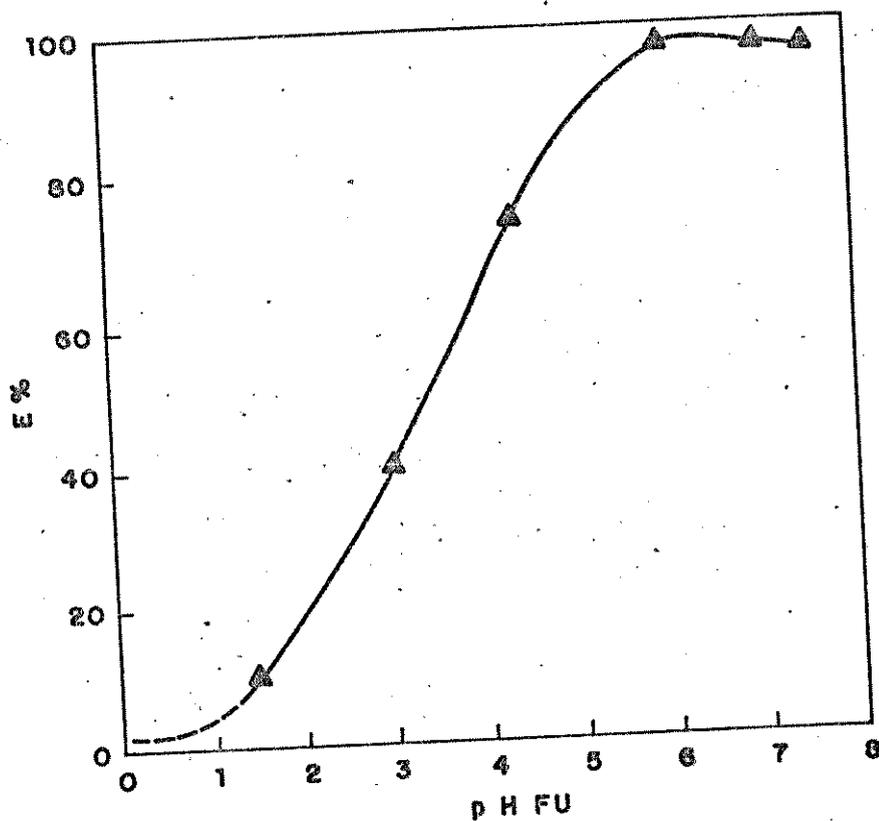


FIG. IV.10 - EXTRAÇÃO DE 500 µg DE Bi(III) POR FU COM 8-HIDRÓXIQUINOLINA  $1,82 \cdot 10^{-2}$  MOL.L<sup>-1</sup> (SISTEMA ÁGUA - ETANOL - CLOROFÓRMIO).

#### IV.3.1 ) Extração de bismuto na presença de iodeto de potássio por fase única

A extração de  $\text{Bi(III)}$  após complexação com iodeto de potássio foi estudada no sistema ternário água-etanol-metilisobutilcetona .

Inicialmente as extrações foram feitas adicionando-se o íon metálico e iodeto de potássio à solução FU , ajustando-se a acidez por adição de ácido nítrico ou trietanolamina e separando-se as fases por adição da FU sobre água . Isso permitiu trabalhar com relações iodeto/metal não muito elevadas devido à solubilidade do iodeto na solução homogênea ser limitada quando se trabalha em elevada acidez .

A utilização do iodeto apenas na solução empregada para promover a separação das fases foi também estudada permitindo dessa forma trabalhar com quantidades muito maiores de iodeto . A elevada estabilidade do complexo formado e sua facilidade de extração por FU , em condições adequadas , pode ser demonstrada pelos resultados que são descritos no item IV.3.1.2 .

#### IV.3.1.1 ) Extração de bismuto com iodeto na solução FU :

A extração de Bi(III) por FU foi estudada empregando-se 500  $\mu\text{g}$  do íon metálico e uma solução de iodeto de potássio  $2,4 \cdot 10^{-2}$  mol.L<sup>-1</sup>.

Os resultados na tabela IV.12 e figura IV.12 mostram um aumento do percentual de extração com o aumento da acidez ; indicam também que a razão molar iodeto/metálico para um mesmo valor de pH FU é determinante no processo de extração . É possível observar que mesmo em pH FU 0,0 não se obtém extração completa ; entretanto , em soluções fortemente ácidas não foi possível se trabalhar com concentrações muito mais elevadas de iodeto , cuja solubilidade em fase única é limitada .

Estudos anteriores de outros metais empregando-se a técnica de extração por FU / 49 , 55 / mostraram que variando a natureza e composição da solução de separação pode-se alterar significativamente o percentual de extração . O processo de separação é extremamente rápido mas pode ser sensivelmente afetado por variações do pH da solução de separação ou pela presença de complexantes auxiliares que alterem a complexação .

Tabela IV.12 : Extração de Bi(III) após a complexação com iodeto de potássio na solução FU .

Bi(III) ( $\mu\text{g}$ )	pHFU	razão I/Bi	E ( % )	$\text{I}^{-2}$ (.10 mol.L <sup>-1</sup> )
100	0,0	730,5	95	2,4
200	0,0	365,3	94	"
300	0,0	243,5	92	"
500	0,0	146,1	94	"
"	0,9	"	93	"
"	1,8	"	86	"
500	0,0	73,0	92	1,2
"	2,0	"	77	"
"	7,0	"	6	"

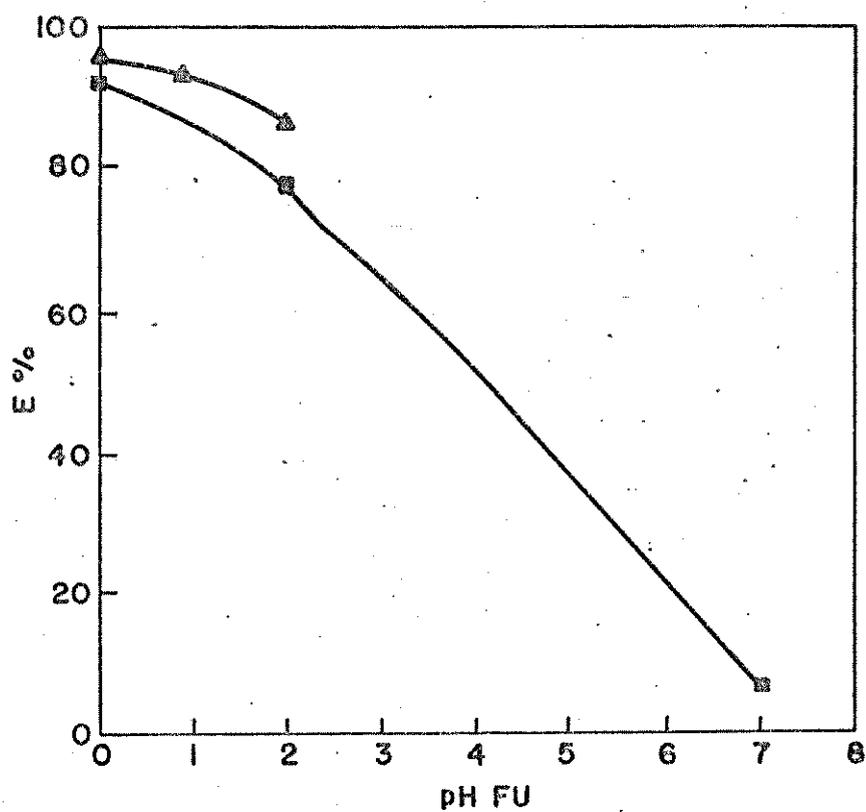


FIG. IV. 11 -EXTRAÇÃO POR FU DE 500  $\mu$ G BI(III) APÓS COMPLEXAÇÃO COM IODETO POTÁSSIO E SEPARAÇÃO DE FASES COM ÁGUA.

IV.3.1.2 ) Extração de bismuto com iodeto na solução de separação :

O emprego de soluções de iodeto de potássio apenas na solução de separação foi também estudado já que a reação de complexação de Bi(III) com iodeto mostrou ser suficientemente rápida para permitir a extração . A extração foi repetida preparando-se as soluções FU contendo apenas o íon metálico , em meio ácido e utilizando-se soluções de iodeto de concentração variada para a separação de fases . Dessa forma foi possível trabalhar com razões iodeto/metal muito maiores do que aquelas já estudadas , pela adição do complexante à solução homogênea , sem problemas de solubilidade ( a adição de iodeto solução FU permitia usar soluções de concentração menor que  $6,0 \cdot 10^{-2}$  mol.L<sup>-1</sup> de iodeto na região de maior acidez ) .

A figura seguinte foi contruída com os resultados da tabela IV.13 , utilizando-se 500 µg de Bi(III) e separação de fases com soluções de iodeto de concentração entre  $1,2 \cdot 10^{-2}$  e  $1,2 \cdot 10^{-1}$  mol.L<sup>-1</sup> . Conforme pode-se observar , embora a complexação ocorra imediatamente antes da separação das fases , o desempenho da extração é muito boa . Quando se trabalha com razões iodeto/metal suficientemente elevadas obtêm-se extrações quantitativas .

Da mesma forma que no caso anterior, onde a reação de complexação ocorre na solução homogênea, se observa a diminuição do percentual de extração quando diminui o iodeto disponível na solução FU.

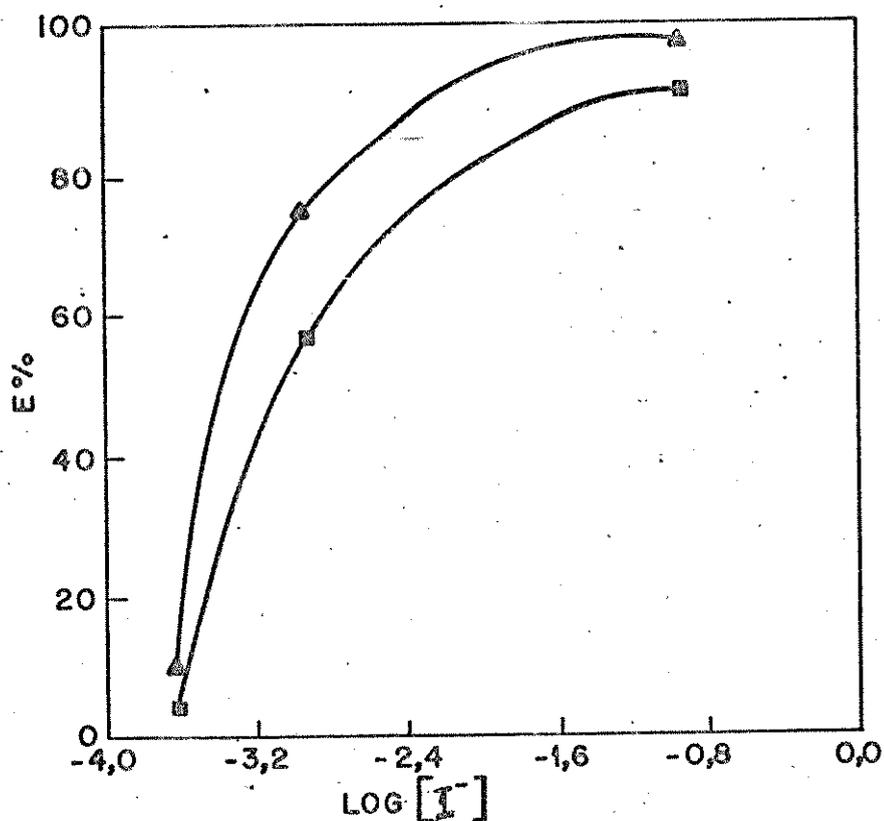


FIG. IV. 12 - RELAÇÃO ENTRE O PERCENTUAL DE EXTRAÇÃO POR FU DE 500  $\mu\text{G}$  BI(III) COM IODETO NA SOLUÇÃO DE SEPARAÇÃO EM pH FU DIFERENTES.

Tabela IV.13 : Extração de 500  $\mu\text{g}$  Bi(III) com iodeto de potássio na solução de separação em concentrações crescentes

pHFU	solução de separação $\text{C mol} \cdot \text{L}^{-1}$	E ( % )
0,50	$2,4 \cdot 10^{-4}$	4
1,50	"	10
0,50	$1,2 \cdot 10^{-3}$	75
1,50	"	57
0,50	$1,2 \cdot 10^{-1}$	97
1,50	"	91
2,50	"	42

IV.3.1.2.1 ) Efeito da concentração de bismuto adicionado à solução FU :

Quando se utiliza 500  $\mu\text{g}$  do íon metálico e uma solução aquosa de iodeto de potássio  $1;2 \cdot 10^{-2} \cdot 10^{-1}$  mol.L e pHFU 0,0 , obtem-se um percentual de extração de 96 % . Diminuindo a quantidade de Bi(III) de modo a elevar a razão molar iodeto/metal , consegue-se extrair praticamente todo o metal adicionado (tabela IV.14) com razões molares superiores a 8000 .

O percentual de extração também diminui quando uma solução de iodeto mais diluída ( $8,0 \cdot 10^{-2} \cdot 10^{-1}$  mol.L ) empregada para a separação de fases .

Tabela IV.14 : Extração de 500  $\mu\text{g}$  Bi(III) por FU com iodeto de potássio na solução de separação

pHFU	massa de Bi ( $\mu\text{g}$ )	razão $\text{I}^-/\text{Bi}$	sol.de separação ( KI ) ( $10^{-2} \cdot 10^{-1}$ mol.L )	E ( % )
0,0	100	20062	12	> 99
"	200	8024	"	> 99
"	500	4012	"	97
"	500	2006	6,0	94

IV.3.1.2.2 ) Efeito da acidez da solução de separação na extração de bismuto :

Da mesma forma que outros trabalhos anteriores de extração por FU / 49 , 56 / e de modo análogo ao estudo realizado para VCV , variou-se o pH da solução de iodeto usada na separação , para verificar a sua influência na eficiência da extração por FU . Conforme indicam os resultados (tabela IV.15) a adição de ácidos praticamente não modifica o desempenho da extração , entretanto a elevação do pH tanto com hidróxido de amônio como com tampão acetato diminui sensivelmente , conforme seria esperado , o percentual de extração .

Tabela IV.15 : Extrações de Bi(III) por FU com iodeto de potássio na solução de separação em função do pH

pH FU	Bi(III) µg	solução de separação. pH	E ( % )
0,0	500	6,5( a )	97
"	"	0,5( b )	97
"	"	" ( c )	94
"	"	8,5( d )	49
"	"	4,0( e )	49

Observação : Solução de iodeto em : ( a ) água deionizada , ( b ) ajustada com ácido nítrico , ( c ) ajustada com ácido clorídrico , ( d ) ajustada com hidróxido de amônio e ( e ) tampão acetato de amônio-ácido acético .

IV.3.1.2.3 ) Efeito da composição da solução homogênea na extração de bismuto :

Na extração convencional de bismuto com iodeto quando se emprega solventes polares como o metilisobutilcetona / 14,15 / a eficiência da extração elevada pois as espécies neutras são extraídas juntamente com os pares iônicos formados com o ânion tetraiodobismutato . O emprêgo de solventes de menor polaridade favorece apenas a extração das espécies não carregadas . Dessa forma adicionou-se 20 % do volume de ciclohexano ou álcool isoamílico em substituição a parte do metilisobutilcetona no preparo da solução FU .

Os resultados obtidos (tabela IV.16) praticamente não se modificam quando se adiciona álcool isoamílico à solução homogênea , entretanto , como era de se esperar , quando se adiciona ciclohexano dificulta-se a extração do par iônico , diminuindo a eficiência da extração .

Tabela IV.16 : Efeito da composição da solução homogênea na extração de Bi (III) com iodeto na solução de separação

pHFU	solução FU	E (%)
0	água-etanol MIC	97
0	" " - " -ciclohexano	82
0	" " " -al. isoamílico	96

IV.3.1.2.4 ) Efeito do ácido usado para ajustar a acidez da solução FU na extração de bismuto :

A extração de Bi(III) com solução de iodeto de potássio  $1,2 \cdot 10^{-2}$  mol.L<sup>-1</sup> na separação de fases foi efetuada substituindo o ácido nítrico por clorídrico no ajuste da acidez .

Neste caso , obtém-se uma extração incompleta , entretanto quando se emprega ácido nítrico , nessa razão molar é possível extrair completamente 100 µg de Bi(III) .

Uma das possíveis razões da piora da extração pode ser devida à possibilidade de formação de cloro-complexos com Bi(III) .

Tabela IV.17 : Extração de 100 µg de Bi(III) por FU empregando-se KI  $1,2 \cdot 10^{-1}$  mol.L<sup>-1</sup> na solução de separação

pH FU	Bi adicionado ( µg )	E ( % )
0,0 ( a )	100,0	> 99
< 0,0 ( b )	"	89

Observação: ( a ) a solução foi ajustada com HNO<sub>3</sub> e ( b ) a solução FU foi preparada pela adição de 2,0 mL de ácido clorídrico concentrado ( 1,64 M na solução FU )

IV.3.1.3 ) Extração de Fe(III) , Co(II) , Cu(II) e Ni(II) com iodeto de potássio na solução de separação :

A extração de Fe(III) , Co(II) , Ni(II) e Cu(II) por FU com iodeto de potássio na solução de separação de fases foi feita na presença ou não de Bi(III). Os resultados obtidos mostram que apenas Cu(II) é parcialmente extraído nas condições experimentais empregadas (tabela IV.18) .

Na extração convencional quando se utiliza solventes oxigenados como metilisobutilcetona , Cu(II) , além de alguns outros metais , é também parcialmente extraído na presença de iodeto em meio sulfúrico / 15 / .

Tabela IV.18 : Resultados da extração conjunta de 500 µg de Fe(III) , Co(II) , Cu(II) , Ni(II) de Bi(III) , utilizando iodeto de potássio  $1,20 \cdot 10^{-1}$  mol.L na solução de separação

pH FU	E ( % )				
	Fe	Co	Ni	Cu	
0,0	0,0	0,0	0,0	66	( a )
0,0	"	"	"	56	( b )
1,0	"	"	"	66	( b )

Observação : (a) na presença de 500 µg de Bi(III) ;  
(b) sem Bi(III) .

IV.3.1.3.1 ) Extração de bismuto na presença de Fe(III) ou Ni(II) :

A extração de Bi(III) com iodeto de potássio  $1,2 \cdot 10^{-1}$  mol.L na solução de separação foi estudada na presença de quantidades crescentes de Fe(III) ou Ni(II) que foram adicionados à solução FU juntamente com  $100 \mu\text{g}$  de Bi(III). Os resultados obtidos são indicados na tabela IV.19 e mostram que, para quantidades maiores de Fe(III) obtêm-se uma ligeira diminuição do percentual de Bi(III) extraído. Como estes íons não são extraídos sua interferência na eficiência da extração deve ser devida à diminuição da quantidade efetiva de iodeto disponível na solução.

de separação . No caso de Fe(III) pode ocorrer a oxidação parcial do iodeto por resíduo deste e a diminuição da quantidade efetiva de iodeto disponível para complexação na solução de separação . De fato , as fases aquosas após a extração , nesse caso , são amareladas e o extrato orgânico vermelho mais intenso indicando a presença de traços de iodo .

As extrações foram repetidas empregando-se a mesma quantidade de Bi(III) e íons Fe(III) , adicionando-se ácido ascórbico à solução FU na concentração de  $5,68 \cdot 10^{-2}$  mol.L na solução homogênea . A finalidade do ácido ascórbico é reduzir os íons Fe(III) evitando a sua reação com o excesso de iodeto presente na solução de separação : a quantidade adicionada (0,824 milimoles) seria suficiente para reduzir 40 mg de íons Fe(III) .

Os resultados , na tabela IV.20 mostram que quando se adiciona ácido ascórbico na solução FU não melhora muito o desempenho da extração ; entretanto quando se utiliza o ácido ascórbico na solução de separação (80 mL de uma solução  $1,2 \cdot 10^{-1}$  mol.L de iodeto e 10 mL de solução de ácido ascórbico 15 % obtem-se extração completa de Bi(III) mesmo na presença de até 300 mg de Fe(III) .

Tabela IV.19 : Extração de 100  $\mu\text{g}$  Bi(III) com iodeto de potássio na solução de separação na presença ou não de Fe(III) ou Ni(II) .

Bi(III) ( $\mu\text{g}$ )	interferente ( mg )		E (* ) ( % )
	Fe	Ni	
100,0	-	-	>98
"	20,0	-	>99
"	40,0	-	>95
"	60,0	-	87
"	-	40,0	98

Observação : (\*)separação das fases com solução de KI  $1,2 \cdot 10^{-1}$  mol.L .

Tabela IV.20 : Resultados da extração de 100  $\mu\text{g}$  Bi(III) com iodeto de potássio na solução de separação na presença de Fe(III) e adição de ácido ascórbico na solução FU .

Bi(III) ( $\mu\text{g}$ )	interferente ( mg )	E ( % )
100,0	-	98
"	40	96
"	60	93
"	200	>99
"	300	>99

Observação : ( a ) volume da FU de 14,5 mL e adição de ácido ascórbico à FU ; ( b ) volume da FU de 29,0 mL e adição do ácido ascórbico na solução de separação

IV.3.1.4 ) Extração de bismuto por fase única empregando iodeto na FU e na solução de separação :

A extração de Bi(III) com iodeto de potássio na solução FU e na solução de separação foi repetida empregando-se um bequer de extração para que fôsse possível extrair com agitação mecânica durante a etapa de separação .

Nesse caso os resultados aqui obtidos no podem ser comparados com os demais resultados obtidos até então , porisso a extração foi repetida apenas na solução de separação ( razão iodeto/metál de 40:2 ) e adicionando-se o iodeto na FU e também na solução de separação .

Os resultados obtidos ( vide tabela IV.21 ) indicam que a eficiência da extração nesse caso melhora quando adiciona-se o iodeto também na FU , embora o aumento efetivo da razão molar iodeto/bismuto não seja significativamente alterada .

A extração convencional de Bi(III) com iodeto em meio sulfúrico quando estudada no mesmo solvente orgânico empregando-se 500  $\mu$ g do íon metálico quantitativa quando se usa 100 mL de fase aquosa contendo iodeto entre  $1,0 \cdot 10^{-2}$  e  $5,0 \cdot 10^{-2}$  mol.L em meio sulfúrico  $2 \cdot 10^{-1}$  mol.L ; nesse caso , a razão molar iodeto/metál variou entre 418 e 2090 e o volume de solvente utilizado foi de 50 mL .

Tabela IV.21 : Extração de 500  $\mu\text{g}$  Bi (III) empregando-se um béquer de extração , com agitação e KI  $1,2 \cdot 10^{-1}$  mol.L na solução de separação e  $2,4 \cdot 10^{-2}$  mol.L na solução homogênea ternária

PHFU	KI na FU C mol.L	KI na sol. de de separação C mol.L	razão I / Bi	E ( % )
0,0	-	0,120	4012	82
0,0	0,024	"	4085	94
0,0	"	"	"	95

(a) a solução de separação foi preparada em meio nítrico  
( pH 0,5 )

IV.3.2 ) Extração por fase única de metais refratários em meio fluorídrico no sistema água-etanol-metilisobutilcetona :

De modo semelhante ao que ocorre com bismuto em soluções aquosas ácidas de iodeto de potássio , os metais refratários nióbio e tântalo são facilmente extraídos , de maneira seletiva , por metilisobutilcetona a partir de soluções aquosas fortemente fluorídricas / 7 , 59 /. Nas soluções contendo elevadas quantidades de ácido fluorídrico estes metais formam ânions complexos que em associação com íons hidrogênio originam pares iônicos facilmente extraídos pelo solvente orgânico. A extração destes dois metais pelos métodos convencionais é citada na literatura / 7 , 59 /, para a purificação e separação industrial destes metais refratários empregando o mesmo solvente orgânico e soluções sulfúricas que permitem extrair seletivamente nióbio e tântalo que são , dessa forma , separados um do outro e de uma série de impurezas .

A extração destes metais refratários foi estudada por extração por fase única no sistema água-etanol-MIC , variando-se a quantidade do solvente orgânico , já que na extração convencional ela é um fator determinante no percentual de extração .

A solução homogênea pode ser obtida pela adição de etanol e metilisobutilcetona a uma solução aquosa de ácido fluorí-

drico 20 mol.L<sup>-1</sup> contendo também nela dissolvidos quantidades adequadas de nióbio. A solução homogênea foi inicialmente preparada usando respectivamente água-etanol-MIC na proporção de 2,0 : 7,5 e 5,0 mL.

#### IV.3.2.1 ) Extração nióbio por fase única :

A extração de nióbio por FU foi estudada em meio fluorídrico usando-se uma quantidade inicial de 100,000 mg do metal refratário, procurando numa etapa preliminar estudar as variáveis que mais influenciam o processo de extração como :

a razão molar metal/solvente orgânico, acidez da solução fase única, quantidade inicial de metal utilizado na solução FU e modificações da solução empregada para promover a separação das fases.

Os resultados obtidos indicam que, de maneira análoga ao que se observa na extração convencional, nióbio praticamente não é extraído por FU quando se trabalha com concentrações relativamente baixas de ácido fluorídrico (vide tabela IV.23); a variação da quantidade inicial de metal adicionado à solução homogênea produz um pequeno efeito na extração, aumentando muito pouco o percentual de extração quando a massa do íon metálico é reduzida.

( vide figura IV.14 ) .

Tabela IV.22 : Extração de Nb(V) por FU no sistema água-etanol-MIC

Metal adicionado ( mg )	razão molar		E ( % )
	MIC/Nb.	HF/Nb	
204,01	18,3	18,2	2
102,00	36,5	36,4	3
"	73,0#	"	9
"	109,5&	"	4
51,00	73,0*	72,8	1

Observação : A solução FU foi preparada com 2,0 mL de solução fluorídrica , 7,5 mL de etanol e respectivamente (\*) 5,0 , (#) 10,0 e (&) 15,0 mL de solvente orgânico .

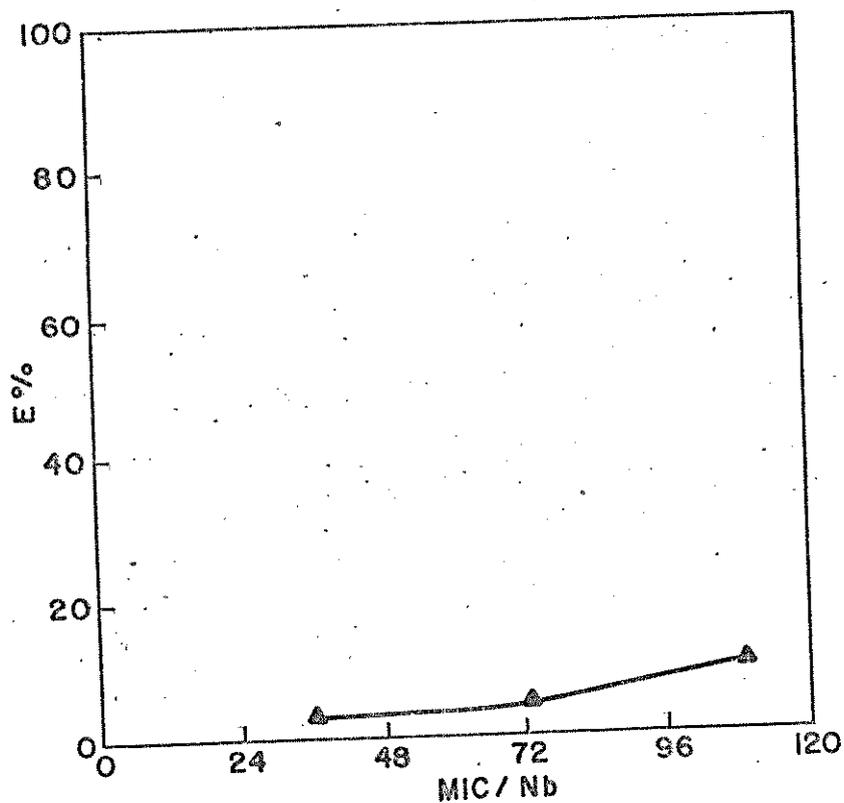


FIG. IV. 13 - DEPENDÊNCIA ENTRE O PERCENTUAL DE EXTRAÇÃO DE Nb (V) POR FU E A RAZÃO MOLAR MIC/METAL.

#### IV.3.2.2 ) Extração de tântalo por fase única :

A extração de Ta(V) por FU foi estudada de maneira similar aos experimentos realizados para Nb(V) nas mesmas condições de acidez e preparação da solução homogênea . Nesse caso obtem-se um percentual de extração bem maior do que para nióbio , conforme pode-se observar dos resultados da tabela IV.24 .

Nesse caso observa-se que a quantidade de metal extraído é muito mais dependente da acidez , observando-se uma sensível elevação no desempenho da extração por FU .

Esses resultados são concordantes com o que se observa na extração convencional , cuja extração aumenta quando a quantidade de ácido fluorídrico é elevada / 38 /.

Quando se utiliza 237,79 mg de Ta(V) e se promove a separação de fases com uma solução aquosa de ácido fluorídrico 5 mol.L<sup>-1</sup> , em substituição água deionizada utilizada nas extrações não se observa variação significativa no percentual extraído ; embora a relação HF/metal seja substancialmente alterada , porisso não foi incluído na tabela IV.24 onde são indicados os resultados de extrações onde a separação de fases foi feita com água .

Tabela IV.23 : Extração de tântalo por fase única :

Metal adicionado ( mg )	MIC/Ta	HF/Ta	E ( % )
237,79	61,0#	30,4	58
156,90	42,6*	46,1	18
118,89	61,0*	60,8	37
78,45	92,5*	92,3	25
76,01	"	"	43
"	"	"	54

Observação : A solução FU foi preparada com 2,0 mL de solução fluorídrica ( 20 mol.L ) , 7,5 mL de etanol e respectivamente (\*) 5,0 e (#) 10,0 mL de solvente orgânico

A partir dos resultados obtidos utilizou-se uma massa de 78,45 mg de Ta(V) e estudou-se a viabilidade de se empregar mais de uma etapa de extração . Nas técnicas de extração líquido-líquido convencional tal procedimento é usual e consiste no uso de uma nova porção de solvente orgânico .

Em extração por FU após a separação de fases a fase aquosa remanescente vai conter boa parte do consoluta (no nosso caso etanol) e traços de solvente orgânico além de ácido fluorídrico.

A tabela IV.24 mostra os resultados obtidos quando a extração por FU foi repetida, isto é, uma nova de separação de fases utilizando-se a fase aquosa remanescente da primeira extração por FU foi efetuada (adicionando-se MIC, ácido fluorídrico e etanol obteve-se uma nova solução FU usada na separação); conforme se observa pode-se dessa forma extrair praticamente o mesmo percentual de metal contido em cada etapa isoladamente.

Tabela IV.24 : Extração por FU de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> efetuada em mais de uma etapa de separação

Ta (mg)		E (%)
78,45	uma só etapa	25
"	duas etapas	40

A utilização de uma solução de ácido clorídrico para efetuar a separação de fases foi realizada empregando-se uma solução 1,2 mol.L<sup>-1</sup> de ácido clorídrico nas mesmas condições da extração anteriormente efetuada com água deionizada e conforme mostram os resultados (Tabela IV.25 seguinte) produz uma sensível melhoria no percentual de extração. Esse efeito observado é análogo ao que se observava para este metal quando se

emprega misturas de HCl e HF na extração convencional .

O efeito de substituição do próton na espécie de associação iônica resultante , por substituição deste por cátions de maior peso molecular foi também investigada , utilizando-se cloridrato de cetilpiridinium e rodamina B . Esses cátions foram adicionados à solução homogênea numa quantidade superior à estequiométrica , em relação à quantidade do metal utilizada para efetuar as extrações por FU ; dessa forma pode-se obter percentuais de extração bem mais elevados (entre 70 e 82 % conforme mostra a tabela IV.25 . Esses resultados embora significativos podem ser também devidos ao aumento da razão molar MIC/Ta uma vez que foi necessário reduzir a massa de metal adicionada para poder trabalhar com maiores quantidades dos cátions estudados .

A literatura descreve o uso de compostos catiônicos como cristal violeta ou "brilliant green" que formam complexos de associação com o ânion hexafluortantalato e são utilizados para extração líquido-líquido deste íon metálico / 12 , 43 / .

Tabela IV.25 : Efeito da utilização de ácido clorídrico e cátions de elevado peso molecular na extração de Ta(V) por FU

Ta ( mg )	razão MIC/Ta	solução de separação	E ( % )
78,5	92,5	água	25
76,01	95,5	HCl 1,2 mol.L	70
10,60 <sub>(a)</sub>		água	70
10,60 <sub>(b)</sub>		água	82

Observação : (a) Rodamina B e (b) cloreto de cetilpiridinium

## IV.3.2.3 ) Extração de nióbio e tântalo por fase única :

A partir dos resultados obtidos e comentados foram feitas novas extrações de Nb(V) e Ta(V) promovendo-se a separação de fases com água. Os resultados obtidos para uma única etapa de extração onde a quantidade de solvente orgânico foi variada são resumidos na tabela IV.26 seguinte ; conforme era esperado e de maneira concordante com o comportamento destes metais na extração convencional tem-se uma eficiência muito maior na extração de Ta(V) do que para Nb(V) .

Dessa forma pode-se proporcionar o enriquecimento de amostras que contenham ambos os íons metálicos ; dentro da faixa de composição estudada o comportamento da mistura frente a extração por FU é bastante semelhante aquele observado quando se extrai os íons metálicos separadamente .

Tabela IV.26 : Extração de Nb(V) e Ta(V) por FU com ácido fluorídrico 2,0 mol.L<sup>-1</sup> solução FU

Metal adicionado		E	
Nb ( mg )	Ta	Nb ( % )	Ta
52,60	78,45	3	25
163,2	78,45	2	29

De um modo geral pode-se dizer que o estudo aqui realizado não teve como preocupação a otimização e estudo completo do comportamento destes dois íons metálicos, mas com o objetivo principal de demonstrar a viabilidade de aplicação da extração por FU em soluções fluorídricas; nesse caso o controle cuidadoso da acidez deve ser feito de maneira distinta mas cuidadosa pois é um dos fatores determinantes na extração.

Os resultados por nós obtidos até então, são entretanto encorajadores e provavelmente abrem uma nova perspectiva de aplicação e pesquisas futuras.

#### IV.4 ) Determinação colorimétrica de Bi(III) com iodeto de potássio em solução fase única

A determinação de colorimétrica de bismuto por meio da reação de complexação com iodeto de potássio, em meio fortemente sulfúrico, é descrita na literatura / 14,15 / . É um método bastante conhecido antigo e que é usado alternativamente à reação deste metal com tiuréia, sendo aplicado na determinação deste metal nas mais variadas amostras, como por exemplo ligas de estanho e solda.

A extração de Bi(III) por fase única após complexação com iodeto de potássio, em meio nítrico, foi estudada neste trabalho e já discutida anteriormente, e mostrou que o extrato orgânico obtido após a extração por FU contendo o complexo bismuto-iodeto apresenta uma coloração variando de amarelo-alaranjada a avermelhada.

Em meio aquoso é comum a utilização do ácido ascórbico para a estabilização do complexo bismuto-iodeto que é formado em meio sulfúrico. Na ausência deste agente redutor ocorre depois de algum tempo a formação de iodo. O emprego do ácido ascórbico permite também a determinação de Bi(III) na presença de íons ferro que na sua ausência favoreceria a oxidação do iodeto.

O estudo da reação colorimétrica do complexo bismuto-iodeto em fase única foi feito usando-se o sistema ternário água-etanol-metilisobutilcetona, empregando-se iodeto de potássio

e ácido ascórbico e ajustando a acidez com ácido nítrico . A solubilidade do iodeto de potássio em fase única é bem menor do que em meio aquoso , entretanto , variando-se a quantidade de solvente orgânico é possível trabalhar com soluções FU contendo pouco mais de 1% respectivamente de iodeto de potássio e ácido ascórbico .

Estudos preliminares do complexo bismuto-iodeto em FU mostraram que a razão molar bismuto/iodeto de potássio e a quantidade de ácido ascórbico presente na solução homogêna alteram a intensidade da coloração da solução .

A influência das concentrações de iodeto de potássio , de ácido ascórbico e do percentual de metilisobutilcetona na absorbância do complexo formado foi estudada , empregando-se 100  $\mu\text{g}$  de bismuto em 29 mL de solução FU . As concentrações do iodeto e do ácido ascórbico foram variadas entre 1,0 e 0,35 % e o percentual do solvente orgânico entre 33,6 e 50,3 % .

A tabela IV.27 indica as condições experimentais de cada um dos espectros do complexo em fase única medidos contra um branco preparado de forma análoga a cada caso estudado , contendo o iodeto e os ácidos ascórbico e nítrico .

Tabela IV.27 : Condições experimentais da determinação colorimétrica de Bi(III) com iodeto de potássio em solução FU :

Experimento	KI	ac. ascórbico ( % )	vol de MIC ( mL )	HNO <sub>3</sub> <sup>-1</sup> ( mol.L )
1	1,03	0,36	10	0,088
2	0,35	1,03	15	0,122
3	1,03	0,36	15	0,088
4	0,35	0,36	10	0,122
5	0,35	1,03	10	0,122
6	0,35	0,36	10	0,122
7	1,03	1,03	15	0,088
8	1,03	1,03	10	0,088

As figuras IV.15 e IV.16 mostram os espectros obtidos para algumas das amostras em solução (FU) indicadas na tabela IV.27 . Conforme pode-se observar , são similares ao que é obtido em meio aquoso . Obtém-se em todos os casos dois máximos de absorbância , cujos valores de medida são proporcionais à quantidade de bismuto adicionada .

Pode-se observar que a intensidade relativa das absorbâncias medidas nos dois comprimentos de onda varia

significativamente quando se altera a razão das concentrações de iodeto de potássio e ácido ascórbico para a mesma quantidade de bismuto .

A tabela IV.28 mostra os valores de absorvância corrigida obtida para os dois comprimentos de onda mencionados nas diversas condições estudadas . Quando se tem uma maior quantidade de iodeto ( amostras 1 , 7 e 8 ) obtem-se uma maior leitura de absorvância . Já a variação da quantidade de metilisobutilcetona parece não influir significativamente pois a diferença entre os valores dos experimentos 7 e 8 é muito pequena.

Tabela IV.28 : Absorvância medida para uma solução de 100 µg de Bi(III) em FU

amostra	absorvância	
	455nm	357nm
1	0,142	0,377
2	0,115	0,215
3	0,123	> 1
4	0,096	0,208
5	0,123	0,238
6	0,123	0,223
7	0,146	0,315
8	0,142	0,288

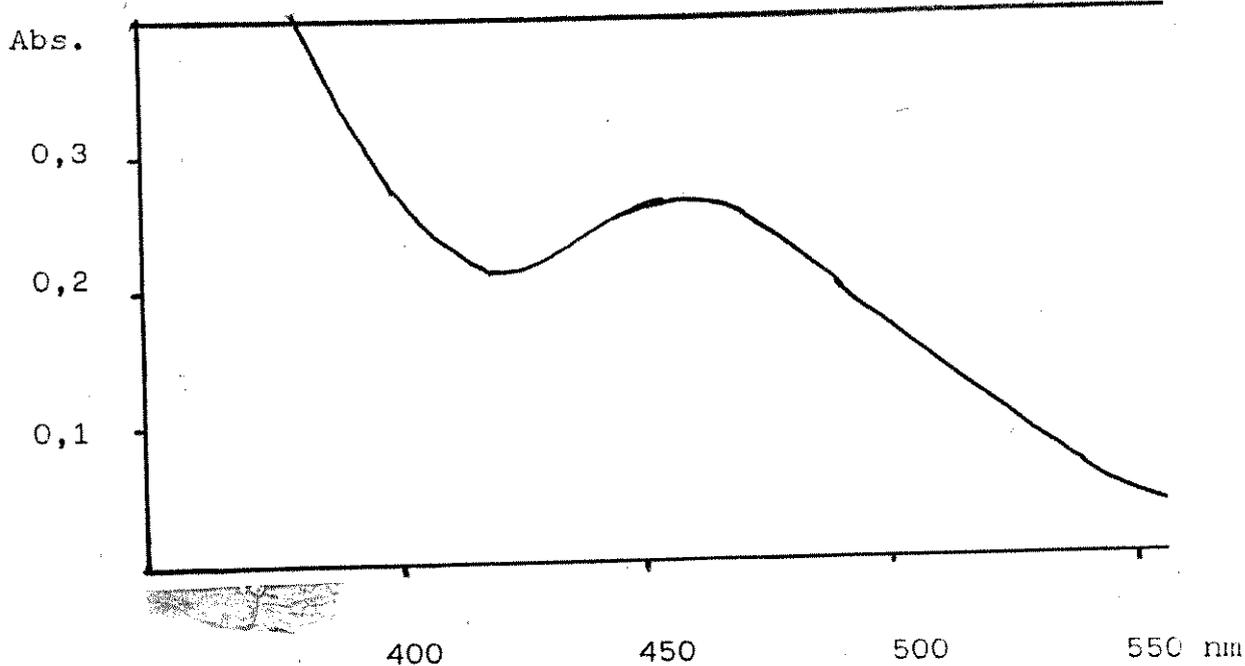


Figura 14: Espectro de uma solução aquosa de 2 ppm de bismuto

(25,0 mL) em KI 4% e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1:20 , contendo 0,4 % de ácido ascórbico.

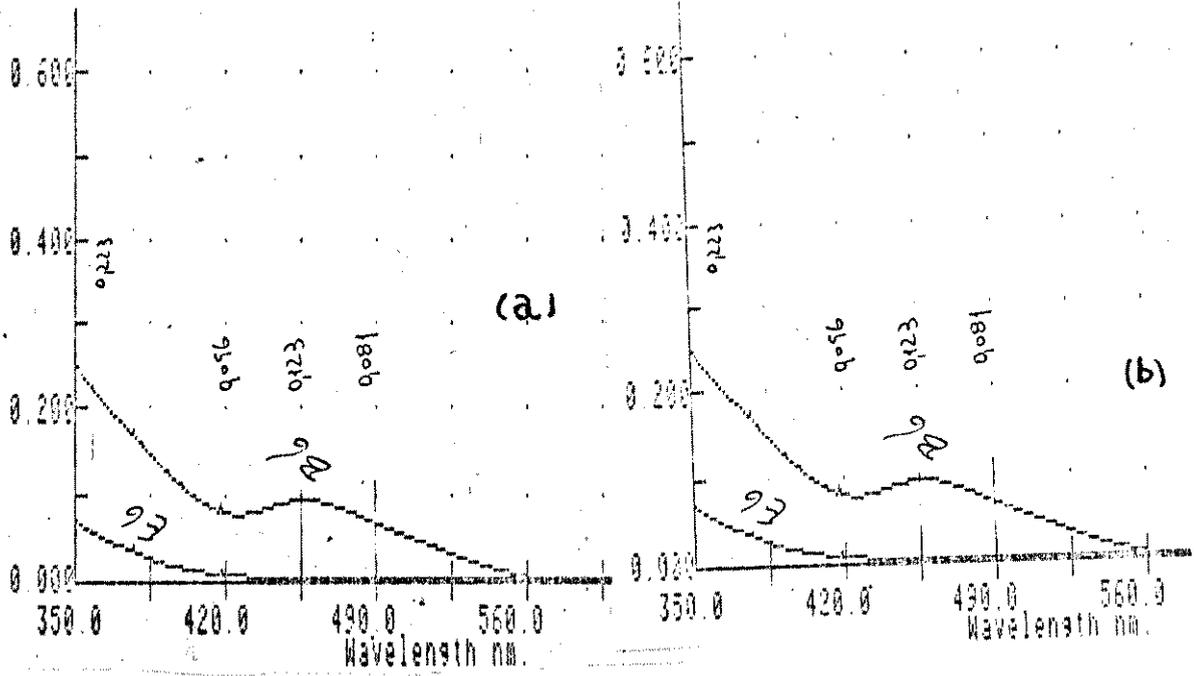


Figura IV.15 : Espectros de soluções de 3,44 ppm de Bi(III) em FU

( 100 ug de Bi em 20 mL ) : (a) em KI 1,0 e ác. ascórbico 0,363 % e (b)

0,365 e 0,362 % repectivamente .

Determinação espectrofotométrica de bismuto em amostras de produtos farmaceuticos após reação com iodeto de potássio em fase única

A determinação de bismuto em formulações farmacêuticas empregando-se a reação com iodeto de potássio em meio nítrico foi efetuada após a abertura das amostras por digestão ácida e destruição da matéria orgânica presente com ácido nítrico ou mistura de nítrico e perclórico. A tabela IV.29 seguinte indica as especificações de cada produto indicada pelo fabricante.

A determinação espectrofotométrica foi comparada com os resultados de determinações paralelas de Bi(III) por espectrofotometria de absorção atômica. Foi utilizada uma solução FU contendo respectivamente 1 % de iodeto de potássio e também de ácido ascórbico.

Os resultados experimentais obtidos empregando-se uma curva de calibração mostram que, em todos os produtos analisados, se obtêm uma boa concordância entre a determinação colorimétrica e as efetuadas por espectrofotometria de absorção atômica.

Tabela IV.29 : Especificações de formulações farmacêuticas contendo bismuto

Preparação	Composição ( % )	Bi ( % )
POMADA SENOPHILE		
Subnitrato de bismuto	9,09	6,23
Excipiente		
TALCO CUTISANOL		
subgalato de bismuto	0,300	0,152
óxido de zinco	9,373	
carbonato de cálcio	7,873	
iodeto de timol	0,150	
excipiente	90,0	
ROTER		
subnitrato de bismuto	32,43	22,22
bicarbonato de sódio	7,25	
carbonato de magnésio	43,24	
rhamnus purshiana	2,70	
SALICILATO DE BISMUTO COMPOSTO		
subsalicilato de bismuto	3,50	
óxido de magnésio	4,00	
carbonato de magnésio	6,20	
hidróxido de magnésio	5,00	
carbonato de cálcio	7,50	
hidróxido de alumínio	7,00	
Sais componentes da água de Vichy	66,50	
Beladona	0,30	

Tabela IV.30 : Resultados experimentais obtidos para a determinação de bismuto em formulações farmacêuticas colorimetricamente ( em FU ) e por AAS-chama :

Especificado	colorim.(FU)	AAS
		Bi ( % )
POMADA SENOPHILE		
6,23	a 6,85 $\pm$ 0,09	7,26 $\pm$ 0,16
	b 6,65 $\pm$ 0,10	
TALCO CUTISANOL		
0,152	a 0,150 $\pm$ 0,01	0,147 $\pm$ 0,01
	b 0,124 $\pm$ 0,01b	
ROTER		
22,2 c	a 19,6 $\pm$ 1,3	20,4 $\pm$ 0,03
SALICILATO DE BISMUTO COMPOSTO		
2,0	1,04 $\pm$ 0,03	1,14 $\pm$ 0,04

(a) 455 nm ; (b) 370 nm e (c) peso médio comprimido 1,0730 g

## V ) CONCLUSÕES :

Com respeito ao sistema de extração envolvendo a formação de quelatos metálicos podemos dizer que :

. Be(II) e Al(III) são completamente extraídos com TTA por FU em pH FU 6,0 , nas condições estudadas ;

. A extração de V(V) com TTA por FU apresenta um comportamento anômalo quando comparada à extração líquido-líquido convencional ;

. A elevação da razão TTA / V(V) ou a diminuição do teor de água na mistura ternária melhora o desempenho da extração por FU ;

. V(IV) quando extraído com TTA por FU tem comportamento análogo ao que se observa na extração líquido-líquido convencional ;

. Os resultados obtidos para a extração de misturas de V(V) e V(IV) sugerem que em FU deve ocorrer a interconversão entre ambas ;

. A extração de Bi(III) com TTA por FU é muito pouco reprodutível sendo afetada possivelmente pela hidrólise do íon metálico ;

. A extração de V(V) e Bi(III) com 8-hidróxiquinolina por FU tem comportamento análogo ao que se observa na extração convencional embora não seja quantitativa em nenhum dos casos ;

Com respeito a extração por associação iônica podemos afirmar que :

. Bi(III) é quantitativamente extraído com iodeto por FU se este é adicionado apenas na solução de separação , quando se

trabalha com um excesso de iodeto ;

. A extração pode ser realizada na presença, de razoável excesso de íons Fe(III) desde que se adicione ácido ascórbico que evita a formação de iodo durante a etapa de separação ;

. O iodeto complexo formado em FU é estável e permite a determinação colorimétrica de Bi(III) em solução fase única ;

. É possível extrair Ta(V) por FU em meio fluorídrico ;

. A extração de Ta(V) com fluoreto por FU é incompleta mas muito mais fácil do que a de Nb(V) ; o aumento das razões fluoreto/metálico ou MIC/metálico melhoram o desempenho da extração ;

. A adição de HCl na solução de separação , ou o uso de compostos catiónicos (como rodamina B ou cloridrato de cetil piridinium) também produzem um sensível aumento no percentual de Ta(V) extraído ;

. É possível utilizar extrações sucessivas na fase aquosa remanescente de uma extração por FU e dessa forma aumentar a quantidade de Ta(V) extraída .

## VI ) REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS :

- 1 - AWASHI , S. P. and KHASGIWALE , K. A. ,  
"Spectrophotometric determination of vanadium in uranium with 8-hidroxyquinoline (oxine)", *Indian J. of Chem.* , 12 , 102 , (1963) ;
- 2 - BYRNE , A. R. e GORENC, D. , "The toluene extraction of some elements as iodides from sulphuric-acid potassium iodide media . Application to neutron activation analysis" , *Anal. Chim. Acta* , 59 , 81 , (1972) ;
- 3 - BERG , E. W. and Mc INTYRE , R. T. , "Paper chromatography of metal 2-thenoyltrifluoroacetone chelates" , *Anal. Chem* , 26 , 813 , (1954) ;
- 4 - BERG , E. W. and Mc INTYRE , R. T. , "Paper chromatographic separation of metal 2-thenoyltrifluoroacetonechelates" , *Anal. Chem* . 27 , 195 , (1954) ;
- 5 - BOLOMEY , R. and WISH , L. , "Thenoyltrifluoroacetone as a complexing agent for the isolation and purification of carrier-free radioberyllium" , *J. Am. Chem. Soc.* , 72 , 4483 , (1950) ;
- 6 - CAPRI NETO , A. , "Extração por fase única . Ação de diferentes bases sobre a enolização da tenoiltrifluoroacetona (TTA) e a conseqüente variação na extração de níquel . Sistema água-etanol-metilisobutilcetona" , *Tese de Mestrado* , Instituto de Química , UNICAMP , Campinas , S.P. , (1987) ;
- 7 - CARLSON , C.W. and NIELSEN , R. III , "Pure columbium and tantalum oxides by liquid-liquid extraction" , *J. of Metals* , 12 , 472 , (1960) ;
- 8 - COOK , and TAFT, R. W. , "Concerning the behavior of aqueous thenoyltrifluoroacetone" , *J. Am. Chem. Soc.* , 74 , 6103 , (1952) ;

- 9 - CROWTHER , P. and MOORE , F. L. , "Liquid-liquid extraction of cesium with 2-thenoyltrifluoroacetone" *Anal. Chem.* , 13 , 2081 , (1963) ;
- 10 - CUNINGHAME , J. G. and MILES , G. L. "The purification of plutonium by a thenoyltrifluoro acetone (TTA) process" , *J. Appl. Chem.* , 7 , 72 , (1957) ;
- 11 - DE , A. K. and RAHMAN , S. , "Rapid Extraction and spectrophotometric determination of vanadium (V) with 2-thenoyltrifluoroacetone" , *Anal. Chem.* , 35(8) , 1095 , (1963) .;
- 12 - DE , A. K. , KHOPKAR , S. M. and CHALMERS , R. A. , "Solvent extraction in analytical chemistry" , John Wiley & Sons , (1957) ;
- 13 - DOBKINA , B.M. , KUCHIMISTAYA , G.I. , NADEZHDI , N. A. and DAVIDOVA , N.N. , "Determination of tantalum with a toluene/acetone mixture" , *Ind. Laboratory* , 39 , 671 , (1973) ;
- 14 - DONALDSON , E. M. and WANG , M. , "Methyl Isobutyl ketone extraction of Iodide complexes from sulphuric acid-potassium iodide media and back extraction into an aqueous phase" , *Talanta* , 33(1) , 35 , (1986) ;
- 15 - DONALDSON , E. M. and WANG , M. , "Determination of silver , antimony , bismuth , copper , cadmium and indium in its ores , concentrates and related materials by atomic-absorption spectrophotometry after methyl isobuthyl ketone extraction , as iodides" , *Talanta* , 32(2) , 233 , (1986) ;
- 16 - EIRAS , S. , "Extração líquido-líquido por fase única de Cr(III) e Mn(II) e influencia de trietanolamina na extração . Sistema água-etanol-metilisobutilcetona" , *Tese de Mestrado* , Instituto de Química , UNICAMP , Campinas , S.P. , (1982) ;
- 17 - ESHELMAN , H. C. and DEAN , J. A. , "Extraction and flame spectrophotometric determination of Aluminum" , *Anal. Chem.* 31(2) , 183 , (1959) ;

- 18 - GENTRY , C.H.R. and SHERRINGTON , L.G. , "Extraction and photometric estimation of some metals with 8-hydroxyquinoline" , *Analyst* , 75 , 17 , (1950) ;
- 19 - GORSUCH , T. , "The destruction of organic matter" , Pergamon Press Ltd. , Oxford , (1970) ;
- 20 - HAGEMANN , F. , "The isolation of Actinium" , *J. Am. Chem. Soc.* , 72(1) , 768 , (1950) ;
- 21 - HEADRIDGE , J. B. and RICHARDSON , J. , "Determination of trace amounts of bismuth in ferrous alloy by solvent extraction" , *Analyst* , 95 , 930 , (1970) ;
- 22 - HASEBE , K. and TAGA , M. , "A Solvent extraction-spectrophotometric determination of bismuth (III) as tetra-n-butylammonium tetraiodobismuthate" , *Talanta* , 29 , 1135 , (1982) ;
- 23 - HUFFMAN , E. H. and BEAUFAIT , L. J. , "The fractional separation of zirconium and hafnium with thenoyltrifluoroacetone" , *J. Am. Chem. Soc.* , 71 , 3179 , (1949) ;
- 24 - IKEHATA , A. and SHIMIZU , T. , "The solvent extraction and spectrophotometric determination of vanadium (V) with thenoyltrifluoroacetone" , *Bull. Chem. Soc. of Jpn* , 38(8) , 1385 , (1965) ;
- 25 - KRIVENKOVA , N. P. , PAVLENKO , L. I. SPIVAKOV , B. Ya. , POPOVA , I. A. , PLOTNIKOVA , T. S. , SHKINEV , V. M. , KARLAMOV , I. P. and ZOLOTOV , Yu. A. , "Extraction-spectrophotometric determination of trace impurities in steel" , *Russ. J. of Anal. Chem.* , 31(3) , 439 , (1976) ;
- 26 - KURMAIAH , N. , SATYANARAYANA , D. and PANDU RANGARAO , V. , "Extraction and spectrophotometric determination of vanadium (V) with 8-hydroxyquinoline" , *Talanta* , 14 , 495 , (1967) ;
- 27 - LEYGUE-ALBA , N. M. R. , "Extração líquido-líquido por fase única . Estudo da separação de molibdênio com com tiocianato-água-etanol-álcool amílico" , *Tese de Mestrado* , Instituto de Química , UNICAMP , Campinas , S.P. , (1982) ;

- 28 - LUKE , C. L. , "Spectrophotometric determination of traces of several metals in ferrous and nonferrous metals and alloys after isolation by iodide extraction", extraction" , *Anal.Chim.Acta* , 39 , 447 , (1967) ;
- 29 - MANZANO , M. F. F. L. , "Extração líquido-líquido por fase única . Estudo do comportamento de Cr , Mn , Fe , Co , Ni e Cu no sistema água-acetona-benzeno com acetil-acetona " , *Tese de Mestrado* , Instituto de Química , UNICAMP , (1978) ;
- 30 - MARTINS , J. W. , "Extração líquido-líquido por fase única . Estudo de separação no sistema Fe-Cu-Co com tenoiltrifluoroacetona e água-acetona-benzeno (ou ciclohexano) " , *Tese de Doutorado* , Instituto de Química , UNICAMP , (1974) ;
- 31 - MARTINS , J. W. \_\_\_\_\_  
página 118 ;
- 32 - MEL'CHAKOVA , N. V. , KRASNANSKAYA , N. A. , KHADZHIDEMETRIU , D. G. and PESHKOVA , V. M. , "Study of complex formation between vanadium (IV) and  $\beta$ -diketones by a distribution extraction method . Communication 2 . Complex formation between vanadium (IV) and thenoyl trifluoroacetone and dibenzoylmethane" , *Russ. J. of Anal. Chem.* , 26 , 1007 , (1971) ;
- 33 - MILAGRES , B. M. , "Extração líquido-líquido convencional de Fe , Co , Ni , Cu , Zn e Pb do extrato orgânico de uma extração por fase única" , *Tese de Mestrado* , Instituto de Química , UNICAMP , Campinas , S.P. , (1990) ;
- 34 - MILNER , G. W. C. , BARNETT , G. A. and SMALES , A. , "The determination of niobium and tantalum in uranium and zirconium-base alloys" , *Analyst* , 80 , 380 , (1955) ;
- 35 - MILNER , G. W. C. and EDWARDS , J. W. , "The determination of zirconium in its binary alloy with niobium and tantalum" , *Anal.Chim.Acta* , 13 , 230 , (1955) ;
- 36 - MINCZEWSKI , J. , CHWASTOWSKA , J. and DYBCZYNSKI ,

- R., "Separation and preconcentration methods in inorganic traceanalysis , John Wiley & Sons Inc. , New York , (1982) ;
- 37 - MOELER , T. , "Extraction and colorimetric estimation of certain metals as derivatives of 8-hydroxyquinoline", *Ind Eng.Chem.* 15(5) , 346 , (1943) ;
- 38 - MOSIER , R.W. , "Analytical chemistry of niobium and tantalum", Vol. 16 , 142 , Pergamon Press , The Mac Millan Co. , New York , (1964) ;
- 39 - MOORE , F. L. , "Metals analysis with thenoyltrifluoroacetone" . In : Symposium on solvent extraction in the analysis of metals , Special technical publication , 238 , ASTM 13-26 ,(1958) ;
- 40 - MORRISON , G. H. and FREISER , H. , "Solvent extraction in analytical chemistry" , John Wiley & Sons Inc. , New York , (1957) ;
- 41 - MOTTOLA , H. A. and Sandell , E. B. , "Extraction of bismuth as iodide with isoamylacetate and isoamyl alcohol" , *Anal. Chim. Acta* , 24 , 301 , (1961) ;
- 42 - MURATA , K. , YOKOYAMA , Y. and IKEDA , S. , "Homogeneous liquid-liquid extraction method . Extraction of iron(III) thenoyltrifluoroacetone by propylene carbonate , *Anal.Chem.* , 44(4) , 805 , (1972) ;
- 43 - NEVZOROV , A.N. , ONORRIENBKO , N.S. and MORDIVNOVA , S. N. , "Extraction of brilliant green fluortantalate by chloroform . Gravimetric determination of tantalum " , *Ind. Laboratory* , 36 , 1491 , (1970) ;
- 44 - PATEL , K. S. , DE , K. K. and MISHRA , R.K. , "N-Hydroxy-N,N-Diarylbenzamidine as a new extraction system for vanadium (V) in presence of carboxylic acids , phenols , aldehydes , thiocyanate , and azide " , *Sep.Sci.Technol* , 14(9) , 815 , (1979) ;
- 45 - POSKANZER , A.M. and FOREMAN , B.M. , "A summary of TTA extraction coefficients" , *J.Inorg.Nucl.Chem.* ,

16 , 323 , (1961) ;

- 46 - REID , J. C. and CALVIN , M. J. , "Some new diketones containing the trifluoromethyl group" , *J. Am. Chem. Soc.* , 72 , 2948 , (1950) ;
- 47 - REIS , E. L. , "Extração líquido-líquido por fase única . Estudo do comportamento de Y, La , Pr , Eu e Gd no sistema água-etanol-metilisobutilcetona" , *Tese de Mestrado* , Instituto de Química , UNICAMP , Campinas , S.P. , (1983) ;
- 48 - RITCEY , G. M. and ASHBROOK , A. W. , "Solvent extraction .Principles and applications to process metallurgy",Part II , 363 , Elsevier Sc. Publis.Co. , Amsterdam-Oxford-N.York , (1979) ;
- 49 - SANTOS FILHA , M.M. dos , "Extração líquido-líquido por fase única . Estudo do comportamento de Fe , Co , Ni e Cu com soluções de separação , de diferentes composições . Sistema água-etanol-metilisobutilcetona com tenoiltrifluoroacetona" , *Tese de Mestrado* , Instituto de Química , UNICAMP , Campinas , S. P. , (1987) ;
- 50 - SERON , L. H. , "Extração líquido-líquido por fase única . Estudo do sistema água-etanol-clorofórmio com 8-hidróxiquinolina e Al , Fe , Cu e Zn " , *Tese de Mestrado* , Instituto de Química , UNICAMP , Campinas , S.P. , (1981) ;
- 51 - SHESTIDESYATNAYA , N. , KISH , P. P. and MERENICH , A. V. , "Formation and extraction of methyl green iodo bismuthate" , *Russ. J. of Anal. Chem.* , 25(8) , 1547 , (1983) ;
- 52 - SHEVCHUK , A.I. , ALEMASOVA , A. S. and MAKHNO , Ya. A. , "Determination of bismuth in lead brasses by atomic absorption spectrometry with preliminary extraction" , *Ind. Laboratory* , 55 , 884 , (1989) ;
- 53 - SIGGIA , S. and HANNA , J. G. , "Analysis of three components systems containing two mutually immiscible components " , *Anal. Chem.* , 21(9) , 1086 , (1949) ;

- 54 - SILVA , E. A. B. , "Extração líquido-líquido por fase única . Estudo da técnica de bloqueio com Cu , Co e Ni . Sistema água-etanol-metilsobutilcetona" , *Tese Mestrado* , Instituto de Química , UNICAMP , Campinas , S.P. , (1983) ;
- 55 - SILVA , J. da , "Extração líquido-líquido por fase única de Fe , Cu e estudo de sinergismo para Co , Ni , Zn e U . Sistema água-acetona-benzeno e tenciltri-fluoroacetona e fosfato de tri n-butila" , *Tese de Mestrado* , Instituto de Química , UNICAMP , Campinas , S.P. , (1978) ;
- 56 - SILVA , J. F. da , "Extração líquido-líquido por fase única . Sistema água-etanol-metilsibutilcetona , no estudo de separação de Fe , Cu , Ni e Pb com tenciltrifluoroacetona" , *Tese de Mestrado* , Instituto de Química , UNICAMP , Campinas , S.P. , (1978) ;
- 57 - STARY , J. , "The solvent extraction of metal chelates" , Pergamon Press Ltd. , London , (1964) ;
- 58 - BELCHER , R. MARTIN , R. J. HENDERSON , D. E. , KAMALIZAD , A. and UDEN , P. C. , "Gas chromatography of divalent transition metalchelates" , *Anal. Chem.* 45(7) , 1197 , (1973) ;
- 59 - WERNING , J. R. , HIGBIE , K. B. , GRACE , J. T. , SPEECE , B. F. and GILBERT , H. L. , "Separation of tantalum and niobium by liquid-liquid extraction" , *Ind. Eng. Chem.* , 46(4) , 644 , (1954) ; (1954) ;
- 60 - WIESNER , H. J. C. and PARDY , W. C. , "Extraction of vanadium into isobutyl methyl ketone" , *Talanta* , 16 , 124 , (1968) ;
- 61 - ZAMORA , P. P. , "Extração líquido-líquido por fase única de Ce , Nd , Sm e Dy e estudo de separação de terras raras de monazita brasileira . Sistema água-etanol-MIC e HTTA" , *Tese de Mestrado* , Instituto de Química , UNICAMP , Campinas , S.P. , (1990) ;
- 62 - ZOLOTOV , Y. A. , KUZMIN , N. N. , PETRUKHIN , O. M. and SPIKAROV , B. Y. , "Liquid-liquid extraction inorganic analysis : current status and prospects" *Anal. Chim. Acta* , 180 , 173 , (1986) ;

63 - ZOLOTOV, Y.A., "Extraction of chelate compounds in analytical chemistry", Ann Arbor/Humphrey Science Publishers, London, (1970).

Anexo 01 : Construção dos diagramas de fase ternários para o sistema Água-etanol-MIC (metilisobutilcetona)

O aumento da concentração de ácido fluorídrico em alguns dos estudos preliminares de extração de nióbio por fase única descrito nos itens IV.2.2.1 e IV.2.2.2 mostraram que a extração melhorava e sugerindo que a miscibilidade dos componentes deveria sofrer modificações pois a separação de fases, quando do emprego de soluções aquosas de ácido fluorídrico de molaridade muito elevada era dificultada.

Para investigar se isso realmente ocorria e estudar a intensidade das mudanças foram efetuadas titulações de fase e a partir delas levantadas curvas de separação de fases para diferentes concentrações de ácido fluorídrico, iodeto de potássio e o efeito na separação de fases foi estudado.

Os resultados obtidos das titulações de fase são indicados nas tabelas A.1 e A.2 permitindo construir os diagramas ternários mostrados nas figuras A.1 e A.2 seguintes.

Conforme pode-se observar a miscibilidade do solvente orgânico e água aumenta sensivelmente nos dois casos aumentando a região onde a solução FU é homogênea apresentando uma única fase. Isso nos permitiu trabalhar com misturas mais ricas no solvente orgânico e ao mesmo tempo com maiores quantidades de ácido fluorídrico. Esses dois fatores favorecem a extração de nióbio (ou de tântalo) permitindo otimizar a extração, pois a razão molar metal/solvente é determinante na extração destes dois metais.

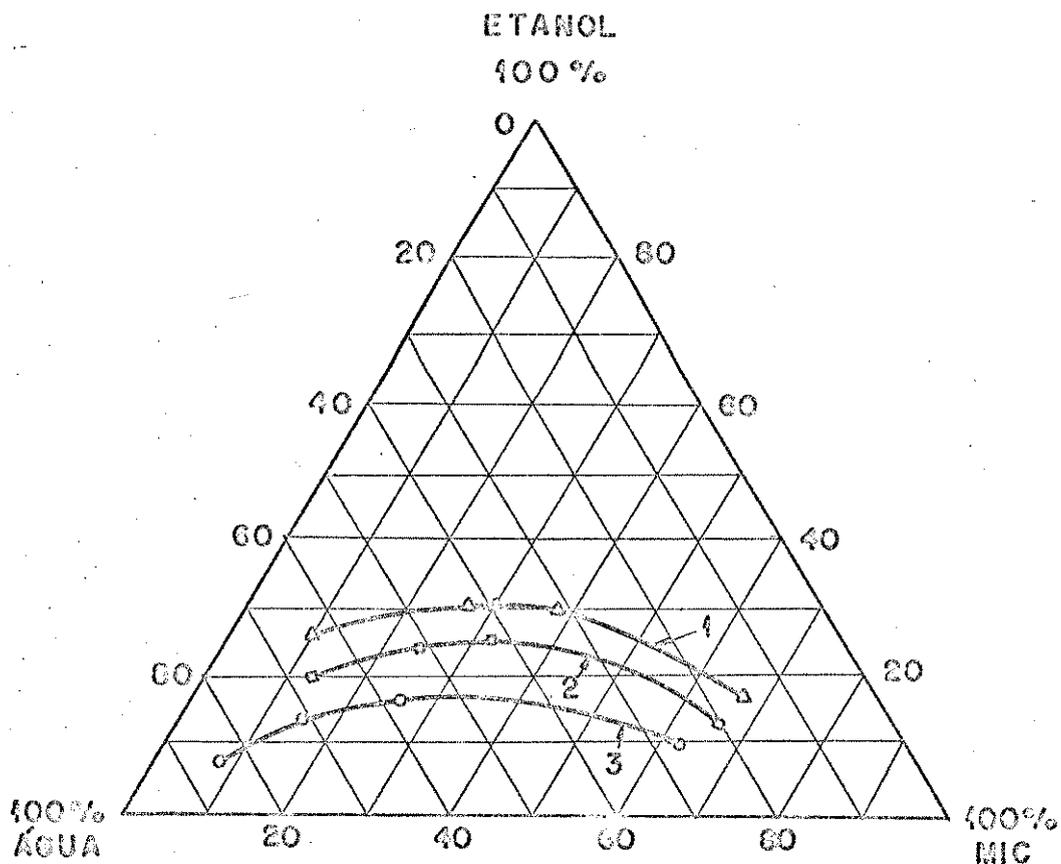


FIG. A.1- DIAGRAMA DE FASES PARA O SISTEMA ÁGUA ETANOL - MIC EMPREGANDO-SE SOLUÇÕES AQUOSAS DE ÁCIDO FLUORÍDRICO DE CONCENTRAÇÕES: (1) 11,1 (2) 5,6 E (3) 11,2 MOL. L<sup>-1</sup>.



Tabela A.1 : Resultados obtidos para a curva de separação de fases no sistema água-etanol-MIC por titulação com soluções aquosas de ácido fluorídrico

MIC	Etanol ( % )	Água	
10,6	26,1	60,7	(a)
31,3	30,8	37,8	
28,3	30,7	41,0	
38,4	30,2	31,4	
67,2	16,5	16,3	
13,5	22,1	64,4	(b)
26,2	25,8	48,0	
33,8	26,6	39,6	
66,2	17,0	16,8	
14,5	14,2	71,3	(c)
24,4	35,9	39,7	
27,4	18,0	54,6	

Observação : Titulação com solução aquosa de ácido fluorídrico respectivamente : (a) 1,1 , (b) 5,6 e (c) 11,2 mol.L<sup>-1</sup>

Tabela A.2 : Resultados obtidos para a curva de separação de fases no sistema água-etanol-MIC por titulação com soluções aquosas de iodeto de potássio

MIC	Etanol ( % )	Água	
75,7	14,0	10,3	(a)
67,3	16,5	16,2	
61,5	22,7	15,8	
56,7	28,8	34,5	
31,4	30,8	37,8	
29,7	29,3	41,0	
17,9	28,5	53,6	
14,6	28,8	56,6	
7,5	25,9	66,6	
7,1	24,3	68,6	
10,9	10,7	78,4	(b)
17,2	23,7	59,1	
26,7	21,0	52,3	
24,4	25,9	49,7	
62,3	15,3	22,4	
72,3	8,9	18,6	

Observação : Titulação com solução aquosa de iodeto de potássio respectivamente : (a) 0,52 e (b) 2,08 mol.L<sup>-1</sup>