

RAFAEL BAIOCO RUY

**EXTRAÇÃO DOS ÍONS Cu(II), Cd(II), Fe(III) E Zn(II) UTILIZANDO UM SISTEMA
AQUOSO BIFÁSICO CONSTITUÍDO PELO COPOLÍMERO L35 E O SAL Li₂SO₄**

Dissertação apresentada à
Universidade Federal de Viçosa,
como parte das exigências do
Programa de Pós-Graduação em
Agroquímica, para obtenção do
título de *Magister Scientiae*.

**VIÇOSA
MINAS GERAIS – BRASIL
2007**

**Ficha catalográfica preparada pela Seção de Catalogação e
Classificação da Biblioteca Central da UFV**

T

R985e
2007

Ruy, Rafael Baioco, 1982-
Extração dos íons Cu(II), Cd(II), Fe(III) e Zn(II)
utilizando um sistema aquoso bifásico constituído pelo
copolímero L35 e o sal Li_2SO_4 / Rafael Baioco Ruy.
– Viçosa, MG, 2007.
xix, 71f. : il. (algumas col.) ; 29cm.

Inclui apêndice.

Orientador: Luis Henrique Mendes da Silva.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de
Viçosa.

Referências bibliográficas: f. 61-67.

1. Metais - Análise. 2. Partição de fases. 3. Separação
(Tecnologia). I. Universidade Federal de Viçosa. II. Título.

CDD 22.ed. 543

RAFAEL BAIOCO RUY

EXTRAÇÃO DOS ÍONS Cu(II), Cd(II), Fe(III) E Zn(II) UTILIZANDO UM SISTEMA AQUOSO BIFÁSICO CONSTITUÍDO PELO COPOLÍMERO L35 E O SAL Li_2SO_4

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

APROVADA: 27 de novembro de 2007



Prof.^a Maria do Carmo H. da Silva
(Co-Orientadora)



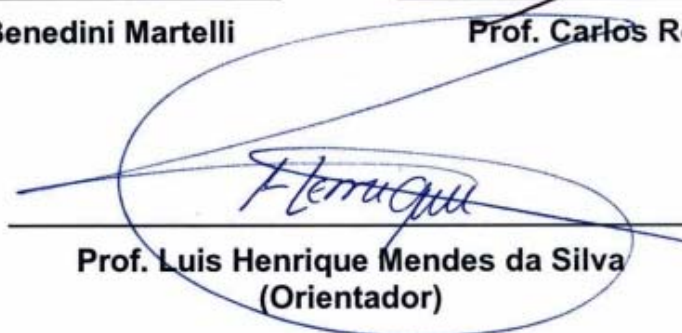
Prof. Luis Antônio Minim
(Co-Orientador)



Prof.^a Patrícia Benedini Martelli



Prof. Carlos Roberto Bellato



Prof. Luis Henrique Mendes da Silva
(Orientador)

A todos que infelizmente se foram, mas deixaram suas boas ações marcadas em nossos corações, deixo minha homenagem e dedico este trabalho.

*Já a você, minha “Grande Pequerrucha”,
eu escolhi dedicar minha vida!*

Há sofrimentos que são necessários, castigam as pessoas, mas as transformam, deixando-as preparadas para vida e plena felicidade.

Rafael Baioco Ruy

AGRADECIMENTOS

A Universidade Federal de Viçosa pela oportunidade de realizar este trabalho e por me acolher durante 6,5 anos.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo auxílio financeiro.

Ao orientador e professor Luis Henrique Mendes da Silva pela orientação, ensinamentos, incentivo, paciência, respeito e compreensão. (-_-)

A professora Maria do Carmo Hespanhol da Silva pela constante orientação e cobrança, pelas sugestões e pelo respeito.

A minha amável e adorável noiva Leidiana Cao pela constante presença, incentivo, atenção, preocupação, paciência, respeito, amor, carinho e pelo verdadeiro exemplo de otimismo, perseverança, dedicação e vitória. Obrigado por tornar minha vida ainda mais agradável!

A minha amável e adorável família (Ida, Luiz, Raquel e Renan) por ser especial e me tratar de forma especial e por me preencher de amor, carinho e atenção. Desculpe-me pelos momentos que não correspondi.

Aos grandes amigos e colegas de trabalho João Paulo Martins e Gilberto Maia de Brito, pela distinta amizade, companheirismo, brincadeiras, conselhos, inúmeros favores, respeito às diferenças e honestidade.

A todos os colegas de trabalho pela amizade, respeito às diferenças, colaboração e troca de idéias. Obrigado pela oportunidade de trabalhar num ambiente em que as pessoas se respeitam de verdade.

Aos professores Patrícia Benedini Martelli, Carlos Roberto Bellato, Maria do Carmo Hespanhol da Silva e Luis Antônio Minim por aceitarem o convite para participação desta banca de defesa e por suas contribuições.

Aos professores Luis Antônio Minim e Jane Sélia dos Reis Coimbra pela co-orientação.

Ao Ricardo Natalino pela realização de inúmeras análises.

Aos professores Marcelo Ribeiro Leite de Oliveira, Mayura Marques Magalhães Rubinger e Luis Henrique Mendes da Silva pela carta de recomendação para ingresso no programa de mestrado em Agroquímica.

Ao professor Edilton de Souza Barcellos pelo constante apoio ao grupo QUIVECOM.

A Ana e família por permitir que eu morasse tranqüilo por 6,5 anos no meu cafofo especial (8,3 m²) do banheiro rosa, pela atenção e preocupação, por me emprestar o telefone, pegar minhas roupas no varal, limpar o mármore da janela, atender meus amigos, vigiar meu cafofo e, principalmente por tolerar minhas músicas de maluco sempre na maior altura e a qualquer horário.

A vizinha Maria do Carmo pela preocupação, imensa prestatividade e exemplo de educação.

Aos falsos, aos invejosos, aos que me desejaram mal e aos que tentaram me prejudicar, por tornar mais difícil esta batalha e mais significativa minha vitória.

A todos que de alguma forma torceram e/ou colaboraram para conclusão deste trabalho.

Ah sim! Um grande e especial abraço para o amigão Piruka também!

1º colocado hein! Valeu!

BIOGRAFIA

RAFAEL BAIOCO RUY, filho de Luiz Cláudio Ruy e Ida Palmira Baioco Ruy, nasceu em 25 de maio de 1982, na cidade de Linhares, Espírito Santo.

Em abril de 2001, ingressou no curso de Química da Universidade Federal de Viçosa, diplomando-se com o título de Licenciatura e Bacharelado em maio de 2006.

Estagiou 1300 horas na Universidade Federal de Viçosa, nas áreas de Química Analítica e Ambiental, Instrumentação Química e Química da Madeira.

Entre outubro de 2003 e julho de 2004 foi monitor nível I da Universidade Federal de Viçosa, atuando na disciplina QUI 119 - Laboratório de Química Analítica.

Entre agosto de 2004 e julho de 2005 foi bolsista de iniciação científica (CNPq), desenvolvendo o projeto “Avaliação da aplicação combinadas dos processos foto-Fenton e biológico no tratamento de efluentes da indústria de celulose e papel”.

Foi primeiro colocado no concurso de pós-graduação em Agroquímica, em nível de mestrado, na Universidade Federal de Viçosa, matriculou-se em maio de 2006, obteve bolsa de pesquisa da CAPES e submeteu a defesa de dissertação em novembro de 2007.

SUMÁRIO

	RESUMO	ix
	ABSTRACT	xi
	SÍMBOLOS E ABREVIATURAS	xiii
	ÍNDICE DE FIGURAS	xvi
	ÍNDICE DE TABELAS	xix
1	INTRODUÇÃO	1
2	REVISÃO DE LITERATURA	2
2.1	Sistema aquoso bifásico	2
2.2	Copolímeros: conceitos, estrutura molecular e propriedades em meio aquoso	5
2.3	Aplicações dos sistemas aquosos bifásicos	11
2.3.1	Partição de biopartículas	11
2.3.2	Extração de íons metálicos	12
2.3.2.1	Extração de íons metálicos na ausência de agentes extratores	13
2.3.2.2	Extração de íons metálicos na presença de agentes extratores solúveis em água.	15
2.3.2.3	Extração de íons metálicos utilizando um complexante ligado ao polímero	22
2.4	Modelos que explicam o comportamento da partição de solutos em sistemas aquosos bifásicos	23
2.4.1	Modelo de Rogers e colaboradores	23
2.4.2	Modelo de Haynes e colaboradores	28
3	O PROBLEMA CIENTÍFICO	31
4	OBJETIVOS	31
5	MATERIAIS E METODOLOGIA	32
5.1	Materiais e reagentes	33
5.2	Metodologia	33
5.2.1	Escolha da composição global	32
5.2.2	Preparo das soluções	34
5.2.3	Construção do sistema aquoso bifásico	36
5.2.4	Coleta e diluição das fases, quantificação dos íons metálicos e cálculo da porcentagem de extração	37

5.2.5	Considerações sobre o equilíbrio termodinâmico	38
6	RESULTADOS E DISCUSSÃO	38
6.1	Extração de íons metálicos na presença de NaSCN	39
6.2	Efeito da natureza do eletrólito sobre a eficiência da extração	43
6.3	Extração de íons metálicos na presença de KI	47
6.4	Extração de íons metálicos na presença de 1N2N	49
6.5	Extração de íons metálicos na presença de 1N2N em diferentes valores de pH	52
6.6	Extração de íons metálicos na presença de PAN em diferentes valores de pH	56
7	CONCLUSÃO	59
8	REFERÊNCIAS	61
9	APÊNDICE	68

RESUMO

RUY, Rafael Baioco, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, novembro de 2007. **Extração dos íons Cu(II), Cd(II), Fe(III) e Zn(II) utilizando um sistema aquoso bifásico constituído pelo copolímero L35 e o sal Li_2SO_4 .** Orientador: Luis Henrique Mendes da Silva. Co-Orientadores: Maria do Carmo Hespanhol da Silva, Jane Sélia dos Reis Coimbra e Luis Antônio Minim.

Neste trabalho estudou-se, separadamente, o comportamento da extração dos íons metálicos Cd(II), Cu(II), Fe(III) e Zn(II) em sistemas aquosos bifásicos (SAB) formados pelo copolímero tribloco L35 ($\langle M_n \rangle = 1900 \text{ g mol}^{-1}$) e o sal Li_2SO_4 , na presença de agentes extratores solúveis e insolúveis em água. Os agentes extratores tiocianato (SCN^-), iodeto (I^-), 1-nitroso-2-naftol (1N2N) e 1-(2-piridilazo)-2-naftol (PAN) foram empregados separadamente. Uma concentração de íons metálicos fixa e igual $0,50 \text{ mmol kg}^{-1}$, e uma concentração crescente dos agentes extratores SCN^- , I^- e 1N2N foi empregada no SAB. Na ausência do agente extrator, todos os íons metálicos apresentaram um valor de porcentagem de extração insignificante. No entanto, a adição de uma pequena quantidade do agente extrator promoveu a transferência dos íons metálicos para a fase enriquecida em copolímero. Quando se empregou o agente extrator SCN^- , os íons metálicos Cd(II), Fe(III) e Zn(II) foram extraídos quantitativamente para a razão $[\text{SCN}^-]/[\text{M}^{n+}]$ superior a 600, sendo que a prioridade da extração seguiu a ordem $\text{Zn(II)} > \text{Fe(III)} > \text{Cd(II)}$. A substituição do agente extrator SCN^- pelo I^- produziu resultados bastante distintos. Os íons metálicos Cd(II) foram extraídos quantitativamente para fase enriquecida em copolímero, enquanto os demais íons permaneceram na outra fase, quando a razão $[\text{I}^-]/[\text{M}^{n+}]$ foi superior a 75. Quando o agente extrator 1N2N foi empregado em concentração crescente, para o valor de pH igual a 6,0, os íons Cd(II) e Fe(III) foram extraídos no máximo em 25 %, para a razão $[\text{1N2N}]/[\text{M}^{n+}]$ igual a 5. Também foi avaliado o efeito que pH exerce sobre a eficiência da extração. Estes experimentos foram conduzidos num valor de concentração fixa para os íons metálicos e para o agente extrator, e numa faixa de pH que variou de 1 a 13. A concentração de íons metálicos foi $0,50 \text{ mmol kg}^{-1}$ e a concentração dos agentes extratores 1N2N e PAN foram $2,5$ e $1,5 \text{ mmol kg}^{-1}$, respectivamente.

De modo geral, a eficiência da extração aumentou com o aumento de pH, exceto para o valor de pH igual a 13, devido à formação de complexos metal-hidroxila. O valor de pH igual a 11 foi o mais adequado na extração de todos os íons metálicos. Os íons Cd(II), Cu(II), Fe(III) e Zn(II) foram extraídos em 71, 34, 100 e 100 %, respectivamente, quando o agente extrator 1N2N foi empregado em pH igual a 11. Já para o emprego do agente extrator PAN, os íons Cd(II) foram extraídos em 81 % para o mesmo valor de pH. A eficiência da extração foi influenciada por variáveis como: natureza química do eletrólito e do agente extrator, constante de estabilidade metal-sulfato, metal-complexante e metal-hidroxila, quantidade de agente extrator adicionada ao SAB, pH e interações complexo/copolímero.

ABSTRACT

RUY, Rafael Baioco, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, november of 2007. **Extraction of the ions Cu(II), Cd(II), Fe(III) and Zn(II) using aqueous biphasic system constituted by the copolymer L35 and the salt Li₂SO₄.** Adviser: Luis Henrique Mendes da Silva. Co-Advisers: Maria do Carmo Hespanhol da Silva, Jane Sélia dos Reis Coimbra and Luis Antônio Minim.

In this work, the extraction behavior of the metal ions Cd(II), Cu(II), Fe(III) and Zn(II) has been separately investigated in aqueous biphasic systems (ABS) formed by the triblock copolymer (*Pluronic* L35, $\langle M_n \rangle = 1900 \text{ g mol}^{-1}$) and the salt Li₂SO₄, in the presence of extractant agents either soluble or insoluble in water. The extractant thiocyanate (SCN⁻), iodide (I⁻), 1-nitroso-2-naphthol (1N2N) and 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol (PAN) were used separately. A constant concentration of metal ions (0.50 mmol kg⁻¹), with different extractants concentration of the extractants SCN⁻, I⁻ and 1N2N were used in ABS. In the absence of the extractant agent, all metal ions showed insignificant partitioning to the top phase. However, the addition of low amounts of the extractant promoted the transfer of the metal ions to the phase enriched in copolymer. The use of SCN⁻ promoted the extraction of metal ions in the order Zn(II) > Fe(III) > Cd(II). This order was observed at ratio $[\text{SCN}^-]/[\text{M}^{n+}] < 600$, and above this ratio the extraction was quantitative. The substitution of the SCN⁻ by the I⁻ produced different results. The metal ions Cd(II) were quantitatively extracted to the copolymer enriched phase, while the other ions remained in the other phase and this behavior was observed with the ratio $[\text{I}^-]/[\text{M}^{n+}] > 75$. The 1N2N was used in different concentration at pH = 6,0 and de ion Cd(II) and Fe(III) had extraction rates as high as 25 %, at ratio $[\text{1N2N}]/[\text{M}^{n+}] = 5$. The effect of pH on the extraction was analyzed in the range 1-13. The concentration of metal ions was 0.50 mmol kg⁻¹ and the 1N2N and PAN were 2.5 and 1.5 mmol kg⁻¹, respectively. In general, the efficiency of the extraction increased with the pH increase, except for the pH value equal to 13, due to the formation of metal-hydroxyl complexes. The pH = 11 was the most appropriate in the extraction of all of the metal ions. The ions Cd(II), Cu(II), Fe(III) and Zn(II) were extracted by 1N2N (pH = 11) and the extraction values for this ions were 71, 34, 100 and

100 %, respectively. The use of PAN to extract Cd(II) yielded 81 % extraction (pH = 11). The efficiency of the extraction was influenced by variables as: chemical nature of the electrolyte and the extractant agent, stability constant of metal-sulfate, metal-complexant and metal-hydroxyl, amount of extractant agent added to ABS, pH and complex/copolymer interactions.

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

Φ_i^{FS} e Φ_i^{FI} – Fração Volumétrica do componente “i” na fase superior e inferior, respectivamente

% E – Porcentagem de Extração

($H_3PO_4 \cdot 12WO_3 \cdot nH_2O$) – Ácido Fosfotúngstico

(IDA-PEO) – PEO-ácido Iminodiacético

($K_{10}P_2W_{17}O_{61} \cdot nH_2O$) – Fosfotungstato de Potássio

(L-Asp-PEO) – PEO-ácido Aspártico

(TED-PEO) – PEO-tris(carboximetilato)etileno diamina

$[Co(NO_2)_6]^{3-}$ – Ânion Hexanitrocobaltato

$[Fe(CN)_5NO]^{2-}$ ou NP^{2-} – Ânion Pentacianonitrosilferrato ou, comumente, Nitroprussiato

$\langle M \rangle_{mássica}$ – Massa Molar Média Mássica

$\langle M_n \rangle$ ou $\langle M \rangle_{numérica}$ – Massa Molar Média Numérica

1N2N – 1-nitroso-2-naftol

AAS – Espectrometria de Absorção Atômica

AC – Alizarina Complexona

AM – Azul de Metiltimol

AX – Alaranjado de Xilenol

C_{pol}^{FS} e C_{pol}^{FI} – Composição de polímero na fase superior e inferior, respectivamente

C_{sal}^{FS} e C_{sal}^{FI} – Composição de sal na fase superior e inferior, respectivamente

CG – Composição Global

CLA – Comprimento da Linha de Amarração

CMC – Concentração Micelar Crítica

DHPMIAA – 1,3-diidroxifenil-metilaminodiacético

D_i – Coeficiente de Distribuição do componente “i”

DMF – Dimetilformamida

ELL – Extração Líquido-Líquido

EO – Unidade monomérica de óxido de etileno

E_{xx} – Par Potencial i-i, i-S ou S-S

FAAS – Espectrometria de Absorção Atômica com Chama

FS e FI – Fase Superior e Inferior, respectivamente

G – Ponto de Composição Global

ICP-OES – Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma Indutivamente Acoplado

K_e (reação “i”) – Constante de Estabilidade para Reação “i”

K_i ou K_i^{SAB} – Coeficiente de Partição do componente “i” no SAB

K_i^{micelas} – Coeficiente de Partição do componente “i” no entre os meios intra e extramicelar na fase superior

LA – Linha de Amarração

LB – Linha Binodal

M_i – Massa Molar do Componente “i”

M_{R1} e M_{R2} – Massa Molar dos Grupos Funcionais R₁ e R₂, respectivamente

n e m – Grau de Polimerização

n^{FS} e n^{FI} – Número de espécies químicas na fase superior e inferior, respectivamente

-NO – Grupo Nitrosil

-NO₂ – Grupo Nitro

PAN – 1-(2-piridilazo)-2-naftol

PAR – 4-(2-piridilazo)-resorcinol

PEO – Polímero Poli(óxido e etileno)

PPO – Polímero Poli(óxido de propileno)

PO – Unidade monomérica de óxido de propileno

Q – Índice de Polimolecularidade

S e I – Composição da fase superior e inferior, respectivamente

SAB – Sistema(s) Aquoso(s) Bifásico(s)

TAN – 1-(2-tiazolilazo)-2-naftol

TAR – 4-(2-tiazolilazo)-resorcinol

TcO₄⁻ – Ânion Pectenato

V^{FS} e V^{FI} – Volume da fase superior e inferior, respectivamente

W_{is} – Par Potencial estabelecido entre os componentes “i” e “S”

Z – Número de Pares Potenciais estabelecidos pelo componente “i” ou “S” com o meio

Δ_{hid}G° – Variação da Energia Livre de Gibbs Padrão de Hidratação

Δ_{hid}H° – Variação de Entalpia Padrão de Hidratação

Δ_{mix}G – Variação da Energia Livre de Gibbs de Mistura

Δ_{sep}G – Variação da Energia Livre de Gibbs de Separação de Fases

ρ – Números de sítios reticulares por unidade de volume

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1	Diagrama de fases, expresso em coordenadas retangulares, de um SAB formado por copolímero L35 ($\langle M_n \rangle = 1900 \text{ g mol}^{-1}$), Li_2SO_4 e água, a $(25,0 \pm 0,1) \text{ }^\circ\text{C}$.	3
Figura 2	Composições química associadas a um ponto de mistura do SAB constituído por copolímero L35 ($\langle M_n \rangle = 1900 \text{ g mol}^{-1}$), Li_2SO_4 e água, a $(25,0 \pm 0,1) \text{ }^\circ\text{C}$.	4
Figura 3	Estrutura molecular da unidade monomérica repetitiva do (a) óxido de etileno e (b) óxido de propileno.	6
Figura 4	Estrutura molecular de um copolímero tribloco formado por PEO–PPO–PEO.	7
Figura 5	(a) Macromolécula do copolímero L35, (b) SAB formado pelo copolímero L35 e o sal sulfato de lítio, (c) complexo metálico ou agente extrator acondicionados nos domínios hidrofóbicos.	10
Figura 6	Extração de íons metálicos num SAB formado pela mistura de 3,0 g de PEO 4000 50 % (m/m), 6,0 g de Na_2SO_4 20,0 % (m/m), 0,1 g de H_2SO_4 e presença do agente extrator KSCN em quantidades crescentes. A concentração de íons metálicos no sistema variou de 10 a 25 mg L^{-1} e a temperatura foi de $(25 \pm 0,1) \text{ }^\circ\text{C}$.	18
Figura 7	Extração de íons metálicos num SAB formado pela mistura de 3,0 g de PEO 4000 50 % (m/m), 6,0 g de Na_2SO_4 20,0 % (m/m), 0,1 g de H_2SO_4 e presença do agente extrator KI em quantidades crescentes. A concentração de íons metálicos no sistema variou de 10 a 25 mg L^{-1} e a temperatura foi de $(25 \pm 0,1) \text{ }^\circ\text{C}$.	19
Figura 8	Coefficientes de distribuição de íons metálicos medidos num SAB formado pela mistura de 1 mL de PAN $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ solubilizado em PEO 2000 40 % (m/m) com 1 mL de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ $3,5 \text{ mol L}^{-1}$. Os valores de pH indicados foram medidos na fase rica em sal após a formação do SAB.	20
Figura 9	Coefficientes de distribuição de íons metálicos medidos num SAB formado pela mistura de 1 mL de TAN $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ solubilizado em PEO 2000 40 % (m/m) com 1 mL de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ $3,5 \text{ mol L}^{-1}$. Os valores de pH indicados foram medidos na fase rica em sal após a formação do SAB.	20
Figura 10	Estrutura tridimensional da água líquida.	23

Figura 11	Razão de distribuição do íon pertecnetato em função da $\Delta_{\text{Hid}}G^\circ$ da solução estoque de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ empregado no preparo de um SAB constituído por 40 % (m/m) de PEG 2000.	24
Figura 12	Razão de distribuição do íon pertecnetato em função da $\Delta_{\text{Hid}}G^\circ$ da solução estoque dos diferentes sais formadores de um SAB constituído por 40 % (m/m) de PEG 2000.	25
Figura 13	Razão de distribuição de três diferentes ânions caotrópicos em função de sua $\Delta_{\text{Hid}}G^\circ$ em SAB constituídos por $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ e PEG 2000.	25
Figura 14	Razão de distribuição de seis diferentes íons metálicos em função de sua $\Delta_{\text{Hid}}G^\circ$ em SAB constituídos por NaOH, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ou K_2CO_3 e PEG 2000.	26
Figura 15	Extração dos íons metálicos (Δ) Cd(II), (!) Fe(III) e (7) Zn(II) no SAB formado por copolímero L35 (29,56 % m/m) e Li_2SO_4 (11,20 % m/m) na presença do agente extrator SCN^- . Temperatura igual a $(25,0 \pm 0,1)^\circ\text{C}$, $[\text{M}^{n+}]$ igual a $0,50 \text{ mmol kg}^{-1}$ e pH igual 6,0 para os íons Cd(II) e Zn(II) e 0,80 para os íons Fe(III).	39
Figura 16	Extração dos íons metálicos (Δ) Cd(II), (!) Fe(III) e (7) Zn(II) no SAB formado por copolímero L35 (29,56 % m/m) e Li_2SO_4 (11,20 % m/m) e (M) Cd(II), (∇) Fe(III) e (8) Zn(II) no SAB formado por copolímero L35 (27,73 % m/m) e Na_2SO_4 (11,01 % m/m), ambos na presença do agente extrator SCN^- . Temperatura: $(25,0 \pm 0,1)^\circ\text{C}$.	43
Figura 17	Diagramas de fases para os SAB formados por (.) copolímero L35/ Li_2SO_4 e (.) copolímero L35/ Na_2SO_4 , ambos a $(25,0 \pm 0,1)^\circ\text{C}$.	44
Figura 18	Modelo de interação cátion-PEO. Representação esquemática da estrutura do pseudopolicátion formado em solução aquosa. Legenda: (.) carbono, (.) oxigênio, (.) hidrogênio, (.) cátion do eletrólito formador do SAB e (.) ânion do eletrólito formador do SAB.	45
Figura 19	Extração dos íons metálicos (Δ) Cd(II) e (!) Fe(III) no SAB formado por copolímero L35 (29,56 % m/m) e Li_2SO_4 (11,20 % m/m) na presença do agente extrator KI. Temperatura igual a $(25,0 \pm 0,1)^\circ\text{C}$, $[\text{M}^{n+}]$ igual a $0,50 \text{ mmol kg}^{-1}$ e pH igual 6,0 para os íons Cd(II) e 0,80 para os íons Fe(III).	46

- Figura 20** Extração dos íons metálicos (Δ) Cd(II) e (!) Fe(III) no SAB formado por copolímero L35 (29,56 % m/m) e Li_2SO_4 (11,20 % m/m) na presença do agente extrator 1N2N. Temperatura igual a $(25,0 \pm 0,1)^\circ\text{C}$, $[\text{M}^{n+}]$ igual a $0,50 \text{ mmol kg}^{-1}$ e $\text{pH} = 6,0$. 50
- Figura 21** Extração dos íons metálicos (Δ) Cd(II), (,) Cu(II), (!) Fe(III) e (7) Zn(II) no SAB formado por copolímero L35 (29,56 % m/m) e Li_2SO_4 (11,20 % m/m) em diferentes valores de pH na presença do agente extrator 1N2N. Temperatura: $(25,0 \pm 0,1)^\circ\text{C}$, $[\text{M}^{n+}] = 0,50 \text{ mmol kg}^{-1}$ e $[1\text{N}2\text{N}] = 2,5 \text{ mmol kg}^{-1}$. 52
- Figura 22** Curva de complexação para formação do complexo $\text{Cd}(\text{PAN})_2$ em função do pH da fase aquosa empregando-se (a) DMF e (b) clorofórmio como solvente orgânico extrator. 56
- Figura 23** Extração do íon metálico (Δ) Cd(II) no SAB formado por copolímero L35 (29,56 % m/m) e Li_2SO_4 (11,20 % m/m) em diferentes valores de pH e na presença do agente extrator PAN. Temperatura: $(25,0 \pm 0,1)^\circ\text{C}$, $[\text{M}^{n+}] = 0,50 \text{ mmol kg}^{-1}$ e $[\text{PAN}] = 1,5 \text{ mmol kg}^{-1}$. 56

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1	Biopartículas particionadas em diferentes SAB	11
Tabela 2	Coeficiente de partição dos íons Na ⁺ , Cs ⁺ , Ca ²⁺ , Sr ²⁺ e Ba ²⁺ em SAB formado por PEO 2000 e diferentes eletrólitos.	13
Tabela 3	Agentes extratores empregados na extração de íons metálicos em SAB.	16
Tabela 4	Coeficientes de distribuição de diferentes íons metálicos no SAB constituído por PEO 2000 e K ₂ CO ₃ na presença de 0,020 mol L ⁻¹ de agente extrator.	17
Tabela 5	Nomenclatura de fórmula estrutural de complexantes derivados do polímero PEO	22
Tabela 6	Condições de trabalho para análise dos íons metálicos por FAAS	38

1. INTRODUÇÃO

A Extração Líquido-Líquido (ELL) é uma técnica caracterizada pela transferência de solutos entre duas fases em equilíbrio termodinâmico, tendo como objetivos: (i) melhorar a seletividade de uma técnica de detecção, separando o elemento de interesse dos constituintes majoritários de uma matriz ou somente separar os interferentes mais significativos e (ii) elevar a sensibilidade, concentrando o analito ou isolando-o numa fase, onde é observado aumento de sinal analítico [1].

As técnicas de ELL que empregam solventes orgânicos são bastante utilizadas para a extração, purificação e pré-concentração de analitos. Estas técnicas permitem a utilização de diferentes solventes orgânicos e agentes extratores [2], além da possibilidade de mecanização e automação, como sistemas em batelada ou fluxo [3], o que as tornam potencialmente eficiente. Apesar dos atrativos, estas técnicas não condizem com os princípios da Química Verde [4], por empregarem solventes tóxicos, cancerígenos e/ou inflamáveis [5]. Desta forma, o desenvolvimento de técnicas ambientalmente seguras torna-se necessário.

Sistema Aquoso Bifásico (SAB) é uma técnica de ELL alternativa e promissora que atende aos objetivos e propostas anteriormente comentadas. Trata-se de sistemas constituídos pela mistura de um polímero e um eletrólito (ou dois polímeros configuracionalmente distintos) em meio aquoso, em condições termodinâmicas específicas, gerando duas fases líquidas em equilíbrio termodinâmico [6]. Estes sistemas são providos de uma série de vantagens, como a utilização de polímeros biodegradáveis e reutilizáveis, e reagentes de baixo custo. Além disso, são simples de serem construídos e altamente eficientes. Água é um componente presente em grande quantidade em ambas as fases e solventes orgânicos não são empregados. Estas características fazem dos SAB uma técnica ambientalmente segura e condizente com os princípios de Química Verde [7].

A formação dos SAB foi descoberta por Beijerinck em 1896 ao misturar soluções aquosas de gelatina e ágar ou gelatina e amido solúvel, em uma dada faixa de temperatura e concentração. Estes sistemas formaram misturas turvas

que, em repouso, separaram espontaneamente em duas fases líquidas límpidas. A fase mais densa era enriquecida em ágar (ou amido) e a fase superior em gelatina, sendo que a água era o componente majoritário em ambas as fases [8,9].

No entanto, a primeira aplicação em SAB surgiu apenas em 1956 com os trabalhos de Per-Åke Albertsson, que deixou evidente para a comunidade científica a grande potencialidade de aplicação destes sistemas para a partição/purificação de materiais biológicos, desde proteínas até células [10].

Já a extração de íons metálicos, objetivo deste trabalho, foi iniciada apenas em 1984 por Zvarova [11], que estudou a extração destes íons na presença de agentes extratores solúveis em água. De 1995 a atualidade, Rogers e colaboradores publicaram inúmeros trabalhos referentes à partição de íons metálicos, sendo que o comportamento da partição destes íons foi explicado por um modelo desenvolvido pelo próprio grupo, a ser comentado. Em 2006, foi desenvolvido pela primeira vez um SAB que emprega agente extrator pouco solúvel em água para extração de íons metálicos [12], o que era uma limitação dos SAB até então estudados, segundo Rogers [13].

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1. Sistema aquoso bifásico

A formação espontânea de um SAB ocorre quando os três componentes são misturados em proporções adequadas, numa dada faixa de temperatura e pressão, resultando num sistema com variação da energia livre de Gibbs de mistura positiva ($\Delta_{\text{mix}}G > 0$) e com variação da energia livre de Gibbs de separação de fases negativa ($\Delta_{\text{sep}}G < 0$)

A construção de um SAB é baseada num diagrama de fases, uma ferramenta fundamental para obtenção destes sistemas. A Figura 1 é um diagrama de fases do tipo retangular típico de um SAB. Este diagrama foi obtido pela mistura dos componentes copolímero L35, Sulfato de Lítio (Li_2SO_4) e água, a temperatura de $(25,0 \pm 0,1)^\circ\text{C}$ [14].

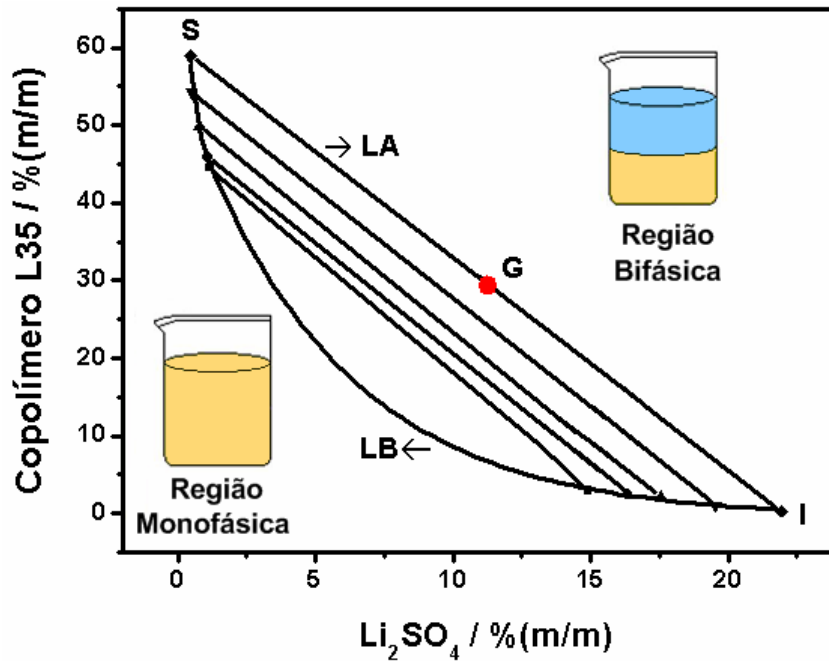


Figura 1. Diagrama de fases, expresso em coordenadas retangulares, de um SAB formado por copolímero L35 ($\langle M_n \rangle = 1900 \text{ g mol}^{-1}$), Li_2SO_4 e água, a $(25,0 \pm 0,1) \text{ }^\circ\text{C}$ [14].

A ordenada é a concentração de copolímero (m/m) e a abscissa é a concentração do eletrólito (m/m). G, por exemplo, é um ponto de Composição Global (CG) do sistema, que gera duas fases líquidas em equilíbrio termodinâmico, a Fase Superior (FS), de composição S, enriquecida com o copolímero, e a Fase Inferior (FI), de composição I, enriquecida com o eletrólito, sendo que o componente água está presente em grande quantidade em ambas as fases, conforme Figura 2. LA é a Linha de Amarração que une dois pontos, que determinam a concentração de duas fases em equilíbrio termodinâmico (S e I). Qualquer ponto de composição global localizado sobre a mesma linha de amarração gera fases superiores com propriedades termodinâmicas intensivas idênticas, tais como, composição, densidade e viscosidade, no entanto, gera fases com propriedades termodinâmicas extensivas distintas, tal como, a massa. O mesmo princípio se aplica às fases inferiores. O Comprimento da Linha de Amarração (CLA) é um número que expressa o quão diferente são as propriedades termodinâmicas intensivas entre as fases geradas e, quanto maior o valor desta propriedade termodinâmica (CLA), mais eficiente é a extração/partição do(s) soluto(s) de interesse analítico. LB é a Linha Binodal e, qualquer ponto de composição

global localizado na região côncava desta linha gera sistema heterogêneo, ao passo que nas outras regiões do diagrama o sistema é homogêneo.

O parâmetro CLA é também muito importante em estudos termodinâmicos voltados a SAB e pode ser calculado pela Equação 1, em que, C_{pol}^{FS} e C_{pol}^{FI} são as concentrações de polímero na FS e FI, respectivamente, e C_{sal}^{FS} e C_{sal}^{FI} são as concentrações de sal na FS e FI, respectivamente.

$$CLA = \sqrt{(C_{pol}^{FS} - C_{pol}^{FI})^2 + (C_{sal}^{FS} - C_{sal}^{FI})^2} \quad (1)$$

A Figura 2 mostra a composição da FS e FI gerada por um SAB de composição global definida pelo ponto G da Figura 1 [14].

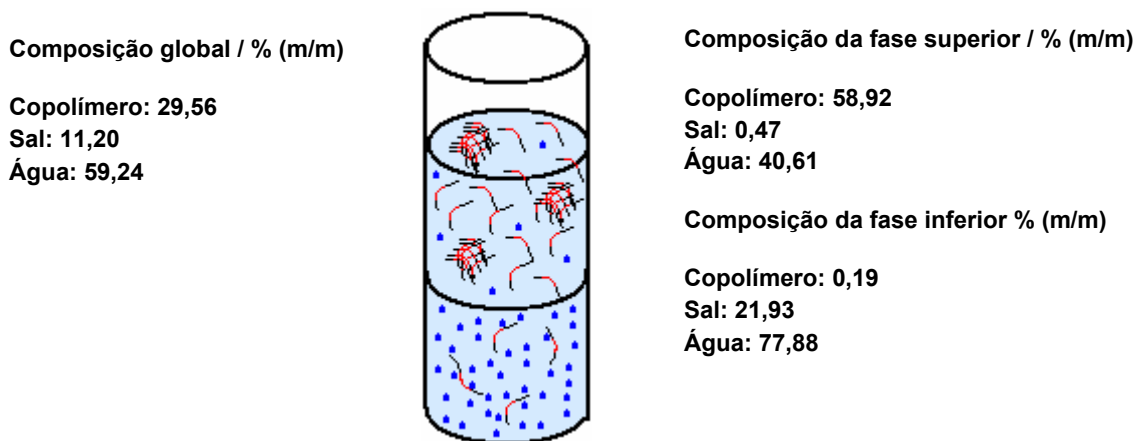


Figura 2. Composições química associadas a um ponto de mistura do SAB constituído por copolímero L35 ($\langle M_n \rangle = 1900 \text{ g mol}^{-1}$), Li_2SO_4 e água, a $(25,0 \pm 0,1) \text{ }^\circ\text{C}$ [14].

Solutos, quando presentes num SAB, se particionam/distribuem entre as duas fases. Quando estes solutos são íons metálicos, sua quantificação em ambas as fases, ou na fase de interesse, pode ser realizada principalmente por métodos radiométricos [15], espectrometria de absorção atômica (AAS) [16] e espectrometria de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) [17]. Alguns parâmetros importantes podem ser calculados após a análise quantitativa desses solutos, como o coeficiente de partição (K_M ,

Equação 2), o coeficiente de distribuição (D_M , Equação 3) e a porcentagem de extração (% E, Equação 4).

K_M é calculado pela razão entre a concentração de uma única espécie do íon metálico na FS e a mesma espécie deste íon na FI.

$$K_M = \frac{[M^{n+}]_{FS}}{[M^{n+}]_{FI}} \quad (2)$$

D_M é calculado pela razão entre a concentração de todas as espécies do íon metálico na FS e a todas as espécies deste íon na FI.

$$D_M = \frac{[C_M]_{FS}}{[C_M]_{FI}} \quad (3)$$

% E é calculada pela razão entre a quantidade de substância de todas as espécies do íon metálico na FS e a todas as espécies deste íon no sistema.

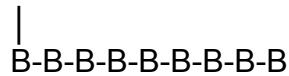
$$\% E = \frac{(n_{M^{n+}})_{FS}}{(n_{M^{n+}})_T} \times 100 \quad (4)$$

2.2. Copolímeros: conceitos, estrutura molecular e propriedades em meio aquoso

Macromolécula é um conjunto formado por um grande número de átomos ligados covalentemente por ligações de coordenação ou deficiência de elétrons formando uma cadeia principal, seguida em alguns casos de ramificações [18]. Macromoléculas do tipo sintética, obtidas a partir de moléculas pequenas, denominadas monômeros, são chamadas de polímeros.

Copolímero, segundo a IUPAC (União Internacional de Química Pura e Aplicada), é um tipo de polímero produzido a partir de dois ou mais tipos de monômeros que se repetem ao longo de uma cadeia principal, e tais monômeros estão ligados covalentemente entre si por ligações de coordenação ou deficiência de elétrons. [19]. Os copolímeros mais comuns são

do tipo: aleatório (-A-A-B-B-A-A-A-B-A-A-B-A-), alternantes (-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-A-B- ou -(A-B)_n-), bloco (-A-A-A-A-A-A-B-B-B-B-B-B-A-A-A-A-A-A-) e grafitizado (-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-) [20].



Os copolímeros da série *Pluronic* são macromoléculas constituídas por duas unidades monoméricas diferentes que se repetem ao longo da cadeia principal. As duas unidades monoméricas repetitivas são as de óxido de etileno (EO, Figura 3a) e de óxido de propileno (PO, Figura 3b) [21].

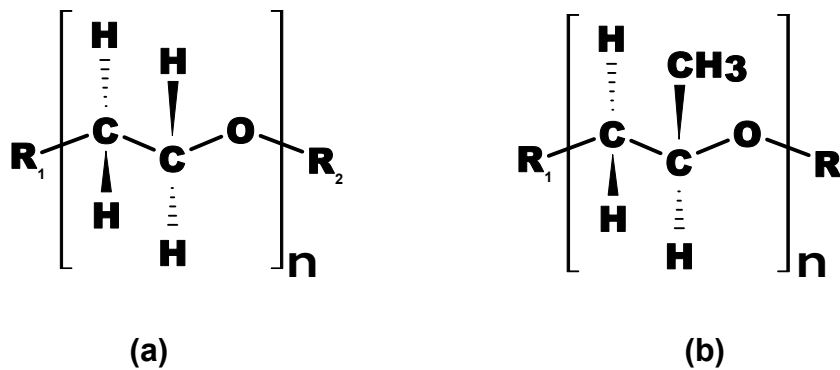


Figura 3. Estrutura molecular da unidade monomérica repetitiva do (a) óxido de etileno e (b) óxido de propileno.

A letra “n” representa o grau de polimerização de um determinado bloco do copolímero, ou seja, indica quantos monômeros se repetem ao longo deste bloco. O grau de polimerização também é definido, matematicamente, pela Equação 5.

$$n_{\text{bloco "i" do copolímero}} = \frac{M_{\text{bloco "i"}} - (M_{R1}(\text{bloco "i"}) + M_{R2}(\text{bloco "i"}))}{M_{\text{monômero do bloco "i"}}} \quad (5)$$

Sendo, $M_{\text{bloco "i"}}$, $M_{\text{monômero do bloco "i"}}$, M_{R1} e M_{R2} , as massas molares do bloco “i”, do monômero referente ao bloco “i” e dos grupos funcionais referentes ao mesmo bloco, respectivamente.

A nomenclatura utilizada para os copolímeros se baseia em letras maiúsculas seguidas de números que representam, respectivamente, o estado

de agregação do copolímero puro e a fração em massa de blocos de segmentos EO presentes no copolímero. A letra “L” indica que o copolímero puro é líquido, “F” indica que o copolímero puro é formado por flocos, e “P” indica que o copolímero puro é uma pasta, todos à temperatura de 25 °C e pressão de 1,00 atm.

Portanto, o copolímero L35 é um líquido que possui, em média, 950 g mol⁻¹ de blocos EO e 50 % em massa desses blocos em sua estrutura. Já o copolímero F68 é formado por flocos com 6720 g mol⁻¹, em média, de blocos EO e 80 % em massa desses blocos em sua estrutura.

Os copolímeros são comumente representados pela união entre os blocos de EO e PO como (EO)_m—(PO)_n—(EO)_m (Figura 4) [21]. Sendo que m e n representam o grau de polimerização das unidades EO e PO respectivamente. Geralmente o copolímero L35 é representado por (EO)₁₁(PO)₁₆(EO)₁₁ e o copolímero F68 por (EO)₇₆(PO)₃₀(EO)₇₆.

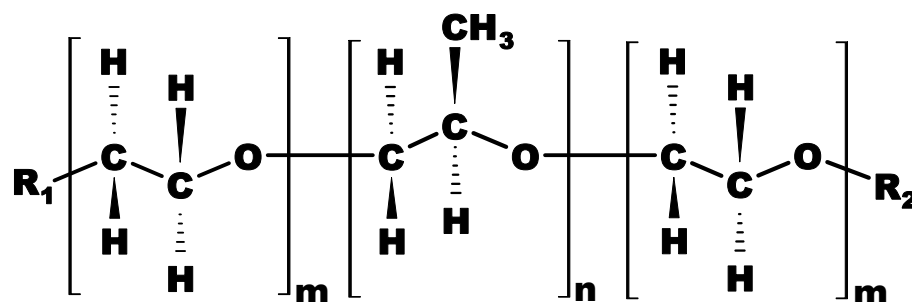


Figura 4. Estrutura molecular de um copolímero tribloco formado por PEO–PPO–PEO.

As macromoléculas dos polímeros e dos copolímeros nunca são do mesmo tamanho, em outras palavras, as amostras poliméricas são, na verdade, uma mistura de moléculas com tamanhos diferentes. A maioria das amostras de polímeros ou copolímeros consiste de uma mistura de polímeros ou copolímeros com diferentes graus de polimerização, ou seja, tais amostras são de natureza polimolecular [19].

A polimolecularidade de uma amostra seja de polímero ou de copolímero, está relacionada com o fato de o grau de polimerização e a massa molar de tais materiais serem valores numéricos médios. A polimolecularidade

ocorre devido ao processo de síntese da maioria desses materiais não ser totalmente controlado [19].

Considerando uma amostra de polímero ou copolímero, verifica-se normalmente que o tamanho das cadeias são distribuídas segundo uma função de distribuição estatística que é reflexo do próprio mecanismo ou da condição da reação de polimerização [18,19].

Portanto, a massa molar média de uma amostra de polímero pode ser numérica ou mássica. A massa molar média numérica leva em consideração o grau de polimerização da macromolécula, enquanto que a massa molar média mássica leva em consideração a massa do monômero. As massas molares médias numérica e mássica são, matematicamente, escritas de acordo com as Equações 6 e 7, respectivamente [18].

$$\langle M \rangle_{\text{numérica}} = \frac{\sum_{i=1}^x n_i M_i}{\sum_{i=1}^x n_i} \quad (6)$$

$$\langle M \rangle_{\text{mássica}} = \frac{\sum_{i=1}^x m_i M_i}{\sum_{i=1}^x m_i} \quad (7)$$

Sendo M_i a massa molar das moléculas do componente “i”, n_i o grau de polimerização das moléculas “i” e m_i a massa do monômero das moléculas “i”

A razão entre as massas molares médias mássica e numérica representa o Índice de Polimolecularidade (Q), que é um valor numérico que expressa o quanto são diferentes os tamanhos das moléculas de uma amostra de polímero. Este índice pode ser escrito, matematicamente, segundo a Equação 8 [19].

$$Q = \frac{\langle M \rangle_{\text{mássica}}}{\langle M \rangle_{\text{numérica}}} \quad (8)$$

O índice Q pode assumir valores menor, maior ou igual a 1, dependendo da homogeneidade da amostra de polímero. Para $Q = 1$, por exemplo, diz-se que uma amostra de polímero é homogênea com relação ao tamanho das cadeias [19], entretanto, para valores em que $Q < 1$ ou $Q > 1$, a amostra de polímero é considerada não-homogênea com relação ao tamanho das cadeias [19].

A macromolécula do copolímero L35 é constituída de duas regiões polares, referentes aos dois blocos com segmentos EO, e uma região apolar, referente ao bloco com segmentos PO. Quando em meio aquoso, estas macromoléculas apresentam-se solvatadas. A interação segmento PO/H₂O é mais intensa que a interação segmento PO/segmento PO que se estabelece entre a mesma macromolécula ou uma vizinha, no entanto, estas macromoléculas preferem fazer interações do tipo segmento PO/segmento PO e liberar moléculas de água para o seio da solução, aumentando assim a entropia configuracional do sistema, mesmo que para isso interações entálpicas menos favoráveis devam ser mantidas. O fenômeno descrito é chamado de efeito hidrofóbico.

Devido ao efeito hidrofóbico, o copolímero L35, acima de uma determinada concentração, denominada Concentração Micelar Crítica (CMC), forma agregados moleculares, chamados de micelas [21-25], que são estruturas organizadas e dinâmicas que são formadas e destruídas constantemente segundo estudos cinéticos. Tais micelas são constituídas por um núcleo hidrofóbico, constituído por interações segmento PO/segmento PO e uma coroa hidrofílica, constituída por segmentos EO [21-25], de acordo com a Figura 5.

O copolímero L35, quando empregado na construção de SAB, confere uma importantíssima aplicação analítica, que é a solubilização de agentes extratores insolúveis em água, propiciada pela existência de um ambiente micelar. O domínio hidrofóbico é capaz de acondicionar moléculas do agente

extrator ou do complexo metálico formado pelo mesmo [26-29]. O agente extrator é uma espécie química (neutra ou iônica) que promove a transferência de um determinado analito de uma fase α para uma fase β de interesse. Desta forma, agentes extratores hidrofóbicos como 1-nitroso-2-naftol (1N2N), 1-(2-piridilazo)-2-naftol (PAN), 4-(2-piridilazo)-resorcinol (PAR), 1-(2-tiazolilazo)-2-naftol (TAN) e 4-(2-tiazolilazo)-resorcinol (TAR) podem ser empregados na extração de íons metálicos em SAB.

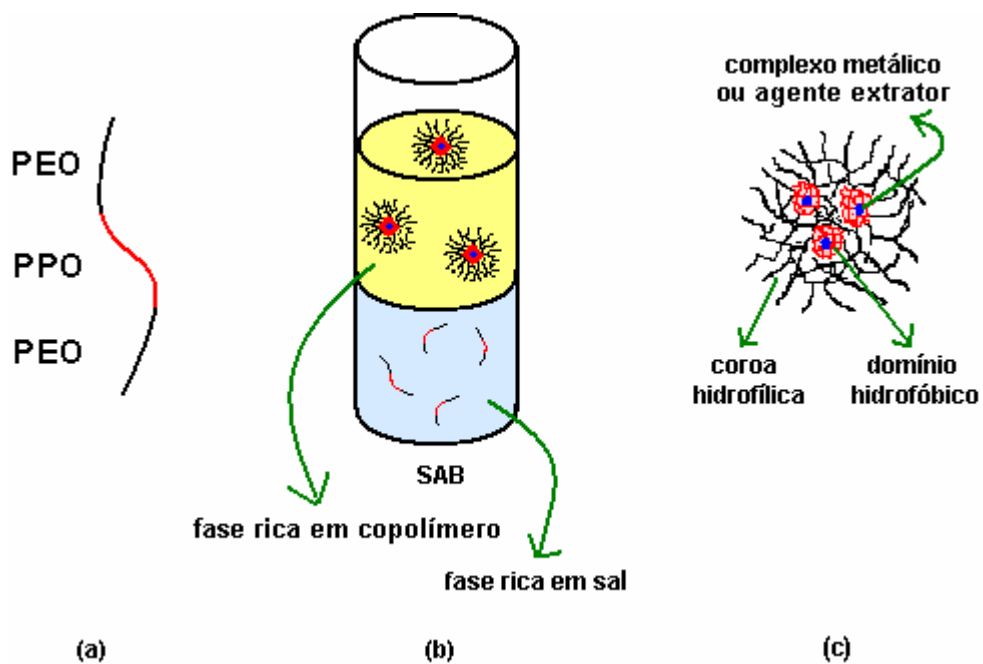


Figura 5. (a) Macromolécula do copolímero L35, (b) SAB formado pelo copolímero L35 e o sal sulfato de lítio, (c) complexo metálico ou agente extrator acondicionados nos domínios hidrofóbicos.

2.3. Aplicações dos sistemas aquosos bifásicos

2.3.1. Partição de biopartículas

A partição/purificação de biopartículas iniciou-se em 1956 com os trabalhos de Per-Åke Albertsson ao particionar materiais biológicos, desde proteínas até células, deixando evidente para comunidade a potencialidade desses sistemas [10]. Desde então, os SAB tem sido extensivamente estudados para a partição desses materiais, no entanto, as pesquisas são, em sua maioria, direcionadas apenas a descoberta de novos SAB e de novas aplicações e, atualmente, poucos grupos de pesquisas preocupam-se com o entendimento dos fatores que governam a partição desses materiais. A Tabela 1 mostra algumas biopartículas recentemente estudadas e o SAB empregado.

Tabela 1. Biopartículas particionadas em diferentes SAB

Biopartícula	Sistema Aquoso Bifásico		Ref.
	Componente 1	Componente 2	
Albumina bovina	Dextrana	Ficoll, tampão fosfato	[30]
Albumina humana	Dextrana	Ficoll	[30]
Cisteína, fenilalanina, metionina e lisina	PEO ^a	K ₂ HPO ₄ /KH ₂ PO ₄	[31]
Insulina	PEO-PPO-PEO ^b	K ₂ HPO ₄ /KH ₂ PO ₄	[32]
Morfina	PEO	K ₂ HPO ₄	[33]
Protease de <i>Bacillus Subtilis</i>	PEO	K ₂ HPO ₄ /KH ₂ PO ₄	[34]
Proteínas anticorpos	PEO	Na ₂ HPO ₄ /K ₂ HPO ₄	[35]
Rotavírus	PEO	(NH ₄) ₂ SO ₄ ou K ₂ HPO ₄ /KH ₂ PO ₄	[36]

^a Poli(óxido de etileno).

^b Poli(óxido de etileno)-poli(óxido de propileno)-poli(óxido de etileno).

Estes sistemas são providos de uma série de vantagens, entre elas:

- (i) Possuem condições moderadas que não prejudicam ou desnaturam biomoléculas instáveis (lábéis).
- (ii) A tensão interfacial entre a fase superior e inferior é menor do que a das interfaces água/solvente orgânico, causando menos dano à biomolécula a ser purificada.

- (iii) A camada de polímero estabiliza as moléculas de proteína, favorecendo uma concentração mais alta da proteína desejada em uma das fases, resultando em uma extração efetiva.
- (iv) Podem ser desenvolvidos sistemas especializados a favorecer o enriquecimento de analito(s) específico(s) em uma das fases através do controle de variáveis como temperatura, grau de polimerização e presença de certos íons.
- (v) A separação das fases acontece rapidamente, permitindo a extração da molécula desejada antes de sua degradação, se for o caso.
- (vi) A especificidade pode ser aumentada mediante adição de ligantes específicos ao polímero, resultando em uma ligação preferencial da biopartícula ao polímero, aumentando a eficiência da extração.
- (vii) Requerem pequeno espaço físico para operação, atendem as organizações de tamanho laboratorial e as exigências de produção industrial e podem ser empregados em processos de extração contínua de proteínas.

2.3.2. Extração de íons metálicos

Os SAB foram descobertos em 1896 por Beijerinck [8,9], no entanto, o primeiro estudo destes sistemas voltados a partição de íons metálicos surgiu apenas em 1984, com os trabalhos de Zvarova [11], que estudou a partição de íons metálicos na presença de agentes extratores solúveis em água.

A extração de íons metálicos pode ser otimizada manipulando-se propriedades associadas ao sistema, como natureza química do polímero e do eletrólito, pH, temperatura, CLA e presença de co-solutos [37]. Além disso, a utilização de polímeros com raio hidrodinâmico pequeno visa aperfeiçoar características do sistema como viscosidade, solubilidade do polímero e tempo das separação de fases [38].

Os SAB que envolvem a partição de íons metálicos constituídos por polímero e eletrólito predominam em número em relação aqueles constituídos por dois polímeros configuracionalmente distintos [37], principalmente aqueles

formados pela mistura de PEO e diferentes eletrólitos, que são amplamente estudados. Em geral, o coeficiente de distribuição dos íons metálicos nos SAB do tipo polímero/eletrólito são maiores quando comparados aos sistemas polímero/polímero.

Íons metálicos podem ser extraídos em SAB sob diferentes configurações:

- (i) Na ausência de qualquer agente extrator
- (ii) Na presença de agente extrator solúvel em água
- (iii) Utilizando um complexante ligado ao polímero

2.3.2.1. Extração de íons metálicos na ausência de agentes extratores

Até o momento não é conhecido nenhum cátion metálico que se transfira preferencialmente para fase rica em polímero. A Tabela 2 mostra o coeficiente de partição de alguns cátions metálicos estudados na ausência de co-solutos em SAB formados por PEO 2000 na presença de diferentes eletrólitos [39].

Tabela 2. Coeficiente de partição dos íons Na^+ , Cs^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+} e Ba^{2+} em SAB formado por PEO 2000 e diferentes eletrólitos [39].

Eletrólito	Coeficiente de partição				
	Na^+	Cs^+	Ca^{2+}	Sr^{2+}	Ba^{2+}
K_2CO_3	0,0170	0,0490	0,0022	0,0043	0,0035
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	0,0270	0,0510	0,0054	0,0074	0,0120
NaOH	0,0980	0,3300	0,0200	0,0220	0,0450

No entanto, existem ânions metálicos que se concentram preferencialmente na fase rica em polímero. É importante salientar que estes ânions estão presentes no SAB na ausência de um agente extrator. A grande descoberta em estudos voltados a partição de íons metálicos foi a do ânion pertecnetato (TcO_4^-), o primeiro íon metálico a se concentrar preferencialmente na fase rica em polímero.

Ao contrário dos demais cátions e maioria dos ânions, o íon TcO_4^- apresenta um forte afinidade pela fase rica em polímero ($10^{-3} < D_{\text{TcO}_4^-} < 4000$), não havendo portanto necessidade do uso de agentes extratores para uma extração efetiva [40]. A importância dos estudos realizados, envolvendo a partição desse ânion (TcO_4^-) em SAB, está relacionada ao interesse de: promover a purificação de amostras de ^{99}Tc para sua reutilização em procedimentos envolvidos na medicina nuclear; remover o $^{99}\text{TcO}_4^-$ em resíduos nucleares altamente alcalinos, no qual o elevado tempo de meia-vida ($t_{1/2} = 2,12 \times 10^5$ anos) e elevada mobilidade ambiental do ^{99}Tc apresenta problemas para longos tempos de estocagem e, separar os radioisótopos de metais do grupo 1 e 2 presentes em grande quantidade em resíduos alcalinos, uma vez que estes interferem, significativamente, no processo de remoção seletiva de outros componentes, como pertecnatato e actínídeos [41,42].

A partição preferencial do íon TcO_4^- para fase superior foi descoberta por Rogers e colaboradores em 1995. No item 2.4.1 é mostrado e discutido alguns resultados referentes à partição do íon TcO_4^- (Figuras 11, 12 e 13), além de estudos com outros íons metálicos (Cs^+ , Ru^+ , Na^+ , Ba^{2+} , Sr^{2+} e Ca^{2+} , Figura 14) e alguns ânions (Cl^- e I^- , Figura 13). A descoberta desse comportamento do íon TcO_4^- impulsionou outros grupos de pesquisa a descobrirem novos íons metálicos que se particionem preferencialmente para fase superior.

Buscando maior compreensão da partição de ânions em SAB, em 2006 foi descoberto por da Silva e colaboradores [43] um segundo ânion que se transfere, espontaneamente, para a fase enriquecida em polímero. Trata-se do ânion complexo hexacoordenado pentacianonitrosilferrato ($[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$), comumente conhecido na literatura como nitroprussiato (NP^{2-}).

Da Silva e colaboradores [43] propuseram um modelo teórico, baseado no modelo de Haynes [44] e na teoria de rede de Flory-Huggins [45], que explicou o comportamento da transferência do ânion $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ em alguns SAB estudados. Tal modelo considera a interação intermolecular específica entre o segmento óxido de etileno (EO) do polímero e o grupo nitrosil (-NO) do $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ como fator governante da partição desse ânion no SAB.

Em 2007, foi descoberto, novamente por da Silva e colaboradores, um terceiro ânion complexo que se transfere espontaneamente para a fase rica em polímero do SAB, o ânion hexanitrocobaltato ($[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$) [46].

O ânion hexanitrocobaltato se transferiu para a fase polimérica do SAB de forma mais intensa do que os ânions pertecnetato (TcO_4^-) e nitroprussiato, (NP^{2-}). O comportamento de transferência desse ânion foi explicado pelas interações intermoleculares específicas entre o grupamento nitro ($-\text{NO}_2$) do complexo e o segmento de óxido de etileno (EO) do polímero [46].

O hexanitrocobaltato, assim como o nitroprussiato, possuem diversas aplicações nos setores da medicina e farmácia. Entretanto, cabe ressaltar que o fenômeno de transferência desses ânions complexos e demais solutos eletricamente carregados em SAB ainda não é totalmente compreendido.

2.3.2.2. Extração de íons metálicos na presença de agentes extratores solúveis em água

A ineficiência da extração de íons metálicos da fase salina para enriquecida com o polímero levou ao estudo da influência de agentes extratores solúveis em água sobre o valor do coeficiente de distribuição de diferentes íons metálicos. A Tabela 3 apresenta os agentes extratores mais estudados na partição de diferentes íons metálicos.

Tabela 3. Agentes extratores empregados na extração de íons metálicos em SAB.

Agente extrator	Íons metálicos estudados	Ref.
AC ^a	Th ⁴⁺ , UO ₂ ²⁺ , Pu ⁴⁺ , Am ³⁺ , Eu ³⁺ , Cm ³⁺ , Bk ³⁺ , Cf ³⁺ , Es ³⁺ , Ce ³⁺ e Np ⁵⁺	[13,47]
DHPMIAA ^b	Eu ³⁺ e Am ³⁺	[48]
Éter 12-coroa-4	Sr ²⁺ e Cs ⁺	[39]
Éter 15-coroa-5	Na ⁺ , Rb ⁺ , Cs ⁺ , Sr ²⁺ , Am ³⁺ , Pu ⁴⁺ , Th ⁴⁺ , UO ₂ ²⁺ e Ba ²⁺	[39,49,50]
Éter 18-coroa-6	Na ⁺ , Rb ⁺ , Cs ⁺ , Ca ²⁺ , Sr ²⁺ , Ba ²⁺ , Th ⁴⁺ , UO ₂ ²⁺ , Pu ⁴⁺ e Am ³⁺	[39,49,50]
Fluoreto	Nb ⁵⁺ , Tl ⁺ , Hg ²⁺ , Pb ²⁺ , Bi ³⁺ e Cd ²⁺	[51]
Iodeto	In ³⁺ , Bi ³⁺ , Cd ²⁺ , Cu ⁺ , Sb ³⁺ , Tl ³⁺ , Zn ²⁺ , Pb ²⁺ , Mn ²⁺ , Fe ³⁺ , Ni ²⁺ , Cu ²⁺ , Li ⁺ e Hg ²⁺	[11,52,53]
NH ₃	Cr ⁶⁺	[17]
NH ₄ SCN	Mo ⁵⁺ , Fe ³⁺ , Cu ²⁺ , In ³⁺ , Zn ²⁺ , Ga ³⁺ , Co ²⁺ , Mn ²⁺ , Ni ²⁺ , Cd ²⁺ , Hf ⁴⁺ , Sc ³⁺ e Li ⁺	[11,52]
Sal de nitroso R	Fe ³⁺	[11]

^aalizarina complexona, ^b1,3-diidroxifenil-metilaminodiacético.

Nota-se o uso predominante de agentes extratores orgânicos para extração dos metais dos grupos 1 e 2 e actinídeos, enquanto agentes extratores inorgânicos são empregados para transferência dos metais de transição. Os agentes extratores orgânicos solúveis em água são eficientes para extração e/ou separação de certos íons metálicos, pois estes apresentam elevados coeficientes de partição para a fase rica em polímero além de elevada constante de estabilidade com íons metálicos. As moléculas desses complexantes possuem, geralmente, anéis aromáticos e grupos funcionais sulfônicos em sua estrutura [11,54]

A presença de estruturas aromáticas nestas moléculas complexantes confere elevados coeficientes de partição às mesmas. Por exemplo, o azul de metiltimol (AM), alaranjado de xilenol (AX) e arsenazo III possui coeficientes de partição superiores a 100, enquanto estes valores são, geralmente, inferiores a um para complexantes alifáticos [55].

Alguns agentes extratores como arsenazo III, alizarina complexona (AC), AM e AX, mostram uma distribuição quantitativa para a fase rica em PEO [13,47,56], e são estudados na extração de actinídeos, lantanídeos e certos metais de transição em SAB formados por PEO e eletrólitos (sulfatos, carbonatos ou fosfatos) [13,47]. A Tabela 4 mostra alguns íons metálicos extraídos na presença de agentes extratores orgânicos com estrutura aromática.

Tabela 4. Coeficientes de distribuição de diferentes íons metálicos no SAB constituído por PEO 2000 e K_2CO_3 na presença de $0,020 \text{ mol L}^{-1}$ de agente extrator [56].

Íon Metálico	D_M		
	<i>AC</i> ^a	<i>AX</i> ^b	<i>AM</i> ^c
Am	105,8	32,2	2,50
Bk	42,5	48,2	1,42
Ce	30,2	16,9	0,069
Cf	36,8	69,6	1,10
Cm	67,6	47,4	0,95
Es	88,7	143,7	0,61
Eu	31,8	16,9	1,01
Np	0,140	0,100	0,021
Pu	13,4	0,050	0,040
U	0,050	0,019	0,030

^aAlizarina complexona, ^bAlaranjado de xilenol e ^cAzul de metiltimol.

A Tabela 4 mostra que a maioria dos íons metálicos possui elevados coeficientes de distribuição. Desta forma, os íons Np e U podem ser separados dos demais íons quando na presença do agente extrator AC, os íons Np, Pu e U quando na presença de AX e os íons Ce, Np, Pu e U quando na presença de AM. Neste contexto, os íons, Ce Np, Pu e/ou U permanecem na fase salina, enquanto os demais íons concentram-se na fase enriquecida com o polímero.

Os complexantes éter 12-coroa-4, éter 15-coroa-5 e éter 18-coroa-6 também foram estudados na extração de metais dos grupos 1 e 2 e actinídeos em SAB formados por polímeros e eletrólitos [51,57]. O uso desses agentes extratores foi motivado pela sua disponibilidade comercial e seletividade para os metais dos grupos 1 e 2. Entretanto, esses complexantes não particionam

eficientemente para a fase rica em polímero e por esta razão fornecem baixos valores de porcentagem de extração para diversos íons metálicos [39,49].

Objetivando uma transferência eficiente de íons metálicos da fase salina para fase enriquecida em polímero, foram utilizados alguns complexantes inorgânicos. Em destaque, citam-se o tiocianato (SCN^-), fosfotungstato de potássio ($\text{K}_{10}\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}\cdot n\text{H}_2\text{O}$), ácido fosfotúngstico ($\text{H}_3\text{PO}_4\cdot 12\text{WO}_3\cdot n\text{H}_2\text{O}$) e haletos (F^- , Cl^- , Br^- e I^-). Esses agentes extratores formam complexos aniônicos com os íons metálicos que, juntamente com um contra-íon (ex: cátion do eletrólito formador do SAB), podem ser simultaneamente transferidos para fase superior [13]. As Figuras 6 e 7 mostram alguns íons metálicos extraídos em SAB constituídos por PEO 4000 e Na_2SO_4 na presença de H_2SO_4 e dos agentes extratores KSCN e KI empregados separadamente [16].

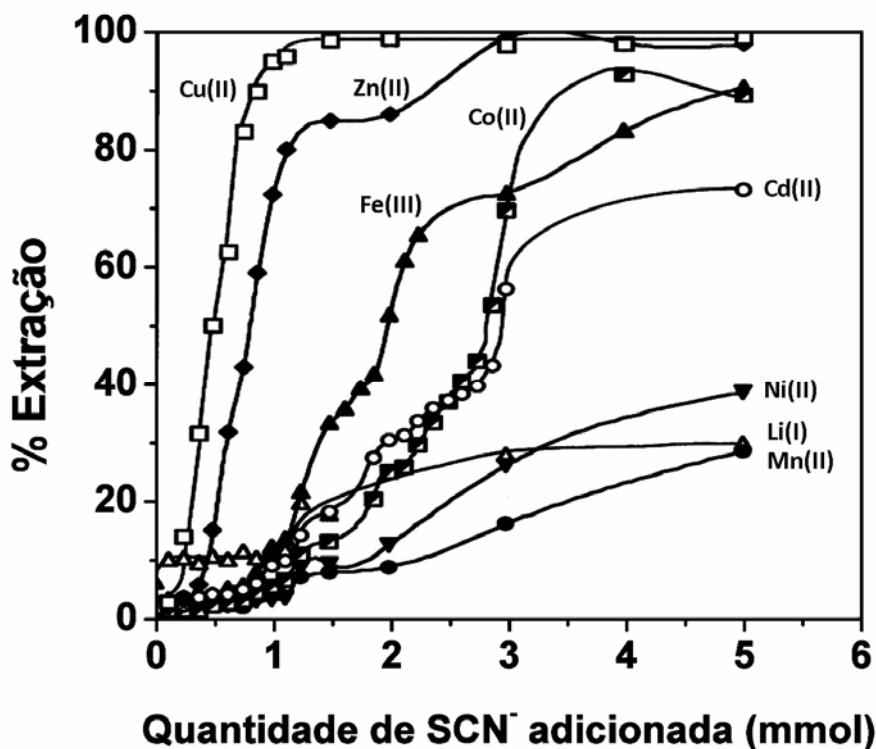


Figura 6. Extração de íons metálicos num SAB formado pela mistura de 3,0 g de PEO 4000 50 % (m/m), 6,0 g de Na_2SO_4 20,0 % (m/m), 0,1 g de H_2SO_4 e presença do agente extrator KSCN em quantidades crescentes. A concentração de íons metálicos no sistema variou de 10 a $25\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e a temperatura foi de $(25 \pm 0,1)^\circ\text{C}$ [16].

A Figura 6 mostra que os íons metálicos Co(II), Cu(II), Fe(III) e Zn(II) são extraídos para fase superior em mais de 90 %, sendo que os demais íons são extraídos em pelo menos de 25 %. Este perfil é interessante quando se deseja aplicar SAB no tratamento de efluentes industriais, onde se deseja reduzir ao máximo a concentração de metais de uma dada matriz.

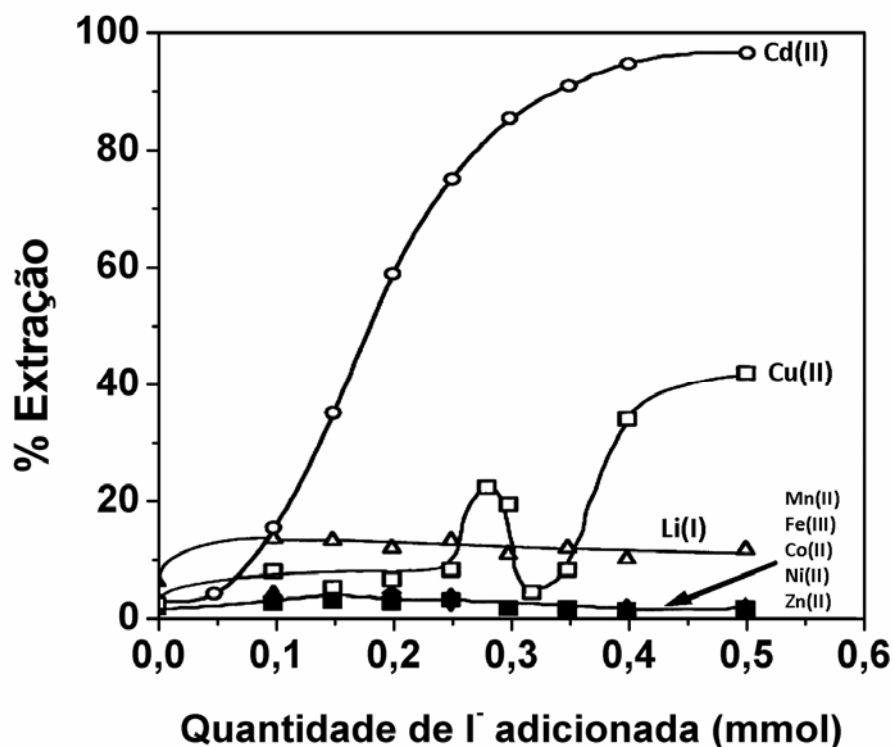


Figura 7. Extração de íons metálicos num SAB formado pela mistura de 3,0 g de PEO 4000 50 % (m/m), 6,0 g de Na₂SO₄ 20,0 % (m/m), 0,1 g de H₂SO₄ e presença do agente extrator KI em quantidades crescentes. A concentração de íons metálicos no sistema variou de 10 a 25 mg.L⁻¹ e a temperatura foi de (25 ± 0,1) °C [16].

A Figura 7 mostra uma extração quantitativa do íon metálico Cd(II) para fase superior e uma extração insignificante dos demais íons metálicos, principalmente Co(II), Ni(II) Fe(III), Mn(II) e Zn(II). A extração do íon metálico Cu(II) apresentou um comportamento aleatório. Este perfil é interessante em aplicações analíticas em que se deseja separar e pré-concentrar Cd(II) na presença de outros metais, por exemplo, na separação de Cd(II) e Ni(II) em rejeitos de baterias Ni-Cd utilizadas em telefones sem fio.

Como comentado, a extração de íons metálicos pode ser otimizada manipulando-se propriedades associadas ao sistema, por exemplo, o pH. Complexantes, geralmente, possuem estruturas químicas que podem ser carregadas positivamente (protonadas), negativamente (desprotonadas) ou eletricamente neutras, dependendo do pH do meio em que se encontram. Desta forma, a potencialidade de aplicação dos SAB na separação e pré-concentração de analitos é aumentada. As Figuras 8 e 9 mostram o coeficiente de distribuição de alguns íons metálicos em função do pH em SAB constituídos por PEO 2000 e $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ na presença dos agentes extratores PAN e TAN [58].

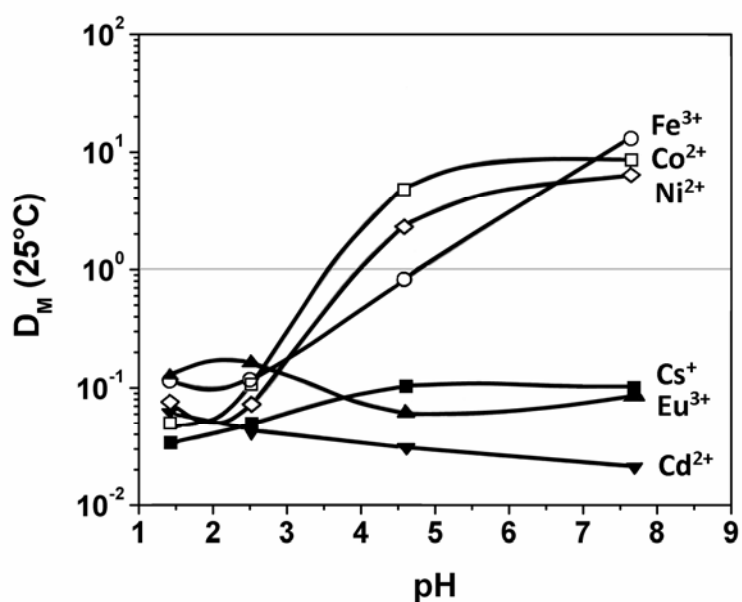


Figura 8. Coeficientes de distribuição de íons metálicos medidos num SAB formado pela mistura de 1 mL de PAN $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ solubilizado em PEO 2000 40 % (m/m) com 1 mL de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ $3,5 \text{ mol L}^{-1}$. Os valores de pH indicados foram medidos na fase rica em sal após a formação do SAB [58].

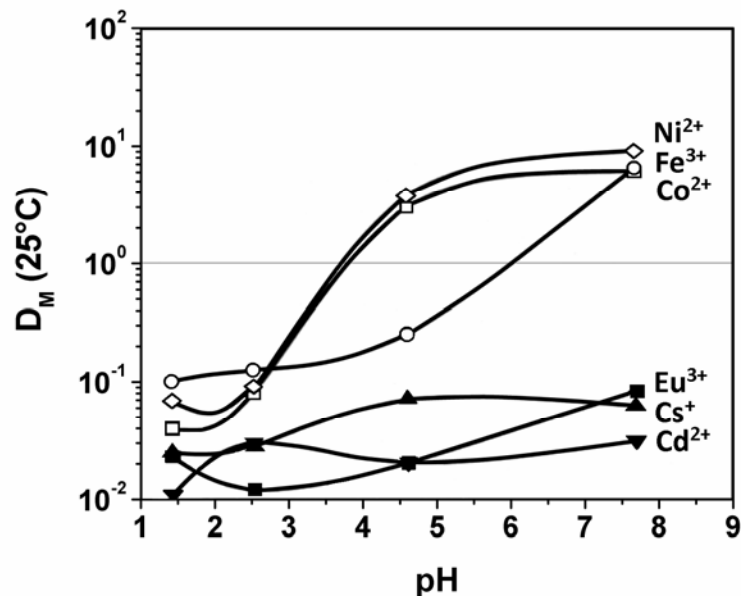


Figura 9. Coeficientes de distribuição de íons metálicos medidos num SAB formado pela mistura de 1 mL de TAN $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ solubilizado em PEO 2000 40 % (m/m) com 1 mL de $(NH_4)_2SO_4$ $3,5 \text{ mol L}^{-1}$. Os valores de pH indicados foram medidos na fase rica em sal após a formação do SAB [58].

As Figuras 8 e 9 mostram que os íons metálicos $Co(II)$, $Fe(III)$ e $Ni(II)$ podem ser separados dos íons $Cd(II)$, $Cs(I)$ e $Eu(III)$ quando se emprega os agentes extratores PAN ou TAN em SAB que encontram-se em pH igual a 8,00. Desta forma, a manipulação de propriedades associadas ao sistema faz dos SAB uma ferramenta analítica potencialmente eficiente.

A influência da presença de outros componentes (ex.: ácidos, bases, sais ou agentes extratores) sobre o comportamento da partição dos íons metálicos é avaliada, adicionando-os em quantidades conhecidas à solução estoque do polímero ou do sal. Entretanto, para minimizar o gradiente de pH entre as fases, Rogers e colaboradores sugerem preparar uma solução aquosa com concentração conhecida de ácido ou base e usá-la como diluente no preparo das soluções estoque do sal e do polímero [51].

É importante comentar que agentes extratores como, por exemplo, PAN, PAR, TAN e TAR são considerados em artigos científicos como sendo solúveis em água, no entanto, a solubilidade desses compostos em água é muito baixa

1. Vale ressaltar que esses derivados de PEO não são comercialmente disponíveis, sendo necessário sintetizá-los.

2.4. Modelos que explicam o comportamento da partição de solutos em sistemas aquosos bifásicos

2.4.1. Modelo de Rogers e colaboradores

De 1995 a atualidade, Rogers e colaboradores publicaram inúmeros trabalhos referentes à partição de íons metálicos em SAB. Trata-se de um grupo de pesquisadores que contribuíram significativamente na tentativa de elucidar o comportamento da partição desses tipos íons e foram os primeiros a propor de um modelo que explicasse tal partição [13,39,60-63]. Trata-se de um modelo empírico, baseado numa relação linear entre os parâmetros termodinâmicos de hidratação ($\Delta_{\text{Hid}}H^\circ$ e $\Delta_{\text{Hid}}G^\circ$) tanto do sal formador do SAB quanto dos íons que estão sendo particionados, com os valores coeficientes de distribuição (D_M) dos íons metálicos particionados.

Este modelo mostra uma relação linear entre o D de íons metálicos pertencentes aos grupos I e II e o valor do parâmetro entalpia de hidratação destes cátions ($\Delta_{\text{hid}}H^\circ$) [39]. Além disso, mostra principalmente uma relação linear entre o D_M e o valor do parâmetro energia livre de Gibbs de hidratação do sal formador do SAB ($\Delta_{\text{hid}}G^\circ$ do cátion + $\Delta_{\text{hid}}G^\circ$ do ânion) [56]. Este modelo assume que o comportamento da partição é governado apenas pelas interações que ocorrem entre as moléculas do soluto e as moléculas de água, diferentemente do modelo de Haynes, a ser comentado, que leva em consideração outras interações possíveis no sistema.

Para compreensão deste modelo, é importante conhecer como as moléculas de água estão estruturadas no SAB. As moléculas de água, em seu estado físico líquido, interagem entre si através de ligações de hidrogênio que são do tipo orientacional. A interpenetração de orbitais, via ligação de hidrogênio, faz com que a água líquida forme aglomerados de moléculas de água (Figura 10). A inserção de determinados sais na água pode causar uma estruturação ou desestruturação da estrutura pré-existente, ocasionando numa

diminuição ou aumento da entropia do sistema. Sais estruturadores diminuirão a entropia do sistema, ao passo que, os desestruturadores a aumentarão. Sais com capacidade de estruturar moléculas de água são ditos do tipo cosmotrópicos, enquanto sais com a capacidade oposta, são ditos do tipo caotrópicos. Quanto mais negativo for a $\Delta_{\text{hid}}G^\circ$ do sal formador do SAB, mais acentuado será o efeito estruturador deste sal (cosmotrópico) e o contrário vale para os sais caotrópicos.

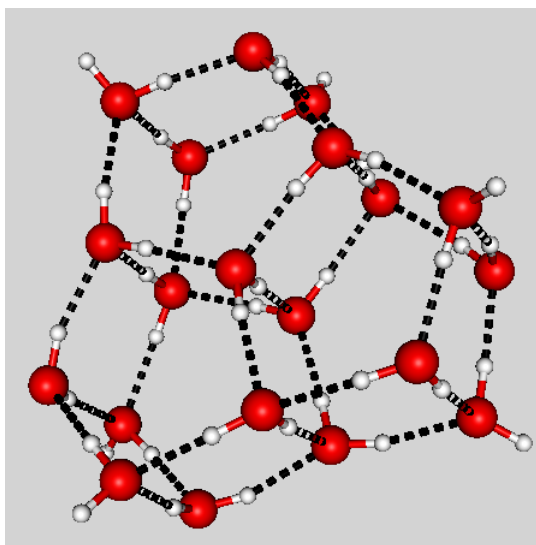


Figura 10. Estrutura tridimensional da água líquida.

Os sais formadores de SAB são do tipo cosmotrópicos, logo, nestes sistemas, as moléculas de água estão mais bem estruturadas na fase inferior do que na fase superior, pois é naquela fase que a concentração de sal é elevada.

Um determinado soluto caotrópico ao ser adicionado num SAB se distribui entre as duas fases. Quanto mais negativo o $\Delta_{\text{Hid}}G^\circ$ do sal formador do SAB, mais bem estruturadas estarão as moléculas de água na fase inferior, conseqüentemente, maior será o D do soluto caotrópico. Esta relação linear entre o D do soluto e $\Delta_{\text{Hid}}G^\circ$ do sal formador do SAB é mostrado pelas Figuras 11 e 12 [15].

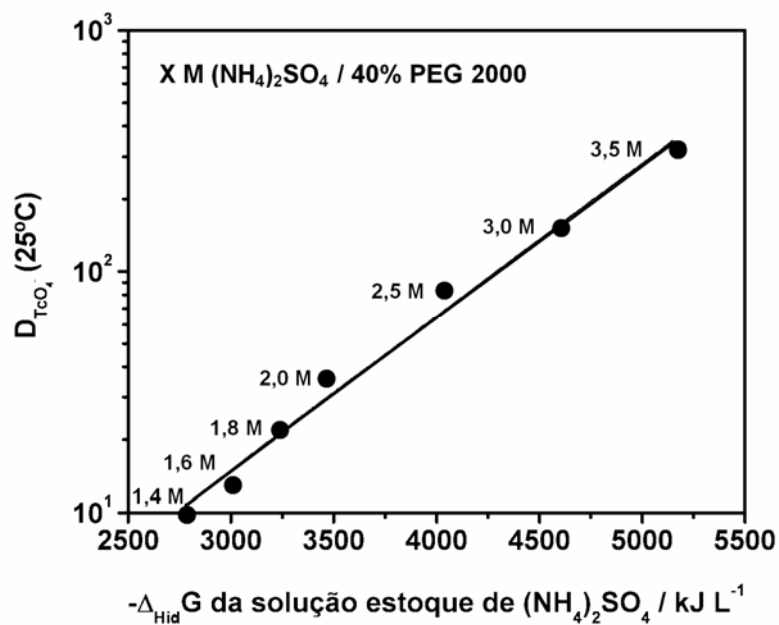


Figura 11. Razão de distribuição do íon pertecnetato em função da $\Delta_{\text{Hid}}G^\circ$ da solução estoque de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ empregado no preparo de um SAB constituído por 40 % (m/m) de PEG 2000 [15].

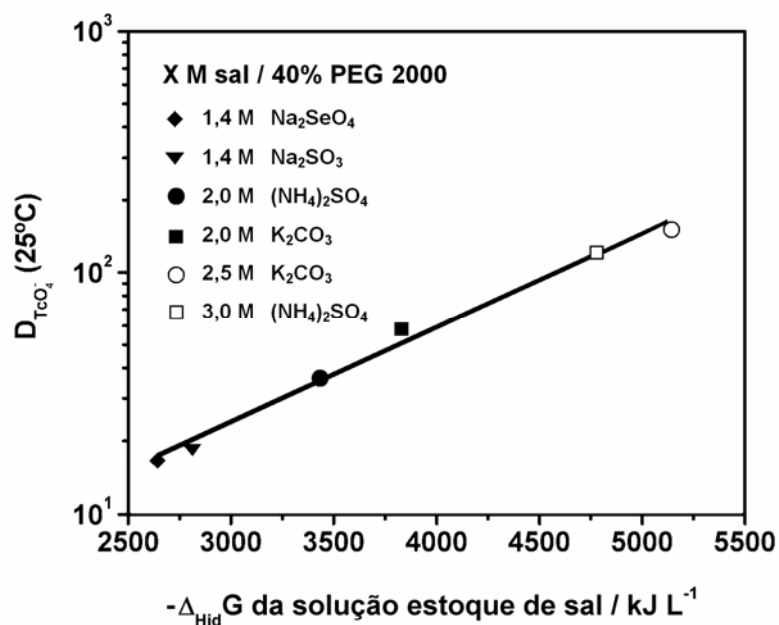


Figura 12. Razão de distribuição do íon pertecnetato em função da $\Delta_{\text{Hid}}G^\circ$ da solução estoque dos diferentes sais formadores de um SAB constituído por 40 % (m/m) de PEG 2000 [15].

A utilização do parâmetro $\Delta_{\text{Hid}}G^\circ$ não se restringe apenas ao sal formador do SAB, podendo ser empregado para analisar o comportamento da partição de diferentes espécies químicas carregadas, como mostrado na Figura 13 [15].

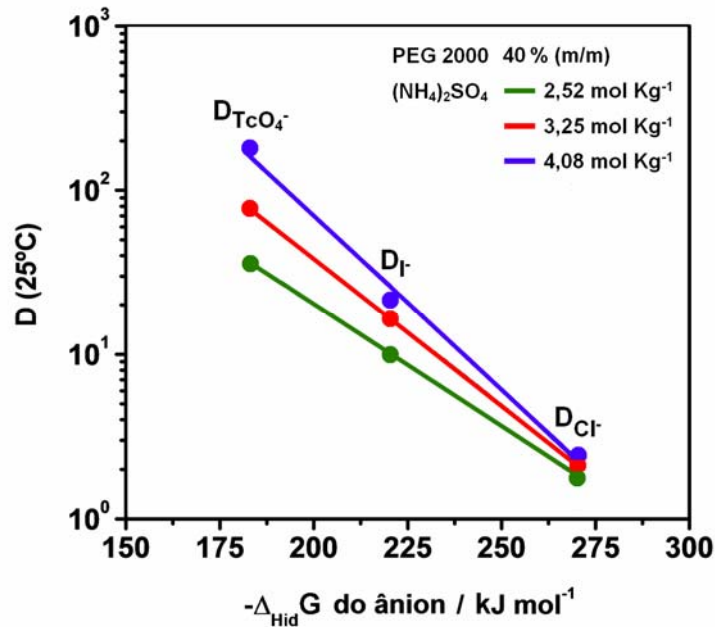


Figura 13. Razão de distribuição de três diferentes ânions caotrópicos em função de sua $\Delta_{\text{Hid}}G^\circ$ em SAB constituídos por (NH₄)₂SO₄ e PEG 2000 [15].

A Figura 13 mostra que para um mesmo SAB, quanto maior (menos negativo) for o $\Delta_{\text{Hid}}G^\circ$ do soluto, maior será sua característica de sal caotrópico, logo, maior será seu D , pois é na fase superior que as moléculas de água estão menos estruturadas.

Ânions são espécies química que afetam mais a estrutura da água do que os cátions, por isso, os cátions metálicos geralmente não são caotrópicos e concentram-se preferencialmente na fase inferior na ausência de agentes extratores (Figura 14 e Tabela 2).

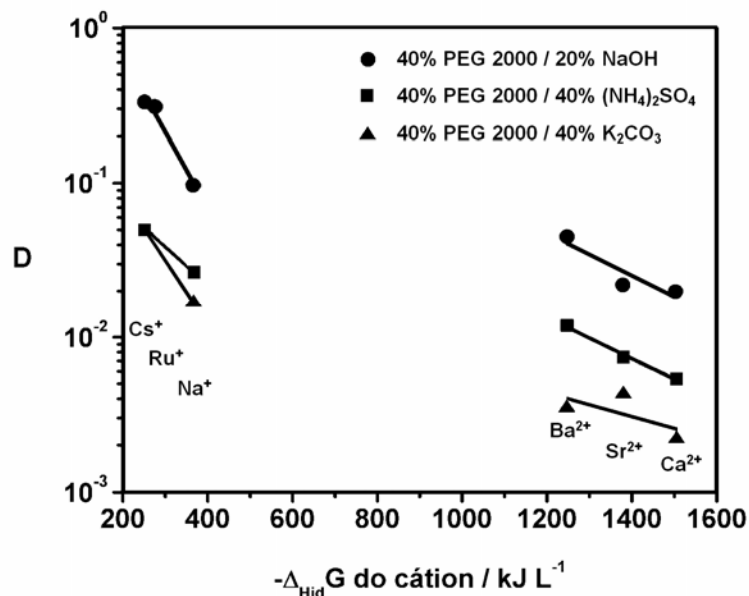


Figura 14. Razão de distribuição de seis diferentes íons metálicos em função de sua $\Delta_{\text{Hid}}G^\circ$ em SAB constituídos por NaOH, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ou K_2CO_3 e PEG 2000 [63].

Novamente é observado um relação linear entre D_M e os valores de $\Delta_{\text{Hid}}G^\circ$ do cátion particionado, no entanto, Rogers e colaboradores deixam claro que a $\Delta_{\text{Hid}}G^\circ$ não é certamente um parâmetro universal para explicar a partição de íons metálicos em SAB, mas somente uma pequena etapa para verdadeira compreensão dos processos envolvidos, desta forma, algumas considerações faz-se necessárias:

(i) Este modelo despreza as interações entre o soluto e outros componentes constituintes do SAB (polímero e eletrólitos) e despreza também as interações entre as moléculas de água, polímero e eletrólito. As interações comentadas, segundo o modelo proposto por Haynes, podem contribuir significativamente no processo de partição, ou até mesmo ser o fator responsável por tal comportamento.

(ii) O valor do D_M esta intimamente ligado com a propriedade termodinâmica CLA e com os pontos de composição global de que se situam sobre uma mesma LA num determinado SAB. No entanto, em momento algum este parâmetro é analisado pelo modelo de Rogers e colaboradores, logo,

conclusões errôneas podem ser cometidas ao se analisar apenas as composições globais e a natureza química do eletrólito.

Diante das inconsistências comentadas, deve-se ter cuidado ao considerar as relações lineares encontradas como gerais, pois estas podem ser apenas meras coincidências.

2.4.2. Modelo de Haynes e colaboradores

Trata-se de um modelo qualitativo capaz de explicar o comportamento da partição de solutos em SAB. É fundamentado na teoria de Flory Huggins [44], e possui uma equação analítica decomposta em fatores entálpicos e entrópicos que possibilita identificar qual a força motriz responsável pela partição do soluto em análise. Assume a presença do soluto num regime de diluição infinita, ou seja, a composição global do sistema não é afetada pela sua presença, facilitando, desta forma, a interpretação da equação proposta.

A Equação 9 é a expressão matemática proposta pelo modelo, incluindo o termo entrópico (termo 1) e o termo entálpico (termos 2a e 2b)

$$\ln K_s = \frac{M_s}{\rho} \left(\frac{n^{FS}}{V^{FS}} - \frac{n^{FI}}{V^{FI}} \right) - \frac{M_s}{RT} \left[\sum_{i=1}^3 (\Phi_i^{FS} - \Phi_i^{FI}) W_{is} - \sum_{i=1}^3 \sum_{j=2}^3 (\Phi_i^{FS} \Phi_j^{FS} - \Phi_i^{FI} \Phi_j^{FI}) W_{ij} \right] \quad (9)$$

\Downarrow
 termo 1

\Downarrow
 termo 2a

\Downarrow
 termo 2b

em que,

K_s = coeficiente de partição do soluto,

M_s = massa molar do soluto,

ρ = números de sítios reticulares por unidade de volume,

n^{FS} e n^{FI} = número de espécies químicas na fase superior e inferior,

V^{FS} e V^{FI} = volume da fase superior e inferior,

Φ_i^{FI} e Φ_i^{FS} = fração volumétrica do componente "i" na fase superior e inferior e,

W_{is} = par potencial, descrito pela Equação 10.

$$W_{is} = Z \left[E_{is} - \frac{1}{2} (E_{ii} + E_{ss}) \right] \quad (10)$$

em que,

Z = número de pares potenciais estabelecidos pelo componente “i” ou “S” com o meio

E_{xx} = par potencial i-i, i-S ou S-S

É importante salientar que K_S é calculado a partir de resultados/medidas experimentais. M_s é um valor inerente ao soluto e ρ , n^{FS} , n^{FI} , V^{FS} , V^{FI} , Φ_i^{FI} e Φ_i^{FS} são obtidos a partir das informações contidas no diagrama de fases do SAB em questão. Desta forma, W_{is} e W_{ij} são as únicas incógnitas a serem determinadas/estimadas pela equação.


Quando a partição de um determinado soluto é entropicamente dirigida, os termos 2a e 2b da Equação 9 contribuem pouco para partição do soluto e esta equação se resume a:


$$\ln K_s = \frac{M_s}{\rho} \left(\frac{n^{FS}}{V^{FS}} - \frac{n^{FI}}{V^{FI}} \right) \quad (11)$$

Num SAB $\frac{n^{FI}}{V^{FI}} > \frac{n^{FS}}{V^{FS}}$ principalmente devido à maior quantidade de moléculas de água presentes na fase inferior. Por exemplo, para a composição global definida pelo ponto G da Figura 1, que é o ponto médio da maior linha de amarração, a fase inferior detém 68,2 % da quantidade total espécies químicas do sistema e, desses 68,2 %, 88,2 % são moléculas de água. Desta forma, pela Equação 11, o soluto deve concentrar-se preferencialmente na fase inferior, uma vez que M_s e ρ sempre assumem valores positivos e conseqüentemente $\ln K_s < 0$ e $0 < K_s < 1$. Além disso, é na fase inferior que a entropia configuracional é maior, possibilitando ao soluto se dispor numa maior quantidade de formas possíveis, contribuindo assim para uma maior minimização da energia livre de Gibbs do sistema.

No entanto, há resultados experimentais que indicam um valor calculado de $K_S > 1$, podendo K_S chegar a valores da ordem de 10^3 em alguns casos. Nestes casos, a força motriz que impulsiona a partição do soluto é de natureza entálpica, e a Equação 9 se resume a:

$$\ln K_S = - \frac{M_s}{RT} \left[\sum_{i=1}^3 (\Phi_i^{FS} - \Phi_i^{FI}) W_{iS} - \sum_{i=1}^3 \sum_{j=2}^3 (\Phi_i^{FS} \Phi_j^{FS} - \Phi_i^{FI} \Phi_j^{FI}) W_{ij} \right] \quad (12)$$


 termo 2a


 termo 2b

O termo 2a se refere à variação de energia entálpica do sistema devido à interação do soluto com qualquer outro componente do SAB de ambas as fases, enfatizando que sempre o soluto estará participando de um par de interações. Quanto mais intensas forem as interações entálpicas do soluto com os componentes de uma determinada fase, mais negativo será W_{iS} e, portanto, maior será o valor de K_S .

O termo 2b se refere à diferença de energia entálpica entre as duas fases devido às interações de todos os componentes do sistema, com exceção do soluto, que não participa de nenhum par de interações.

O soluto ao se transferir de uma fase α para uma fase β , deixa uma cavidade na fase α e abre uma cavidade na fase β . A cavidade da fase α é fechada por interações que se estabelecem entre as espécies químicas adjacentes a esta cavidade, já a abertura de uma cavidade na fase β dá-se através do rompimento de interações que se estabelecem entre as espécies químicas desta fase onde o soluto se alojará. A energia entálpica envolvida na abertura ou no fechamento destas cavidades é chamada de auto-energia da fase.

Quanto menor for o valor da auto-energia de uma fase, menor é a energia requerida para a formação de uma cavidade, e mais fácil é a inserção do soluto nesta fase. Se a auto-energia da fase β for menor que a auto-energia da fase α , um soluto ao se transferir da fase α para β , fará com que a energia liberada do fechamento da cavidade em α seja maior que a energia absorvida

na formação de uma cavidade em β , e pelo termo 2b da equação de Haynes, mais enriquecida com o soluto será a fase β .

Nos casos em que as contribuições entálpicas e entrópicas influenciam no valor do K_s , a Equação 9 deve ser analisada integralmente.

3. O PROBLEMA CIENTÍFICO

Os SAB são amplamente estudados, principalmente suas aplicações na purificação de biomoléculas, no entanto, ainda não existem teorias suficientes para elucidar os fenômenos que governam o comportamento da partição de analitos nesses sistemas. A maioria dos grupos de pesquisa, preocupam-se com a descoberta de novos SAB e seu emprego na purificação de um número cada vez maior de biomoléculas importantes, além das aplicações voltadas a extração, pré-concentração e purificação de íons metálicos, contribuindo significativamente no avanço tecnológico. O grupo de pesquisa QUIVECOM, desenvolvedor deste projeto, busca uma compreensão teórica das forças motrizes que governam a partição de analitos em SAB, estudando a partição de analitos com importantes aplicações em ciência.

4. OBJETIVOS

Estudar e compreender o comportamento da extração de diferentes íons metálicos presentes em SAB constituídos por copolímero L35 e Li_2SO_4 na presença de agentes extratores solúveis e insolúveis em água.

Investigar a influência da quantidade de agente extrator adicionada ao SAB, do pH e da natureza química do eletrólito na eficiência da extração dos íons metálicos estudados.

5. MATERIAIS E METODOLOGIA

5.1. Materiais e reagentes

Copolímero L35, com massa molar média numérica igual a 1900 g mol^{-1} e fórmula molecular $(\text{EO})_{11}(\text{PO})_{16}(\text{EO})_{11}$, fabricado pela ALDRICH (Milwaukee, WI, EUA). Sulfato de lítio monohidratado ($\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) fabricado pela VETEC Química Fina LTDA (Rio de Janeiro, Brasil).

Cloreto de cádmio monohidratado ($\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), fabricado pela MERCK (Darmstadt, Alemanha). Sulfato de cobre (II) pentahidratado ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), fabricado pela VETEC Química Fina LTDA (Rio de Janeiro, Brasil). Cloreto de ferro (III) hexahidratado ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), fabricado pela CETUS Indústria e Comércio de Produtos Químicos LTDA (São Paulo, Brasil). Sulfato de zinco heptahidratado ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), fabricado pela CARLO ERBA (Milão, Itália).

Tiocianato de sódio (NaSCN), fabricado pela VETEC Química Fina LTDA (Rio de Janeiro, Brasil). Iodeto de potássio (KI), 1-nitroso-2-naftol ($\text{HOC}_{10}\text{H}_6\text{NO}$) e 1-(2-piridilazo)-2-naftol (sob a forma do sal $\text{C}_5\text{H}_4\text{N-N=N-C}_{10}\text{H}_6\text{ONa}$), fabricados pela MERCK (Darmstadt, Alemanha).

Ácido sulfúrico (H_2SO_4), fabricado pela ISOFAR Indústria e Comércio de Produtos Químicos LTDA (Rio de Janeiro, Brasil). Hidróxido de sódio (NaOH), fabricado pela VETEC Química Fina LTDA (Rio de Janeiro, Brasil).

Foi empregado água deionizada (Milli-Q, MILLIPORE, Austrália) e reagentes de grau analítico em todo trabalho experimental.

Balança analítica, modelo Libor AEX-200B, fabricada pela SHIMADZU (Japão).

Banho termostático, modelo MQBTC 99-20, fabricado pela MICROQUÍMICA Equipamentos LTDA (São Paulo, Brasil).

Espectrômetro de absorção atômica com chama (gás acetileno), modelo SpectrAA-200, fabricado pela VARIAN (Austrália).

Medidor pH, modelo pH 330i, fabricado pela WTW (Weinheim, Alemanha).

Agitador “vortex”, CERTOMAT[®] MV modelo N° 541–19000–27–1, fabricado pela B. BRAUN Biotech Internacional (Melsungen, Alemanha).

Estufa digital, modelo HW500, fabricada pela BIOPAR Equipamentos Eletro-eletrônicos LTDA (Rio Grande do Sul, Brasil)

5.2. Metodologia

5.2.1. Escolha da composição global

Este trabalho teve sua metodologia baseada na utilização de um diagrama de fases, constituído pelo copolímero L35 e o sal Li_2SO_4 , obtido a $(25,0 \pm 0,1) \text{ }^\circ\text{C}$ [14]. Foi escolhido um ponto de composição global localizado sobre o ponto médio da linha de amarração de maior comprimento (CLA = 62,53), com a finalidade de se otimizar a extração dos íons metálicos estudados, uma vez que a propriedade termodinâmica CLA expressa o quão diferente são as propriedades termodinâmicas intensivas entres as duas fases geradas no SAB e, conseqüentemente, o quão eficiente é a extração do analito em questão. Para a composição global escolhida, em especial, a massa de cada fase gerada no SAB é idêntica, o que não necessariamente deve ocorrer para outros pontos de composição global, uma vez que massa é uma propriedade termodinâmica extensiva.

No ponto de composição global selecionado, as concentrações de copolímero L35 e Li_2SO_4 são 29,56 % (m/m) e 11,20 % (m/m), respectivamente. A fase superior gerada, após o equilíbrio termodinâmico, possui composição de copolímero L35 e Li_2SO_4 iguais a 58,92 % (m/m) e 0,466 % (m/m), respectivamente, enquanto a fase inferior possui estes valores iguais a 0,190 % (m/m) e 21,93 % (m/m), respectivamente.

5.2.2. Preparo das soluções

No preparo das soluções de copolímero L35 e Li_2SO_4 foi utilizado como diluente água Milli-Q ($\text{pH} \cong 6,0$) ou soluções de H_2SO_4 ou NaOH nos valores de pH 1,00; 3,00; 5,00; 7,00; 9,00; 11,00 e 13,00, dependendo do objetivo experimental.

As soluções de copolímero L35 (59,11 % (m/m)) foram preparadas medindo-se 59,110 g do copolímero e completando-se esta massa para 100,000 g com o diluente adequado. As soluções de Li_2SO_4 (22,40 % (m/m)) foram preparadas medindo-se 26,065 g de $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e completando-se esta massa para 100,000 g com o diluente adequado. Estas soluções foram utilizadas como diluente no preparo das demais soluções.

As soluções contendo íons metálicos foram preparadas com o diluente adequado na concentração de $50,00 \text{ mmol kg}^{-1}$ e, posteriormente, diluídas para $1,00 \text{ mmol kg}^{-1}$, evitando, desta forma, que massas de reagentes inferiores a 0,1000 g fossem medidas. Nos experimentos que avaliaram o efeito da quantidade de agente extrator sobre o valor da porcentagem de extração dos íons metálicos, os sais foram solubilizados em solução de Li_2SO_4 ($\text{pH} \cong 6,0$). Quando foi avaliado o efeito do pH sobre o valor da porcentagem de extração dos íons metálicos, os sais foram solubilizados em solução de copolímero L35 (pH variando de 1,00 a 13,00).

O reagente cloreto de ferro (III) hexahidratado ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), foi solubilizado em solução de Li_2SO_4 que se encontrava em pH 0,80, para contornar problemas de precipitação de hidróxidos, nos SAB em que os agentes extratores NaSCN e KI foram empregados.

O reagente sulfato de cobre (II) pentahidratado ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), foi seco em estufa a 150°C por duas horas.

As soluções contendo o agente extrator foram, em todos os experimentos, solubilizadas utilizando solução de copolímero L35 como diluente.

As soluções de NaSCN foram preparadas com concentrações iguais a 0, 200, 400, 600, 800 e 1000 mmol kg⁻¹. A solução com concentração igual a 1000 mmol kg⁻¹ foi preparada medindo-se 8,1070 g de NaSCN e completando-se esta massa para 100,000 g com solução de Li₂SO₄, ou massas proporcionais a estes valores. Os demais valores de concentração foram preparados pela diluição da solução com concentração igual a 1000 mmol kg⁻¹.

As soluções de KI foram preparadas com concentrações iguais a 0; 25,0; 50,0; 75,0; 100,0 e 125,0 mmol kg⁻¹. A solução com concentração igual a 125 mmol kg⁻¹ foi preparada medindo-se 2,0750 g de KI e completando-se esta massa para 100,0000 g com solução de copolímero L35, ou massas proporcionais a estes valores. Os demais valores de concentração foram preparados pela diluição da solução com concentração igual a 125,0 mmol kg⁻¹.

As soluções de 1N2N foram preparadas com concentrações iguais 0; 1,00; 2,00; 3,00; 4,00 e 5,00 mmol kg⁻¹. A solução com concentração igual a 5,00 mmol kg⁻¹ foi preparada medindo-se 0,0866 g de 1N2N e completando-se esta massa para 100,0000 g, ou massas proporcionais a estes valores. Os demais valores de concentração foram preparados pela diluição da solução com concentração igual a 5,00 mmol kg⁻¹. Neste caso, a medida de uma pequena massa do reagente (0,0866 g) ocorreu devido à dificuldade de solubilização e elevado custo do mesmo.

As soluções de PAN foram preparadas na concentração de 3,00 mmol kg⁻¹, medindo-se 0,0812 g do reagente, sob a forma do sal C₅H₄N-N=N-C₁₀H₆ONa, e completando-se esta massa para 100,0000 g com solução de copolímero L35, ou massas proporcionais a estes valores. Neste caso, a medida de uma pequena massa do reagente (0,0812 g) ocorreu devido à dificuldade de solubilização e elevado custo do mesmo.

5.2.3. Construção do sistema aquoso bifásico

Nos experimentos que avaliaram o efeito da quantidade de agente extrator sobre o valor da porcentagem de extração, os SAB foram obtidos pela mistura, em tubos de ensaio, de 3,0000 g da solução de Li_2SO_4 contendo íons metálicos com concentração igual a $1,00 \text{ mmol kg}^{-1}$ e 3,0000 g da solução de copolímero L35 contendo o agente extrator em estudo com concentrações crescentes (NaSCN, KI ou 1N2N). Estes experimentos foram conduzidos em duplicata e num valor de pH próximo a 6,0, exceto para o estudo do íon metálico Fe(III), em que o valor de pH foi 0,80, quando os agentes extratores NaSCN e KI foram empregados.

Nos experimentos que avaliaram o efeito do pH sobre o valor da porcentagem de extração, os SAB foram obtidos pela mistura, em tubos de ensaio, de 3,0000g da solução de Li_2SO_4 e 3,0000g da solução de copolímero L35 contendo íons metálicos com concentração igual a $1,00 \text{ mmol kg}^{-1}$ e o agente extrator em concentração fixa. As concentrações de 1N2N e PAN foram 5,00 e 3,00 mmol kg^{-1} , respectivamente, e os experimentos foram conduzidos em duplicata para os valores de pH entre 1,00 e 13,00.

Ensaio em branco foram realizados em duplicata para cada quantidade de agente extrator empregada e para cada valor de pH estudado. Estes experimentos foram conduzidos em condições idênticas as amostras, exceto, pela ausência de íons metálicos.

É importante observar que ao se misturar 3,0000 g de cada uma das duas soluções (Li_2SO_4 e copolímero L35), a concentração de cada espécie presente em cada solução é reduzida à metade no SAB. Desta forma, a concentração de íons metálicos no SAB é $0,50 \text{ mmol kg}^{-1}$ e a composição global desejada é atingida (copolímero L35 = 29,56 % (m/m) e Li_2SO_4 = 11,20 % (m/m)).

Cada SAB foi submetido à agitação com agitador vortex durante 30 segundos e imersos em banho termostatizado à $(25,0 \pm 0,1) \text{ }^\circ\text{C}$, onde permaneceram em repouso por 72 horas, até que o estado de equilíbrio termodinâmico fosse atingido.

5.2.4. Coleta e diluição das fases, quantificação dos íons metálicos e cálculo da porcentagem de extração

A eficiência da extração foi avaliada calculando-se as porcentagens de extração para cada íon metálico.

Depois que o SAB atingiu o estado de equilíbrio termodinâmico, as fases superiores foram vagarosamente coletadas com o auxílio de seringas com agulhas e diluídas adequadamente. A quantificação dos íons metálicos nestas fases foi realizada por espectrometria de absorção atômica com chama. As curvas analíticas foram construídas empregando-se como diluente uma solução de copolímero L35 com a mesma concentração de copolímero em que as amostras se encontravam depois de diluídas, contornando, desta forma, erros experimentais provenientes do efeito de viscosidade durante a aspiração da amostra, e também, erros inerentes a diferenças nas propriedades interfaciais da névoa formada na nebulização da amostra. A concentração de íons metálicos foi obtida diretamente na equação da curva analítica obtida experimentalmente, utilizando a diferença entre o valor da absorvância da amostra e seu respectivo branco como sendo o valor do sinal analítico.

A faixa de linearidade da curva analítica foi previamente estudada para cada íon metálico. Todos os cálculos desenvolvidos até a obtenção do resultado final, foram manipulados em planilhas com o software Microsoft Excel 2007, evitando propagação de erros inerentes a arredondamentos que surgem nos cálculos intermediários. A porcentagem de extração foi calculada pela Equação 4, e os resultados experimentais foram disponibilizados graficamente. A Tabela 6 mostra as condições de trabalho utilizadas na quantificação dos íons metálicos por FAAS.

Tabela 6. Condições de trabalho para análise dos íons metálicos por FAAS

Condições de trabalho	Íons metálicos			
	Cd	Cu	Fe	Zn
Corrente da lâmpada (mA)	4,0	4,0	5,0	5,0
Comprimento de onda (nm)	228.8	324.7	248.3	213.9
Faixa de linearidade ($\mu\text{mol kg}^{-1}$)	0.03 - 4.50	0.08 - 25.0	0.24 - 60.0	0.10 - 20.0
Lagura da fenda (nm)	0.5	0.5	0.2	1.0
Altura do queimador (mm)	9.0	9.5	11.0	11.0
Razão ar/acetileno (valores em $\text{dm}^3 \text{min}^{-1}$)	12.91/2.52	13.50/1.70	13.50/2.00	13.50/1.62

5.2.5. Considerações sobre o equilíbrio termodinâmico

Um sistema termodinâmico, do ponto de vista teórico, encontra-se no estado de equilíbrio termodinâmico quando os equilíbrios térmico, mecânico e material são atingidos. Do ponto de vista experimental, tais condições de equilíbrio são comprovadas segundo os itens abaixo:

- (i) Equilíbrio térmico: Quando as fases estão na mesma temperatura do banho (reservatório).
- (ii) Equilíbrio Mecânico: É verificado através da invariância da massa das fases.
- (iii) Equilíbrio Material: Considera-se que o soluto não interfere nas propriedades intensivas do sistema, sendo assim, esta variável de equilíbrio é caracterizada pela concentração constante do soluto em cada fase em função do tempo.

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os SAB tem sido estudados para a extração de íons metálicos, principalmente aqueles sistemas bifásicos do tipo PEO/eletrólito, mostrando ser eficientes na transferência preferencial de alguns íons. Shibukawa e colaboradores [16], estudaram o comportamento da extração de íons metálicos em SAB formados por PEO e Na_2SO_4 , na presença dos agentes extratores tiocianato (SCN^-) e iodeto (I^-) e encontraram valores de porcentagem de extração igual a 75 % para íons $\text{Cd}(\text{II})$ e superiores a 90 % para os íons $\text{Co}(\text{II})$, $\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Fe}(\text{III})$ e $\text{Zn}(\text{II})$ quando o agente extrator SCN^- foi empregado. No entanto, o comportamento da extração de íons metálicos em SAB que empregam copolímeros tribloco é pouco investigado. A produção de uma fase superior com propriedades hidrofóbicas neste tipo de SAB, pode influenciar na transferência preferencial de ânions volumosos e muito polarizáveis, sendo este, um dos motivos do desenvolvimento deste trabalho.

SAB do tipo polímero (ou copolímero tribloco)/eletrólito sofrem uma forte separação de fases, gerando fases com propriedades termodinâmicas intensivas bastante distintas (elevados valores de CLA), otimizando, desta forma, a extração dos íons metálicos estudados.

6.1. Extração de íons metálicos na presença de NaSCN

A Figura 15 mostra a eficiência da extração dos íons metálicos $\text{Cd}(\text{II})$, $\text{Fe}(\text{III})$ e $\text{Zn}(\text{II})$ em SAB formados por copolímero L35 (29,56 % m/m) e Li_2SO_4 (11,20 % m/m) na presença de diferentes concentrações do agente extrator NaSCN.

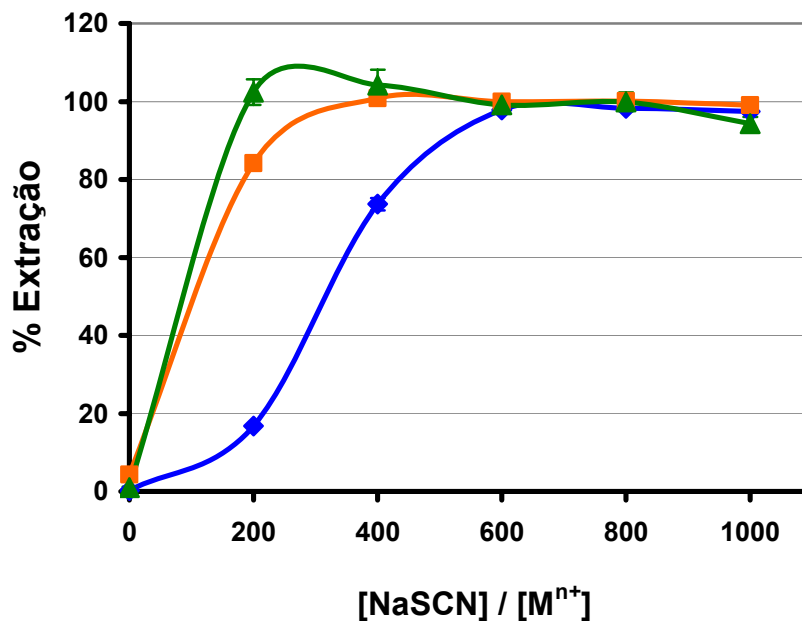
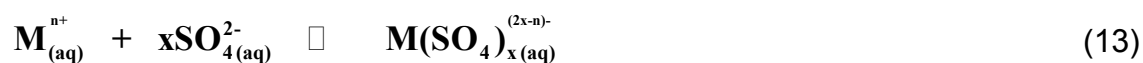


Figura 15. Extração dos íons metálicos (Δ) Cd(II), (□) Fe(III) e (●) Zn(II) no SAB formado por copolímero L35 (29,56 % m/m) e Li₂SO₄ (11,20 % m/m) na presença do agente extrator SCN⁻. Temperatura igual a (25,0 ± 0,1) °C, [Mⁿ⁺] igual a 0,50 mmol kg⁻¹ e pH igual 6,0 para os íons Cd(II) e Zn(II) e 0,80 para os íons Fe(III).

Na ausência do agente extrator SCN⁻, todos os íons metálicos concentram-se na fase inferior. Este comportamento ocorre devido a uma interação específica entre os cátions metálicos em sua forma livre e os ânions SO₄²⁻, conforme mostrado pela Equação 13.



$$K_{M(SO_4)_x^{(2x-n)-}} = \frac{[M(SO_4)_x^{(2x-n)-}]}{[M^{n+}][SO_4^{2-}]^x} \quad (14)$$

$K_{M(SO_4)_x^{(2x-n)-}}$ é a constante de estabilidade para a reação descrita pela Equação 13, e não deve ser confundida com a constante de partição do íon metálico no SAB. Quanto maior o valor de $K_{M(SO_4)_x^{(2x-n)-}}$, mais negativa é a

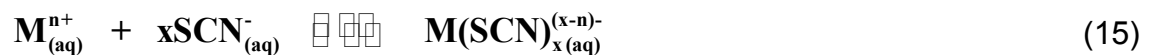
variação da energia livre de Gibbs de formação do complexo $M(SO_4)_x^{(2x-n)-}$. Os complexos metal-sulfato formam-se, preferencialmente, na ordem $Fe(SO_4)^+$ ($\log K_1 = 3,0$) > $ZnSO_4$ ($\log K = 2,3$) \cong $CdSO_4$ ($\log K = 2,2$) [64-69].

Como os valores de $K_{M(SO_4)_x^{(2x-n)-}}$ são um pouco elevados ($K_{M(SO_4)_x^{(2x-n)-}} > 150$), estes complexos são estáveis e permanecem na fase rica em sal devido às interações favoráveis com os componentes formadores desta fase, resultando em coeficientes de distribuição menores do que um ($D_{M(SO_4)_x^{(2x-n)-}} < 1$).

A adição de uma pequena quantidade de SCN^- ao SAB promove a transferência dos íons metálicos para a fase rica em copolímero e a eficiência da extração é aumentada com o aumento da concentração de SCN^- . Todos os íons metálicos são extraídos quantitativamente para a razão $[NaSCN]/[M^{n+}] > 600$. Este perfil é interessante em aplicações industriais em que se deseja reduzir ao máximo a concentração de íons metálicos de uma determinada matriz. Além disso, Fe(III) e/ou Zn(II) podem ser separados e pré-concentrados quando na presença de Cd(II), se a razão $[NaSCN]/[M^{n+}] \leq 200$.

Estes resultados foram obtidos com coeficiente de variação, em média, de 0,9; 1,1 e 2,3 % para os íons Cd(II), Fe(III) e Zn(II), respectivamente, para experimentos realizados em duplicata.

A mudança no comportamento da extração devido a presença do agente extrator SCN^- deve-se a formação de complexos metal-tiocianato, que ocorre segundo a Equação 15.



$$K_{M(SCN)_x^{(x-n)-}} = \frac{[M(SCN)_x^{(x-n)-}]}{[M^{n+}][SCN^-]^x} \quad (16)$$

$K_{M(SCN)_x^{(x-n)-}}$ é a constante de estabilidade para a reação descrita pela Equação 15. Quanto maior o valor de $K_{M(SCN)_x^{(x-n)-}}$, mais negativa é a variação da energia livre de Gibbs de formação do complexo $M(SCN)_x^{(x-n)-}$. Cada íon metálico pode formar complexos metal-tiocianato ($M(SCN)_x^{(x-n)-}$) com diferentes número de coordenação. Assim, para um dado íon metálico, a formação de todas as espécies deste complexo segue, preferencialmente, a ordem $Zn(SCN)_4^{2-}$ ($\log K_1K_2K_3K_4 = 3,7$) $>$ $Fe(SCN)_6^{3-}$ ($\log K_1K_2K_3K_4K_5K_6 = 3,4$) $>$ $Cd(SCN)_4^{2-}$ ($\log K_1K_2K_3K_4 = 2,9$) [64-69]. Como cada reação no equilíbrio químico possui o seu respectivo valor de constante de estabilidade ($K_1, K_2 \dots K_n$), existem espécies química que predominaram no SAB. Shibukawa e colaboradores [16], baseados em experimentos do tipo $\log D_M$ versus $\log [(SCN)^-]_{FS}$, em que a inclinação da reta obtida representa o número de coordenação metal-tiocianato, determinaram que as espécies predominantes na fase rica em PEO são $Cd(SCN)_2$, $Fe(SCN)_4^-$ e $Zn(SCN)_4^{2-}$.

Com a adição do SCN^- ao SAB surge uma competição entre os ânions SO_4^{2-} (Equação 13) e SCN^- (Equação 15) pela complexação dos íons metálicos. Nota-se que as constantes de estabilidade metal-sulfato são menores que as metal-tiocianato, o que favorece a formação destes complexos, que é ainda favorecida com o aumento da concentração de SCN^- no SAB (Equação 16).

O processo de transferência dos ânions complexos $M(SCN)_x^{(x-n)-}$ para fase rica em copolímero ocorre devido a uma forte e específica interação entre estes ânions e o copolímero, resultando num coeficiente de distribuição maior que um. Uma forte e específica interação íon-macromolécula também foi verificada para os ânions $[Fe(CN)_5NO]^{2-}$ [43,70] e $[Co(NO_2)_6]^{3-}$ [46] em SAB do tipo PEO/eletrólito e copolímero/eletrólito.

A Figura 15 mostra que a eficiência da extração seguiu a ordem $Zn(II) > Fe(III) > Cd(II)$ no SAB formado por copolímero L35 e Li_2SO_4 . Esta tendência também foi observada no SAB formado por PEO e Na_2SO_4 [16]. É importante observar que esta seqüência é a mesma descrita pelos valores de $K_{M(SCN)_x^{(x-n)-}}$.

No entanto, mais íons metálicos devem ser estudados para que se possa afirmar que a mudança na estrutura química do polímero (efeito da hidrofobicidade) não afeta a prioridade de extração dos íons.

A eficiência da extração dos íons metálicos Cd(II), Co(II), Cu(II), Fe(III), Ni(II) e Zn(II) foi estudada em SAB do tipo PEO/Na₂SO₄ [16] e copolímero L35/Na₂SO₄ [12], ambos na presença do agente extrator SCN⁻. O SAB do tipo PEO/Na₂SO₄ mostrou-se mais eficiente na extração de todos os íons metálicos estudados, com exceção do íon Cd(II). No entanto, no SAB que empregou copolímero L35, uma menor quantidade do agente extrator SCN⁻ foi requerida para que o valor de máxima extração fosse atingido. No SAB do tipo PEO/Na₂SO₄ a prioridade da extração seguiu a ordem Cu(II) > Zn(II) > Fe(III) > Co(II) > Cd(II) > Ni(II), já no SAB do tipo copolímero L35/Na₂SO₄ uma ordem diferente foi encontrada, sendo esta Zn(II) > Cu(II) > Co(II) > Fe(III) > Cd(II) > Ni(II). Diante dos resultados mostrados, conclui-se que a hidrofobicidade da fase superior exerce efeito na extração desses metais.

6.2. Efeito da natureza do eletrólito sobre a eficiência da extração

A Figura 16 compara a eficiência da extração dos íons metálicos Cd(II), Fe(III) e Zn(II) em SAB formados por (i) copolímero L35 (29,56 % m/m) e Li₂SO₄ (11,20 % m/m) e (ii) copolímero L35 (27,73 % m/m) e Na₂SO₄ (11,01 % m/m), ambos na presença do agente extrator NaSCN. Os resultados mostrados para o SAB que empregou Li₂SO₄ como eletrólito formador, foram obtidos neste trabalho (linha cheia), já os obtidos para o SAB que empregou Na₂SO₄ foram obtidos por Rodrigues e colaboradores (linha pontilhada) [12].

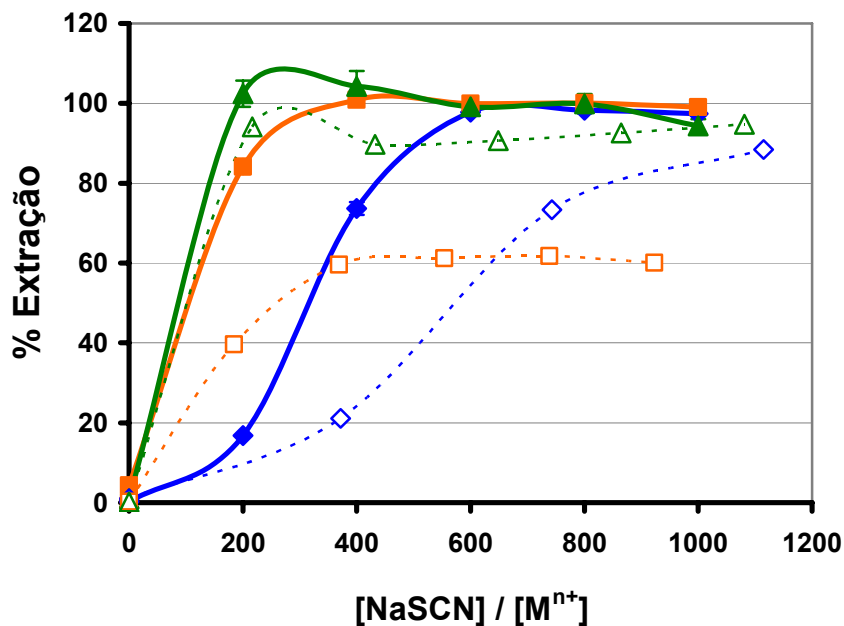


Figura 16. Extração dos íons metálicos (Δ) Cd(II), (\circ) Fe(III) e (\square) Zn(II) no SAB formado por copolímero L35 (29,56 % m/m) e Li_2SO_4 (11,20 % m/m) e (\blacktriangle) Cd(II), (∇) Fe(III) e (\circ) Zn(II) no SAB formado por copolímero L35 (27,73 % m/m) e Na_2SO_4 (11,01 % m/m), ambos na presença do agente extrator SCN^- . Temperatura: $(25,0 \pm 0,1)^\circ\text{C}$.

A Figura 16 mostra que o SAB do tipo copolímero L35/ Li_2SO_4 é mais eficiente na extração dos íons estudados, quando comparado ao SAB que emprega Na_2SO_4 como eletrólito. Além disso, quando se utiliza Li_2SO_4 como eletrólito formador do SAB, observa-se uma maior prioridade na extração dos íons metálicos, que é observado pela maior inclinação da curva na região em que o valor da máxima porcentagem de extração ainda não foi atingido para cada íon metálico.

Ambos os experimentos foram conduzidos em condições parecidas. A concentração de íons metálicos foi em torno de $0,50 \text{ mmol kg}^{-1}$, as quantidades de SCN^- aplicadas estão dentro de uma mesma faixa de concentração e os valores de pH e temperatura são idênticos. No entanto, os valores do CLA são 62,53 e 57,50 para os experimentos que se basearam no diagrama de fases dos SAB que empregaram Li_2SO_4 e Na_2SO_4 como eletrólito, respectivamente.

A diferença no valor da propriedade termodinâmica CLA explica parcialmente o fato de a extração no SAB que emprega Li_2SO_4 como eletrólito

ser superior ao que emprega Na_2SO_4 . Como o valor do CLA nos SAB que empregam Li_2SO_4 é maior, neste sistema a extração é mais bem otimizada devido à maior diferença entre as propriedades termodinâmicas intensiva entre as fases geradas. Entretanto, a diferença no valor do CLA não é grande o suficiente para explicar, por exemplo, o significativo aumento da extração de íons Fe(III) de 60 para 100 %. Além disso, se apenas a diferença no valor do CLA fosse o motivo de tal diferença, o aumento no valor da porcentagem de extração deveria ser proporcional para todos os íons metálicos, o que não é verificado experimentalmente. Desta maneira, uma investigação sobre a influência da natureza química do eletrólito sobre a eficiência da extração de íons metálicos faz-se necessária.

A Figura 17 mostra os diagramas de fases obtidos a $(25,0 \pm 0,1)^\circ\text{C}$ para os SAB copolímero L35/ Li_2SO_4 e copolímero L35/ Na_2SO_4 [14].

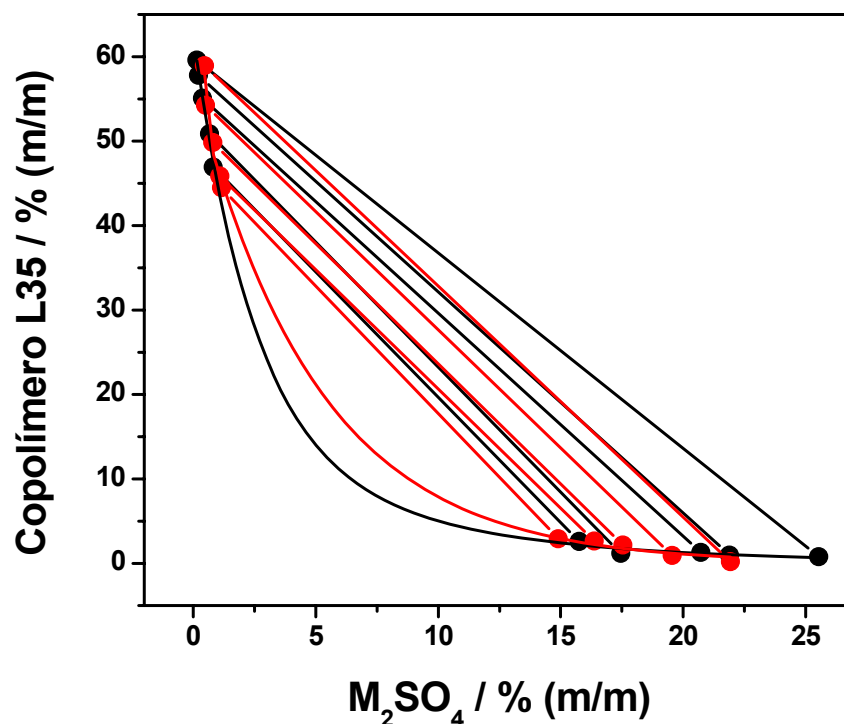


Figura 17. Diagramas de fases para os SAB formados por (.) copolímero L35/ Li_2SO_4 e (.) copolímero L35/ Na_2SO_4 , ambos a $(25,0 \pm 0,1)^\circ\text{C}$ [14].

Nota-se que o Na_2SO_4 possui uma maior eficiência em induzir a separação de fase do que o Li_2SO_4 , que é mostrado pela maior região bifásica do diagrama que emprega Na_2SO_4 . Entretanto, o Li_2SO_4 possui maior capacidade de transferir os ânions $\text{M}(\text{SCN})_x^{(x-n)-}$ para a fase rica em copolímero.

É bem conhecido que existe uma forte interação entre o cátion Li^+ e o segmento EO da cadeia de polímeros do tipo PEO, que é mostrado por medidas de RMN [71], eletroquímicas [72] e calorimétricas [73], além de simulações moleculares [74]. O copolímero L35 possui, em média, 50 % em massa de segmento EO. Portanto, os maiores valores de porcentagem de extração obtidos para os ânions $\text{M}(\text{SCN})_x^{(x-n)-}$ em SAB formados por copolímero L35/ Li_2SO_4 , é atribuído a existência de uma grande densidade de carga positiva que se forma ao longo dos segmentos EO do copolímero L35, causada por interações Li^+ -EO, que são mais intensas do que Na^+ -EO [71,72,74,75]. Dessa maneira, as interações cátion-EO conduzem a formação de um pseudopolicátion (Figura 18) que interage eletrostaticamente com os ânions $\text{M}(\text{SCN})_x^{(x-n)-}$.

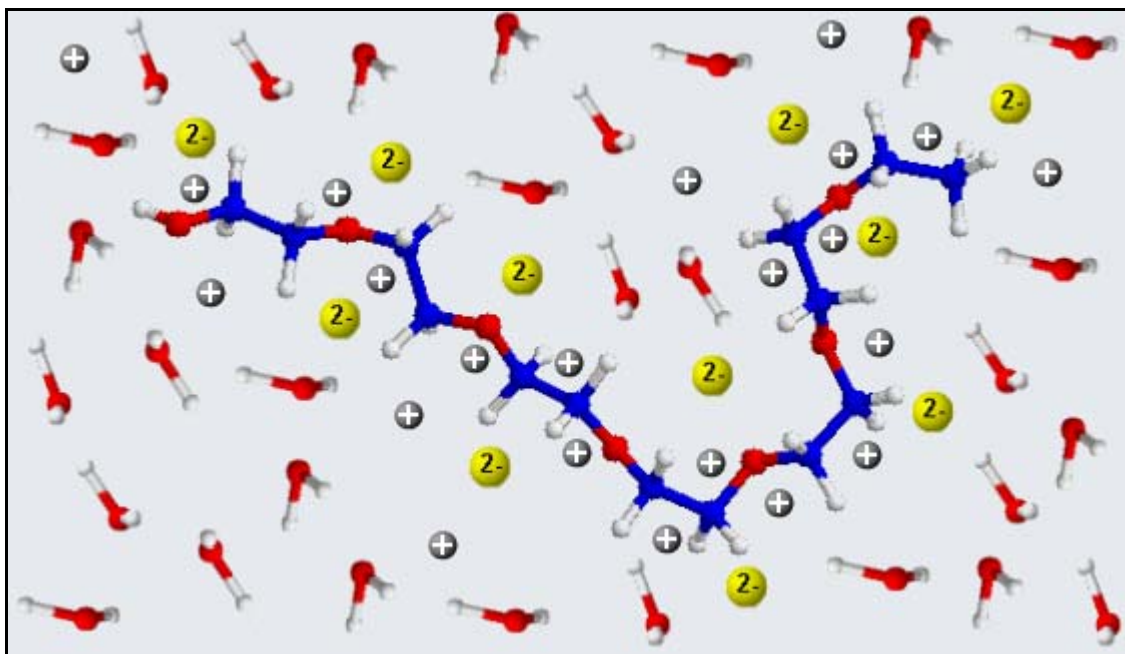


Figura 18. Modelo de interação cátion-PEO. Representação esquemática da estrutura do pseudopolicátion formado em solução aquosa. Legenda: (.) carbono, (.) oxigênio, (.) hidrogênio, (.) cátion do eletrólito formador do SAB e (.) ânion do eletrólito formador do SAB.

6.3. Extração de íons metálicos na presença de KI

A Figura 19 mostra a eficiência da extração dos íons metálicos Cd(II) e Fe(III) na presença de diferentes concentrações do agente extrator KI.

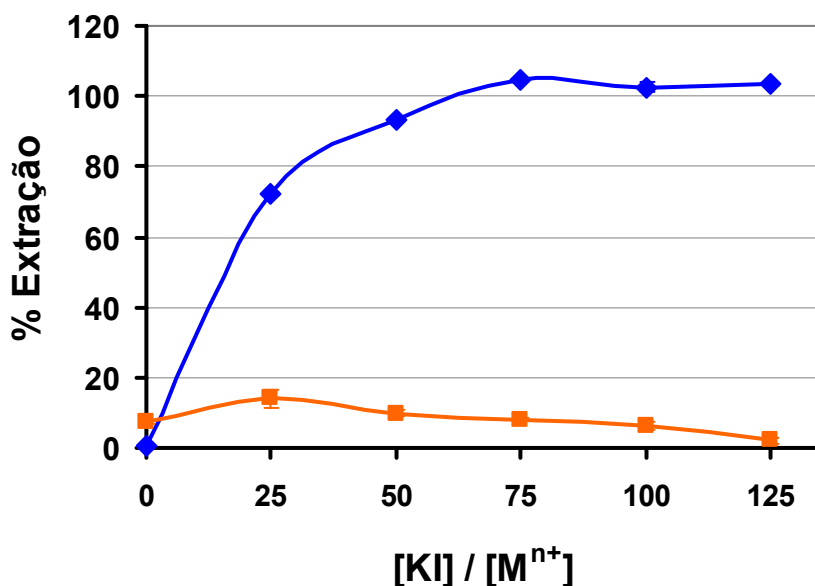


Figura 19. Extração dos íons metálicos (Δ) Cd(II) e (\square) Fe(III) no SAB formado por copolímero L35 (29,56 % m/m) e Li_2SO_4 (11,20 % m/m) na presença do agente extrator KI. Temperatura igual a $(25,0 \pm 0,1)$ °C, $[\text{M}^{n+}]$ igual a $0,50 \text{ mmol kg}^{-1}$ e pH igual 6,0 para os íons Cd(II) e 0,80 para os íons Fe(III).

Nota-se que a substituição do agente extrator SCN^- pelo I^- resulta numa grande diferença nos valores de porcentagem de extração obtidos, além de mudanças na concentração mínima de agente extrator necessária para a obtenção de um valor de porcentagem de extração máxima. Os íons Cd(II) foram quantitativamente extraídos para fase rica em copolímero, enquanto os íons Fe(II) permaneceram na outra fase.

Estes resultados foram obtidos com coeficiente de variação, em média, de 0,7 e 9,9 % para os íons Cd(II) e Fe(III), respectivamente, para experimentos realizados em duplicata.

É sabido que o complexante I^- forma complexos metálicos do tipo $\text{M}(\text{I})_x^{(x-n)-}$ de acordo com reação descrita pela Equação 17. O complexo CdSO_4

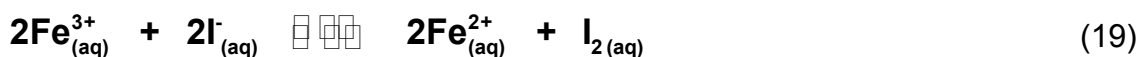
possui $\text{Log } K = 2,2$ [68,69] enquanto o complexo $\text{Cd}(\text{I}_4)^{2-}$ possui ($\text{Log } K_1K_2K_3K_4 = 6,0$) [65,67], valor este, muito superior ao do complexo CdSO_4 e também $\text{Cd}(\text{SCN})_4^{2-}$, que possui $\text{Log } K_1K_2K_3K_4 = 2,9$ [65,69].



$$K_{\text{M}(\text{I})_x^{(x-n)-}} = \frac{[\text{M}(\text{I})_x^{(x-n)-}]}{[\text{M}^{n+}][\text{I}^-]^x} \quad (18)$$

Os íons $\text{Cd}(\text{II})$ foram extraídos quantitativamente para a razão $[\text{KI}]/[\text{M}^{n+}] > 75$, enquanto esta razão deve ser superior a 600 quando o complexante SCN^- é empregado. Uma menor concentração de complexante é requerida neste caso, principalmente, devido ao elevado valor da constante de estabilidade do complexo $\text{Cd}(\text{I}_4)^{2-}$. Além disso, pode-se afirmar que os complexos cádmio-iodeto e cádmio-tiocianato possuem uma forte e específica interação com os segmentos do copolímero, o que possibilitou uma extração quantitativa.

O complexo $\text{Fe}(\text{SO}_4)^+$ possui $\text{Log } K_1 = 3,0$ [68], enquanto o complexo $\text{Fe}(\text{I})^{2+}$ possui $\text{Log } K_1 = 1,9$ [69]. O baixo valor da constante de estabilidade do complexo $\text{Fe}(\text{I})^{2+}$ explica o fato de os íons $\text{Fe}(\text{II})$ terem sido extraídos no máximo em apenas 14%. Além disso, em meio ácido, condição de trabalho deste experimento, os íons $\text{Fe}(\text{III})$ são reduzidos a $\text{Fe}(\text{II})$ pelo iodeto através da reação descrita pela Equação 19.



O perfil mostrado na Figura 19 foi semelhante ao obtido por Rodrigues e colaboradores [12] que empregou Na_2SO_4 como eletrólito formador do SAB. Além disso, esses autores estudaram o comportamento da extração dos íons $\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Co}(\text{II})$, $\text{Ni}(\text{II})$ e $\text{Zn}(\text{II})$, sendo que os três últimos foram extraídos em menos de 1 %. Este perfil é interessante em aplicações analíticas em que se deseja separar e pré-concentrar cádmio, quando na presença de outros metais

como, por exemplo, na purificação de cádmio em resíduos sólidos, de usinas a carvão, descartados em efluentes e solos.

6.4. Extração de íons metálicos na presença de 1N2N

Uma boa maneira de extrair íons metálicos em SAB é através do emprego de moléculas orgânicas como complexantes. A grande maioria dos trabalhos citados na literatura emprega complexantes orgânicos solúveis em água contendo diferentes grupos quelantes para a extração de íons metálicos [13,58,76,77]. No entanto, a necessidade desses compostos serem solúveis em água restringe a potencialidade de aplicação dos SAB, apesar de ser possível extrair eficientemente uma grande quantidade de íons com este tipo de complexante. Esta limitação foi outro motivo do desenvolvimento deste trabalho.

Neste trabalho foi proposto à utilização do copolímero L35 justamente porque em meio aquoso ocorre a produção de um ambiente micelar fornecido por esta macromolécula, que permite que complexantes orgânicos hidrofóbicos como 1N2N e PAN sejam solubilizados em meio aquoso, conforme mostrado pela Figura 5.

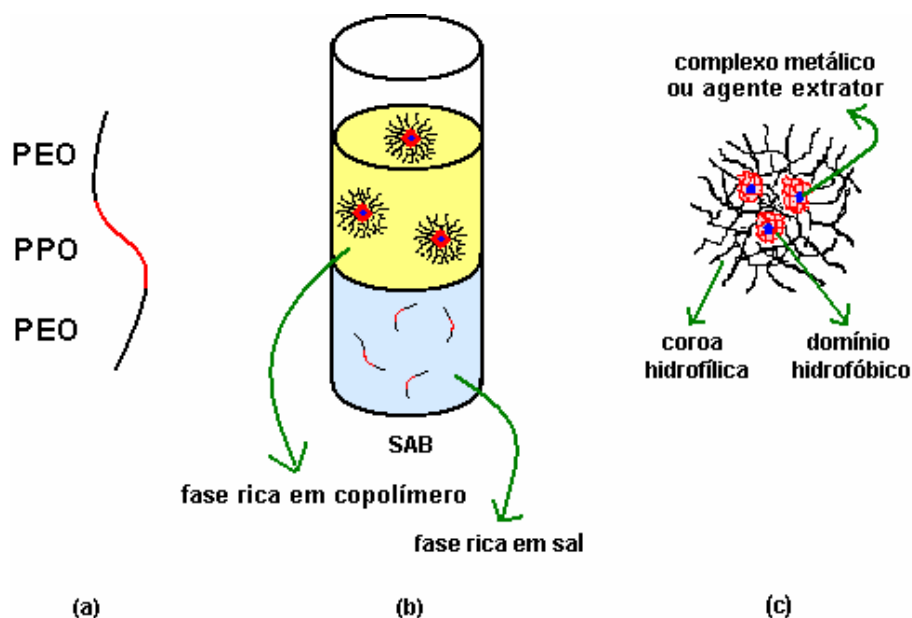
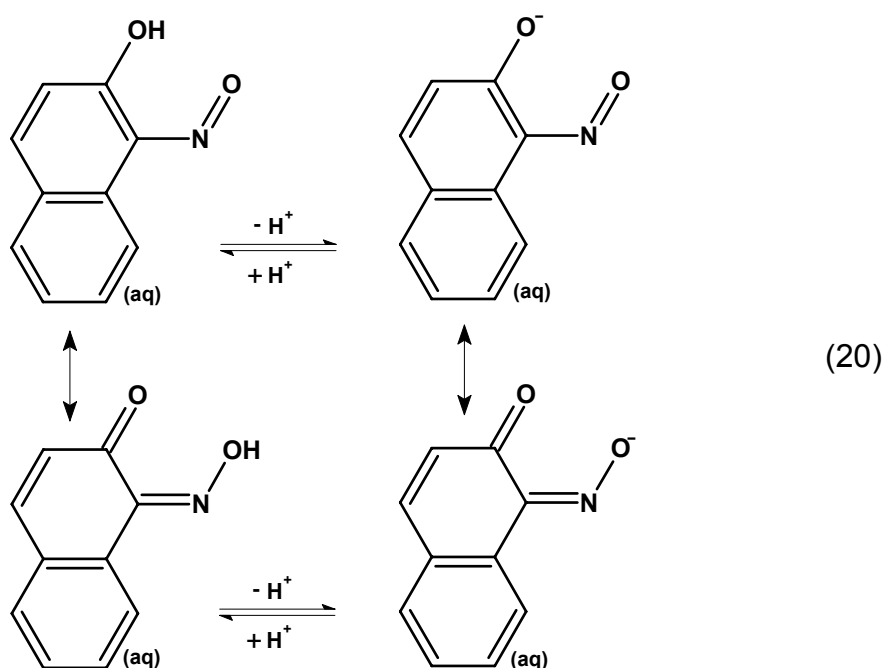


Figura 5. (a) Molécula do copolímero L35, (b) SAB formado pelo copolímero L35 e o sal sulfato de lítio, (c) complexo metálico ou agente extrator acondicionados nos domínios hidrofóbicos.

A molécula de 1N2N pode apresentar-se carregada negativamente ou ser eletricamente neutra, dependendo do pH do meio em que se encontra, conforme mostrado pela Equação 20 [78]. Cada espécie comentada possui um valor de coeficiente de partição no SAB (K_{1N2N}^{SAB}) que depende da sua afinidade com os componentes formadores de cada fase e também do coeficiente de partição dessas espécie entre o meio intra e extramicelar na fase superior ($K_{1N2N}^{micelas}$).



Cada uma das quatro espécies acima possui seu respectivo valor de coeficiente de partição e este valor é muito elevado para todas estas espécies, sendo que este valor varia de 10.000 a 12.000 para as diferentes espécies de 1N2N que se encontravam num SAB formado por copolímero L35/Li₂SO₄ entre os valores de pH 1 e 11 [79]. Quando ocorre a reação de complexação entre os íons metálicos e cada uma das espécies de 1N2N, novas espécies surgem no SAB ((metal-1N2N)⁺ⁿ), cada uma com um novo valor de coeficiente de partição. No entanto, o valor do coeficiente de partição de cada espécie de 1N2N livre e seu respectivo complexo metálico depende principalmente da estrutura do ligante. O ligante 1N2N é bastante volumoso em relação ao íon metálico, sendo a interação de sua estrutura com segmentos do copolímero quem determina o

valor do coeficiente de partição tanto do ligante livre como de seus complexos metálicos.

Na reação de complexação acontece uma transferência de carga entre as espécies reagentes, resultando num complexo (metal-1N2N)^{±n} com carga total diferente das espécies que o geraram, sendo outro fator que influencia na transferência preferencial dos íons metálicos. Complexos metal-1N2N com carga total nula são mais eficientemente transferidos para fase superior. A constante de estabilidade entre os íons metálicos e cada espécie de 1N2N também é diferente. Como os valores de coeficiente de partição das diferentes espécies de 1N2N e seus respectivos complexos metálicos são elevados, os complexos metal-1N2N formados concentram-se preferencialmente na fase superior, sendo que baixos valores de constante de estabilidade metal-1N2N é um fator limitante para uma extração quantitativa.

A Figura 20 mostra a eficiência da extração dos íons metálicos Cd(II) e Fe(III) na presença de diferentes concentrações do agente extrator 1N2N.

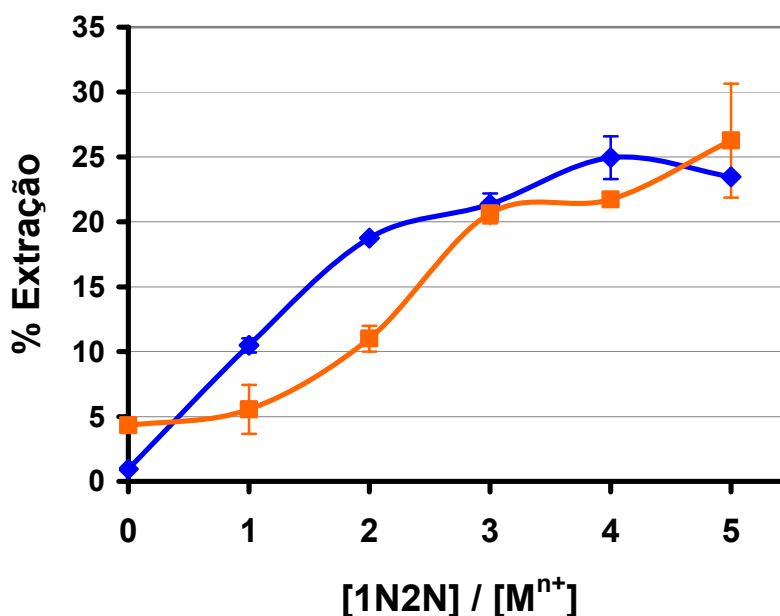


Figura 20. Extração dos íons metálicos (Δ) Cd(II) e (◻) Fe(III) no SAB formado por copolímero L35 (29,56 % m/m) e Li₂SO₄ (11,20 % m/m) na presença do agente extrator 1N2N. Temperatura igual a (25,0 ± 0,1) °C, [Mⁿ⁺] igual a 0,50 mmol kg⁻¹ e pH = 6,0.

Nota-se que os íons Cd(II) e Fe(III) foram extraídos no máximo em apenas 25 %. A baixa eficiência da extração deve-se ao fato de que a extração dos íons metálicos não foi realizada num valor ótimo de pH. Conforme mostrado pela Equação 20, o pH é uma variável que influencia significativamente na desprotonação da molécula de 1N2N, possibilitando que pares de elétrons livres sejam doados aos íons metálicos, formando complexos metal-1N2N que são extraídos para fase enriquecida em copolímero, conforme será mostrado no item 6.5. Além disso, após a separação das fases foi observado um degrade na cor da fase superior, possivelmente devido à presença de precipitados de hidróxidos metálicos.

Estes resultados foram obtidos com coeficientes de variação, em média, de 4,3 e 12,6 % para os íons Cd(II) e Fe(III), respectivamente, para experimentos realizados em duplicata.

Possivelmente, as constantes de estabilidade destes metais com as espécies de 1N2N são elevadas, pois, com a variação do pH no SAB e adaptações na metodologia, a eficiência da extração foi significativamente aumentada, conforme será mostrado no item 6.5.

6.5. Extração de íons metálicos na presença de 1N2N em diferentes valores de pH

A Figura 21 mostra a influência do pH sobre a eficiência da extração dos íons metálicos Cd(II), Cu(II), Fe(III) e Zn(II), na presença do agente extrator 1N2N em concentração fixa ($2,5 \text{ mmol kg}^{-1}$). Nestes experimentos, os íons metálicos e o complexante 1N2N foram juntamente solubilizados em soluções de copolímero L35 que se encontravam em diferentes valores de pH. Assim, os complexos metal-1N2N foram prontamente adicionados ao SAB.

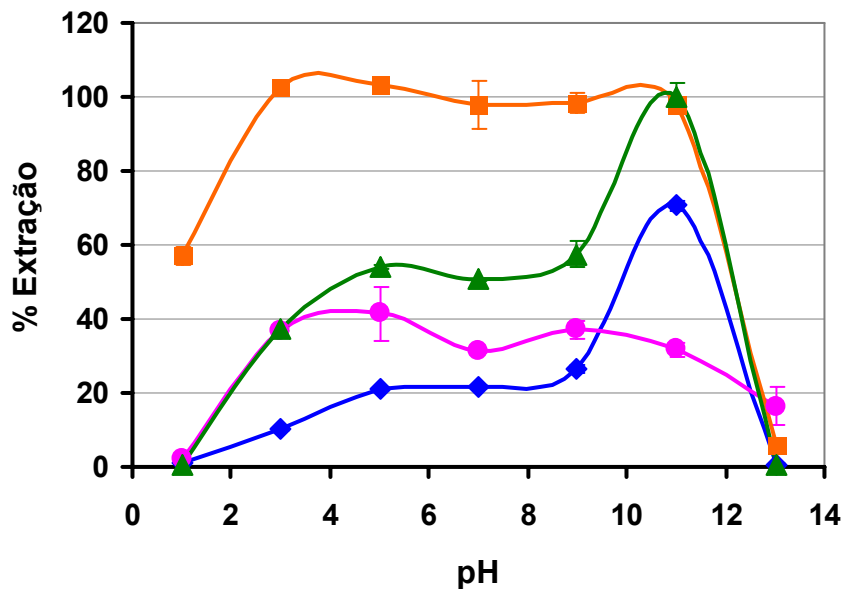
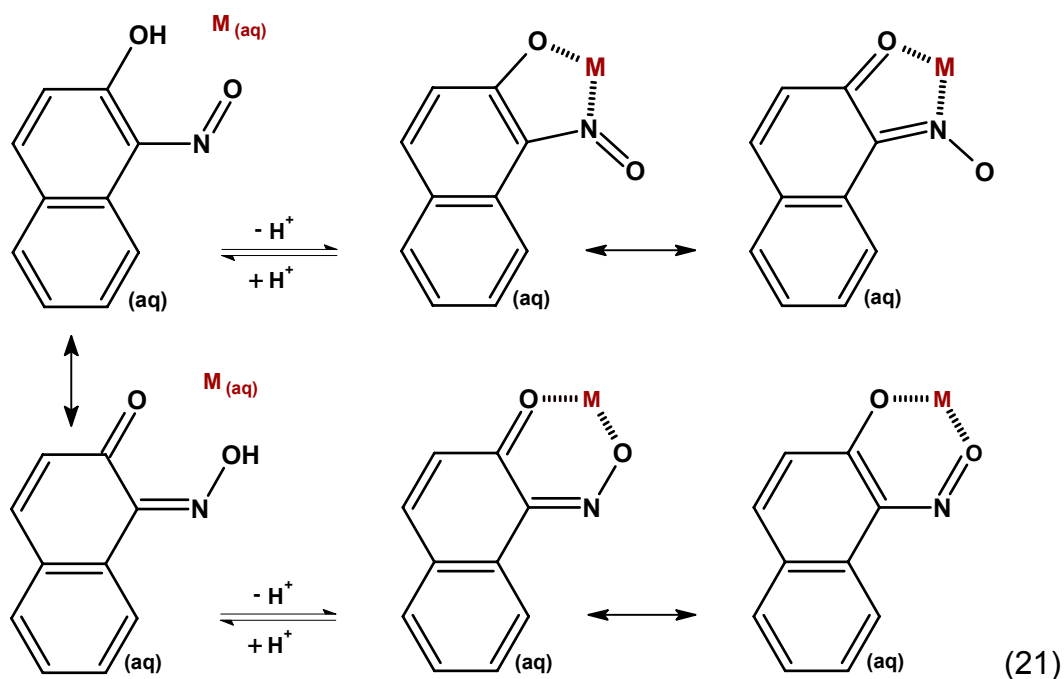
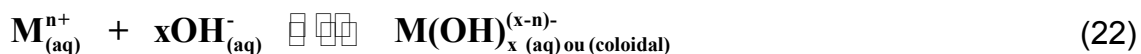


Figura 21. Extração dos íons metálicos (Δ) Cd(II), (\circ) Cu(II), (\square) Fe(III) e (∇) Zn(II) no SAB formado por copolímero L35 (29,56 % m/m) e Li_2SO_4 (11,20 % m/m) em diferentes valores de pH na presença do agente extrator 1N2N. Temperatura: $(25,0 \pm 0,1)^\circ\text{C}$, $[\text{M}^{n+}] = 0,50 \text{ mmol kg}^{-1}$ e $[1\text{N2N}] = 2,5 \text{ mmol kg}^{-1}$.

Nota-se que, em geral, com o aumento do pH a eficiência da extração é aumentada. O aumento da concentração de íons hidroxila no meio promove a desprotonação das moléculas de 1N2N, deixando pares de elétrons livres para complexar os íons metálicos, conforme mostrado pela Equação 21 [78,80].



Esse comportamento não é verificado para valor de pH igual a 13. Com o aumento do pH, as moléculas de 1N2N passam agora a competir não somente com os íons SO_4^{2-} pela complexação dos íons metálicos, mas também com os íons OH^- , conforme mostrado pela Equação 22.



Os hidróxidos metálicos possuem elevada constante de estabilidade e vencem a disputa pela complexação dos íons metálicos para pH igual a 13, resultando numa extração ineficiente nesta condição. Estes hidróxidos são formados, preferencialmente, na seqüência $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ($\text{Log } K_1K_2K_3 = 36$) \gg $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ($\text{Log } K_1K_2 = 19$) $>$ $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ ($\text{Log } K_1K_2K_3K_4 = 16$) $>$ $\text{Cd}(\text{OH})_2$ ($\text{Log } K_1K_2 = 13$) [64-69].

Nota-se que os íons Fe(III) e Zn(II) foram quantitativamente extraídos. Os íons Zn(II) para pH igual a 11, enquanto íons Fe(III) para valores de pH entre 3 e 11. Este perfil mostra que a constante de estabilidade dos complexos ferro-1N2N e zinco-1N2N são elevadas. Entre os íons estudados, o complexo ferro-1N2N é o único reportado na literatura que possui número de coordenação igual a três ($\text{Fe}(\text{1N2N})_3$) [81], sendo que os demais íons possuem

número de coordenação igual a um. O complexo com número de coordenação igual a um (Fe1N2N) possui $\text{Log } K_1 = 28$ para pH igual a 6,9 [81], valor este muito superior a constante de estabilidade do complexo $\text{Fe}(\text{SO}_4)^+$, que possui $\text{Log } K_1 = 3,0$ [68]. Devido ao elevado valor da constante de estabilidade deste complexo, mesmo em baixos valores de pH (pH = 3) a reação de complexação entre os íons Fe(III) e o complexante 1N2N foi completa, possibilitando uma extração quantitativa para esta condição.

Já os íons Cd(II) e Cu(II) foram extraídos com menor eficiência. Os íons Cd(II) foram extraídos em no máximo 71 %, quando o valor de pH foi igual a 11 e os íons Cu(II) foram extraídos, em média, em 36 % para os valores de pH entre 3 e 11. Como a interação de ambos complexos com segmentos do copolímero é determinada pela estrutura do ligante, que possui uma forte interação com esses segmentos, o fator que limitou uma maior eficiência da extração dos íons Cd(II) e Cu(II) foi o baixo valor de suas constantes de estabilidade.

Os valores das constantes de estabilidade para os demais complexos metal-1N2N não foram encontradas na literatura. No entanto, uma análise qualitativa revela que estes valores são diferentes para reação de complexação de cada espécie de 1N2N com um dado íon metálico. Por exemplo, os valores das porcentagens de extração dos íons Cd(II) e Zn(II) aumentam abruptamente quando o valor de pH varia de 9 para 11, mostrando que a constante de estabilidade cádmio-1N2N e zinco-1N2N para espécie de 1N2N que predomina em pH igual a 11 é maior do que para a espécie predominante em pH igual a 9.

Estes resultados foram obtidos com coeficiente de variação, em média, de 3,6; 11,2; 2,9 e 2,6 % para os íons Cd(II), Cu(II), Fe(III) e Zn(II), respectivamente, para experimentos realizados em duplicata.

Em pH igual a 3, os íons Fe(III) podem ser separados e pré-concentrados quando na presença de íons Cd(II). Se a concentração de íons Cd(II) no SAB for inferior a concentração de íons Fe(III), a separação torna-se ainda mais eficiente.

É importante salientar que uma mudança na metodologia influenciou na eficiência da extração. A Figura 20 mostra que os íons Fe(III) foram extraídos em apenas 25 % quando este reagiu com o complexante 1N2N no SAB em valor de pH em torno 6,0. Já a Figura 21 mostra que estes íons foram extraídos quantitativamente entre os valores de pH 3 e 11 quando os complexos metal-1N2N foram prontamente adicionados no SAB.

6.6. Extração de íons metálicos na presença de PAN em diferentes valores de pH

A aplicação analítica do complexante PAN tem sido extensivamente estudada, pois esta molécula reage com 55 íons metálicos, principalmente com os metais do grupo 2, transição e lantanídeos, formando complexos metálicos coloridos de elevada absorvidade molar ($\epsilon_{\text{Cd(PAN)}_2} \cong 2,1 \times 10^5 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ em dimetilformamida (DMF) para pH entre 8,5 e 9,0). Estes complexos são insolúveis em água, porém solúveis em solventes orgânicos imiscíveis em água, como clorofórmio, benzeno, tetracloreto de carbono e 1-pentanol, e também, solúveis em solventes orgânicos miscíveis em água, como acetona, etanol, dioxano e DMF [82,83].

Em estudos envolvendo o complexante PAN destacam-se as técnicas cromatográficas, espectrofotométricas, titulação complexométrica e extração com solventes orgânicos. Os trabalhos realizados através da clássica técnica de extração líquido-líquido (ELL) mostram que íons Cd(II) reagem com duas moléculas de PAN numa faixa ótima de pH da fase aquosa geralmente entre 8 e 10, formando um complexo vermelho extraível com solvente orgânico. Íons Cu(II), Ni(II), Fe(III) e Mn(II) interferem na extração de íons Cd(II) e devem ser mascarados com cianeto (CN⁻). A natureza química do solvente orgânico e o pH da fase aquosa são parâmetros que influenciam na formação e extração dos complexos metal-PAN, podendo, portanto, modificar sensivelmente a especificidade da extração. A figura 22 mostra a influência do pH da fase aquosa e da natureza química do solvente orgânico na formação do complexo Cd(PAN)₂ [82,83].

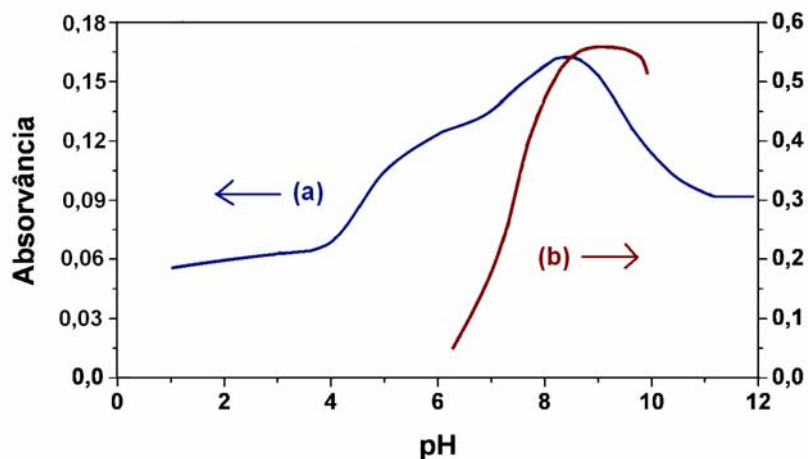


Figura 22. Curva de complexação para formação do complexo Cd(PAN)_2 em função do pH da fase aquosa empregando-se (a) DMF e (b) clorofórmio como solvente orgânico extrator [82,83].

A Figura 23 mostra o efeito do pH sobre a eficiência da extração do íon metálico Cd(II) , na presença do agente extrator PAN, em concentração fixa ($1,5 \text{ mmol kg}^{-1}$).

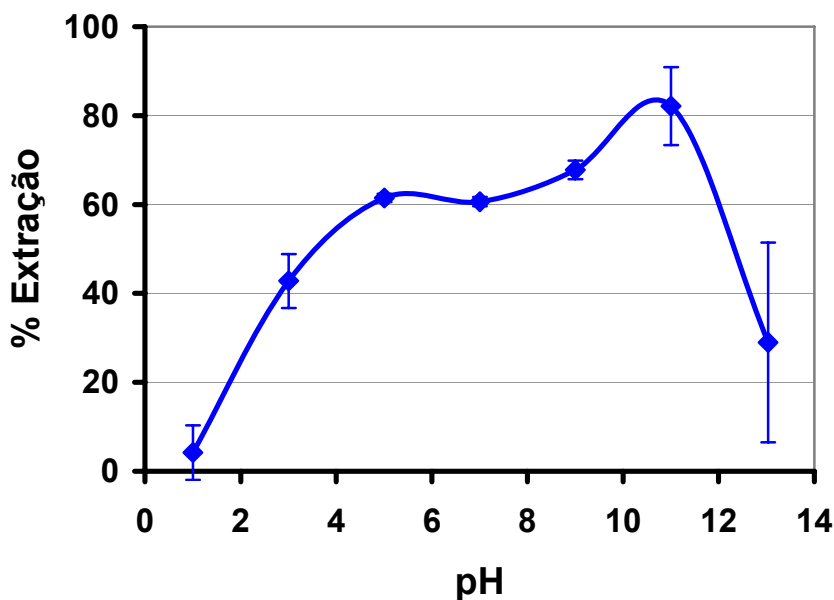
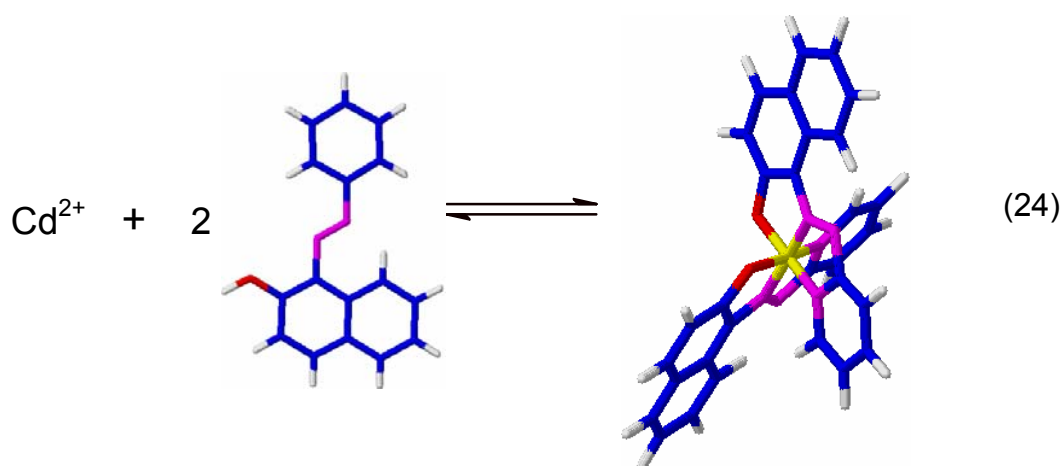
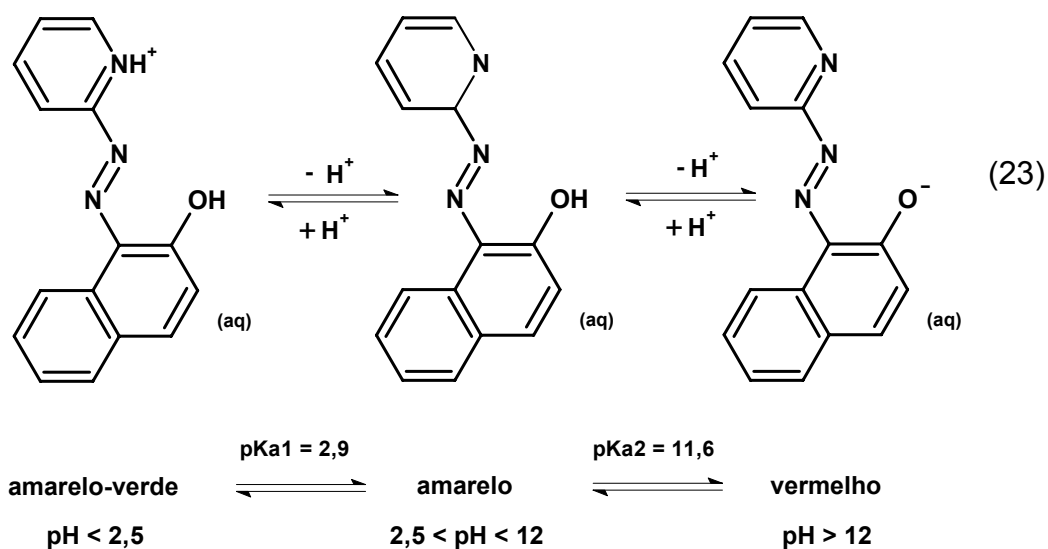


Figura 23. Extração do íon metálico (\blacktriangle) Cd(II) no SAB formado por copolímero L35 (29,56 % m/m) e Li_2SO_4 (11,20 % m/m) em diferentes valores de pH e na presença do agente extrator PAN. Temperatura: $(25,0 \pm 0,1) \text{ }^\circ\text{C}$, $[\text{M}^{n+}] = 0,50 \text{ mmol kg}^{-1}$ e $[\text{PAN}] = 1,5 \text{ mmol kg}^{-1}$.

Trata-se de um experimento idêntico ao descrito no item 6.5, apenas em substituição do complexante 1N2N pelo PAN. Assim, as mesmas considerações em relação o efeito do pH sobre eficiência da extração e, estrutura do complexante PAN como determinante do coeficiente de partição são válidas. Por isso, apenas as espécies predominantes do PAN em função do pH (Equação 23) [82] e um esquema da reação entre íons Cd(II) e o complexante PAN é mostrado (Equação 24) [82,83].



Nota-se que os íons Cd(II) foram extraídos em 81 % para o valor de pH igual a 11. Além disso, a eficiência da extração destes íons foi superior em todos os valores de pH quando o complexante 1N2N foi substituído por PAN. Este efeito deve-se provavelmente ao fato de que o valor da constante de estabilidade para a formação dos complexos Cd(PAN)₂ (Log K₁K₂ = 11,5) [84] é superior ao mesmo valor referente ao complexo cádmio-1N2N, e/ou também, porque a interação dos complexos Cc(PAN)₂ com segmentos do copolímero é mais intensa do que os complexos cádmio-1N2N. Uma maior concentração de PAN, se aplicada ao SAB, provavelmente conduzirá os íons Cd(II) a uma extração quantitativa para pH igual a 11.

Estes resultados foram obtidos com coeficiente de variação, em média, de 6,2 %, para experimentos realizados em duplicata.

7. CONCLUSÃO

Os SAB formados por copolímero L35 e Li₂SO₄ em associação com agentes extratores solúveis (SCN⁻ e I⁻) e insolúveis em água (1N2N e PAN) mostram-se eficientes na extração dos íons metálicos Cd(II), Cu(II), Fe(III) e/ou Zn(II). Os íons Cd(II), Fe(III) e Zn(II) foram extraídos em 98, 100 e 100% para o emprego do agente extrator NaSCN (pH igual a 6,0, 0,80 e 6,0). Os íons Cd(II) e Fe(III) em 100 e 14% para o emprego do agente extrator KI (pH igual a 6,0 e 0,80). Os íons Cd(II) e Fe(III) em 25 e 25% para o agente extrator 1N2N (pH = 6,0). Os íons Cd(II), Cu(II), Fe(III) e Zn(II) em no máximo 71, 36, 100 e 100% para o emprego do agente extrator 1N2N (pH 1 a 13) e os íons Cd(II) em no máximo 81% para o emprego do agente extrator PAN (pH 1 a 13).

A eficiência da extração foi influenciada por variáveis como: natureza química do eletrólito e do agente extrator, constante de estabilidade metal-sulfato, metal-complexante e metal-hidroxila, quantidade de agente extrator adicionada ao SAB, pH e interações complexo/copolímero.

O emprego do Li₂SO₄ como eletrólito formador do SAB, em substituição ao Na₂SO₄, conduz a maiores valores de porcentagem de extração, mesmo com menores concentrações do agente extrator, devido à formação de

pseudopolications com uma maior densidade de cargas positiva ao longo da cadeia do copolímero.

A substituição do agente extrator SCN^- por I^- produz resultados com comportamento de extração bastante distintos. O complexante SCN^- é indicado para extração de um grupo de íons metálicos, enquanto o I^- é indicado para extração seletiva de Cd(II) .

Agentes extratores hidrofóbicos como 1N2N e PAN foram aplicados com sucesso na extração de íons metálicos, sendo que o comportamento da extração é bastante dependente do pH, porque em cada valor de pH há predominância de certa espécie do complexante, que possui uma diferente constante de estabilidade metal-complexante. Em meio básico, a complexação dos íons metálicos é favorecida pela desprotonação dessas espécies do complexante. Este tipo de SAB possui aplicações analíticas bastante promissoras e recentemente exploradas, ampliando, desta forma, a potencialidade de aplicação dos SAB.

8. REFERÊNCIAS

- [1] Facchin, I.; Pasquini, C.; *Quím. Nova* **1998**, *21*, 1.
- [2] Pedersen, B. S.; Rasmussen, K. E.; Halvorsen, T. G.; *J. Chromatogr. A* **2000**, *902*, 91.
- [3] Facchin, I.; Pasquini, C.; *Anal. Chim. Acta* **1995**, *308*, 231.
- [4] Lancaster, M.; ***Green chemistry: an introductory text***, The Royal Society of Chemistry **2002**, 332p.
- [5] da Silva, M. C. H.; da Silva L. H. M.; Paggioli, F. J.; *Anal. Sci.* **2005**, *21*, 933.
- [6] da Silva, L. H. M.; Loh, W.; *Quím. Nova* **2006**, *29*, 1345.
- [7] Lenardão, E. J.; Freitag, R. A.; Dabdoub, M. J.; Batista, A. C. F.; Silveira, C. C.; *Quim. Nova* **2003**, *26*, 123.
- [8] Beijerinck, M. W.; *Zbl. Bakt. II Natur.* **1896**, *627*, 698.
- [9] Beijerinck, M. W.; *Kolloid Z. Z.; Polym.* **1910**, *7*, 16.
- [10] Tiselius, A.; Porath, J.; Albertsson, P. A.; *Sci.* **1963**, *141*, 13.
- [11] Zvarova, T. I.; Shkinev, V. M.; Vorob'eva, G. A.; Spinakov, B. Ya.; Zolotov, Yu. A.; *Mikrochim. Acta* **1984**, *3*, 449.
- [12] Rodrigues, G. D.; da Silva, M. C. H.; da Silva, L. H. M.; Paggioli, F. J.; Minim, L. A.; Coimbra, J. S. R.; ***Liquid-liquid extraction of metal ions without use of organic solvent***, *Sep. and Pur. Technol.* **2007**, submetido.
- [13] Rogers, R. D.; Bond, A. H.; Bauer C. B.; *Sep. Sci. Technol.* **1993**, *28*, 139.

- [14] da Silva, M. C. H.; da Silva, L. H. M.; Amim Junior, J.; Guimarães, R. O.; Martins, J. P.; *J. Chem. Eng. Data* **2006**, *51*, 2260.
- [15] Rogers, R. D.; Bond, A. H.; Bauer, C. B.; Zhang, J.; Griffin, S. T.; *J. Chromatogr. B: Anal. Technol. Biomed. Life Sci.* **1996**, *680*, 221.
- [16] Shibukawa, M.; Nakayama, N.; Hayashi, T.; Shibuya, D.; Endo, Y.; Kawamura, S.; *Ana. Chim. Acta* **2001**, *427*, 293.
- [17] Koch, H. F.; Shen, J.; Roundhill, D. M.; *Sep. Sci. Technol.* **2000**, *35*, 623.
- [18] Elias, Hans-Georg.; ***Macromolecules: structure and properties***; vols. 1 e 2, **1928**.
- [19] Van Krevelen, D. W.; ***Properties of polymers: their correlation with chemical structure: their numerical estimation and prediction from additive group contributions***. Amsterdam: Elsevier, 875p., 3^a ed., **1992**.
- [20] Loh, W; *Encyclop. Surf. Colloid Sci.* **2002**, 802.
- [21] Alexandridis, P.; Hatton, T. A.; *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* **1995**, *96*, 1.
- [22] Alexandridis, P.; Hatton, T. A.; Holzwarth, J. F.; *Macromol.* **1994**, *27*, 2414.
- [23] Kozlov, M. Y.; Melik-Nubarov, N. S.; Batrakova, E. V.; Kabanov, A. V.; *Macromol.* **2000**, *33*, 3305.
- [24] Bromberg, L.; Temchenko, M.; *Langmuir.* **1999**, *15*, 8627.
- [25] Xing, L.; Mattice, W. L.; *Macromol.* **1997**, *30*, 1711.

- [26] Hamley, I. W. (Editor); ***The physics of block copolymers***, Oxford University Press, New York, **1998**.
- [27] Mao, G.; Sukumaran, S.; Beaucage, G.; Saboungi, M. L.; Thiyagarajan, P.; *Macromol.* **2001**, *34*, 4666.
- [28] Lopes, J. R. Watson, L.; *Langmuir.* **1998**, *14*, 750.
- [29] Förster, S.; Zisenis, M.; Wenz, E.; Antonietti, M.; *J. Chem. Phys.* **1996**, *104*, 9956.
- [30] Zaslavsky, B. Y.; ***Aqueous two phase partitioning: physical chemistry and bioanalytical applications***; Marcel Dekker, New York, **1995**.
- [31] Shang, Q. K.; Li, W.; Jia Q.; Li, D. Q.; *Fluid Phase Equil.* **2004**, *219*, 195.
- [32] Haraguchi, L. H.; Mohamed, R. S.; Loh, W.; Pessôa Filho, P. A.; *Fluid Phase Equil.* **2004**, *215*, 1.
- [33] Li, S.; He, C.; Gao, F.; Li, D.; Chen, Z.; Liu, H.; Li, K.; Liu, F.; *Talanta* **2007**, *71*, 784.
- [34] Chouyyok, W.; Wongmongkol, N.; Siwarungson, P.; Seeroong, N.; *Proc. Biochem.* **2005**, *40*, 3514.
- [35] Platis, D.; Labrou, N. E.; *J. Chromatog. A* **2006**, *1128*, 114.
- [36] Benavides, J.; Mena, J. A.; Cisneros-Ruiz, M.; Ramírez, O. T.; Palomares, L. A.; Rito-Palomares, M.; *J. Chromatog B* **2006**, *842*, 48.
- [37] da Silva, M. C. H.; da Silva, L. H. M.; Paggioli, F. J.; Coimbra, J, S, R.; Minim, L, A.; *Quim. Nova* **2006**, *29*, 1332.
- [38] Zafarani-Moattar, M. T.; Sadeghi, R.; *J. Chem. Eng. Data* **2005**, *50*, 947.

- [39] Rogers, R. D.; Bauer, C. B.; Bond, A. H.; *Sep. Sci. Technol.* **1995**, 30, 1203.
- [40] Guzmán, R.; Téllez, C. M.; Em ***Aqueous biphasic separations: biomolecules to metal ion***; Rogers, R. D.; Eiteman, M. A., eds.; Plenum Press: London, **1995**.
- [41] Nair, A. G. C.; Das, S. K.; Deshmukh, S. M.; Prakash, S.; *Radiochim. Acta* **1992**, 57, 29.
- [42] Rogers, R. D.; Bond; A. H.; Bauer, C. B.; Zhang, J.; *Appl. Radiat. Isot.* **1996**, 47, 497.
- [43] da Silva, L. H. M.; da Silva, M. C. H.; Aquino, R. A. N.; Francisco, K. R.; Cardoso, M. V. C.; Minim, L. A.; Coimbra, J. S. R.; *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 23540.
- [44] Hans-Olof, J.; Karlström, G.; Tjerneld, F.; Haynes, C. A.; *J. Chromatogr. B* **1998**, 711, 3.
- [45] Flory, P. J.; ***Principles of polymer chemistry***, Cornell University Press, **1953**, 672 p.
- [46] de Brito, G. M.; ***Termodinâmica de partição do ânion $[Co(NO_2)_6]^{3-}$ em sistemas aquosos bifásicos***; Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Viçosa, Minas Gerais, Brasil, **2007**, 70p.
- [47] Molochnikova, N. P.; Shkinev, V. M.; Myasoedov, B. F.; *Solvent Extr. Ion Exch.* **1992**, 10, 697.
- [48] Spivakov, B. Y.; Nifanteva, T. I.; Shkinev, V. M.; Em ***Aqueous biphasic separations: biomolecules to metal ion***; Rogers, R. D.; Eiteman, M. A., eds.; Plenum Press: London, **1995**.
- [49] Rogers, R. D.; Bauer, C. B.; Bond, A. H.; *J. Alloys Compd.* **1994**, 213, 305.

- [50] Rogers, R. D.; Bond, A. H.; Bauer, C. B.; *Pure Appl. Chem.* **1993**, *65*, 567.
- [51] Rogers, R. D.; Bond, A. H.; Bauer, C. B.; Zhang, J.; Jezl, M. L.; Roden, D. M.; Rein, S. D.; Chomko, R. R.; Em ***Aqueous biphasic separations: biomolecules to metal ion***; Rogers, R. D.; Eiteman, M. A., eds.; Plenum Press: London, **1995**.
- [52] Nifanteva, T. I.; Shkinev, V. M.; Spivakov, B. T.; Zolotov, Y. A.; *Anal. Chem. USSR* **1989**, *44*, 1105.
- [53] Rogers, R. D.; Griffin, S. T.; *J. Chromatogr. B: Anal. Technol. Biomed. Life Sci.* **1998**, *711*, 277.
- [54] Huddleston, J. G.; Willauer, H. D.; Boaz, K. R.; Rogers, R. D.; *J. Chromatogr. B: Anal. Technol. Biomed. Life Sci.* **1996**, *34*, 1069.
- [55] Moody, M. L.; Willauer, H. D.; Griffin, S. T.; Huddleston, J. G.; Rogers, R. D.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **2005**, *44*, 3749.
- [56] Shkinev, V. M.; Molochnikova, N. P.; Spivakov, B. Y.; Myasoedov, B. F.; Em ***Aqueous biphasic separations: biomolecules to metal ion***; Rogers, R. D.; Eiteman, M. A., eds.; Plenum Press: London, **1995**.
- [57] Du, H. S.; Wood, D. J.; Elshani, S.; Wai, C. M.; *Talanta* **1993**, *40*, 173.
- [58] Visser, A. E.; Griffin, S. T.; Hartman, D. H.; Rogers, R. D.; *J. Chromatog. B* **2000**, *743*, 107.
- [59] Guzman, R. Z.; Aguinaga Diaz, P. A.; *Sep. Sci. Technol.* **1996**, *31*, 1483.
- [60] Rogers, R. D.; Zhang, J.; Griffin, S. T.; *Sep. Sci. Technol.* **1997**, *32*, 669.
- [61] Rogers, R. D.; Willauer, H. D.; Griffin, S. T.; Huddleston, J. G.; *J. Chromatogr., B* **1998**, *711*, 225.
- [62] Rogers, R. D.; Zhang, J.; *J. Chromatogr. B* **1996**, *680*, 231.

- [63] Rogers, R. D.; Bauer, C. B.; *J. Chromatogr. B* **1996**, *680*, 237.
- [64] Skoog, A. D.; West, D. M.; Holler, F. J.; ***Fundamentals of analytical chemistry***; Fort Worth; Philadelphia: Saunders College, **1996**, 870p.
- [65] Freiser, H.; ***Concepts & calculations in analytical chemistry: A spreadsheet approach***; Boca Raton: CRC, **1992**, 339p.
- [66] Holtzclaw, Jr.; Freiser, H.; ***College chemistry with quantitative analysis***; 7th, Lexington, Mass.: D. C. Heath, **1984**. 1051p.
- [67] Fischer, R. B.; ***Quantitative chemical analysis***; Philadelphia: W.B. Saunders **1968**. 883p.
- [68] Meites, L.; ***Handbook of analytical chemistry***, New York: McGraw-Hill **1963**. paginação irregular.
- [69] WEB SITE: <http://www.geocities.com/novedu/anotes/cent1.htm> (acesso do em 14/09/2007).
- [70] da Silva, L. H. M.; da Silva, M. C. H.; Amim Junior, J.; Martins, J. P.; Coimbra, J. S. R.; Minim, L. A.; *Sep. Pur. Technol.* **2007**, no prelo.
- [71] Florin, E.; *Macromol.* **1985**, *18*, 360.
- [72] Moody, G. J.; Sad, B. B.; Tomas, J. D. R.; Kohnke, F. H.; Stodar, J. F.; *Analyst* **1988**, *113*, 1295.
- [73] da Silva, L. H. M.; Loh, W.; *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 10069.
- [74] Ferreira, B. A.; Santos, H. F.; Bernardes, A. T.; Silva, G. G.; Almeida, W. B.; *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *307*, 95.
- [75] Nakamoto, K.; ***Infrared and raman spectra of inorganic and coordination compounds***; John Wiley & Sons, 5th edition, **1922**.
- [76] Molochnikova, N. P.; Shkinev, V. M.; Myasoedov, B. F.; *Solv. Extr. Ion Exch.* **2000**, *10*, 697.

- [77] Shkinev, V. M.; Molochnikova, N. P.; Zavarova T. I.; Spivakov, B. Y.; Myasoedov, B. F.; Zolotov, Y. A.; *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **1985**, *88*, 115.
- [78] Foretic, B.; Burger, N.; Hankonyi, V.; *Polyhedron* **1995**, *14*, 605.
- [79] Senra, T. D. A.; da Silva, L. H. M.; da Silva, M. C. H.; ***Estudo da influência da composição, do eletrólito e do pH na partição de agentes complexantes em sistemas aquosos bifásicos***; XXI Encontro Regional da SBQ, Minas Gerais, Brasil, **2007**.
- [80] Tügsüz, T.; Sevin, F.; *J. Molec. Struc.: Theochem* **2006**, *775*, 29.
- [81] Witter, A. E.; Luther III, G. W.; *Mar. Chem.* **1998**, *62*, 241.
- [82] Ponce, L. P. C.; ***Determinação de cádmio, zinco e cobalto em amostras ambientais por espectrometria de absorção atômica de chama, após procedimento de extração líquido-sólido utilizando naftaleno modificado com PAN***; Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, Brasil, **1995**, 101p.
- [83] da Cruz, A. C.; Paro Júnior, E. L.; Eiras, S. P.; ***Estudo de pré-concentração de solução de cádmio empregando extração sólido-líquido e naftaleno modificado com PAN***; Relatório de Iniciação Científica, Universidade Federal de Uberlândia, Minas Gerais, Brasil, **2004**, 13p.
- [84] Escriche, J. M.; Estelles, M. L.; Reig, F. B.; *Talanta* **1983**, *30*, 915.

9. APÊNDICE

Resultados, condições experimentais e parâmetros estatísticos.

Figura 15

Íons metálicos estudados: Cd(II), Fe(III) e Zn(II)

$[M^{n+}] = 0,50 \text{ mmol kg}^{-1}$

$[\text{NaSCN}] = 0 \text{ a } 500 \text{ mmol kg}^{-1}$

Curva analítica: Cd(II): $\text{ABS} = 0,00897 [\text{Cd(II)}] + 0,003940$ $R = 0,9993$

Fe(III): $\text{ABS} = 0,00301 [\text{Fe(III)}] - 0,000853$ $R = 0,9997$

Zn(II): $\text{ABS} = 0,01325 [\text{Zn(II)}] + 0,001120$ $R = 0,9994$

Cádmio				Ferro			
$\frac{[\text{NaSCN}]}{[\text{Cd(II)}]}$	% E	S.D	C.V	$\frac{[\text{NaSCN}]}{[\text{Fe(III)}]}$	% E	S.D	C.V
0	0,26	0,09	34,38	0	4,33	0,04	0,96
200	16,77	0,16	0,95	200	84,15	1,86	2,21
400	73,69	1,60	2,17	400	100,87	0,53	0,52
600	97,79	0,40	0,41	600	99,99	0,54	0,54
800	98,27	0,22	0,22	800	100,10	1,02	1,02
1000	97,39	0,57	0,58	1000	99,04	1,04	1,05

Zinco			
$\frac{[\text{NaSCN}]}{[\text{Zn(II)}]}$	% E	S.D	C.V
0	0,95	0,24	25,45
200	102,42	3,27	3,19
400	104,25	3,87	3,72
600	99,11	0,10	0,10
800	99,91	2,42	2,42
1000	94,32	1,74	1,85

Figura 19

Íons metálicos estudados: Cd(II) e Fe(III)

$$[M^{n+}] = 0,50 \text{ mmol kg}^{-1}$$

$$[KI] = 0 \text{ a } 62,5 \text{ mmol kg}^{-1}$$

Curva analítica: Cd(II): $ABS = 0,01372 [Cd(II)] + 0,005060$ $R = 0,9987$ Fe(III): $ABS = 0,00327 [Fe(III)] - 0,005670$ $R = 0,9997$

Cádmio				Ferro			
$\frac{[KI]}{[Cd(II)]}$	% E	S.D	C.V	$\frac{[KI]}{[Fe(III)]}$	% E	S.D	C.V
0	0,59	0,48	82,09	0	7,40	0,35	4,77
25	72,33	0,74	1,02	25	14,12	2,64	18,70
50	93,12	0,14	0,15	50	9,90	0,92	9,31
75	104,62	0,30	0,29	75	8,20	0,06	0,78
100	102,59	1,62	1,58	100	6,15	0,97	15,78
125	103,32	0,26	0,26	125	2,09	0,86	40,98

Figura 20

Íons metálicos estudados: Cd(II) e Fe(III)

$$[M^{n+}] = 0,50 \text{ mmol kg}^{-1}$$

$$[1N2N] = 0 \text{ a } 2,5 \text{ mmol kg}^{-1}$$

Curva analítica: Cd(II): $ABS = 0,01771 [Cd(II)] + 0,002500$ $R = 0,9995$ Fe(II): $ABS = 0,00307 [Fe(II)] + 0,000709$ $R = 0,9991$

Cádmio				Ferro			
$\frac{[1N2N]}{[Cd(II)]}$	% E	S.D	C.V	$\frac{[1N2N]}{[Fe(III)]}$	% E	S.D	C.V
0	0,96	0,09	8,95	0	4,32	0,44	10,08
1	10,48	0,54	5,18	1	5,56	1,90	34,18
2	18,76	0,08	0,45	2	11,00	0,99	9,00
3	21,35	0,85	3,97	3	20,65	0,78	3,77
4	24,95	1,64	6,56	4	21,72	0,36	1,67
5	23,47	0,11	0,48	5	26,27	4,39	16,70

Figura 21

Íons metálicos estudados: Cd(II), Cu(II), Fe(III) e Zn(II)

$[M^{n+}] = 0,50 \text{ mmol kg}^{-1}$

$[1N2N] = 2,50 \text{ mmol kg}^{-1}$

Curva analítica: Cd(II): ABS = 0,01711 [Cd(II)] - 0,001040 R = 0,9996

Cu(II): ABS = 0,00441 [Cu(II)] + 0,000831 R = 0,9999

Fe(III): ABS = 0,00316 [Fe(III)] - 0,000127 R = 0,9996

Zn(II): ABS = 0,01131 [Zn(II)] + 0,005490 R = 0,9989

Cádmio				Cobre			
pH	% E	S.D	C.V	pH	% E	S.D	C.V
1	1,05	0,07	6,51	1	2,27	0,24	10,61
3	10,21	0,38	3,72	3	36,83	1,55	4,22
5	21,29	0,53	2,49	5	41,47	7,29	17,58
7	21,56	0,65	3,04	7	31,50	0,57	1,80
9	26,51	1,03	3,87	9	37,11	2,36	6,37
11	70,69	1,30	1,84	11	31,68	1,82	5,75
13	0,62	0,22	34,80	13	16,40	5,30	32,30

Ferro				Zinco			
pH	% E	S.D	C.V	pH	% E	S.D	C.V
1	57,15	2,48	4,33	1	0,67	0,32	47,26
3	102,76	1,04	1,02	3	37,07	0,55	1,48
5	103,11	0,47	0,46	5	54,14	0,58	1,06
7	97,71	6,38	6,53	7	50,66	0,14	0,27
9	98,53	2,76	2,80	9	57,55	3,74	6,49
11	97,90	1,65	1,68	11	100,14	3,56	3,55
13	5,94	0,21	3,49	13	0,40	0,22	55,52

Figura 23

Íon metálico estudado: Cd(II)

[Cd(II)] = 0,50 mmol kg⁻¹

[PAN] = 1,50 mmol kg⁻¹

Curva analítica: Cd(II): ABS = 0,01186 [Cd(II)] + 0,000169 R = 0,9996

Cádmio			
pH	% E	S.D	C.V
1	4,21	6,11	145,29
3	42,80	6,06	14,16
5	61,49	0,91	1,48
7	60,64	1,06	1,74
9	67,80	2,05	3,03
11	82,15	8,74	10,64
13	28,97	22,47	77,54