

RAQUEL ARAÚJO CAMPOS

**SEPARAÇÃO E ESPECIAÇÃO DE FERRO UTILIZANDO
SISTEMA AQUOSO BIFÁSICO**

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
2014**

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

T

C198s Campos, Raquel Araújo, 1990-
2014 Separação e especiação de ferro utilizando sistema aquoso
bifásico / Raquel Araújo Campos. – Viçosa, MG, 2014.
xiv, 60f. : il. (algumas color.) ; 29 cm.

Orientador: Maria do Carmo Hespagnol da Silva.
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa.
Inclui bibliografia.

1. Ferro. 2. Especiação (Química). 3. Sistemas aquosos
bifásicos. I. Universidade Federal de Viçosa. Departamento de
Química. Programa de Pós-Graduação em Agroquímica.
II. Título.

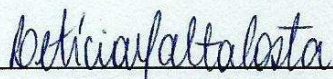
CDD 22. ed. 547.05621

RAQUEL ARAÚJO CAMPOS

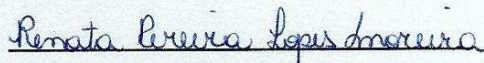
**SEPARAÇÃO E ESPECIAÇÃO DE FERRO UTILIZANDO
SISTEMA AQUOSO BIFÁSICO**

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.

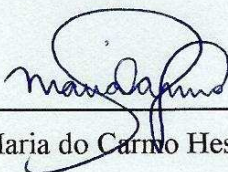
APROVADA: 25 de fevereiro de 2014.



Leticia Malta Costa



Renata Pereira Lopes Moreira



Maria do Carmo Hespanhol da Silva

(Orientadora)

*“Muitas vezes as pessoas são egocêntricas,
ilógicas e insensatas.*

Perdoe-as assim mesmo!

*Se você é gentil, podem acusa-lo de egoísta,
interesseiro.*

Seja gentil assim mesmo!

*Se você é um vencedor terá alguns falsos
amigos e alguns inimigos verdadeiros.*

Vença assim mesmo!

Se você é bondoso e franco poderão enganá-lo.

Seja bondoso e franco assim mesmo!

*O que você levou anos para construir, alguém
pode destruir de uma hora para outra.*

Construa assim mesmo!

Se você tem paz e é feliz poderão sentir inveja.

Seja feliz assim mesmo!

*O bem que você faz hoje, poderão esquecer-lo
amanhã.*

Faça o bem assim mesmo!

*Dê ao mundo o melhor de você, mas isso pode
nunca ser o bastante.*

Dê o melhor de você assim mesmo!

*Veja você que, no final das contas, é entre
VOCÊ e DEUS.*

Nunca foi entre você e os outros!”

Madre Teresa de Calcutá

*Aos meus pais, Lázaro e
Márcia, que não mediram esforços
me apoiando em todos os
momentos e sempre foram minha
fortaleza!*

Dedico

AGRADECIMENTOS

À Deus, que me fortalece e dá coragem para enfrentar as dificuldades e persistir no caminho escolhido.

Aos meus pais, pelo amor, carinho, educação e por estarem sempre ao meu lado.

À minha família, irmão, avós, tios e primos, que se preocuparam e sempre me incentivaram.

Ao Gustavo, pelo amor e pelo apoio em todos os momentos.

Aos amigos do QUIVECOM, pela amizade e agradável convivência no laboratório, em especial ao Leandro pela colaboração no trabalho.

À orientadora, Prof.^a Maria do Carmo, o meu sincero agradecimento por todas as contribuições, por acreditar no meu crescimento, por todo o apoio, paciência e amizade.

Ao Prof. Luis Henrique, pela co-orientação; exemplo de profissionalismo e dedicação ao trabalho, assim como a Prof.^a Maria do Carmo.

Às professoras, Letícia e Renata, por aceitarem prontamente participarem desta defesa.

À Universidade Federal de Viçosa, e em especial ao Departamento de Química, pela oportunidade na realização deste trabalho.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela concessão da bolsa de estudos.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG) e Instituto Nacional de Ciências e Tecnologias Analíticas Avançadas (INCTAA) pelo auxílio financeiro.

SUMÁRIO

Lista de símbolos e abreviaturas.....	viii
Lista de figuras.....	x
Lista de tabelas.....	xii
Resumo	xiii
Abstract.....	xiv
CAPÍTULO 1	1
Revisão Bibliográfica.....	1
1.1. SEPARAÇÃO DE FERRO E ZINCO.....	1
1.2. ESPECIAÇÃO DE FERRO	5
1.3. SISTEMA AQUOSO BIFÁSICO.....	9
1.3.1. Aplicação do sistema aquoso bifásico na extração de metais.....	12
1.4. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	13
CAPÍTULO 2	19
Separação de ferro e zinco utilizando sistema aquoso bifásico.....	19
2.1. Abstract.....	19
2.2. Resumo.....	20
2.3. INTRODUÇÃO.....	20
2.4. MATERIAIS E MÉTODOS	22
2.4.1. Reagentes e materiais	22
2.4.2. Equipamentos.....	23
2.4.3. Composição e preparo do SAB.....	23
2.4.4. Extração dos metais	24
2.4.5. Estudo de re-extração	25
2.5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	26
2.5.1. Influência do pH na %E dos íons metálicos	26
2.5.2. Influência da quantidade de PAN na %E dos íons metálicos.....	27
2.5.3. Influência da composição do SAB na %E dos íons metálicos.....	29

2.5.4. Influência da natureza do eletrólito formador do SAB na %E dos íons metálicos.....	31
2.5.5. Fator de separação dos íons Fe(III) e Zn(II).....	33
2.5.6. Re-extração de Zn(II) e Fe(III)	34
2.6. CONCLUSÃO.....	35
2.7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	36
CAPÍTULO 3	39
Especiação de ferro utilizando sistema aquoso bifásico.....	39
3.1. Abstract.....	39
3.2. Resumo.....	40
3.3. INTRODUÇÃO.....	40
3.4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	42
3.4.1. Reagentes	42
3.4.2. Equipamentos.....	42
3.4.3. Composição do SAB.....	43
3.4.4. Procedimento de extração.....	43
3.4.5. Determinação via EAAC e EAM.....	44
3.4.6. Determinação da %E das espécies de ferro em soluções de concentrações conhecidas	45
3.4.7. Determinação das espécies de ferro em amostras de água	45
3.5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	46
3.5.1. Influência do pH na %E das espécies de ferro	46
3.5.2. Influência da quantidade de Fen na %E das espécies de ferro.....	48
3.5.3. Influência do tempo de extração e presença de N ₂ na %E de Fe(II).....	49
3.5.4. Influência da natureza da macromolécula na %E das espécies de ferro ...	50
3.5.5. Influência da natureza do eletrólito formador do SAB na %E das espécies de ferro.....	52
3.5.6. Determinação de Fe(II) e Fe(III) por EAM e EAAC	53
3.5.7. Fator de separação dos íons Fe(II) e Fe(III).....	54
3.5.8. Determinação das espécies de ferro em amostras sintéticas.....	55
3.6. CONCLUSÃO.....	57
3.7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	58

CAPÍTULO 4	60
Perspectivas futuras	60
4.1. SEPARAÇÃO DE FERRO E ZINCO.....	60
4.2. ESPECIAÇÃO DE FERRO	60

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

- ATPS – aqueous two-phase systems
- C_E^{FI} – concentração de eletrólito na fase inferior
- C_E^{FS} – concentração de eletrólito na fase superior
- C_P^{FI} – concentração de polímero na fase inferior
- C_P^{FS} – concentração de polímero na fase superior
- CFI – composição da fase inferior
- CFS – composição da fase superior
- CG – composição global
- Cit – citrato
- CLA – comprimento da linha de amarração
- D – coeficiente de distribuição
- DBBP – dibutil butil fosfonato
- D2EHPA – ácido bis-(2-etil-hexil) fosfórico
- DNA – ácido desoxirribonucleico
- %E – porcentagem de extração
- EAA – espectrometria de absorção atômica
- EAAC – espectrometria de absorção atômica com chama
- EAM – espectrometria de absorção molecular
- EFS – extração em fase sólida
- EPN – extração em ponto nuvem
- EO – óxido de etileno
- ES – extração por solvente
- Fen – 1,10-fenantrolina
- FI – fase inferior
- FS – fase superior
- ICP-MS – espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado
- ICP-OES – espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado
- IUPAC – International Union of Pure and Applied Chemistry
- K – constante de estabilidade ou constante de formação
- MELLD – microextração líquido-líquido dispersiva
- % (m/m) – porcentagem massa/massa
- $(n_{M^{x+}})_{FS}$ – número de mol do íon metálico na fase superior

$(n_{M^{x+}})_T$ – número de mol do íon metálico no sistema
OPAP – ácido octil-fenilfosfórico
PAN – 1-(2-piridilazo)-2-naftol
Pc – ponto crítico
PEO – poli(óxido de etileno)
Phen – 1,10-phenanthroline
PO – óxido de propileno
 $S_{M,N}$ – fator de separação entre duas espécies diferentes
SAB – sistema aquoso bifásico
TBP – fosfato de tri-n-butila
TLL – tie line length
UV-Vis – ultra violeta - visível

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.1.** Diagrama de fase expresso em coordenadas retangulares de um SAB formado por um polímero e um sal [52]. 10
- Figura 2.1.** Influência do pH e da quantidade de extratante PAN adicionada ao SAB L64 + Na₃C₆H₅O₇ + H₂O (CLA = 45,58 %) para os íons: (A) Fe(III) e (B) Zn(II). 27
- Figura 2.2.** Espécies predominantes de PAN em função do pH (Ruy, 2007). 27
- Figura 2.3.** Efeito da composição do SAB L64 + Na₃C₆H₅O₇ + H₂O em pH = 12,0 na extração dos íons: (A) Fe(III) (○, □) e (B) Zn(II) (●, ■) nos CLAs 36,58 (○, ●) e 45,58 (□, ■) % (m/m). 31
- Figura 2.4.** Efeito do eletrólito no comportamento de extração do íons Fe(III) (□, ○) e Zn(II) (■, ●) no SAB constituído pelo copolímero L64 e pelos eletrólitos Na₃C₆H₅O₇ (□, ■) ou (NH₄)₂HC₆H₅O₇ (○, ●). 32
- Figura 2.5.** Estudo da separação entre Fe(III) e Zn(II) em SAB L64 + Na₃C₆H₅O₇ + H₂O, CLA = 45,58% (m/m), em pH = 12,0. 34
- Figura 2.6.** Estudo de re-extração de Fe(III) (□, ○) e Zn(II) (■, ●) em SAB L64 + Na₃C₆H₅O₇ + H₂O, CLA = 45,58% (m/m), em pH = 12,0, [PAN] = 0,500 mmol kg⁻¹, com adição de H₂SO₄ (■, □) ou HNO₃ (●, ○). 35
- Figura 3.1.** Influência do pH e da quantidade de extratante Fen adicionada ao SAB PEO 1500 + Na₃C₆H₅O₇ + H₂O na extração dos íons Fe(II) e Fe(III). 46
- Figura 3.2.** Influência do tempo e do borbulhamento de N₂ na %E de Fe(II) no SAB PEO 1500 + Na₃C₆H₅O₇ + H₂O em pH = 6,00 e [Fen] = 10 mmol kg⁻¹. 50
- Figura 3.3.** Influência da natureza da macromolécula formadora do SAB na %E das espécies de Fe. Fe(II) (■) e Fe(III) (□) no SAB PEO 1500 + Na₃C₆H₅O₇ + H₂O; Fe(II) (●) e Fe(III) (○) no SAB L64 + Na₃C₆H₅O₇ + H₂O em pH = 6,00. 51
- Figura 3.4.** Estrutura molecular do polímero PEO1500. 51
- Figura 3.5.** Estrutura molecular do copolímero L64. 51

Figura 3.6. Influência da natureza do eletrólito formador do SAB na %E das espécies de Fe. Fe(II) (■) e Fe(III) (□) no SAB PEO 1500 + Na₃C₆H₅O₇ + H₂O; Fe(II) (●) e Fe(III) (○) no SAB PEO 1500 + Na₂SO₄ + H₂O em pH = 6,00.....53

Figura 3.7. Porcentagem de extração em função da concentração de Fe(III) para: (A) Fe(II) para FS (■) e FI (●), determinada por EAM e (B) Fe(III) para FS (□) e FI (○), determinada pela diferença entre a concentração de Fe total (EAAC) e a concentração de Fe(II) (EAM).54

Figura 3.8. Estudo da separação de Fe(II) e Fe(III) no SAB PEO 1500 + Na₃C₆H₅O₇ + H₂O em pH = 6,00.....55

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1. Condições operacionais do EAAC para determinação dos metais.....	23
Tabela 2.2. Concentração dos componentes no SAB e comprimento da linha de amarração (CLA) para separação de Fe(III) e Zn(II) (de Andrade et al., 2011).....	24
Tabela 3.1. Condições instrumentais para as medidas no EAAC.	43
Tabela 3.2. Concentração dos componentes no SAB.....	43
Tabela 3.3. Porcentagem de extração de Fe(II) e Fe(III) de soluções de concentrações conhecidas destas espécies.....	56
Tabela 3.4. Determinação de Fe(II) e Fe(III) em amostras de água.....	56

RESUMO

CAMPOS, Raquel Araújo, M. Sc., Universidade Federal de Viçosa, fevereiro de 2014. **Separação e especiação de ferro utilizando sistema aquoso bifásico.** Orientadora: Maria do Carmo Hespanhol da Silva.

O propósito deste trabalho foi estudar a partição dos íons Fe(II), Fe(III) e Zn(II) em sistema aquoso bifásico (SAB) a fim de separar Fe(III) e Zn(II) e especiar Fe. A separação de Fe(III) e Zn(II) foi estudada utilizando os SABs constituídos pelo copolímero tribloco L64 e os eletrólitos citrato de sódio ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$) ou citrato de amônio ($(\text{NH}_4)_2\text{HC}_6\text{H}_5\text{O}_7$) e água na presença do extratante 1-(2-piridilazo)-2-naftol (PAN). Foi estudada a influência da quantidade de extratante adicionada, do pH do sistema, da natureza do eletrólito formador do SAB e do comprimento da linha de amarração (CLA) na porcentagem de extração (%E) dos íons. Ao empregar o SAB L64 + $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ + H_2O , em pH = 12,0, no CLA = 45,58 % (m/m) e com [PAN] = 1,00 mmol kg^{-1} , a melhor eficiência de separação foi obtida, com fator de separação (S) de Fe(III) e Zn(II) igual a 118. Para esse SAB e com [PAN] = 0,500 mmol kg^{-1} , estudamos a re-extração de Fe(III) e Zn(II) para a fase inferior em diversas concentrações de ácido (H_2SO_4 ou HNO_3). Utilizando H_2SO_4 na concentração de 0,130 mol kg^{-1} , recuperamos 84,2% de Zn(II). Para a especiação de Fe foram estudados os SABs PEO 1500 + $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ + H_2O , L64 + $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ + H_2O e PEO 1500 + Na_2SO_4 + H_2O utilizando o extratante 1,10-fenantrolina (Fen) para separar as espécies a fim de determina-las via espectrometria de absorção atômica com chama (EAAC). A extração dos íons Fe(II) e Fe(III) é afetada pela quantidade de extratante adicionada, pelo pH, e pela natureza do eletrólito e do polímero formadores do SAB. No SAB PEO 1500 + $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ + H_2O com [Fen] = 10,0 mmol kg^{-1} e pH = 6,00 o Fe(II) foi extraído para a fase superior e o Fe(III) permaneceu na fase inferior, obtendo um fator de separação de Fe(II) e Fe(III) de 357. O SAB demonstrou ser uma boa alternativa para substituir a extração com solvente, que é muito utilizada para a separação de Fe(III) e Zn(II) e também para a especiação de Fe, pois o SAB utiliza componentes atóxicos, biodegradáveis e recicláveis, é fácil de usar, possui baixo custo e é eficiente.

ABSTRACT

CAMPOS, Raquel Araújo, M. Sc., Universidade Federal de Viçosa, february of 2014. **Separation and speciation of iron using aqueous two-phase system.** Adviser: Maria do Carmo Hespagnol da Silva.

The purpose of this work was to study the partition of ions Fe(II), Fe(III) and Zn(II) in aqueous two-phase system (ATPS) to separate Fe(III) and Zn(II) and to speciate Fe. The separation of Fe(III) e Zn(II) was studied using ATPS formed by triblock copolymer L64, electrolytes sodium citrate ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$) or ammonium citrate ($(\text{NH}_4)_2\text{HC}_6\text{H}_5\text{O}_7$) and water in the presence of the extractor 1-(2-piridilazo)-2-naftol (PAN). We studied the influence of the quantity of extractor added, the pH of the system, the nature of ATPS electrolyte and the tie line length (TLL) on the percentage extraction (%E) of ions. Using the selected ATPS L64 + $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ + H_2O at pH = 12,0, TLL = 45,58 % (m/m) and $[\text{PAN}] = 1,00 \text{ mmol kg}^{-1}$, the best separation efficiency was obtained, with a separation factor (S) between Fe(III) and Zn(II) equal to 118. For this ATPS system and at $[\text{PAN}] = 0,500 \text{ mmol kg}^{-1}$, we studied the Fe(III) and Zn(II) stripping to the bottom phase in different concentrations of acid (H_2SO_4 or HNO_3). Using H_2SO_4 at $0,130 \text{ mol kg}^{-1}$, we recover 84,2% of Zn(II). For iron speciation, we studied the ATPS systems PEO 1500 + $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ + H_2O , L64 + $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ + H_2O and PEO 1500 + Na_2SO_4 + H_2O using the extractor 1,10-phenanthroline (Phen) to separate iron species in order to determine them via flame atomic absorption spectrometry (FAAS). The extraction of Fe(II) and Fe(III) is affected by the quantity of extractor added, the pH of the system and the nature of the ATPS polymer and electrolyte. In PEO 1500 + $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ + H_2O ATPS at $[\text{Fen}] = 10,0 \text{ mmol kg}^{-1}$ and pH = 6,00, Fe(II) was extracted to the top phase, while Fe(III) stayed in the bottom phase, obtaining a separation factor between Fe(II) and Fe(III) of 357. ATPS has proved to be a good alternative to replace solvent extraction, which is widely used for the separation of Fe(III) and Zn(II) and also for iron speciation, because ATPS uses non-toxic, biodegradable and recyclable components, is easy to use, has low cost and is efficient.

CAPÍTULO 1

Revisão Bibliográfica

1.1. SEPARAÇÃO DE FERRO E ZINCO

Com o desenvolvimento tecnológico do último século, houve grande aumento do descarte de resíduos tóxicos no meio ambiente que veio acompanhado com a consequente preocupação com a saúde humana e com os recursos naturais. Além disso, cresce o consumo de produtos de origem tecnológica que exigem o aumento de produção de insumos para estas indústrias, como metais de alta pureza.

A galvanização é hoje em dia um dos métodos mais difundidos de proteção de superfícies metálicas contra a corrosão e foi inventada no século XVIII pelo químico francês Malouin [1]. O recobrimento dessas superfícies com diversos metais possibilita o aumento da resistência, melhor aparência, aumentando seu valor agregado [2]. O recobrimento de peças de aço com zinco é uma das tecnologias mais difundidas para combater a corrosão desse material. Esta técnica exige várias etapas de lavagem para remover gorduras e ferrugem antes que a peça de aço seja imersa em zinco fundido para que ocorra a deposição. Os efluentes desse processo contêm grandes quantidades de metais, principalmente ferro e zinco, por isso necessitam de tratamento antes de serem descartados [3]. A recuperação dos metais presentes nestes efluentes é atrativa tanto do ponto de vista ambiental quanto econômico.

Do ponto de vista ambiental esses metais apresentam grande periculosidade por provocarem graves efeitos adversos à saúde humana. Além disso, a recuperação destes metais gera uma fonte secundária, diminuindo a exploração de recursos não renováveis, minimizando os efeitos adversos da exploração destes no ambiente.

A recuperação dos metais em efluentes gera um ganho econômico, pois minimiza

o desperdício da matéria prima diminuindo assim o gasto com os metais, tendo em vista que estes possuem um alto valor agregado e são utilizados em diversos segmentos tecnológicos.

O zinco é importante para várias aplicações como na construção civil e nas indústrias química, farmacêutica, automobilística, eletrodoméstico e têxtil, destacando-se o seu uso na galvanização como revestimento protetor. Sua grande facilidade de combinação com outros metais permite o seu uso na fabricação de ligas.

Já o ferro é muito importante na fabricação de utensílios, indispensáveis à vida cotidiana do ser humano, como pregos, eletrônicos, automóveis, ímãs, etc. A sua facilidade de oxidação em contato com o oxigênio atmosférico torna a sua utilização na forma pura inviável em muitas de suas aplicações. Na busca por materiais mais resistentes, descobriu-se o aço, uma liga majoritariamente de ferro com pequena porcentagem de carbono.

Em vista do acima exposto, tem havido um grande interesse no desenvolvimento de processos para a separação e recuperação de zinco e ferro a partir de resíduos de indústrias de galvanoplastia. Estes processos devem produzir um resíduo, o qual possa ser reciclado para posterior processamento ou eliminado com segurança, sem afetar o meio ambiente. Atualmente, a pirometalurgia e a hidrometalurgia são os processos mais empregados para a recuperação de metais [4].

No processo pirometalúrgico, o ácido clorídrico é evaporado e grânulos de óxido de ferro são formados num leito fluidizado a 800° C. Após o resfriamento, o gás de HCl é condensado. O ácido pode ser reutilizado no banho de decapagem, enquanto o óxido de ferro é continuamente removido sob a forma de grânulos, e podem ser utilizados na siderurgia. O método pirometalúrgico apresenta as desvantagens de produzir gases tóxicos e consumir grande quantidade de energia. Além disso, esse processo não permite o processamento de soluções que contenham mais do que 0,5 g dm⁻³ de zinco,

caso contrário, o zinco perturba o processo, pois evapora e adere às paredes da instalação e contamina o óxido de ferro [5].

No processo hidrometalúrgico, as soluções contendo baixos ou altos teores de metais são submetidas a processos como a precipitação, extração por solvente (ES), adsorção ou troca iônica para separar e pré-concentrar o metal de interesse. Em sequência, é necessário recuperar o metal na forma mais pura possível. Para isso, a solução contendo o metal de interesse é submetida à eletrodeposição, redução química, ou cristalização [6]. Comparando o processo pirometalúrgico com o processo hidrometalúrgico, o último é mais previsível, portanto mais fácil de controlar. Além de possibilitar que amostras com teores baixos de metal possam ser utilizadas para recuperação deste.

A ES é o processo de separação mais utilizado em hidrometalurgia. Isto porque ela oferece diversas vantagens, como a facilidade e a flexibilidade das operações, a capacidade de separar metais com ampla faixa de concentração, o controle e a seletividade das separações e também porque é uma técnica que não produz lodos [7]. Além disso, quando a ES é acoplada com eletrodeposição, os metais podem ser obtidos com pureza acima de 99,9% [8]. Apesar dessas vantagens, a ES apresenta um alto custo para o tratamento de soluções com concentrações baixas de metal, devido às grandes quantidades de extratantes e solventes necessárias [7].

Alguns estudos têm mostrado eficientes recuperações (80 a 100%) de Fe e, ou Zn utilizando como solventes querosene [9-12] ou tolueno [1, 3]. Os extratantes comumente empregados para a extração de Fe e Zn incluem: sais quaternários de fosfônio (Cyphos[®] IL 101 [1, 3], Cyphos[®] IL 104 [3]). Os extratantes ácido octil-fenilfosfórico (OPAP) [9] e ácido bis-(2-etil-hexil) fosfórico (D2EHPA) [9, 12] são empregados na extração de Fe, enquanto dibutil butil fosfonato (DBBP) [10], fosfato de tri-n-butila (TBP) [11, 12] e Cyanex 301 [11] são utilizados para extração de Zn.

Apesar dos atrativos, esta técnica não está de acordo com os princípios da Química Verde [13], por empregar solventes que muitas vezes são tóxicos, cancerígenos e, ou inflamáveis. Outra desvantagem da ES é a formação de emulsão no sistema aumentando o tempo de separação de fases.

Assim, torna-se necessário utilizar técnicas mais limpas de separação como, por exemplo, a extração via sistema aquoso bifásico (SAB) [14, 15] para substituir a tradicional ES, atualmente bastante empregada, que é agressiva ao meio ambiente e prejudicial á saúde dos seres vivos.

1.2. ESPECIAÇÃO DE FERRO

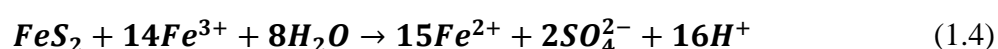
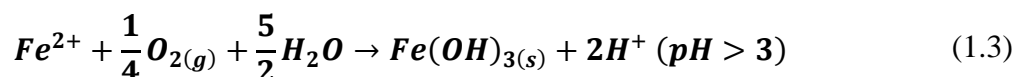
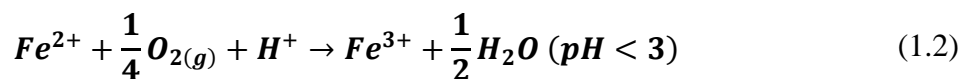
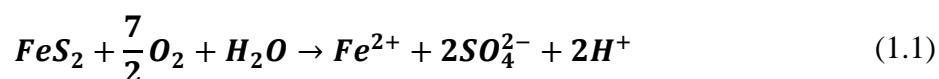
Originalmente, a maioria dos métodos analíticos trata da determinação da concentração total de um elemento específico em uma amostra, mas logo se percebeu que essa informação analítica era insuficiente [16].

O estudo da toxicidade, biodisponibilidade, bioacumulação e transporte de elementos traços necessita de informações que vão além da concentração total do elemento. Para entender melhor o efeito dos metais no ambiente e nos seres vivos é preciso determinar as diferentes espécies do metal de interesse [17].

De acordo com a definição oficial da IUPAC [18]:

- i. Espécie química: forma específica de um elemento definida como composição isotópica, estado eletrônico ou de oxidação, e, ou estrutura complexa ou molecular.
- ii. Especificação: atividades analíticas de identificar e, ou medir as quantidades de uma ou mais espécie química individual em uma amostra.
- iii. Especificação de um elemento; especificação: distribuição de um elemento entre as espécies químicas definidas em um sistema.
- iv. Fracionamento: processo de classificação de um analito ou um grupo de analitos de certa amostra de acordo com suas propriedades físicas (tamanho, solubilidade) ou químicas (ligações, reatividade).

O ferro é o quarto elemento mais abundante na crosta terrestre e está presente em uma variedade de rochas e minerais no solo. Ele é amplamente encontrado associado a metais preciosos, como o ouro, e ao carvão mineral na forma do mineral pirita (FeS_2), sendo necessária a oxidação e dissolução desse mineral para a separação do ferro permitindo a exploração de metais preciosos e o processamento do carvão mineral. A oxidação da pirita gera resíduos ácidos e com altas concentrações de ferro, presente nas formas de Fe(II) e Fe(III) [19], como mostrado nas equações (1.1) a (1.4) [20]:



em que a equação (1.1) representa a oxidação da pirita na presença de oxigênio, as equações (1.2) e (1.3) demonstram a oxidação do Fe^{2+} a Fe^{3+} , o qual acelera a oxidação da pirita, como mostrado na equação (1.4).

O estado de oxidação do ferro desempenha um papel importante no ciclo geoquímico de muitos tipos de elementos (ânions e cátions) em sistemas aquáticos limpos ou contaminados. Como muitos estudos têm mostrado, alguns compostos de ferro em sedimentos marinhos e terrestres influenciam o ciclo do carbono e enxofre e controlam em grande parte, o destino de elementos tóxicos, tais como arsênio, já que vários tipos de óxidos e oxi-hidróxidos de ferro, como ferridrita, goethita e hematita, são considerados adsorventes poderosos [21].

Este elemento apresenta um papel fundamental na fotossíntese e é um nutriente limitante para o crescimento do fitoplâncton em algumas regiões de mar aberto. Tanto o Fe(II) como o Fe(III) tem papel central na biosfera servindo como centro ativo de uma larga gama de proteínas como as oxidases, redutases e desidrases. O estado de oxidação do ferro no ambiente pode indicar ainda o potencial elétrico e a atividade microbiana [22] e pode alterar as propriedades físico-químicas e a toxicidade de outros elementos [23].

O ferro é um elemento essencial para a vida animal, mas as funções metabólicas desse elemento ainda não são completamente entendidas [17]. Sabe-se que o Fe(II) é requerido para o transporte e armazenamento adequado de oxigênio em animais superiores por meio da hemoglobina e da mioglobina, enquanto sua forma oxidada está contida na metemoglobina e na metamioglobina e não está vinculada ao oxigênio [24].

Em alimentos a questão da biodisponibilidade é de grande importância. No caso do ferro, o efeito da solubilidade em água, estado de oxidação e a extensão de formação de complexos afetam sua biodisponibilidade. É bem conhecido que o Fe(II) é mais acessível do que o Fe(III), devido a baixa solubilidade do último no intestino [25].

A especiação de ferro também é um importante parâmetro para controle de qualidade e estabilidade de vinhos [26-28] e também de cervejas [29].

Devido a presença de ferro no ambiente, em alimentos, em materiais biológicos e o conhecimento insuficiente do papel que cada estado de oxidação exerce, é de grande importância o desenvolvimento de métodos capazes de determinar Fe(II) e Fe(III).

De acordo com a literatura, diversas técnicas, como a espectrometria de absorção molecular na região do ultra violeta-visível (UV-Vis) [23-25, 28-30], espectrometria de absorção atômica (EAA) [26, 27, 31], espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) [32], espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) [33, 34], voltametria de redissolução catódica [35] ou anódica [36], quimiluminescência [37] e polarografia [38], têm sido relatadas para a determinação das espécies de ferro. No entanto, a determinação direta dessas espécies por essas técnicas pode não ser tão simples, pois elas apresentam sensibilidade e seletividade, às vezes, insuficientes, e em outros casos são caras ou de difícil operação. Portanto, se for executada uma etapa prévia de extração, separação e pré-concentração das espécies de interesse, técnicas de determinação mais acessíveis poderão ser utilizadas [30].

Diversos métodos têm sido aplicados para a extração, separação e pré-concentração das espécies de ferro como, por exemplo, a ES [27, 34, 38], extração em fase sólida (EFS) [27, 32, 33, 37], extração em ponto nuvem (EPN) [26, 29] e microextração líquido-líquido dispersiva (MELLD) [30, 31]. Qualquer etapa de separação deve ser cuidadosamente considerada, a fim de evitar a perturbação da integridade das espécies do elemento a ser estudado [39].

A ES é a técnica mais antiga para a extração, separação e pré-concentração em química analítica, e pode ser diretamente aplicada a amostras não-filtradas e matrizes complexas. A ES é baseada na distribuição dos analitos de interesse entre duas fases líquidas imiscíveis, geralmente uma solução aquosa e um solvente orgânico, tal como isobutilmetil cetona [27], heptano [34] ou clorofórmio [38], contendo espécies extratantes como, por exemplo, tiocianato [27], 1,10-fenantrolina [27], bis(2-etilhexil) hidrogeno fosfato [34] ou 8-hidroxiquinolina [38]. Embora muitas vezes criticada, essa técnica é melhor para a extração de elementos que podem ter seu estado de oxidação facilmente alterado [39].

No entanto, a ES apresenta diversas desvantagens, como o uso de grandes quantidades de solventes orgânicos, que são substâncias tóxicas, cancerígenas e, ou inflamáveis e pode provocar danos ao ambiente e a saúde humana.

Como alternativa para essas técnicas existe o sistema aquoso bifásico, que é formado majoritariamente por água, sendo seus demais constituintes atóxicos, biodegradáveis e de baixo custo [40].

O SAB apresenta diversas vantagens quando comparados à ES, como um ambiente adequado para preservação da atividade biológica de alguns solutos; baixa tensão interfacial, o que aumenta o processo de difusão pelas fases [41]; não forma emulsão estável, levando a um curto tempo de separação das fases, e a alta recuperação de materiais [42].

1.3. SISTEMA AQUOSO BIFÁSICO

O SAB foi descoberto em 1896 por Beijerinck [43, 44] ao misturar soluções aquosas de gelatina e ágar ou gelatina e amido solúvel. Em uma dada faixa de temperatura e concentração essas misturas ficavam turvas e, após repouso, separavam-se 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.

No entanto, a primeira aplicação do SAB surgiu por volta da década de 50 com os trabalhos de Per-Åke Albertsson [45], que deixou evidente para a comunidade científica a grande potencialidade da aplicação destes sistemas para a partição e purificação de materiais biológicos, desde proteínas até células.

O SAB é formado espontaneamente pela mistura de soluções aquosas de dois polímeros quimicamente diferentes e hidrossolúveis [46, 47], ou de um polímero e um eletrólito [48-50], ou ainda de dois sais [51], em condições termodinâmicas críticas específicas, isto é, em certa temperatura, pressão e composição [41].

No caso do SAB constituído por polímero, eletrólito e água, geralmente, observa-se que a fase superior (FS) é rica em polímero e a fase inferior (FI) é rica em eletrólito e, em ambas, o componente majoritário é a água. A composição, na maioria das vezes, é definida em termos de porcentagem massa/massa, % (m/m) [40].

A composição química das duas fases que se encontram em equilíbrio termodinâmico é geralmente representada por um diagrama de fase retangular, como na Figura 1.1. Os dados de equilíbrio apresentados nesse diagrama estão relacionados à minimização da energia livre de Gibbs do sistema, e auxiliam na compreensão dos fatores que governam a partição de um soluto qualquer no SAB [40].

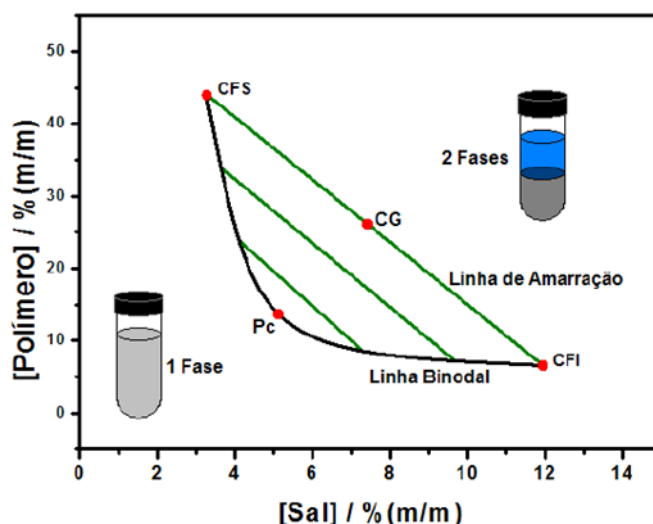


Figura 1.1. Diagrama de fase expresso em coordenadas retangulares de um SAB formado por um polímero e um sal [52].

No diagrama (Figura 1.1), o eixo das abscissas informa a concentração de eletrólito e, o das ordenadas, a concentração do polímero presente no sistema. Assim, esta representação indica também em quais composições globais o sistema se encontra homogêneo (1 fase) ou heterogêneo (2 fases), sendo essas duas regiões separadas pela linha binodal. A posição da binodal varia de acordo com o tipo, massa molar e natureza da macromolécula, natureza química do eletrólito, temperatura e pH do meio. Existem diferentes métodos para a obtenção da linha binodal, sendo geralmente utilizados os métodos de titulação turbidimétrica e de análise das composições das fases [40].

No diagrama de fase, são também representadas as linhas de amarração que, para uma determinada composição global do sistema (CG), fornecem a composição das duas fases em equilíbrio, representadas pelos pontos CFS (composição da fase superior) e CFI (composição da fase inferior) (Figura 1.1). A obtenção das linhas de amarração é de grande importância, pois todas as misturas com composições globais representadas por pontos presentes em uma mesma linha de amarração fornecerão fases superiores com propriedades termodinâmicas intensivas (composição, densidade, entalpia molar, etc.) idênticas, porém com propriedades termodinâmicas extensivas (volume, massa, etc.) diferentes. O mesmo princípio aplica-se às fases inferiores [41].

O comprimento da linha de amarração (CLA) é um parâmetro termodinâmico importante de ser estudado quando o SAB é utilizado para extrair, separar e, ou pré-concentrar um determinado analito, pois ele expressa o quanto as propriedades termodinâmicas intensivas das fases em equilíbrio são diferentes. O CLA é calculado em função das diferenças de concentrações dos componentes em cada fase, conforme indicado na equação (1.5):

$$CLA = \sqrt{(C_P^{FS} - C_P^{FI})^2 + (C_E^{FS} - C_E^{FI})^2} \quad (1.5)$$

em que C_P^{FS} e C_P^{FI} são as concentrações de polímero, em % (m/m), na fase superior e inferior, respectivamente, enquanto C_E^{FS} e C_E^{FI} são as concentrações de eletrólito, em % (m/m), na fase superior e inferior respectivamente. À medida que o valor do CLA aumenta, torna-se maior a diferença das propriedades termodinâmicas intensivas das fases superior e inferior [40].

A diminuição sucessiva no CLA leva de encontro ao ponto crítico (Pc). À medida que as concentrações das duas fases do sistema se aproximam deste ponto, a diferença entre as propriedades termodinâmicas intensivas dessas fases diminuem até que, teoricamente, tornarem-se iguais.

O SAB tem sido utilizado para determinação, pré-concentração e separação de diversos solutos, como fenóis [53], p-aminofenol [54], células orgânicas[55], proteínas [56], membranas [57], DNA [58], anticorpos [59], nanopartículas [60] e corantes [61, 62]. Porém são poucos os trabalhos existentes aplicando-os para separação de íons metálicos [8, 14, 15, 63-69].

1.3.1. Aplicação do sistema aquoso bifásico na extração de metais

A extração de íons metálicos utilizando SAB foi iniciada apenas em 1984 por Zvarova e colaboradores [70], que estudaram a extração destes íons na ausência e presença de agentes extratantes solúveis em água. Apesar de este trabalho mostrar a potencialidade do SAB para extração de íons metálicos, os autores não levaram em consideração os parâmetros que influenciam a partição do soluto tais como: composição do sistema (diferentes valores de CLA), temperatura, hidrofobicidade do polímero e natureza do eletrólito formador do sistema. A partir de então, Rogers e colaboradores [71, 72] publicaram alguns trabalhos mostrando a influência destes parâmetros na partição de íons metálicos em sistemas aquosos bifásicos.

Até 2008 só era possível utilizar extratantes hidrofílicos para extração de metais, quando o SAB era empregado, restringindo assim o uso desta técnica. Entretanto, Rodrigues e colaboradores [64] aplicaram um novo SAB, mais hidrofóbico, constituído por copolímero tribloco, para extrair metais na presença de um extratante escassamente solúvel em água.

O copolímero tribloco é composto por três blocos: $(EO)_n-(PO)_m-(EO)_n$, onde EO é o segmento de óxido de etileno e PO é o segmento de óxido de propileno. Em virtude de seu caráter anfifílico, essas moléculas apresentam a capacidade de se agregarem formando micelas em soluções aquosas, sob condições específicas de temperatura, pressão e concentração. Esses agregados possuem um núcleo predominantemente hidrofóbico, constituídos por unidades PO, envolto por uma coroa hidrofílica, constituída por unidades EO. O núcleo é capaz de solubilizar extratantes e seus complexos metálicos hidrofóbicos, aumentando assim a gama de aplicações desta técnica [64].

1.4. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Regel-Rosocka, M.; Wisniewski, M., Selective removal of zinc(II) from spent pickling solutions in the presence of iron ions with phosphonium ionic liquid Cyphos IL 101. *Hydrometallurgy* **2011**, 110 (1-4), 85-90.
- [2] Pereira Neto, A.; Bretz, J. d. S.; Magalhães, F. S.; Mansur, M. B.; Rocha, S. D. F., Alternativas para o tratamento de efluentes da indústria galvânica. *Engenharia Sanitaria e Ambiental* **2008**, 13 (3), 263-270.
- [3] Marszalkowska, B.; Regel-Rosocka, M.; Nowak, L.; Wisniewski, M., Quaternary phosphonium salts as effective extractants of zinc(II) and iron(III) ions from acidic pickling solutions. *Polish Journal of Chemical Technology* **2010**, 12 (4), 1-5.
- [4] Jha, M. K.; Kumar, V.; Singh, R. J., Review of hydrometallurgical recovery of zinc from industrial wastes. *Resources, Conservation and Recycling* **2001**, 33 (1), 1-22.
- [5] Regel-Rosocka, M., A review on methods of regeneration of spent pickling solutions from steel processing. *Journal of Hazardous Materials* **2010**, 177 (1-3), 57-69.
- [6] Cui, J.; Zhang, L., Metallurgical recovery of metals from electronic waste: A review. *Journal of Hazardous Materials* **2008**, 158 (2-3), 228-256.
- [7] Sengupta, B.; Bhakhar, M. S.; Sengupta, R., Extraction of zinc and copper-zinc mixtures from ammoniacal solutions into emulsion liquid membranes using LIX 84I®. *Hydrometallurgy* **2009**, 99 (1-2), 25-32.
- [8] de Lemos, L. R.; Santos, I. J. B.; Rodrigues, G. D.; da Silva, L. H. M.; da Silva, M. C. H., Copper recovery from ore by liquid-liquid extraction using aqueous two-phase system. *Journal of Hazardous Materials* **2012**, 237-238 (0), 209-214.
- [9] Principe, F.; Demopoulos, G. P., Comparative study of iron(III) separation from zinc sulphate-sulphuric acid solutions using the organophosphorus extractants, OPAP and D2EHPA: Part I: Extraction. *Hydrometallurgy* **2004**, 74 (1-2), 93-102.
- [10] Grzeszczyk, A.; Regel-Rosocka, M., Extraction of zinc(II), iron(II) and iron(III) from chloride media with dibutylbutylphosphonate. *Hydrometallurgy* **2007**, 86 (1-2), 72-79.
- [11] Mansur, M. B.; Rocha, S. D. F.; Magalhães, F. S.; Benedetto, J. d. S., Selective extraction of zinc(II) over iron(II) from spent hydrochloric acid pickling effluents by liquid-liquid extraction. *Journal of Hazardous Materials* **2008**, 150 (3), 669-678.
- [12] Lum, K. H.; Stevens, G. W.; Kentish, S. E., Development of a process for the recovery of zinc sulphate from hot-dip galvanizing spent pickling liquor via two solvent extraction steps. *Hydrometallurgy* (0).

- [13] Lenardão, E. J.; Freitag, R. A.; Dabdoub, M. J.; Batista, A. C. F.; Silveira, C. d. C., "Green Chemistry" - Os 12 Princípios da Química Verde e sua Inserção nas Atividades de Ensino e Pesquisa. *Química Nova* **2003**, 26 (1), 123-129.
- [14] Rodrigues, G. D.; de Lemos, L. R.; da Silva, L. H. M.; da Silva, M. C. H., Application of hydrophobic extractant in aqueous two-phase systems for selective extraction of cobalt, nickel and cadmium. *Journal of Chromatography A* **2013**, 1279 (0), 13-19.
- [15] de Lemos, L. R.; Campos, R. A.; Rodrigues, G. D.; da Silva, L. H. M.; da Silva, M. C. H., Green separation of copper and zinc using triblock copolymer aqueous two-phase systems. *Separation and Purification Technology* **2013**, 115 (0), 107-113.
- [16] Kot, A.; Namiesnik, J., The role of speciation in analytical chemistry. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* **2000**, 19 (2-3), 69-79.
- [17] Schwedt, G., Species analysis of elements in foods. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* **1983**, 2 (2), 39-42.
- [18] Templeton, D. M.; Ariese, F.; Cornelis, R.; Danielsson, L. G.; Muntau, H.; Van Leeuwen, H. P.; Lobinski, R., Guidelines for terms related to chemical speciation and fractionation of elements. Definitions, structural aspects, and methodological approaches (IUPAC Recommendations 2000). *Pure and Applied Chemistry* **2000**, 72 (8), 1453-1470.
- [19] Guimarães, L. Estudo da Especificação Química do Fe³⁺ e Fe²⁺ em Meio Aquoso a Partir de Cálculos DFT: Implicações para o Mecanismo de Oxidação da Pirita. Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2005.
- [20] España, J. S., Chapter 7 - The Behavior of Iron and Aluminum in Acid Mine Drainage: Speciation, Mineralogy, and Environmental Significance. In *Thermodynamics, Solubility and Environmental Issues*, Letcher, T. M., Ed. Elsevier: Amsterdam, 2007; pp 137-150.
- [21] Zheng, G. D.; Kuno, A.; Mahdi, T. A.; Evans, D. J.; Miyahara, M.; Takahashi, Y.; Matsuo, M.; Shimizu, H., Iron speciation and mineral characterization of contaminated sediments by coal mining drainage in Neath Canal, South Wales, United Kingdom. *Geochemical Journal* **2007**, 41 (6), 463-474.
- [22] Pehkonen, S., Determination of the oxidation states of iron in natural waters. A review. *Analyst* **1995**, 120 (11), 2655-2663.
- [23] Kawakubo, S.; Hagihara, Y.; Honda, Y.; Iwatsuki, M., Speciation of iron in river and tap waters by catalytic spectrophotometry using oxidation of o-phenylenediamine with hydrogen peroxide. *Analytica Chimica Acta* **1999**, 388 (1-2), 35-43.
- [24] Safavi, A.; Abdollahi, H.; Hormozi nezhad, M. R., Simultaneous kinetic determination of Fe(III) and Fe(II) by H-point standard addition method. *Talanta* **2002**, 56 (4), 699-704.

- [25] Quinteros, A.; Farré, R.; Lagarda, M. J., Optimization of iron speciation (soluble, ferrous and ferric) in beans, chickpeas and lentils. *Food Chemistry* **2001**, 75 (3), 365-370.
- [26] Paleologos, E. K.; Giokas, D. L.; Tzouwara-Karayanni, S. M.; Karayannis, M. I., Micelle mediated methodology for the determination of free and bound iron in wines by flame atomic absorption spectrometry. *Analytica Chimica Acta* **2002**, 458 (1), 241-248.
- [27] Tašev, K.; Karadjova, I.; Arpadjan, S.; Cvetković, J.; Stafilov, T., Liquid/liquid extraction and column solid phase extraction procedures for iron species determination in wines. *Food Control* **2006**, 17 (6), 484-488.
- [28] Ferreira, S. L. C.; Ferreira, H. S.; de Jesus, R. M.; Santos, J. V. S.; Brandao, G. C.; Souza, A. S., Development of method for the speciation of inorganic iron in wine samples. *Analytica Chimica Acta* **2007**, 602 (1), 89-93.
- [29] Filik, H.; Giray, D., Cloud point extraction for speciation of iron in beer samples by spectrophotometry. *Food Chemistry* **2012**, 130 (1), 209-213.
- [30] Tabrizi, A. B., Development of a dispersive liquid-liquid microextraction method for iron speciation and determination in different water samples. *Journal of Hazardous Materials* **2010**, 183 (1-3), 688-693.
- [31] Bahar, S.; Zakerian, R., Speciation of Fe(II) and Fe(III) by using Dispersive Liquid-Liquid Microextraction and Flame Atomic Absorption Spectrometry. *J Brazil Chem Soc* **2012**, 23 (5), 944-950.
- [32] Xiong, C.; Jiang, Z.; Hu, B., Speciation of dissolved Fe(II) and Fe(III) in environmental water samples by micro-column packed with N-benzoyl-N-phenylhydroxylamine loaded on microcrystalline naphthalene and determination by electrothermal vaporization inductively coupled plasma-optical emission spectrometry. *Analytica Chimica Acta* **2006**, 559 (1), 113-119.
- [33] Pu, X.; Hu, B.; Jiang, Z.; Huang, C., Speciation of dissolved iron(ii) and iron(iii) in environmental water samples by gallic acid-modified nanometer-sized alumina micro-column separation and ICP-MS determination. *Analyst* **2005**, 130 (8), 1175-1181.
- [34] Pepper, S. E.; Borkowski, M.; Richmann, M. K.; Reed, D. T., Determination of ferrous and ferric iron in aqueous biological solutions. *Analytica Chimica Acta* **2010**, 663 (2), 172-177.
- [35] Cheize, M.; Sarthou, G.; Croot, P. L.; Bucciarelli, E.; Baudoux, A.-C.; Baker, A. R., Iron organic speciation determination in rainwater using cathodic stripping voltammetry. *Analytica Chimica Acta* **2012**, 736 (0), 45-54.
- [36] Mikkelsen, Ø.; van den Berg, C. M. G.; Schrøder, K. H., Determination of Labile Iron at Low nmol L⁻¹ Levels in Estuarine and Coastal Waters by Anodic Stripping Voltammetry. *Electroanalysis* **2006**, 18 (1), 35-43.
- [37] Elrod, V. A.; Johnson, K. S.; Coale, K. H., Determination of subnanomolar levels of iron(II) and total dissolved iron in seawater by flow injection and analysis with chemiluminescence detection. *Analytical Chemistry* **1991**, 63 (9), 893-898.

- [38] Pournaghi-Azar, M. H.; Fatemi, B. M., Simultaneous determination of ferric, ferrous and total iron by extraction differential pulse polarography: application to the speciation of iron in rocks. *Microchemical Journal* **2000**, 65 (3), 199-207.
- [39] Vieira, M. A.; Grinberg, P.; Bobeda, C. R. R.; Reyes, M. N. M.; Campos, R. C., Non-chromatographic atomic spectrometric methods in speciation analysis: A review. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* **2009**, 64 (6), 459-476.
- [40] Silva, M. d. C. H. d.; Silva, L. H. M. d.; Paggioli, F. J., Sistema aquoso bifásico: uma alternativa eficiente para extração de íons. *Química Nova* **2006**, 29 (6), 1332-1339.
- [41] Silva, L. H. M. d.; Loh, W., Sistema aquoso bifásico: fundamentos e aplicações para partição/purificação de proteínas. *Química Nova* **2006**, 29 (6), 1345-1351.
- [42] Cunha, E. V. C.; Aznar, M. n., Liquid–Liquid Equilibrium in Aqueous Two-Phase (Water + PEG 8000 + Salt): Experimental Determination and Thermodynamic Modeling†. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2009**, 54 (12), 3242-3246.
- [43] Beijerinck, M. W., Über eine Eigentümlichkeit der löslichen Stärke. *Zentralbl Bakteriol Parasitenkd Infektionskr* **1986**, 2 (2), 698-699.
- [44] Beijerinck, M. W., Ueber Emulsionsbildung bei der Vermischung wässriger Lösungen gewisser gelatinierender Kolloide. *Zeitschrift für Chemie und Industrie der Kolloide* **1910**, 7 (1), 16-20.
- [45] Albertsson, P. A., Chromatography and Partition of Cells and Cell Fragments. *Nature* **1956**, 177, 771-774.
- [46] Madeira, P. P.; Teixeira, J. A.; Macedo, E. A.; Mikheeva, L. M.; Zaslavsky, B. Y., Correlations between distribution coefficients of various biomolecules in different polymer/polymer aqueous two-phase systems. *Fluid Phase Equilibria* **2008**, 267 (2), 150-157.
- [47] Madeira, P. P.; Teixeira, J. A.; Macedo, E. A.; Mikheeva, L. M.; Zaslavsky, B. Y., “On the Collander equation”: Protein partitioning in polymer/polymer aqueous two-phase systems. *Journal of Chromatography A* **2008**, 1190 (1–2), 39-43.
- [48] de Andrade, V. M.; Rodrigues, G. D.; de Carvalho, R. M. M.; da Silva, L. H. M.; da Silva, M. C. H., Aqueous two-phase systems of copolymer L64+organic salt+water: Enthalpic L64–salt interaction and Othmer–Tobias, NRTL and UNIFAC thermodynamic modeling. *Chemical Engineering Journal* **2011**, 171 (1), 9-15.
- [49] Patrício, P. d. R.; Mageste, A. B.; de Lemos, L. R.; de Carvalho, R. M. M.; da Silva, L. H. M.; da Silva, M. C. H., Phase diagram and thermodynamic modeling of PEO + organic salts + H₂O and PPO + organic salts + H₂O aqueous two-phase systems. *Fluid Phase Equilibria* **2011**, 305 (1), 1-8.
- [50] Martins, J. P.; Carvalho, C. d. P.; Silva, L. H. M. d.; Coimbra, J. S. d. R.; Silva, M. d. C. H. d.; Rodrigues, G. D.; Minim, L. A., Liquid–Liquid Equilibria of an Aqueous Two-Phase System Containing Poly(ethylene) Glycol 1500 and Sulfate Salts at Different Temperatures. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2007**, 53 (1), 238-241.

- [51] Bridges, N. J.; Gutowski, K. E.; Rogers, R. D., Investigation of aqueous biphasic systems formed from solutions of chaotropic salts with kosmotropic salts (salt-salt ABS). *Green Chemistry* **2007**, 9 (2), 177-183.
- [52] Rodrigues, G. D. Desenvolvimento e aplicação de novos sistemas aquosos bifásicos para determinação e separação de metais. Universidade Federal de Viçosa, Viçosa - MG, 2012.
- [53] Rodrigues, G. D.; de Lemos, L. R.; da Silva, L. H. M.; da Silva, M. d. C. H.; Minim, L. A.; Coimbra, J. S. d. R., A green and sensitive method to determine phenols in water and wastewater samples using an aqueous two-phase system. *Talanta* **2010**, 80 (3), 1139-1144.
- [54] Rodrigues, G. D.; Lemos, L. R. d.; Patrício, P. d. R.; Silva, L. H. M. d.; Silva, M. d. C. H. d., Aqueous two-phase systems: A new approach for the determination of p-aminophenol. *Journal of Hazardous Materials* **2011**, 192 (1), 292-298.
- [55] Santesson, S.; Barinaga-Rementeria Ramírez, I.; Viberg, P.; Jergil, B.; Nilsson, S., Affinity Two-Phase Partitioning in Acoustically Levitated Drops. *Analytical Chemistry* **2003**, 76 (2), 303-308.
- [56] Shahriari, S.; Taghikhani, V.; Vossoughi, M.; Safe kordi, A. A.; Alemzadeh, I.; Pazuki, G. R., Measurement of partition coefficients of β -amylase and amyloglucosidase enzymes in aqueous two-phase systems containing poly(ethylene glycol) and $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{KH}_2\text{PO}_4$ at different temperatures. *Fluid Phase Equilibria* **2010**, 292 (1-2), 80-86.
- [57] Everberg, H.; Clough, J.; Henderson, P.; Jergil, B.; Tjerneld, F.; Ramírez, I. B.-R., Isolation of *Escherichia coli* inner membranes by metal affinity two-phase partitioning. *Journal of Chromatography A* **2006**, 1118 (2), 244-252.
- [58] Frerix, A.; Schönwald, M.; Geilenkirchen, P.; Müller, M.; Kula, M.-R.; Hubbuch, J., Exploitation of the Coil-Globule Plasmid DNA Transition Induced by Small Changes in Temperature, pH Salt, and Poly(ethylene glycol) Compositions for Directed Partitioning in Aqueous Two-Phase Systems. *Langmuir* **2006**, 22 (9), 4282-4290.
- [59] Azevedo, A. M.; Gomes, A. G.; Rosa, P. A. J.; Ferreira, I. F.; Pisco, A. M. M. O.; Aires-Barros, M. R., Partitioning of human antibodies in polyethylene glycol-sodium citrate aqueous two-phase systems. *Separation and Purification Technology* **2009**, 65 (1), 14-21.
- [60] Negrete, A.; Ling, T. C.; Lyddiatt, A., Aqueous two-phase recovery of bio-nanoparticles: A miniaturization study for the recovery of bacteriophage T4. *Journal of Chromatography B* **2007**, 854 (1-2), 13-19.
- [61] Mageste, A. B.; de Lemos, L. R.; Ferreira, G. M. D.; da Silva, M. d. C. H.; da Silva, L. H. M.; Bonomo, R. C. F.; Minim, L. A., Aqueous two-phase systems: An efficient, environmentally safe and economically viable method for purification of natural dye carmine. *Journal of Chromatography A* **2009**, 1216 (45), 7623-7629.
- [62] Mageste, A. B.; Senra, T. D. A.; da Silva, M. C. H.; Bonomo, R. C. F.; da Silva, L. H. M., Thermodynamics and optimization of norbixin transfer processes in

aqueous biphasic systems formed by polymers and organic salts. Separation and Purification Technology **2012**, 98 (0), 69-77.

- [63] da Silva, L. H. M.; Hespanhol da Silva, M. C.; de Aquino, R. A. N.; Francisco, K. R.; Cardoso, M. V. C.; Minim, L. A.; Coimbra, J. S. R., Nitroprusside-PEO Enthalpic Interaction as a Driving Force for Partitioning of the $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ Anion in Aqueous Two-Phase Systems Formed by Poly(ethylene oxide) and Sulfate Salts. The Journal of Physical Chemistry B **2006**, 110 (46), 23540-23546.
- [64] Rodrigues, G. D.; da Silva, M. d. C. H.; da Silva, L. H. M.; Paggioli, F. J.; Minim, L. A.; Reis Coimbra, J. S. d., Liquid-liquid extraction of metal ions without use of organic solvent. Separation and Purification Technology **2008**, 62 (3), 687-693.
- [65] Rodrigues, G. D.; Lemos, L. R. d.; Silva, L. H. M. d.; Silva, M. C. H. d., Monosegmented Flow Analysis Exploiting Aqueous Two-phase Systems for the Determination of Cobalt. Analytical Sciences **2012**, 28 (12), 1213-1218.
- [66] Patrício, P. d. R.; Mesquita, M. C.; da Silva, L. H. M.; da Silva, M. C. H., Application of aqueous two-phase systems for the development of a new method of cobalt(II), iron(III) and nickel(II) extraction: A green chemistry approach. Journal of Hazardous Materials **2011**, 193 (0), 311-318.
- [67] Lacerda, V. G.; Mageste, A. B.; Santos, I. J. B.; da Silva, L. H. M.; da Silva, M. d. C. H., Separation of Cd and Ni from Ni-Cd batteries by an environmentally safe methodology employing aqueous two-phase systems. Journal of Power Sources **2009**, 193 (2), 908-913.
- [68] da Silva, L. H. M.; da Silva, M. C. H.; Francisco, K. R.; Cardoso, M. V. C.; Minim, L. A.; Coimbra, J. S. R., PEO- $[\text{M}(\text{CN})_5\text{NO}]^{x-}$ (M = Fe, Mn, or Cr) Interaction as a Driving Force in the Partitioning of the Pentacyanonitrosylmetallate Anion in ATPS: Strong Effect of the Central Atom. The Journal of Physical Chemistry B **2008**, 112 (37), 11669-11678.
- [69] da Silva, L. H. M.; da Silva, M. d. C. H.; Júnior, J. A.; Martins, J. P.; Reis Coimbra, J. S. d.; Minim, L. A., Hydrophobic effect on the partitioning of $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})]^{2-}$ and $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ anions in aqueous two-phase systems formed by triblock copolymers and phosphate salts. Separation and Purification Technology **2008**, 60 (1), 103-112.
- [70] Zvarova, T. I.; Shkinev, V. M.; Vorob'eva, G. A.; Spivakov, B. Y.; Zolotov, Y. A., Liquid-liquid extraction in the absence of usual organic solvents: Application of two-phase aqueous systems based on a water-soluble polymer. Mikrochim Acta **1984**, 84 (5-6), 449-458.
- [71] Rogers, R. D.; Bond, A. H.; Bauer, C. B., Metal Ion Separations in Polyethylene Glycol-Based Aqueous Biphasic Systems. Separation Science and Technology **1993**, 28 (5), 1091-1126.
- [72] Rogers, R. D.; Zhang, J., Effects of increasing polymer hydrophobicity on distribution ratios of TcO_4^- in polyethylene/poly(propylene glycol)-based aqueous biphasic systems. Journal of Chromatography B: Biomedical Sciences and Applications **1996**, 680 (1-2), 231-236.

CAPÍTULO 2

Separação de ferro e zinco utilizando sistema aquoso bifásico

Highlights

- ▶ Foi desenvolvida uma técnica verde e com baixo custo para separação de Fe(III) e Zn(II).
- ▶ O sistema aquoso bifásico (SAB) é composto predominantemente por água.
- ▶ O SAB é um substituto eficiente para a extração por solvente.
- ▶ Excelente fator de separação foi obtido para Fe(III) e Zn(II)

Keywords: Aqueous two-phase system, Triblock copolymer, Liquid-liquid extraction, Iron, Zinc

2.1. Abstract

The separation of iron and zinc was studied using aqueous two-phase systems (ATPSs) formed by triblock copolymer (L64), electrolyte (sodium citrate, $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$, ou ammonium citrate, $(\text{NH}_4)_2\text{HC}_6\text{H}_5\text{O}_7$), and water in the presence of 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol (PAN) as an extractant. The separation behavior of the metals is affected by the quantity of extractant added, pH of the system, nature of the ATPS electrolyte and ATPS composition. The maximum separation ($S_{\text{Fe,Zn}} = 118$) of Fe(III) and Zn(II) was obtained with the L64 + $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ + H_2O ATPS at pH = 12.0, tie-line length (TLL) of 45.58 % (m/m) and $[\text{PAN}] = 1.00 \text{ mmol kg}^{-1}$. For this ATPS and $[\text{PAN}] = 0,500 \text{ mmol kg}^{-1}$, the zinc stripping percentage reached a maximum value ($\%S = 84.2 \%$) using $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0.130 \text{ mol kg}^{-1}$.

2.2. Resumo

A separação de ferro e zinco foi estudada utilizando sistema aquoso bifásico (SAB) formado por copolímero tribloco (L64), eletrólito (citrato de sódio, $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$, ou citrato de amônio, $(\text{NH}_4)_2\text{HC}_6\text{H}_5\text{O}_7$) e água na presença de 1-(2-piridilazo)-2-naftol (PAN) como extratante. A separação dos metais é afetada pela quantidade de extratante adicionada, pH do sistema, natureza do eletrólito formador do SAB e composição do SAB. O fator de separação entre Fe(III) e Zn(II), $S_{\text{Fe,Zn}}$, igual a 118 foi obtido quando o SAB L64 + $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ + H_2O foi utilizado em pH = 12,0, comprimento de linha de amarração (CLA) de 45,58 % (m/m) e com $[\text{PAN}] = 1,00 \text{ mmol kg}^{-1}$. Para esse SAB e com $[\text{PAN}] = 0,500 \text{ mmol kg}^{-1}$, a porcentagem de re-extração máxima de zinco (%R = 84,2%) foi atingida utilizando $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0,130 \text{ mol kg}^{-1}$.

2.3. INTRODUÇÃO

O ferro é um dos elementos mais abundantes da Terra e, geralmente, é encontrado em muitos materiais beneficiados (Claassen et al., 2002). Ele está presente como um componente indesejável em minérios, concentrados de zinco e resíduos (Ismael and Carvalho, 2003) que são as maiores fontes para obtenção de zinco. Em vista da importância industrial e econômica desses metais e da regulamentação ambiental restritiva, a recuperação desses metais a partir de resíduos tem atraído o interesse da indústria metalúrgica.

Os processos pirometalúrgicos e hidrometalúrgicos têm sido estudados para a reciclagem de ferro e zinco a partir de resíduos. O método pirometalúrgico mais utilizado é o processo Waelz e a recuperação de zinco pode atingir 90-95 % nesse processo (Yan et al., 2014). O processo pirometalúrgico é caracterizado pela volatilização de metais não ferrosos, como o zinco, de uma mistura sólida oxidada através da redução do coque ou carvão. Simultaneamente, óxidos ferrosos também são

reduzidos (Matthes et al., 2011). No entanto, o processo Waelz consome grande quantidade de energia para manter as altas temperaturas de reação (1100-1300 °C), e são geradas grandes quantidades de resíduos contendo ferro (Beşe et al., 2010). Essas desvantagens também estão presentes em outros métodos pirometalúrgicos como o processo Ausmelt (Hoang et al., 2009).

Recentemente foi descrito um novo método para recuperação de ferro e zinco no qual os metais são seletivamente transformados em ZnO e Fe₃O₄, em seguida é feita uma lixiviação ácida para solubilizar o ZnO enquanto o ferro permanece no resíduo para depois ser recuperado através de separação magnética (Li et al., 2012; Yan et al., 2014). Esse método também necessita da aplicação de altas temperaturas (750 °C).

O processo hidrometalúrgico é mais econômico e menos agressivo ao ambiente, além de possibilitar a recuperação de metais a partir de materiais com pequenas concentrações de metal (Jha et al., 2001). A primeira etapa desse processo é a lixiviação ácida. O lixiviado obtido passa pela próxima etapa que é separação dos metais, que pode ser realizada por precipitação com hidróxidos. A precipitação é um método eficiente para a produção de uma solução aquosa tratada, mas os metais permanecem no lodo que não é reprocessado, além disso, são necessárias grandes quantidades de agentes de precipitação (Csicsovszki et al., 2005).

Outro método de separação, que está atingindo extensa aceitação comercial é a extração por solvente (ES). Este método consiste de operações simples e facilmente aplicáveis em escala industrial (Hu et al., 2012). Para a extração de zinco, por exemplo, podem ser utilizados extratantes como o Cyanex 923 (Hu et al., 2012) e o Cyanex 301 (Mansur et al., 2008) na presença de querosene. Apesar de suas vantagens, na ES são utilizados solventes que muitas vezes são tóxicos e, ou inflamáveis. Além disso, a possibilidade de formar emulsões aumenta o tempo para separação das fases. Portanto, encontrar um novo método de separação que seja econômico e ambientalmente correto

para recuperar ferro e zinco a partir de lixiviados é um grande desafio.

O sistema aquoso bifásico (SAB) é um sistema promissor para separação de metais, pois ele é composto majoritariamente por água e os outros componentes são atóxicos e não inflamáveis, além de apresentar alta eficiência de extração (de Lemos et al., 2013; Rodrigues et al., 2010; Rodrigues et al., 2011). Tradicionalmente o SAB é formado por uma mistura de polímero, sal e água que se separa em duas fases, em condições termodinâmicas específicas, isto é, em uma faixa específica de composição, temperatura e pressão. Geralmente, este sistema apresenta uma fase superior (FS) rica em polímero e pobre em eletrólito e uma fase inferior (FI) rica em eletrólito e pobre em polímero.

Recentemente, o uso SAB foi ampliado com a descoberta dos SAB compostos por copolímeros triblocos e eletrólito (Rodrigues et al., 2008) que permitem a solubilização de extratantes pouco solúveis em água na fase rica em copolímero, pois, devido ao caráter anfifílico, há a formação de micelas com uma coroa hidrofílica e um núcleo hidrofóbico capaz de solubilizar compostos hidrofóbicos.

Este trabalho visa entender o mecanismo de partição dos metais em SAB e desenvolver um método verde para recuperar ferro e zinco de efluentes industriais utilizando SAB constituído pelo copolímero L64, eletrólito citrato de sódio ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$) ou citrato de amônio ($(\text{NH}_4)_2\text{HC}_6\text{H}_5\text{O}_7$) e água. Para isso foram investigados a influência de diversos parâmetros sobre a separação dos metais, tais como: quantidade do extratante 1-(2-piridilazo)-2-naftol (PAN) adicionada ao SAB, eletrólito formador do SAB, pH e composição do SAB.

2.4. MATERIAIS E MÉTODOS

2.4.1. Reagentes e materiais

Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico e foram utilizados como

recebidos. O copolímero tribloco utilizado foi o poli(óxido de etileno)₁₃-poli(óxido de propileno)₃₀-poli(óxido de etileno)₁₃, (EO)₁₃-(PO)₃₀-(EO)₁₃, L64, com massa molar média de 2900 g mol⁻¹ e 40 % de EO. O L64 e o extratante PAN foram adquiridos da Aldrich[®] Chemistry (Milwaukee, WI). Os reagentes Na₃C₆H₅O₇, (NH₄)₂HC₆H₅O₇, HNO₃, H₂SO₄ e NaOH foram obtidos da Vetec Química Fina (Rio de Janeiro, Brasil). O sal sulfato de zinco foi obtido da Carlo Erba Reagents e o cloreto de ferro (III) hexahidratado foi obtido da Ecibra (São Paulo, Brasil).

Foi utilizada água deionizada (Millipore Milli-Q, USA) para o preparo das soluções e diluições necessárias.

2.4.2. Equipamentos

As medidas de pH foram realizadas utilizando um eletrodo de vidro combinado com um pHmetro (827, Metrohm, Swiss). Os experimentos foram realizados em uma balança analítica (Shimadzu, AY 220) com incerteza de ±0,0001 g. A temperatura do SAB foi controlada através de um banho termostatzado (Microquímica, MQBTC 99-20) a (25,0 ± 0,1) °C. Também foi utilizada uma centrífuga (Thermo Scientific, Heraeus Megafuge 11R). A concentração dos metais foi determinada utilizando um espectrômetro de absorção atômica com chama (EAAC) (VARIAN AA240). As condições instrumentais do EAAC são descritas na Tabela 2.1.

Tabela 2.1. Condições operacionais do EAAC para determinação dos metais.

Elemento	Comprimento de onda / nm	Corrente da lâmpada / mA	Resolução espectral / nm	Composição da chama ar/C ₂ H ₂ / L min ⁻¹
Fe	248,3	5,0	0,2	3,50/1,50
Zn	213,9	5,0	1,0	3,50/1,50

2.4.3. Composição e preparo do SAB

O pH da água utilizada para preparar as soluções estoque foi ajustado para o valor

desejado (1,00; 3,00; 6,00; 9,00; 12,0) utilizando-se H_2SO_4 ($5,37 \text{ mol kg}^{-1}$) ou NaOH ($3,92 \text{ mol kg}^{-1}$). Foram preparadas soluções estoque de L64 e de eletrólito ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ ou $(\text{NH}_4)_2\text{HC}_6\text{H}_5\text{O}_7$) em concentrações tais, que quando misturadas, produziram os SABs com as composições descritas na Tabela 2.2 (de Andrade et al., 2011). Após a mistura das soluções estoque, o sistema foi agitado, centrifugado e mantido em um banho termostatizado a $(25,0 \pm 0,1) \text{ }^\circ\text{C}$ por 24 horas para atingir o equilíbrio termodinâmico. Após esse período as fases superior e inferior foram recolhidas e utilizadas para extração dos metais.

Tabela 2.2. Concentração dos componentes no SAB e comprimento da linha de amarração (CLA) para separação de Fe(III) e Zn(II) (de Andrade et al., 2011).

Sistema	CLA	Global % (m/m)		FS % (m/m)		FI % (m/m)	
		Polímero	Sal	Polímero	Sal	Polímero	Sal
$\text{L64} + \text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$	36,58	11,53	8,76	37,15	3,47	1,28	10,66
$\text{L64} + \text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$	45,58	45,09	16,91	44,76	3,37	0,33	13,54
$\text{L64} + (\text{NH}_4)_2\text{HC}_6\text{H}_5\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$	42,77	38,66	57,55	38,25	18,81	0,41	38,74

2.4.4. Extração dos metais

A fase inferior (FI) obtida no item 2.4.2 foi utilizada como solvente para preparar as soluções dos metais na concentração de $0,200 \text{ mmol kg}^{-1}$. Já a fase superior (FS) recolhida foi utilizada como solvente para preparar soluções de PAN em concentrações que variaram de $0,200$ a $2,00 \text{ mmol kg}^{-1}$. Em um tubo de centrífuga foram misturados $2,00 \text{ g}$ da solução contendo metal com $2,00 \text{ g}$ da solução contendo PAN. O tubo foi agitado manualmente por 3 min, centrifugado à 10.000 rpm por 10 min a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ e deixado em banho termostatizado $(25,0 \pm 0,1) \text{ }^\circ\text{C}$ por 10 min. Alíquotas da FS foram recolhidas e diluídas adequadamente para a determinação do metal por EAAC. Todos os experimentos foram realizados em triplicata. Para o cálculo da porcentagem de extração (%E) foi utilizada a equação (2.1).

$$\%E = \frac{(n_{M^{x+}})_{FS}}{(n_{M^{x+}})_T} \times 100 \quad (2.1)$$

sendo $(n_{M^{x+}})_{FS}$ a quantidade de substância do íon metálico na FS e $(n_{M^{x+}})_T$ a quantidade de substância do íon metálico no sistema.

2.4.5. Estudo de re-extração

Após o processo de extração dos metais em SAB, no qual o Zn(II) se concentra preferencialmente na FS e o Fe(III) permanece principalmente na FI, foi realizada a re-extração dos íons Zn(II) e Fe(III), que permaneceram na FS (rica em polímero), para a FI (rica em eletrólito). Para isto a FS do SAB contendo os metais foi recolhida (2,00 g) e colocada em contato com uma nova FI (5,00 g) dentro de um tubo de centrífuga. Neste tubo foi adicionado H_2SO_4 ($0,660 \text{ mol kg}^{-1}$) ou HNO_3 ($0,360 \text{ mol kg}^{-1}$). O tubo foi agitado vigorosamente, centrifugado a 10.000 rpm por 10 min a $25^\circ C$ e deixado em banho termostatizado a $(25,0 \pm 0,1)^\circ C$ por 10 min. Alíquotas da FI foram recolhidas e diluídas adequadamente para a determinação do metal re-extraído, por EAAC. Para o cálculo da porcentagem de recuperação (%R), ou seja, quanto do metal foi re-extraído, foi utilizada a equação (2.2).

$$\%R = \frac{(n_{M^{x+}})_{FI}}{(n_{M^{x+}})_T} \times 100 \quad (2.2)$$

Sendo $(n_{M^{x+}})_{FI}$ a quantidade de substância do íon metálico na FI e $(n_{M^{x+}})_T$ a quantidade de substância do íon metálico no sistema.

2.5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

2.5.1. Influência do pH na %E dos íons metálicos

O SAB L64 + Na₃C₆H₅O₇ + H₂O (CLA = 45,58 % (m/m)) foi utilizado no estudo da influência do pH sobre a %E dos íons Fe(III) e Zn(II). Os resultados obtidos de %E de Fe(III) e Zn(II) em função da quantidade de piridil-1-azo-2-naftol (PAN) adicionada ao SAB, em diferentes pH são mostrados na Figura 2.1. Observando-se a Figura 2.1A nota-se que independente do pH os íons ferro concentraram-se na FI do SAB, que é rica em eletrólito, apresentando %E máxima igual a $(16,0 \pm 0,8)$ %, em pH = 9,00. Isso ocorre porque o íon Fe(III) é complexado pelo ânion citrato, que é o ânion formador do SAB, sendo que o complexo formado interage mais fortemente com os componentes presentes na fase rica em eletrólito (FI), fazendo com que os íons ferro permanecessem preferencialmente nesta fase.

A %E dos íons Zn(II) foi influenciada quando o pH foi alterado (Figura 2.1B). Em pH = 1,00 obteve-se a menor %E $(9,76 \pm 0,61)$ %, entretanto a medida que o pH foi aumentando, a %E atingiu um valor máximo igual a $(95,4 \pm 2,8)$ % em pH = 12,0. Isto pode ser explicado porque em pH ácido (1,00-6,00) a molécula de piridil-1-azo-2-naftol (PAN) está fortemente protonada, o que dificulta a complexação do metal, como mostrado na Figura 2.2 (Ruy, 2007). Em pH básico (9,00-12,0), a ionização do PAN é favorecida, proporcionando uma melhor eficiência na complexação do metal e, conseqüentemente, aumentando a %E, pois o complexo formado, por ser hidrofóbico, irá interagir mais fortemente com os componentes da fase rica em L64 (FS).

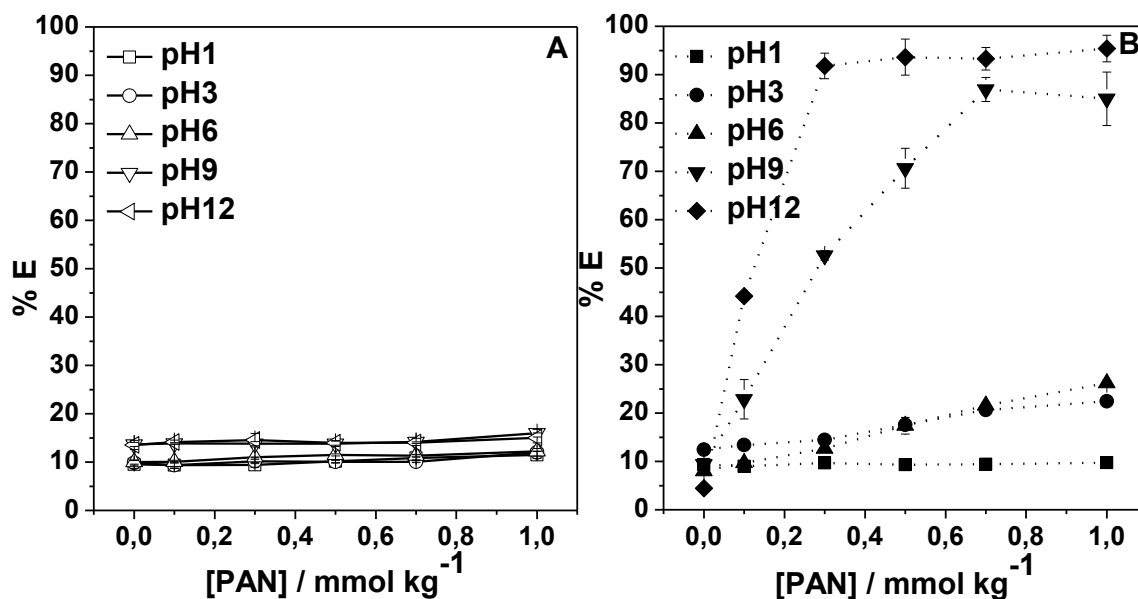


Figura 2.1. Influência do pH e da quantidade de extratante PAN adicionada ao SAB L64 + Na₃C₆H₅O₇ + H₂O (CLA = 45,58 %) para os íons: (A) Fe(III) e (B) Zn(II).

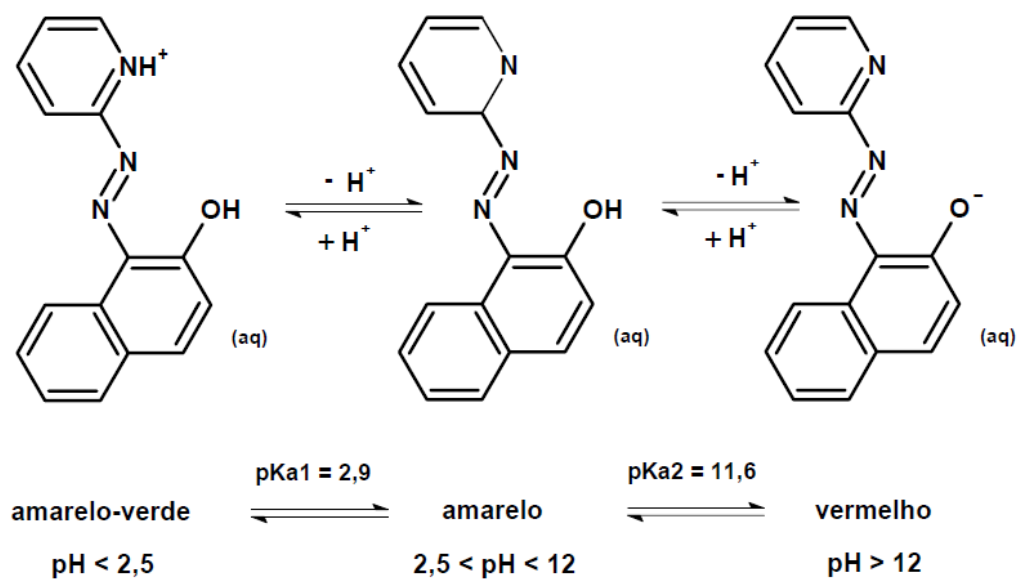
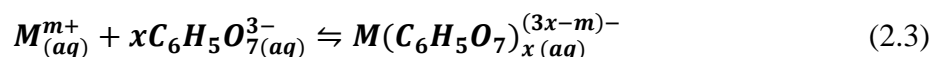


Figura 2.2. Espécies predominantes de PAN em função do pH (Ruy, 2007).

2.5.2. Influência da quantidade de PAN na %E dos íons metálicos

Observando a Figura 2.1 nota-se que na ausência de PAN os íons metálicos concentram-se preferencialmente na FI. Este comportamento se dá devido à complexação entre os ânions citrato e os íons metálicos formando espécies carregadas de acordo com a equação (2.3):



Estas espécies carregadas interagem mais fortemente com as espécies presentes na FI, pois esta fase é mais hidrofílica que a FS.

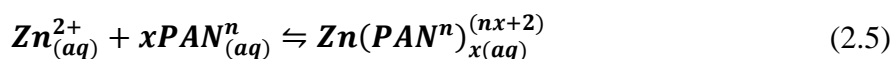
A equação (2.4) representa a constante de estabilidade do complexo metal-citrato formado:

$$K_{M(C_6H_5O_7)_x}^{\theta} = \frac{\gamma_{M(C_6H_5O_7)_x^{(3x-m)-}} \cdot [M(C_6H_5O_7)_x^{(3x-m)-}]}{\gamma_{M^{m+}} \cdot [M^{m+}] \cdot \gamma_{C_6H_5O_7^{3-}} \cdot [C_6H_5O_7^{3-}]^x} \quad (2.4)$$

sendo que $K_{M(C_6H_5O_7)_x}^{\theta}$ é a constante termodinâmica padrão de formação do complexo citrato-metal, γ_X é o coeficiente de atividade da espécie iônica X e [X] é a concentração da espécie iônica X ($X = M^{m+}$ ou $C_6H_5O_7^{3-}$ ou $M(C_6H_5O_7)_x^{(3x-m)-}$), dada em mol L⁻¹. Esta constante define a relação entre a concentração do íon complexo metálico e as concentrações dos íons metálicos e dos ligantes livres em solução. Assim, a constante de estabilidade é dependente, entre outros fatores, da estrutura eletrônica do íon metálico central. Quanto maior o valor de K, maior é a estabilidade termodinâmica do complexo metálico formado com o ânion citrato. Logo a eficiência de extração do metal será inversamente proporcional à constante de formação do complexo quando se considera apenas a interação metal-citrato, já que o complexo interage preferencialmente com a FI. Em condições padrões, a constante de formação do complexo Fe-citrato é maior que a do complexo Zn-citrato ($\log K_{Fe-Cit} = 25,0$ e $\log K_{Zn-cit} = 11,4$) (Patnaik, 2004) e, assim, em geral, a tendência seria os íons Zn(II) se concentrarem mais na FS que os íons ferro.

Com a adição de PAN ao sistema, a extração de Fe(III) não é afetada, devido a formação do complexo $Fe(C_6H_5O_7)_x^{(3x-m)-}$ que interage fortemente com os

componentes da FI do SAB. Ao contrário do Fe(III), a extração de Zn(II) para a FS é influenciada pela adição de PAN ao SAB. À medida que se aumenta a concentração de PAN de 0 para 0,100 mmol kg⁻¹, há um aumento na %E do Zn(II), de (4,46 ± 0,05) % para (44,2 ± 0,5) % em pH = 12,0. Isso ocorre porque o zinco reage com o PAN na interface do SAB formando o complexo $Zn(PAN^n)_x^{(nx+2)}$. Esse, por sua vez, é transferido para a FS, devido sua forte interação com a macromolécula presente nessa fase. Isto faz com que o equilíbrio seja deslocado no sentido da formação do complexo (equação (2.5)). Como o complexo Zn-PAN tem característica hidrofóbica, as micelas formadas pelo copolímero L64 na FS, formam um ambiente favorável para solubilização desta espécie. Com o aumento da concentração de PAN há um deslocamento no equilíbrio no sentido de formar mais complexo, até um patamar, onde todo o metal presente reagiu, sendo então que a adição de mais PAN não afeta mais a %E atingindo-se um valor máximo igual (95,4 ± 2,8) %.



Podemos então inferir que a extração de um complexo metálico para a FS é governada por dois fatores principais. O primeiro deles é a competição entre os complexantes citrato e PAN pelo metal e o outro fator é a interação do complexo formado com a macromolécula presente na FS.

2.5.3. Influência da composição do SAB na %E dos íons metálicos

Um importante parâmetro no estudo de extração de solutos em SAB é o efeito do CLA na %E dos analitos. Esse parâmetro é expresso pela diferença de concentração dos componentes em cada fase, conforme a equação (2.6) (da Silva et al., 2008):

$$CLA = \sqrt{(C_P^{FS} - C_P^{FI})^2 + (C_E^{FS} - C_E^{FI})^2} \quad (2.6)$$

onde C_P^{FS} e C_P^{FI} são as concentrações de macromolécula e C_E^{FS} e C_E^{FI} são as concentrações de eletrólito, em % (m/m), na FS e FI, respectivamente.

A Figura 2.3 mostra %E de zinco e ferro em função da quantidade de PAN adicionada ao SAB, $L64 + Na_3C_6H_5O_7 + H_2O$, em dois CLAs diferentes 36,58 e 45,58 % (m/m) e em pH = 12,0. Nota-se na Figura 2.3 A que a %E de Fe(III) reduz de $(41,9 \pm 2,2)$ % para $(15,0 \pm 1,0)$ % com o aumento do CLA na $[PAN] = 1,00 \text{ mmol kg}^{-1}$. O mesmo efeito é observado para a %E do Zn(II), Figura 2.3 B, onde a %E diminui com o aumento do CLA passando de (105 ± 1) % para $(95,4 \pm 2,8)$ %, na $[PAN] = 1,00 \text{ mmol kg}^{-1}$.

Este comportamento pode ser explicado pelo aumento da concentração de citrato na FI com o aumento do CLA de 36,58 % (m/m) ($[Na_3C_6H_5O_7]_{FI} = 10,66$ %) para 48,58 % (m/m) ($[Na_3C_6H_5O_7]_{FI} = 13,54$ %), como mostrado na Tabela 2.2. Como um dos fatores que governa o comportamento de extração metal para a FS é a competição entre os complexantes citrato e PAN, o aumento da concentração de citrato favorece a formação dos complexos metal-citrato que interagem mais fortemente com a FI que é mais hidrofílica, diminuindo a %E dos íons com o aumento do CLA.

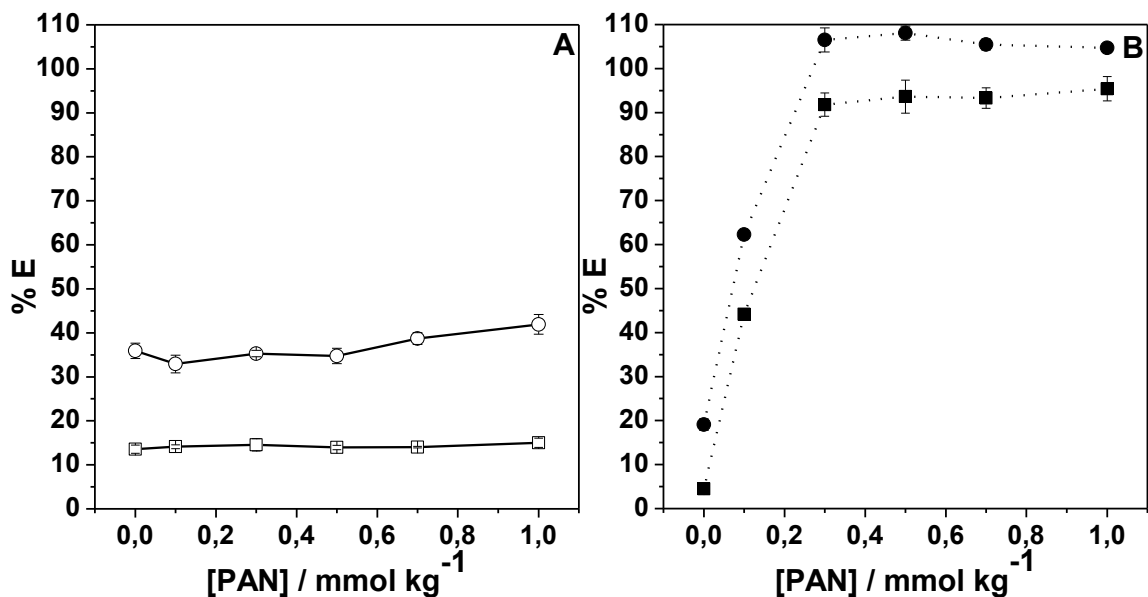


Figura 2.3. Efeito da composição do SAB L64 + Na₃C₆H₅O₇ + H₂O em pH = 12,0 na extração dos íons: (A) Fe(III) (○, □) e (B) Zn(II) (●, ■) nos CLAs 36,58 (○, ●) e 45,58 (□, ■) % (m/m).

2.5.4. Influência da natureza do eletrólito formador do SAB na %E dos íons metálicos

A natureza do eletrólito formador do SAB normalmente influencia a %E de íons em SAB (de Lemos et al., 2013; de Lemos et al., 2012; Patrício et al., 2011; Rodrigues et al., 2013). A Figura 2.4 mostra a %E de Zn(II) e Fe(III) em função da quantidade de PAN adicionada a dois diferentes SAB L64 + Na₃C₆H₅O₇ + H₂O (CLA = 45,58 % (m/m)) e L64 + (NH₄)₂HC₆H₅O₇ + H₂O (CLA = 42,76 % (m/m)). É possível observar que o íon Zn(II) é melhor extraído, %E = (95,4 ± 2,8) %, quando o Na₃C₆H₅O₇ é o eletrólito formador do SAB, do que quando o (NH₄)₂HC₆H₅O₇ é o eletrólito formador, %E = (26,4 ± 0,5) %. No caso da extração do íon Fe(III) ocorre o oposto, para o SAB com Na₃C₆H₅O₇ é utilizado para extrair este íon a %E = (15,0 ± 1,0) % e o SAB com (NH₄)₂HC₆H₅O₇ é utilizado a %E = (27,3 ± 0,1) %.

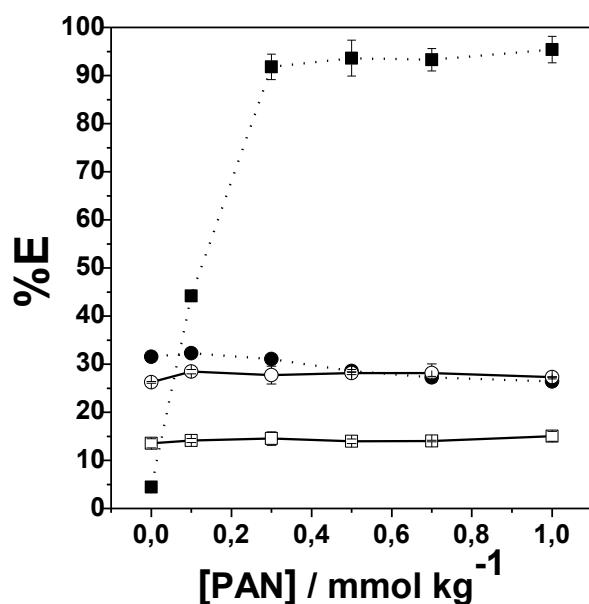
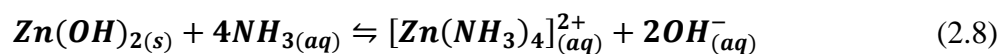
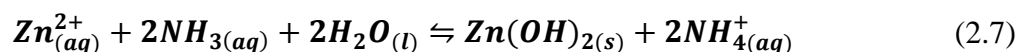


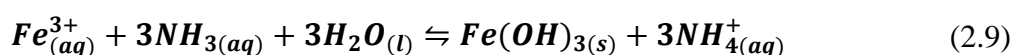
Figura 2.4. Efeito do eletrólito no comportamento de extração do íons Fe(III) (□, ○) e Zn(II) (■, ●) no SAB constituído pelo copolímero L64 e pelos eletrólitos Na₃C₆H₅O₇ (□, ■) ou (NH₄)₂HC₆H₅O₇ (○, ●).

Acredita-se que o efeito do eletrólito formador do SAB sobre a %E de solutos em SAB esteja associado ao papel do cátion na formação do pseudopolicátion. O pseudopolicátion é formado devido à interação entre os grupos óxido de etileno (EO) da macromolécula e o cátion (Na^+ ou NH_4^+) gerando uma espécie carregada positivamente (da Silva et al., 2006).

No SAB constituído por amônio, o zinco reage parcialmente com a amônia produzindo espécies carregadas positivamente (equações (2.7) e (2.8)) (Vogel, 1981) que são repelidas pelo pseudopolicátion presente na FS, que também possui carga positiva. Assim, há uma diminuição da %E de extração do zinco no SAB formado por (NH₄)₂HC₆H₅O₇ quando comparado ao SAB formado por Na₃C₆H₅O₇.



Já no caso da %E de ferro, quando este íon é extraído em SAB constituído por amônio, o íon ferro também reage parcialmente com a amônia formando hidróxido de ferro (equação (2.9)) (Vogel, 1981), que é hidrofóbico, ele é solubilizado no interior das micelas de copolímero presentes na FS, aumentando a %E no SAB constituído por $(\text{NH}_4)_2\text{HC}_6\text{H}_5\text{O}_7$. Utilizando o SAB constituído por $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ não há formação desse composto e o ferro é extraído preferencialmente para a FI, devido ao complexo formado entre ferro e citrato.



2.5.5. Fator de separação dos íons Fe(III) e Zn(II)

A Figura 2.5 mostra o fator de separação de Fe(III) e Zn(II) ($S_{\text{Fe(III), Zn(II)}}$) em função da concentração de PAN, quando o SAB L64 + $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ + H_2O , no CLA = 45,58 % (m/m) e pH = 12 foi utilizado. Observa-se que o aumento na concentração do extratante PAN proporcionou um aumento no fator de separação e com $[\text{PAN}] = 1,00 \text{ mmol kg}^{-1}$ o fator de separação entre Fe(III) e Zn(II) foi máximo ($S_{\text{Fe(III), Zn(II)}} = 118$).

O fator de separação expressa a eficiência de separação entre duas espécies, M e N, utilizando extração líquido-líquido (Park and Fray, 2009), e pode ser calculado pela equação (2.10):

$$S_{M,N} = \frac{D_M}{D_N} \quad (2.10)$$

sendo D_M o coeficiente de distribuição da espécie M, e D_N o coeficiente de distribuição da espécie N. O coeficiente de distribuição para qualquer espécie é expresso pela equação (2.11):

$$D_M = \frac{\%E}{100 - \%E} \quad (2.11)$$

Estes resultados indicam a potencialidade de separar de Fe(III) e Zn(II) a partir de matrizes, como os resíduos de indústria galvânica.

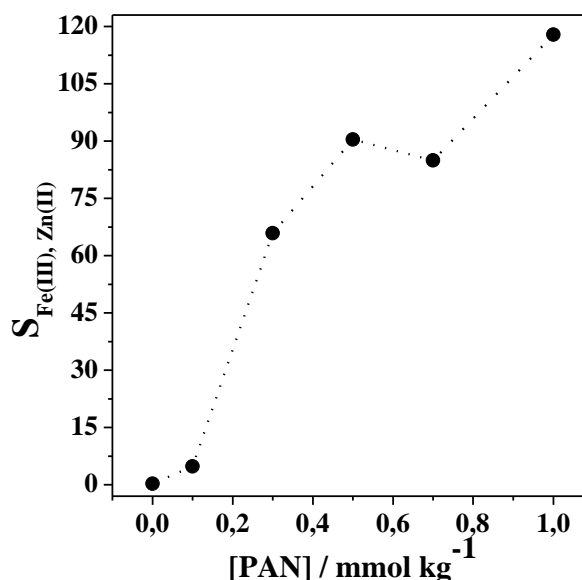


Figura 2.5. Estudo da separação entre Fe(III) e Zn(II) em SAB L64 + Na₃C₆H₅O₇ + H₂O, CLA = 45,58% (m/m), em pH = 12,0.

2.5.6. Re-extração de Zn(II) e Fe(III)

A Figura 2.6 demonstra os resultados obtidos para a re-extração (%R) dos íons Zn(II) e Fe(III) ao adicionar diferentes concentrações de H₂SO₄ (0-0,660 mol kg⁻¹) ou HNO₃ (0-0,360 mol kg⁻¹) no SAB L64 + Na₃C₆H₅O₇ + H₂O, CLA = 45,58% (m/m), em pH = 12,0, [PAN] = 0,500 mmol kg⁻¹.

Esse estudo é importante, pois, após a separação dos íons, é necessário obter os metais puros para recolocá-los no mercado. A eletrodeposição é uma opção eficiente para isso. Como o Fe(III) se concentra na FI, que é rica em eletrólito, essa solução pode passar diretamente pelo processo de eletrodeposição. No entanto, o Zn(II) é extraído para a FS (rica em copolímero) com o uso do extratante PAN, não sendo possível passar pelo processo de eletrodeposição diretamente. Portanto, é necessário remover o Zn(II)

dessa fase re-extraindo para a FI. Entretanto, uma pequena quantidade de Fe(III) é extraída para a FS, contaminando a solução rica em Zn(II), sendo necessário o estudo de re-extração para este íon também.

Sem a adição de ácido ao sistema, o Zn(II) permanece na FS e, ao adicionar o ácido, o complexo Zn-PAN é desfeito e o Zn(II) é particionado para a FI. A melhor condição para re-extração de Zn(II) foi com a adição de $0,130 \text{ mol kg}^{-1}$ de H_2SO_4 , onde a %R foi de 84,2 %. O Fe(III), que estava presente em menor concentração, obteve a %R de 3,25 %, proporcionando uma solução de Zn menos contaminada com Fe.

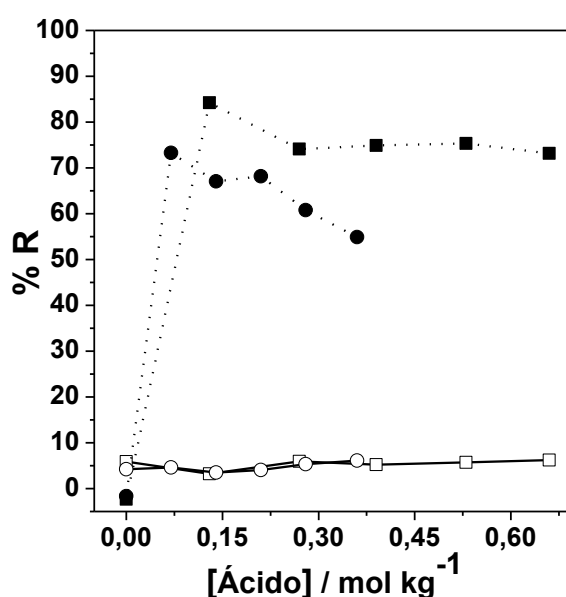


Figura 2.6. Estudo de re-extração de Fe(III) (□, ○) e Zn(II) (■, ●) em SAB L64 + $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ + H_2O , CLA = 45,58% (m/m), em pH = 12,0, [PAN] = $0,500 \text{ mmol kg}^{-1}$, com adição de H_2SO_4 (■, □) ou HNO_3 (●, ○).

2.6. CONCLUSÃO

Foi desenvolvido um novo método para separar Fe(III) e Zn(II), utilizando extração líquido-líquido sem uso de solvente orgânico compatível com os princípios da química verde. Esta técnica de separação utilizada é o sistema aquoso bifásico (SAB).

Através da modulação das condições termodinâmicas do SAB foi possível separar os íons em questão, pois a separação é influenciada pela natureza do eletrólito formador do SAB ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ foi mais eficiente que $(\text{NH}_4)_2\text{HC}_6\text{H}_5\text{O}_7$), pelo comprimento da

linha de amarração (o aumento do CLA prejudica a separação), pelo pH do sistema (em pH = 12,0 a formação do complexo Zn(II)-PAN é mais eficiente) e pela quantidade do extratante PAN adicionado ao SAB. Portanto, o SAB L64 + Na₃C₆H₅O₇ + H₂O, CLA = 45,58 % (m/m), em pH = 12,0 e com [PAN] = 1,00 mmol kg⁻¹ foi o mais eficaz para separar Zn(II) e Fe(III) (S_{Fe(III), Zn(II)} = 118), concentrando o Zn(II) na FS, %E = (95,4 ± 2,8) % e mantendo o Fe(III) na FI, %E = (15,0 ± 1,0) %.

O SAB apresenta um ambiente favorável para a obtenção de ferro puro através da eletrodeposição, pois a FI pode passar diretamente por esse processo. Para a obtenção de zinco puro, basta re-extraír o íon para a FI adicionando H₂SO₄ e, então, submeter a FI à eletrodeposição.

O método de separação proposto demonstrou que o SAB apresenta um grande potencial para ser aplicado como um substituto da extração por solvente no processo hidrometalúrgico. Além disso, o SAB é ambientalmente e economicamente sustentável, pois é composto majoritariamente por água e os demais componentes são atóxicos, biodegradáveis, recicláveis e de baixo custo.

2.7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Beşe, A.V., Borulu, N., Çopur, M., Çolak, S. and Ata, O.N., 2010. Optimization of dissolution of metals from Waelz sintering waste (WSW) by hydrochloric acid solutions. *Chemical Engineering Journal*, 162(2): 718-722.
- Claassen, J.O., Meyer, E.H.O., Rennie, J. and Sandenbergh, R.F., 2002. Iron precipitation from zinc-rich solutions: defining the Zincor Process. *Hydrometallurgy*, 67(1-3): 87-108.
- Csicsovszki, G., Kékesi, T. and Török, T.I., 2005. Selective recovery of Zn and Fe from spent pickling solutions by the combination of anion exchange and membrane electrowinning techniques. *Hydrometallurgy*, 77(1-2): 19-28.
- da Silva, L.H.M. et al., 2008. PEO-[M(CN)₅NO]_x- (M = Fe, Mn, or Cr) Interaction as a Driving Force in the Partitioning of the Pentacyanonitrosylmetallate Anion in ATPS: Strong Effect of the Central Atom. *The Journal of Physical Chemistry B*, 112(37): 11669-11678.
- da Silva, L.H.M. et al., 2006. Nitroprusside-PEO Enthalpic Interaction as a Driving Force for Partitioning of the [Fe(CN)₅NO]₂- Anion in Aqueous Two-Phase

Systems Formed by Poly(ethylene oxide) and Sulfate Salts. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(46): 23540-23546.

- de Andrade, V.M., Rodrigues, G.D., de Carvalho, R.M.M., da Silva, L.H.M. and da Silva, M.C.H., 2011. Aqueous two-phase systems of copolymer L64+organic salt+water: Enthalpic L64-salt interaction and Othmer-Tobias, NRTL and UNIFAC thermodynamic modeling. *Chemical Engineering Journal*, 171(1): 9-15.
- de Lemos, L.R., Campos, R.A., Rodrigues, G.D., da Silva, L.H.M. and da Silva, M.C.H., 2013. Green separation of copper and zinc using triblock copolymer aqueous two-phase systems. *Separation and Purification Technology*, 115(0): 107-113.
- de Lemos, L.R., Santos, I.J.B., Rodrigues, G.D., da Silva, L.H.M. and da Silva, M.C.H., 2012. Copper recovery from ore by liquid-liquid extraction using aqueous two-phase system. *Journal of Hazardous Materials*, 237-238(0): 209-214.
- Hoang, J., Reuter, M.A., Matuszewicz, R., Hughes, S. and Piret, N., 2009. Top submerged lance direct zinc smelting. *Minerals Engineering*, 22(9-10): 742-751.
- Hu, J.-g., Chen, Q.-y., Hu, H.-p. and Yin, Z.-l., 2012. Synergistic extraction of zinc from ammoniacal solutions using β -diketone mixed with CYANEX923 or LIX84I. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 22(5): 1217-1223.
- Ismael, M.R.C. and Carvalho, J.M.R., 2003. Iron recovery from sulphate leach liquors in zinc hydrometallurgy. *Minerals Engineering*, 16(1): 31-39.
- Jha, M.K., Kumar, V. and Singh, R.J., 2001. Review of hydrometallurgical recovery of zinc from industrial wastes. *Resources, Conservation and Recycling*, 33(1): 1-22.
- Li, M. et al., 2012. Recovery of iron from zinc leaching residue by selective reduction roasting with carbon. *Journal of Hazardous Materials*, 237-238(0): 323-330.
- Mansur, M.B., Rocha, S.D.F., Magalhães, F.S. and Benedetto, J.d.S., 2008. Selective extraction of zinc(II) over iron(II) from spent hydrochloric acid pickling effluents by liquid-liquid extraction. *Journal of Hazardous Materials*, 150(3): 669-678.
- Matthes, J., Waibel, P. and Keller, H.B., 2011. A new infrared camera-based technology for the optimization of the Waelz process for zinc recycling. *Minerals Engineering*, 24(8): 944-949.
- Park, Y.J. and Fray, D.J., 2009. Separation of zinc and nickel ions in a strong acid through liquid-liquid extraction. *Journal of Hazardous Materials*, 163(1): 259-265.
- Patnaik, P., 2004. *Dean's analytical chemistry handbook*. McGRAW-HILL.
- Patrício, P.d.R., Mesquita, M.C., da Silva, L.H.M. and da Silva, M.C.H., 2011. Application of aqueous two-phase systems for the development of a new method of cobalt(II), iron(III) and nickel(II) extraction: A green chemistry approach. *Journal of Hazardous Materials*, 193(0): 311-318.
- Rodrigues, G.D. et al., 2008. Liquid-liquid extraction of metal ions without use of organic solvent. *Separation and Purification Technology*, 62(3): 687-693.
- Rodrigues, G.D., de Lemos, L.R., da Silva, L.H.M. and da Silva, M.C.H., 2013. Application of hydrophobic extractant in aqueous two-phase systems for

- selective extraction of cobalt, nickel and cadmium. *Journal of Chromatography A*, 1279(0): 13-19.
- Rodrigues, G.D. et al., 2010. A green and sensitive method to determine phenols in water and wastewater samples using an aqueous two-phase system. *Talanta*, 80(3): 1139-1144.
- Rodrigues, G.D., Lemos, L.R.d., Patrício, P.d.R., Silva, L.H.M.d. and Silva, M.d.C.H.d., 2011. Aqueous two-phase systems: A new approach for the determination of p-aminophenol. *Journal of Hazardous Materials*, 192(1): 292-298.
- Ruy, R.B., 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 Li₂SO₄, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa - MG, 71 pp.
- Vogel, A.I., 1981. *Química Analítica Qualitativa*. Editora Mestre Jou, São Paulo.
- Yan, H. et al., 2014. A novel method to recover zinc and iron from zinc leaching residue. *Minerals Engineering*, 55(0): 103-110.

CAPÍTULO 3

Especação de ferro utilizando sistema aquoso bifásico

Highlights

- ▶ Foi empregado sistema aquoso bifásico (SAB) para separação de Fe(II) e Fe(III).
- ▶ O SAB é um método verde composto majoritariamente por água.
- ▶ Excelente fator de separação foi obtido.
- ▶ A espectrometria de absorção atômica com chama foi utilizada para determinar Fe.

Keywords: iron, speciation, aqueous two-phase system, fire atomic absorption spectrometry

3.1. Abstract

The extraction behavior of the metallic ions Fe(II) and Fe(III) was studied as a function of the amount of 1,10-phenanthroline (Phen) used as an extracting agent, using the following aqueous two-phase systems (ATPS): PEO 1500 + Na₃C₆H₅O₇ + H₂O, L64 + Na₃C₆H₅O₇ + H₂O and PEO 1500 + Na₂SO₄ + H₂O. Metal extraction from the salt-rich phase to the polymer-rich phase is affected by the following parameters: amount of added extractant, pH, and the nature of the electrolyte and polymer that forms the ATPS. In PEO 1500 + Na₃C₆H₅O₇ + H₂O ATPS containing 10.0 mmol kg⁻¹ of Phen at pH 6.00, Fe(II) was extracted to the top phase (96.0%), while Fe(III) stayed in the bottom phase (6.30%), providing a separation factor between Fe(II) and Fe(III) of 357. The proposed technique was shown to be efficient in the separation of Fe(II) and Fe(III) and has been successfully applied to determine Fe(II) and Fe(III) in synthetic samples.

3.2. Resumo

O comportamento de extração dos íons metálicos Fe(II) e Fe(III) foi estudado em função da quantidade de 1,10-fenantrolina (Fen) usado como extratante, utilizando os seguintes sistemas aquosos bifásicos (SAB): PEO 1500 + Na₃C₆H₅O₇ + H₂O, L64 + Na₃C₆H₅O₇ + H₂O e PEO 1500 + Na₂SO₄ + H₂O. A extração dos íons da fase rica em eletrólito para a fase rica em polímero é afetada pelos seguintes parâmetros: quantidade de extratante adicionada, pH, e natureza do eletrólito e do polímero formadores do SAB. No SAB PEO1500 + Na₃C₆H₅O₇ + H₂O contendo 10,0 mmol kg⁻¹ de Fen com pH 6,00, o Fe(II) foi extraído para a fase superior (96,0%) e o Fe(III) permaneceu na fase inferior (6,30%), fornecendo um fator de separação de $S_{Fe(II), Fe(III)} = 357$. A técnica proposta mostrou ser eficiente para a separação de Fe(II) e Fe(III) e foi aplicada com sucesso na determinação de Fe(II) e Fe(III) em amostras sintéticas.

3.3. INTRODUÇÃO

Estudos de especiação, em que as diferentes formas físico-químicas de um elemento são determinadas, têm despertado grande interesse, pois o estado de oxidação de um elemento em solução pode afetar drasticamente a toxicidade, comportamento de adsorção e mecanismos de transporte [1]. O ferro é o quarto elemento mais abundante na crosta terrestre e está presente em diferentes estados de oxidação, sendo os mais comuns Fe(II) e Fe(III) [2]. Este elemento é um micronutriente fundamental para a vida de animais [3] e plantas [4, 5], no entanto ainda não é bem esclarecido o papel que cada estado de oxidação exerce [1]. Portanto, o desenvolvimento de métodos capazes de determinar Fe(II) e Fe(III) é de grande importância.

A espectrometria de absorção atômica com chama (EAAC) é uma das técnicas analíticas mais difundidas para a determinação de metais [6-8], pois ela apresenta um custo relativamente baixo e é de fácil operação. No entanto, ela não apresenta

seletividade suficiente para distinguir as espécies de ferro. Portanto, é necessária uma etapa prévia de separação de Fe(II) e Fe(III) para que a EAAC possa ser utilizada para determinar ambas as espécies [9].

Um método interessante para a separação de íons metálicos com diferentes estados de oxidação é a extração por solvente (ES) [8, 10, 11]. A ES é baseada na distribuição do analito entre uma fase aquosa e uma orgânica contendo um extratante, como, por exemplo, tiocianato [8], 1,10-fenantrolina [8], bis(2-etilhexil) hidrogeno fosfato [10] ou 8-hidroxiquinolina [11]. Esta é uma técnica simples que possibilita a separação de diversos analitos com o emprego de diferentes solventes (isobutilmetil cetona [8], heptano [10] ou clorofórmio [11]) e agentes extratores.

No entanto a ES faz uso de grandes quantidades de solventes orgânicos que são substâncias tóxicas, cancerígenas e, ou inflamáveis, produz grandes quantidades de resíduos e necessita de um alto tempo para separação de fases. Essas desvantagens limitam a aplicação dessa técnica, sendo muito importante o desenvolvimento de novos métodos de separação que sejam mais limpos, seguros, rápidos e de mais baixo custo.

O sistema aquoso bifásico (SAB) é uma técnica alternativa que tem sido utilizada para a extração e/ou recuperação de metais [12-16], mas ainda não foi estudado para a separação de espécies de um mesmo elemento. O SAB é formado espontaneamente pela mistura de soluções aquosas de um polímero e um eletrólito em condições termodinâmicas específicas, promovendo a separação de duas fases aquosas imiscíveis em equilíbrio. Em geral, a fase superior (FS) é rica em polímero, enquanto a fase inferior (FI) contém alto teor de eletrólito [17-21]. Este sistema de extração líquido-líquido apresenta alta eficiência de separação, baixo custo, fácil operação, alguns componentes podem ser reciclados e não requer o uso de solventes orgânicos, pois o principal componente é a água [21-24].

Neste trabalho, estudou-se o comportamento de extração dos íons Fe(II) e Fe(III)

nos SABs formados por uma macromolécula (copolímero tribloco L64 ou PEO 1500), por um eletrólito (citrato de sódio, $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$, ou sulfato de sódio) e água na presença do extratante 1,10-fenantrolina (Fen). Foram estudados alguns parâmetros que afetam a separação das espécies de ferro: natureza da macromolécula e do eletrólito formadores do SAB, quantidade de extratante e pH.

3.4. MATERIAIS E MÉTODOS

3.4.1. Reagentes

Todos os reagentes utilizados são de grau analítico e foram utilizados como recebidos, sem purificações adicionais. Foi utilizado o copolímero tribloco poli(óxido de etileno)₁₃-poli(óxido de propileno)₃₀-poli(óxido de etileno)₁₃, L64, com massa molar média de 2900 g mol^{-1} e 40 % de óxido de etileno (EO), que corresponde a (EO)₁₃-(PO)₃₀-(EO)₁₃ e também foi utilizado o polímero poli(óxido de etileno), PEO1500, com massa molar média de 1500 g mol^{-1} . O L64 foi adquirido da Aldrich® Chemistry (Milwaukee, WI). O PEO1500 e o sal sulfato de ferro (II) heptahidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) foram adquiridos junto a Synth (São Paulo, Brasil). Os reagentes $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$, Na_2SO_4 , H_2SO_4 e NaOH foram obtidos da Vetec Química Fina (Rio de Janeiro, Brasil). O sal cloreto de ferro (III) hexahidratado ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) foi obtido da Ecibra (São Paulo, Brasil). Já o extratante 1,10-fenantrolina (Fen) foi obtido da Carlo Erba Reagents.

3.4.2. Equipamentos

Todos os experimentos foram realizados com água deionizada (Millipore Milli-Q, USA). As medidas de pH foram feitas com um eletrodo de vidro combinado com um pHmetro (827, Metrohm, Swiss). Uma balança analítica (Shimadzu, AY 220) com incerteza de $\pm 0,0001 \text{ g}$ foi utilizada para preparar as soluções de trabalho e o SAB. A

temperatura do SAB foi controlada em um banho termostático (Microquímica, MQBTC 99-20) a $(25,0 \pm 0,1)$ °C. Também foi utilizada uma centrífuga (Thermo Scientific, Heraeus Megafuge 11R). A concentração dos íons foi determinada via espectrometria de absorção molecular no ultravioleta-visível, EAM, (Shimadzu 2550) e espectrometria de absorção atômica com chama, EAAC (VARIAN AA240) utilizando as condições instrumentais descritas na Tabela 3.1.

Tabela 3.1. Condições instrumentais para as medidas no EAAC.

Elemento	Comprimento de onda / nm	Corrente da lâmpada / mA	Resolução espectral / nm	Composição da chama ar/C ₂ H ₂ / L min ⁻¹
Fe	248,3	5,0	0,2	3,50/1,50

3.4.3. Composição do SAB

O pH da água utilizada para preparar as soluções foi ajustado para o valor desejado (1,00; 6,00; 12,0) utilizando H₂SO₄ (5,37 mol kg⁻¹) ou NaOH (3,92 mol kg⁻¹). Foram preparadas soluções estoque da macromolécula (L64 ou PEO1500) e do eletrólito (Na₃C₆H₅O₇ ou Na₂SO₄) em concentrações adequadas para fornecerem os SAB com as composições descritas na Tabela 3.2 quando essas fossem misturadas.

Tabela 3.2. Concentração dos componentes no SAB.

SAB	Global / % (m/m)		FS / % (m/m)		FI / % (m/m)		Referência
	Polímero	Sal	Polímero	Sal	Polímero	Sal	
L64+Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ +H ₂ O	45,09	16,91	44,76	3,37	0,33	13,54	[21]
PEO1500+Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ +H ₂ O	19,90	13,66	37,06	3,02	0,18	24,88	[20]
PEO1500+Na ₂ SO ₄ +H ₂ O	22,50	9,32	37,94	1,95	1,86	19,45	[22]

3.4.4. Procedimento de extração

A solução de trabalho de Fen foi obtida dissolvendo a 1,10-fenantrolina na solução estoque de macromolécula (L64 ou PEO 1500) a fim de obter as concentrações de 1,00; 2,00; 5,00; 10,0 e 20,0 mmol kg⁻¹, que correspondem a uma razão molar de

Fen:Fe ($R_{E,M}$) igual a 5:1, 10:1, 25:1, 50:1 e 100:1. Foi preparada uma solução estoque de Fe(II) e de Fe(III) em água cada qual com a concentração de $4,1 \text{ mmol kg}^{-1}$.

O SAB utilizado para a extração das espécies de ferro foi preparado pesando-se, em um tubo de centrífuga de 10 mL, 2,00 g da solução de trabalho (extratante em macromolécula) e 2,00 g de solução estoque de eletrólito. Nesse tubo, foi borbulhado nitrogênio para evitar a oxidação do Fe(II) a Fe(III) e, logo em seguida, foram adicionadas alíquotas de 0,100 g da solução estoque da espécie de ferro, obtendo-se assim $0,100 \text{ mmol kg}^{-1}$ da espécie de ferro no SAB.

Após a adição da espécie metálica, o tubo foi agitado manualmente por 3 minutos, centrifugado a 10.000 rpm por 5 min a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ e deixado em banho termostático a $(25,0 \pm 0,1) \text{ }^\circ\text{C}$ por 10 min. Alíquotas da FS foram recolhidas e diluídas adequadamente para a determinação do metal por EAAC. Todos os experimentos foram realizados em triplicata. Para o cálculo da porcentagem de extração (%E) foi utilizada a equação (3.1):

$$\%E = \frac{(n_{M^{x+}})_{FS}}{(n_{M^{x+}})_T} \times 100 \quad (3.1)$$

sendo $(n_{M^{x+}})_{FS}$ a quantidade de substância do íon metálico na FS e $(n_{M^{x+}})_T$ a quantidade de substância do íon metálico no sistema.

3.4.5. Determinação via EAAC e EAM

A fim de verificar se não há oxidação de Fe(II) a Fe(III), devido a presença de oxigênio dissolvido nas soluções, determinamos Fe(II) ($5,64 \text{ mg kg}^{-1}$) na presença de diferentes concentrações de Fe(III) ($5,66$; $28,3$; $56,6$ ou 141 mg kg^{-1}) nas duas fases do SAB por EAM utilizando o método da 1,10-fenantrolina [25] e determinamos a concentração de ferro total por EAAC. Assim, obtemos a concentração de Fe(III) por diferença entre a concentração de ferro total (EAAC) e a de Fe(II) (EAM). A etapa de separação e a determinação por EAAC foram feitas como descrito no item 3.4.4. Para a

determinação de Fe(II) por EAM as amostras foram diluídas em uma solução aquosa de Fen ($1,00 \text{ g kg}^{-1}$) e a absorvância das amostras diluídas foi determinada a 512 nm. Esse estudo foi realizado no SAB PEO 1500 + $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ + H_2O com $5,00 \text{ mmol kg}^{-1}$ de Fen em $\text{pH} = 6,00$.

3.4.6. Determinação da %E das espécies de ferro em soluções de concentrações conhecidas

Para determinar a concentração das espécies de ferro em uma amostra, calculou-se a porcentagem de cada espécie que permanece em cada fase do SAB. Para isso, foi misturada 6,28 g de uma solução aquosa contendo apenas uma das espécies de ferro, Fe(II) ($8,87 \text{ mg kg}^{-1}$), ou Fe(III) (7,94; 17,3; 39,7 ou $86,7 \text{ mg kg}^{-1}$), com 3,72 g de PEO1500. Após esta mistura adicionou-se o complexante Fen, de tal forma que sua concentração final no SAB ficasse igual a $5,00 \text{ mmol kg}^{-1}$ (solução de polímero). 6,82 g da solução aquosa contendo apenas uma das espécies de ferro, Fe(II) ($8,87 \text{ mg kg}^{-1}$), ou Fe(III) (7,94; 17,3; 39,7 ou $86,7 \text{ mg kg}^{-1}$), foi misturada com 3,18 g de $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ (solução de eletrólito). Em um tubo de centrífuga, foram adicionados 2,00 g da solução de polímero e 2,00 g da solução de eletrólito. O tubo foi agitado, centrifugado e deixado no banho termostático conforme descrito no item 3.4.4. Alíquotas da FS e FI foram recolhidas e diluídas adequadamente sendo a concentração de ferro medida por EAAC. A %E para a FS foi calculada utilizando a equação (3.1) e a %E para a FI foi calculada utilizando uma equação análoga.

3.4.7. Determinação das espécies de ferro em amostras de água

Para a determinação das espécies de ferro em amostras de água, o preparo do SAB foi feito utilizando a amostra como solvente para preparar as soluções de polímero e de eletrólito, conforme descrito no item 3.4.6.

3.5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.5.1. Influência do pH na %E das espécies de ferro

A Figura 3.1 ilustra a %E de Fe(II) e Fe(III) em função da concentração do extratante Fen em pH 1,00, 6,00 e 12,0 no SAB PEO 1500 + Na₃C₆H₅O₇ + H₂O. O Fe(III) se concentrou na FI do SAB, cujas %E foram aproximadamente 6, 12 e 14 % para os pHs 6,00, 1,00 e 12,0, respectivamente. Esse comportamento pode ser explicado pela forte interação dos íons Fe(III) com o ânion citrato ($\log K_{Fe(III)-Cit} = 25,0$) [26] presente majoritariamente na FI do SAB. Em pH 6,0 os íons citrato estão completamente desprotonados, estando portanto livres para interagir com os íons Fe(III) mantendo-os na FI. Em pH 1,00 temos um pequeno aumento na %E, isto pode estar ocorrendo, devido ao fato que neste pH parte dos íons citrato estão protonados dissociando assim parte do complexo Fe(III)-citrato. Em pH 12,0 a %E aumentou um pouco mais devido provavelmente à formação de aquohidroxicomplexos de ferro ($Fe(OH)_x^{(3-x)}$) que podem interagir com o pseudopolication formado entre eletrólito indutor do SAB e moléculas de PEO [27].

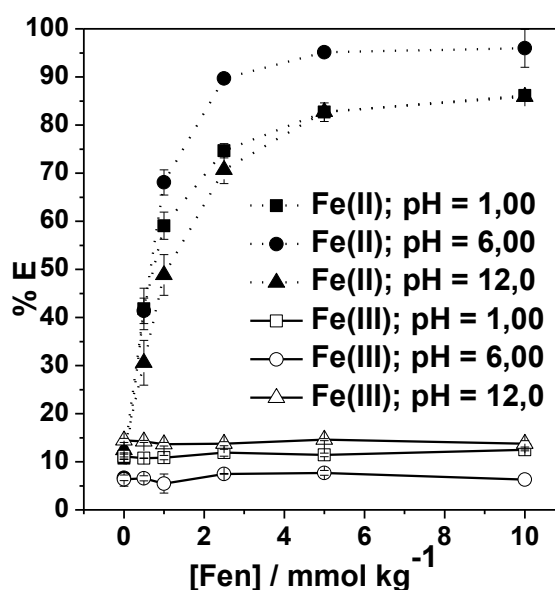
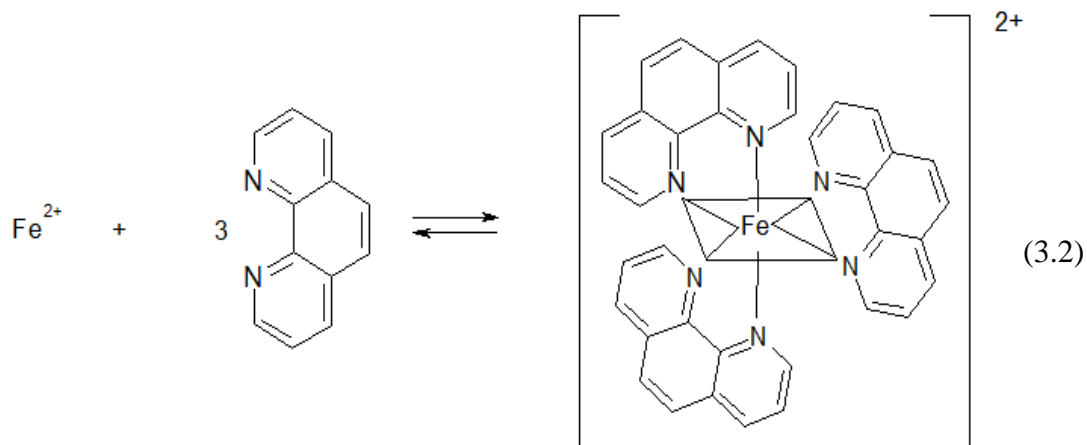
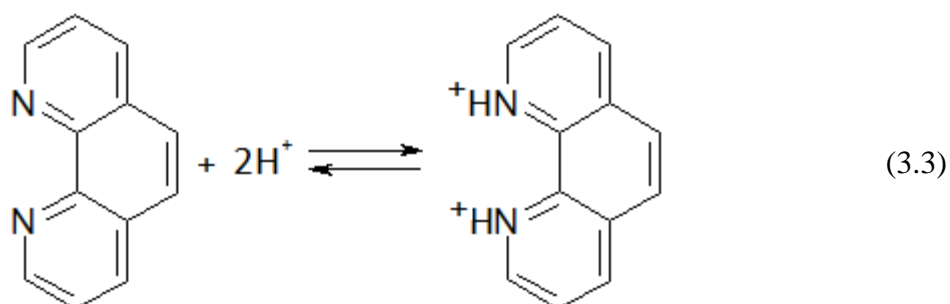


Figura 3.1. Influência do pH e da quantidade de extratante Fen adicionada ao SAB PEO 1500 + Na₃C₆H₅O₇ + H₂O na extração dos íons Fe(II) e Fe(III).

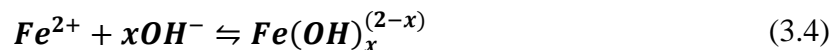
O Fe(II) apresentou partição preferencial para a FS do SAB, devido a interação entre o complexo formado com o extratante Fen equação (3.2) e a macromolécula presente preponderantemente nesta fase.



A interação PEO-Fe(II)-Fen pode ocorrer via complexos de transferência de carga entre os elétrons pi do anel aromático e o par de elétrons livre do oxigênio pertencente aos segmentos EO presentes na macromolécula. Em pH = 6,00 obteve-se maior eficiência de extração do que nos pHs 1,00 e 12,0 atingindo o valor máximo de $(96,0 \pm 3,9) \%$ com $[\text{Fen}] = 10,0 \text{ mmol kg}^{-1}$. Isso é resultado do efeito do pH na formação do complexo Fe(II)-Fen. Em pH ácido (1,00), ocorre a protonação da molécula de Fen (equação (3.3)), diminuindo a eficiência de complexação com o Fe(II).



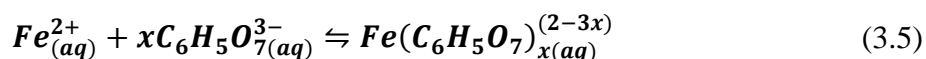
Em pH básico (12,0), há um aumento na concentração de hidroxila no meio promovendo a formação de hidroxiaquocomplexos de ferro (equação (3.4)), diminuindo a quantidade deste cátion disponível para complexação com a Fen.



3.5.2. Influência da quantidade de Fen na %E das espécies de ferro

Na Figura 3.1, observamos também que, para o Fe(III), a variação da concentração de Fen não demonstrou influência na extração. Isso ocorre devido a alta constante de formação do complexo entre o Fe(III) e o ânion citrato ($\log K_{Fe(III)-Cit} = 25,0$) [26], impedindo que esse íon reaja com a Fen e seja extraído para a FS.

O Fe(II), na ausência de Fen, ficou retido na FI do SAB devido a interação com o citrato, formando espécies carregadas, de acordo com a equação (3.5), que interagem com as espécies presentes na FI que é mais hidrofílica.



Com a adição de Fen no sistema, o Fe(II) reage com a Fen (equação 2) na interface do sistema, pois a constante de formação do complexo Fe(II)-Fen é maior que a constante de formação do complexo Fe(II)-Cit ($\log K_{Fe(II)-Fen} = 21,3 > \log K_{Fe(II)-Cit} = 15,5$) [26]. À medida que o complexo Fe(II)-Fen é formado, ele é transferido para a FS, pois esta fase é rica em macromoléculas que interagem com o complexo. Conforme se aumenta a concentração de Fen, mais complexo é formado e mais ele é transferido para a FS, promovendo um deslocamento de equilíbrio (equação 3.2).

3.5.3. Influência do tempo de extração e presença de N₂ na %E de Fe(II)

Na presença de oxigênio dissolvido, o Fe(II) é facilmente oxidado a Fe(III), sendo necessário alguns cuidados adicionais, como ferver a água [28] ou borbulhar nitrogênio nas soluções [10, 29], para que isso não ocorra.

Com o intuito de avaliar se o Fe(II) é oxidado no sistema durante a extração, foi realizado um estudo da %E na presença e ausência de nitrogênio no SAB PEO1500 + Na₃C₆H₅O₇ + H₂O. O SAB contendo Fe(II) ficou em repouso em banho termostático a 25 °C por um período de 0 a 20 h. Alíquotas da FS foram tomadas no tempo zero, 15 e 30 minutos e 2, 3, 4 e 20 horas. Após a coleta a alíquota foi adequadamente diluída e a concentração do metal foi medida através da EAAC.

A Figura 3.2 mostra a %E de Fe(II) em função do tempo na presença e ausência de N₂. Os resultados indicam que não há oxidação do Fe(II), pois a %E permaneceu aproximadamente constante ($91,2 \pm 1,8$) %. Além disso, esses resultados demonstram que o complexo Fe(II)-Fen é estável no sistema por pelo menos 20 horas. Portanto, não é necessário o borbulhamento de N₂, pois o SAB não provoca a oxidação do Fe(II), tornando o método mais simples ao diminuir uma etapa no procedimento.

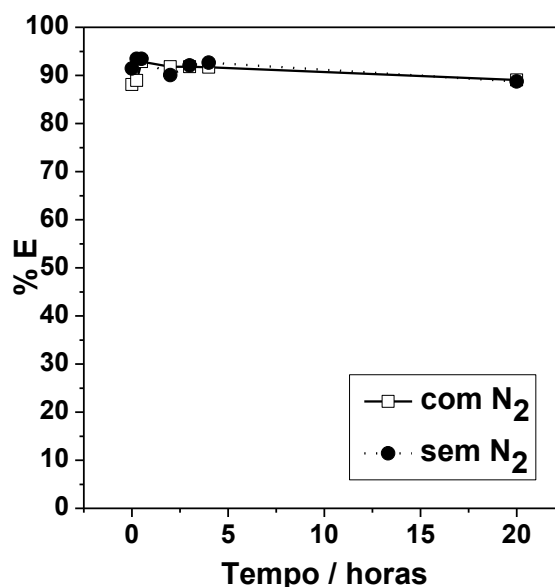


Figura 3.2. Influência do tempo e do borbulhamento de N₂ na %E de Fe(II) no SAB PEO 1500 + Na₃C₆H₅O₇ + H₂O em pH = 6,00 e [Fen] = 10 mmol kg⁻¹.

3.5.4. Influência da natureza da macromolécula na %E das espécies de ferro

A Figura 3.3 mostra a %E de Fe(II) e Fe(III) em função da concentração de Fen utilizando SABs formados por diferentes macromoléculas em pH = 6,00. Foram estudado os SABs PEO 1500 + Na₃C₆H₅O₇ + H₂O e L64 + Na₃C₆H₅O₇ + H₂O. Para o Fe(II), o SAB constituído pelo copolímero L64 ((51,6 ± 3,0)%) apresentou menor %E que o SAB constituído pelo polímero PEO 1500 ((96,0 ± 3,9)%). Esse efeito pode ser explicado pela estrutura das macromoléculas. O polímero PEO1500 é formado por monômeros de óxido de etileno (Figura 3.4) que interagem fortemente com o complexo Fe(II)-Fen. No caso do copolímero L64, além de existirem os segmentos de óxido de etileno, em sua estrutura também tem segmentos de óxido de propileno (Figura 3.5) que apresenta características hidrofóbicas. Portanto, a macromolécula de L64 contém menor quantidade de sítios de interação com o complexo metálico e, assim, a %E de Fe(II) nesse sistema é menor que no SAB formado por PEO1500.

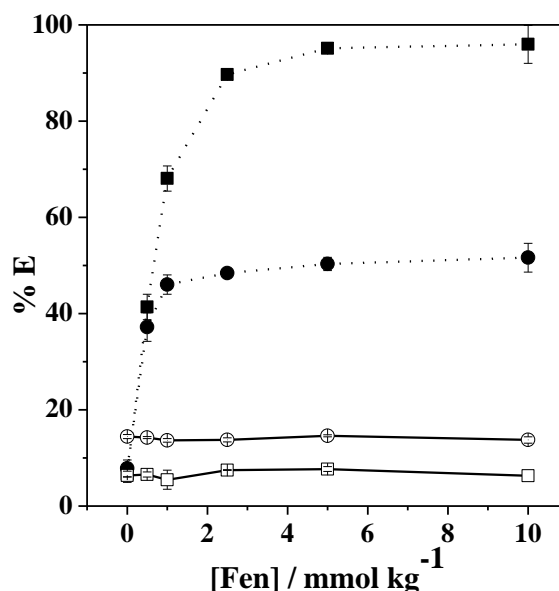


Figura 3.3. Influência da natureza da macromolécula formadora do SAB na %E das espécies de Fe. Fe(II) (■) e Fe(III) (□) no SAB PEO 1500 + Na₃C₆H₅O₇ + H₂O; Fe(II) (●) e Fe(III) (○) no SAB L64 + Na₃C₆H₅O₇ + H₂O em pH = 6,00.

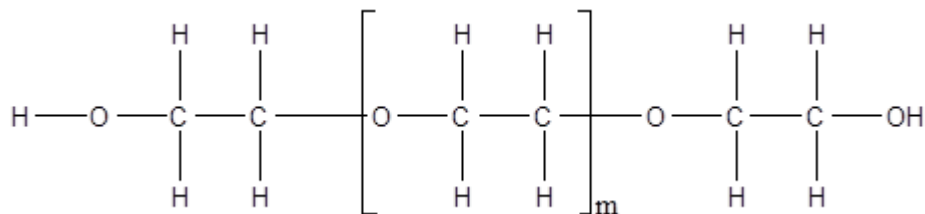


Figura 3.4. Estrutura molecular do polímero PEO1500.

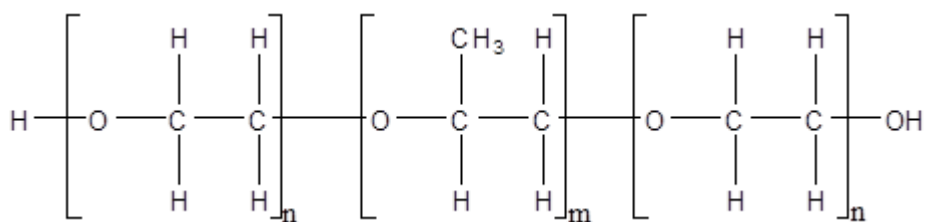


Figura 3.5. Estrutura molecular do copolímero L64.

Para o Fe(III) observou-se um efeito contrário, obtendo maior %E no SAB constituído por L64 ($13,7 \pm 0,7$) % do que no SAB constituído por PEO1500 ($6,30 \pm 0,00$) %. Esse efeito é explicado pela diferença de concentração de eletrólito nos SABs. No SAB PEO1500 + Na₃C₆H₅O₇ + H₂O a concentração do eletrólito Na₃C₆H₅O₇ na FI é 24,88 % (m/m). Esta concentração é maior que no SAB L64 + Na₃C₆H₅O₇ + H₂O, cuja

concentração do eletrólito é igual a 13,54 % (m/m), conforme mostrado na Tabela 3.2. Assim, a formação complexo Fe(III)-Cit é mais favorecida no SAB constituído por PEO1500, diminuindo a %E de Fe(III) nesse SAB.

3.5.5. Influência da natureza do eletrólito formador do SAB na %E das espécies de ferro

A Figura 3.6 ilustra a %E de Fe(II) e Fe(III) em função da concentração de Fen em SABs constituídos pelo polímero PEO1500 e pelo eletrólito $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ ou Na_2SO_4 em pH = 6,00. O Fe(II) apresentou comportamento de extração semelhante nos SABs PEO1500 + $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ + H_2O , %E = $(96,0 \pm 3,9)$ % e PEO1500 + Na_2SO_4 + H_2O %E = $(92,3 \pm 1,0)$ %, pois a partição desse íon para a FS nos dois sistemas ocorre via interação do complexo Fe(II)-Fen com a macromolécula presente preponderantemente nesta fase.

Já o íon Fe(III) se concentrou na FI no SAB PEO1500 + $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ + H_2O , %E = $(6,30 \pm 0,00)$ % e apresentou partição preferencial para a FS no SAB PEO1500 + Na_2SO_4 + H_2O , %E = $(96,1 \pm 1,1)$ %. No SAB constituído por Na_2SO_4 o Fe(III) reage com a fenantrolina e o complexo formado apresenta interações mais favoráveis com a macromolécula presente na FS e, no SAB constituído por $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$, o Fe(III) reage com o citrato, pois a constante de formação do complexo Fe(III)-Cit é maior que a constante de formação do complexo Fe(III)-Fen ($\log K_{\text{Fe(III)-Cit}} = 25,0 > \log K_{\text{Fe(III)-Fen}} = 23,5$) [26], e permanecendo na FI que é rica em eletrólito.

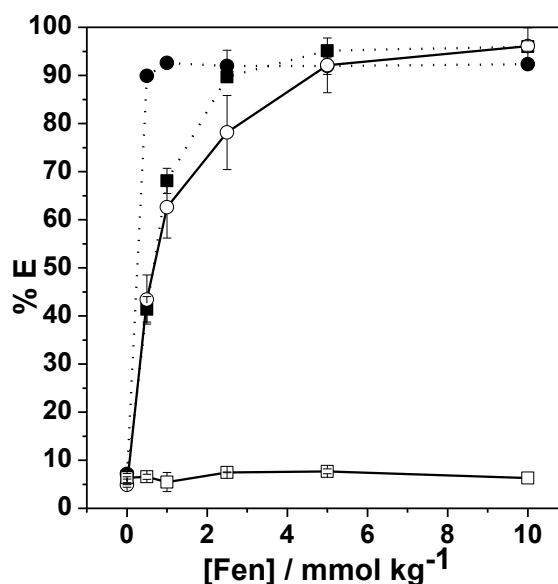


Figura 3.6. Influência da natureza do eletrólito formador do SAB na %E das espécies de Fe. Fe(II) (■) e Fe(III) (□) no SAB PEO 1500 + Na₃C₆H₅O₇ + H₂O; Fe(II) (●) e Fe(III) (○) no SAB PEO 1500 + Na₂SO₄ + H₂O em pH = 6,00.

3.5.6. Determinação de Fe(II) e Fe(III) por EAM e EAAC

A determinação de Fe(II) e Fe(III) por EAM e EAAC foi realizada utilizando o SAB PEO 1500 + Na₃C₆H₅O₇ + H₂O com 5,00 mmol kg⁻¹ de Fen em pH = 6,00. Os resultados de porcentagem de extração para as fases superior (FS) ou inferior (FI) para Fe(II) (5,64 mg kg⁻¹) e Fe(III) em função da concentração de Fe(III) são mostrados na Figura 3.7.

De acordo com os resultados, as %E de Fe(II) e Fe(III) para FS ou FI se mantiveram constantes (em média, $\%E_{FS}^{Fe(II)} = 101$, $\%E_{FI}^{Fe(II)} = -1,06$, $\%E_{FS}^{Fe(III)} = 5,13$ e $\%E_{FI}^{Fe(III)} = 104$). Dessa forma, podemos concluir que não há interconversão das espécies no SAB, confirmando a potencialidade deste em separar as espécies de ferro para determina-las utilizando apenas a técnica EAAC.

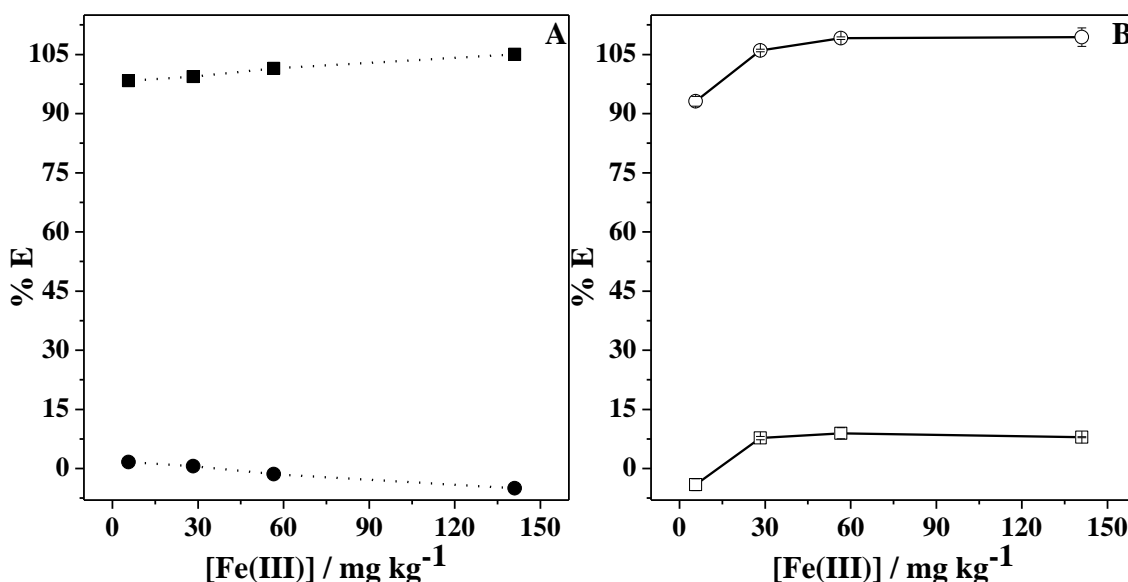


Figura 3.7. Porcentagem de extração em função da concentração de Fe(III) para: (A) Fe(II) para FS (■) e FI (●), determinada por EAM e (B) Fe(III) para FS (□) e FI (○), determinada pela diferença entre a concentração de Fe total (EAAC) e a concentração de Fe(II) (EAM).

3.5.7. Fator de separação dos íons Fe(II) e Fe(III)

Em uma extração líquido-líquido é possível avaliar se houve uma separação efetiva entre duas espécies M e N, determinando o fator de separação ($S_{M,N}$) [30]. Este fator é expresso pela equação (3.6):

$$S_{M,N} = \frac{D_M}{D_N} \quad (3.6)$$

sendo D_M o coeficiente de distribuição da espécie M, e D_N o coeficiente de distribuição da espécie N. O coeficiente de distribuição para qualquer espécie é expresso pela equação (3.7):

$$D_M = \frac{\%E}{100 - \%E} \quad (3.7)$$

Os resultados obtidos indicam a potencialidade do SAB PEO1500 + Na₃C₆H₅O₇ + H₂O em pH = 6,00 e com [Fen] = 10,0 mmol kg⁻¹ na separação de Fe(II) e Fe(III), como mostrado pela Figura 3.8 em que é dado o $S_{Fe(II), Fe(III)}$ em diferentes concentrações do

extratante Fen. Nesse sistema o Fe(II) foi eficientemente extraído para a FS ((96,0 ± 3,9)%), enquanto o Fe(III) permaneceu concentrado na FI ((6,30 ± 0,00)%). Verificou-se um fator de separação de Fe(II) e Fe(III) de 357, mostrando o grande potencial do SAB em separar espécies de um mesmo elemento.

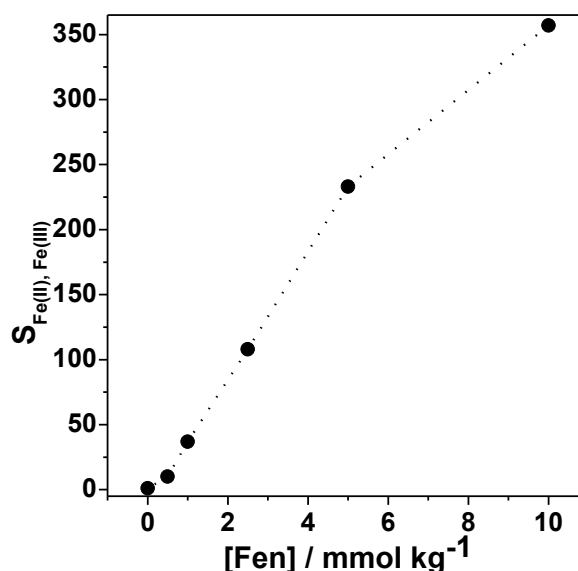


Figura 3.8. Estudo da separação de Fe(II) e Fe(III) no SAB PEO 1500 + Na₃C₆H₅O₇ + H₂O em pH = 6,00.

3.5.8. Determinação das espécies de ferro em amostras sintéticas

Na Tabela 3.3 são mostrados os valores de % $E_{Fe(II),FS}$, % $E_{Fe(II),FI}$, % $E_{Fe(III),FS}$ e % $E_{Fe(III),FI}$ obtidos a partir da determinação da concentração das espécies de ferro na FS e FI do SAB PEO 1500 + Na₃C₆H₅O₇ + H₂O, contendo 5,00 mmol kg⁻¹ do extratante Fen, através da EAAC. A concentração de Fen foi menor, pois além de se obter excelente especiação minimiza-se o consumo de reagentes.

A quantidade de Fe(II) e Fe(III) era previamente conhecida ($C_{Fe(III)}^{ad}$, $C_{Fe(II)}^{ad}$). Os valores de %E obtidos acima foram substituídos nas equações (3.8) e (3.9) a fim de obter as concentrações das espécies de ferro no SAB ($C_{Fe(II)}^{SAB}$ e $C_{Fe(III)}^{SAB}$) e,

posteriormente, determinar as concentrações nas amostras sintéticas, $C_{Fe(II)}^{A,ob}$ e $C_{Fe(III)}^{A,ob}$, (Tabela 3.4).

Tabela 3.3. Porcentagem de extração de Fe(II) e Fe(III) de soluções de concentrações conhecidas destas espécies.

$C_{Fe(II)}^{ad} /$ mg kg ⁻¹	$C_{Fe(III)}^{ad} /$ mg kg ⁻¹	$C_{Fe,FS}^{EAAC,ob} /$ mg kg ⁻¹	% $E_{Fe(II),FS}$	% $E_{Fe(III),FS}$	$C_{Fe,FI}^{EAAC,ob} /$ mg kg ⁻¹	% $E_{Fe(II),FI}$	% $E_{Fe(III),FI}$
8,87	-	21,0	118	-	1,44	8,10	-
-	7,94	2,80	-	17,6	20,3	-	128
-	17,3	4,80	-	13,9	39,8	-	115
-	39,7	11,1	-	14,0	100	-	126
-	86,7	21,0	-	12,1	191	-	110

$$\%E_{Fe(II),FS} \times C_{Fe(II)}^{SAB} + \%E_{Fe(III),FS} \times C_{Fe(III)}^{SAB} = \frac{C_{T,FS}}{2} \quad (3.8)$$

$$\%E_{Fe(II),FI} \times C_{Fe(II)}^{SAB} + \%E_{Fe(III),FI} \times C_{Fe(III)}^{SAB} = \frac{C_{T,FI}}{2} \quad (3.9)$$

Os termos $C_{T,FS}$ e $C_{T,FI}$ representam a concentração total de ferro na FS e FI determinada por EAAC. Esses termos são divididos por 2, pois estamos relacionando as concentrações das espécies no SAB (4,00 g) com a concentração determinada na FS ou FI (2,00 g).

Tabela 3.4. Determinação de Fe(II) e Fe(III) em amostras de água.

$C_{Fe(II)}^{A,ad} /$ mg kg ⁻¹	$C_{Fe(III)}^{A,ad} /$ mg kg ⁻¹	$C_{T,FS} /$ mg kg ⁻¹	$C_{T,FI} /$ mg kg ⁻¹	$C_{Fe(II)}^{A,ob} /$ mg kg ⁻¹	$C_{Fe(III)}^{A,ob} /$ mg kg ⁻¹	Erro relativo / %	
						Fe(II)	Fe(III)
8,87	7,94	15,6	14,2	8,92	7,91	0,56	-0,38
8,87	17,3	17,0	27,3	8,93	17,6	0,68	1,7
8,87	39,7	20,6	67,7	8,54	40,5	-3,7	2,0
8,87	86,7	26,9	122	8,80	84,0	-0,79	-3,1

Ao obter as concentrações de Fe(II) e Fe(III) no SAB ($C_{Fe(II)}^{SAB}$ e $C_{Fe(III)}^{SAB}$), podemos calcular a concentração de cada espécie de ferro na amostra ($C_{Fe(II)}^{A,ob}$ e $C_{Fe(III)}^{A,ob}$) a partir das equações (3.10) e (3.11).

$$C_{Fe(II)}^{SAB} \times m_{SAB} = C_{Fe(II)}^{A,ob} \times m_A \quad (3.10)$$

$$C_{Fe(III)}^{SAB} \times m_{SAB} = C_{Fe(III)}^{A,ob} \times m_A \quad (3.11)$$

Sendo m_A a massa da amostra que é equivalente a quantidade de água necessária para formar o SAB e m_{SAB} é a massa do SAB.

Os resultados de $C_{Fe(II)}^{A,ob}$ e $C_{Fe(III)}^{A,ob}$ são bastante próximos aos valores de $C_{Fe(II)}^{A,ad}$ e $C_{Fe(III)}^{A,ad}$, o que demonstra a eficácia do SAB para especiação de ferro, obtendo erros sempre menores que 3,1 %.

3.6. CONCLUSÃO

Um método alternativo em substituição a extração por solvente (ES) foi proposto neste trabalho para a separação das espécies de ferro. Este método utiliza sistema aquoso bifásico (SAB), que apresenta diversas vantagens sobre a ES, incluindo componentes atóxicos, biodegradáveis e recicláveis, fácil de usar, baixo custo e rápida separação de fases sem a formação de emulsões estáveis.

Pela primeira vez o SAB foi utilizado para separar espécies de um mesmo elemento, possibilitando o uso da espectrometria de absorção atômica com chama para determinar cada espécie separadamente. Os estudos mostraram que através da escolha da macromolécula e do eletrólito formadores do SAB e do controle da quantidade de

agente extratante Fen adicionada e do pH meio é possível separar Fe(II) e Fe(III). Além disso, não houve interconversão das espécies durante a separação.

O uso do SAB PEO1500 + Na₃C₆H₅O₇ + H₂O foi mais eficiente para a separação dos íons. Na ausência de Fen, os íons se concentraram na fase rica em eletrólito, obtendo valores de %E menores que 15,0 %. Com a adição de Fen, o Fe(II) foi extraído para a fase superior, enquanto o Fe(III) foi mantido na fase inferior. A adição de 10 mmol kg⁻¹ de Fen e pH = 6,00 proporcionou o melhor valor de fator de separação ($S_{\text{Fe(II), Fe(III)}} = 357$).

Neste contexto, SAB PEO1500 + Na₃C₆H₅O₇ + H₂O foi utilizado para o desenvolvimento de um método verde de separação para determinar Fe(II) e Fe(III) em amostras sintética, utilizando o extratante Fen, confirmando a potencialidade do SAB para realizar a especiação de ferro em amostras reais.

3.7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] A. Safavi, H. Abdollahi, M.R. Hormozi nezhad, *Talanta* 56 (2002) 699.
- [2] S. Pehkonen, *Analyst* 120 (1995) 2655.
- [3] G. Schwedt, *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 2 (1983) 39.
- [4] M. Cheize, G. Sarthou, P.L. Croot, E. Bucciarelli, A.-C. Baudoux, A.R. Baker, *Analytica Chimica Acta* 736 (2012) 45.
- [5] E.P. Achterberg, T.W. Holland, A.R. Bowie, R.F.C. Mantoura, P.J. Worsfold, *Analytica Chimica Acta* 442 (2001) 1.
- [6] S. Bahar, R. Zakerian, *Journal of the Brazilian Chemical Society* 23 (2012) 944.
- [7] E.K. Paleologos, D.L. Giokas, S.M. Tzouwara-Karayanni, M.I. Karayannis, *Analytica Chimica Acta* 458 (2002) 241.
- [8] K. Tašev, I. Karadjova, S. Arpadjan, J. Cvetković, T. Stafilov, *Food Control* 17 (2006) 484.
- [9] A.B. Tabrizi, *Journal of Hazardous Materials* 183 (2010) 688.
- [10] S.E. Pepper, M. Borkowski, M.K. Richmann, D.T. Reed, *Analytica Chimica Acta* 663 (2010) 172.
- [11] M.H. Pournaghi-Azar, B.M. Fatemi, *Microchemical Journal* 65 (2000) 199.
- [12] L.R. de Lemos, R.A. Campos, G.D. Rodrigues, L.H.M. da Silva, M.C.H. da Silva, *Separation and Purification Technology* 115 (2013) 107.

- [13] G.D. Rodrigues, L.R. de Lemos, L.H.M. da Silva, M.C.H. da Silva, *Journal of Chromatography A* 1279 (2013) 13.
- [14] P.d.R. Patrício, M.C. Mesquita, L.H.M. da Silva, M.C.H. da Silva, *Journal of Hazardous Materials* 193 (2011) 311.
- [15] L.R. de Lemos, I.J.B. Santos, G.D. Rodrigues, L.H.M. da Silva, M.C.H. da Silva, *Journal of Hazardous Materials* 237–238 (2012) 209.
- [16] G.D. Rodrigues, L.R.d. Lemos, L.H.M.d. Silva, M.C.H.d. Silva, *Analytical Sciences* 28 (2012) 1213.
- [17] V.M. de Andrade, G.D. Rodrigues, R.M.M. de Carvalho, L.H.M. da Silva, M.C.H. da Silva, *Chemical Engineering Journal* 171 (2011) 9.
- [18] J.P. Martins, C.d.P. Carvalho, L.H.M.d. Silva, J.S.d.R. Coimbra, M.d.C.H.d. Silva, G.D. Rodrigues, L.A. Minim, *Journal of Chemical & Engineering Data* 53 (2008) 238.
- [19] L.S. Virtuoso, K.A.S.F. Vello, A.A. de Oliveira, C.M. Junqueira, A.F. Mesquita, N.H.T. Lemes, R.M.M. de Carvalho, M.C.H. da Silva, L.H.M. da Silva, *Journal of Chemical & Engineering Data* 57 (2012) 462.
- [20] L.R.d. Lemos, P.d.R. Patrício, G.D. Rodrigues, R.M.M.d. Carvalho, M.C.H.d. Silva, L.H.M.d. Silva, *Fluid Phase Equilibria* 305 (2011) 19.
- [21] P.d.R. Patrício, A.B. Mageste, L.R. de Lemos, R.M.M. de Carvalho, L.H.M. da Silva, M.C.H. da Silva, *Fluid Phase Equilibria* 305 (2011) 1.
- [22] G.D. Rodrigues, L.R. de Lemos, L.H.M. da Silva, M.d.C.H. da Silva, L.A. Minim, J.S.d.R. Coimbra, *Talanta* 80 (2010) 1139.
- [23] G.D. Rodrigues, L.R.d. Lemos, P.d.R. Patrício, L.H.M.d. Silva, M.d.C.H.d. Silva, *Journal of Hazardous Materials* 192 (2011) 292.
- [24] A.B. Mageste, L.R. de Lemos, G.M.D. Ferreira, M.d.C.H. da Silva, L.H.M. da Silva, R.C.F. Bonomo, L.A. Minim, *Journal of Chromatography A* 1216 (2009) 7623.
- [25] A.E. Harvey, J.A. Smart, E.S. Amis, *Analytical Chemistry* 27 (1955) 26.
- [26] P. Patnaik, *Dean's analytical chemistry handbook*, McGRAW-HILL, 2004.
- [27] L.H.M. da Silva, W. Loh, *The Journal of Physical Chemistry B* 104 (2000) 10069.
- [28] S.L.C. Ferreira, H.S. Ferreira, R.M. de Jesus, J.V.S. Santos, G.C. Brandao, A.S. Souza, *Analytica Chimica Acta* 602 (2007) 89.
- [29] A. Quinteros, R. Farré, M.J. Lagarda, *Food Chemistry* 75 (2001) 365.
- [30] Y.J. Park, D.J. Fray, *Journal of Hazardous Materials* 163 (2009) 259.

CAPÍTULO 4

Perspectivas futuras

4.1. SEPARAÇÃO DE FERRO E ZINCO

Nas etapas subsequentes deste trabalho, o SAB L64 + Na₃C₆H₅O₇ + H₂O, CLA = 45,58 % (m/m), em pH = 12,0 e com [PAN] = 1,00 mmol kg⁻¹, que obteve a melhor eficiência de separação, será avaliado para a recuperação de Fe(III) e Zn(II) a partir de efluentes de indústria galvânica.

4.2. ESPECIAÇÃO DE FERRO

Futuramente, pretendemos utilizar o SAB PEO1500 + Na₃C₆H₅O₇ + H₂O com 5,00 mmol kg⁻¹ do extratante fenantrolina para a especiação de ferro em amostras de vinho. Será investigada a potencialidade de pré-concentração das espécies de ferro em SAB a fim de diminuir os limites de detecção do método para que seu uso possa ser ampliado para aplicações em outros tipos de amostras.