

RAFAEL BAIOCO RUY

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

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

**VIÇOSA
MINAS GERAIS – BRASIL
2007**

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

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

T

R985e
2007
Ruy, Rafael Baioco, 1982-
Extração dos íons Cu(II), Cd(II), Fe(III) e Zn(II)
utilizando um sistema aquoso bifásico constituído pelo
copolímero L35 e o sal Li_2SO_4 / Rafael Baioco Ruy.
– Viçosa, MG, 2007.
xix, 71f. : il. (algumas col.) ; 29cm.

Inclui apêndice.
Orientador: Luis Henrique Mendes da Silva.
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de
Viçosa.

Referências bibliográficas: f. 61-67.

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

CDD 22.ed. 543

RAFAEL BAIOCO RUY

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

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

APROVADA: 27 de novembro de 2007.



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



Prof. Luis Antônio Minim
(Co-Orientador)

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

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

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

Rafael Baioco Ruy

AGRADECIMENTOS

A Universidade Federal de Viçosa pela oportunidade de realizar este

Ao Ricardo Natalino pela realização de inúmeras análises.

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

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

A Ana e família por permitir que eu morasse tranqüilo por 6,5 anos no meu cafofo especial (8,3 m²) do banheiro rosa, pela atenção e preocupação, por me emprestar o telefone, pegar minhas roupas no varal, limpar o mármore da janela, atender meus amigos, vigiar meu cafofo e

BIOGRAFIA

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

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

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

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

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

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

SUMÁRIO

	RESUMO	ix
	ABSTRACT	xi
	SÍMBOLOS E ABREVIATURAS	xiii
	ÍNDICE DE FIGURAS	xvi
	ÍNDICE DE TABELAS	xix
1	INTRODUÇÃO	1
2	REVISÃO DE LITERATURA	2
2.1	Sistema aquoso bifásico	2
2.2	Copolímeros: conceitos, estrutura molecular e propriedades em meio aquoso	5
2.3	Aplicações dos sistemas aquosos bifásicos	11
2.3.1	Partição de biopartículas	11
2.3.2	Extração de íons metálicos	12
2.3.2.1		

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

RESUMO

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

Neste trabalho estudou-se, separadamente, o comport

De modo geral, a eficiência da extração aumentou com o aumento de pH,

ABSTRACT

RUY, Rafael Baioco, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, november of 2007. **Extraction of the ions Cu(II), Cd(II), Fe(III) and Zn(II) using aqueous biphasic system constituted by the copolymer L35 and the salt Li_2SO_4 .** Adviser: Luis Henrique Mendes da Silva. Co-Advisers: Maria do Carmo Hespagnol da Silva, Jane Sélia dos Reis Coimbra and Luis Antônio Minim.

In this work, the extraction behavior of the metal ions Cd(II), Cu(II), Fe(III) and Zn(II) has been separately investigated in aqueous biphasic systems (ABS) formed by the triblock copolymer (*Pluronic* L35, $\langle M_n \rangle = 1900 \text{ g mol}^{-1}$) and the salt Li_2SO_4 , in the presence of extractant agents either soluble or insoluble in water. The extractant thiocyanate (SCN^-), iodide (I^-), 1-nitroso-2-naphthol (1N2N) and 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol (PAN) were used separately. A constant concentration of metal ions ($0.50 \text{ mmol kg}^{-1}$)

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

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

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

% E – Porcentagem de Extração

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

(IDA-PEO) – PEO-ácido Iminodiacético

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

(L-Asp-PEO) – PEO-ácido Aspártico

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

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

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

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

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

1N2N – 1-nitroso-2-naftol

AAS

CLA – Comprimento da Linha de Amarração

CMC – Concentração Micelar Crítica

DHPMIAA – 1,3-diidroxifenil-metilaminodiacético

D_i – Coeficiente de Distribuição do componente “i”

DMF – Dimetilformamida

ELL – Extração Líquido-Líquido

EO – Unidade monomérica de óxido de etileno

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

FAAS – Espectrometria de Absorção Atômica com Chama

FS e FI – Fase Superior e Inferior, respectivamente

G – Ponto de Composição Global

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

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

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

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

LA – Linha de Amarração

LB – Linha Binodal

M_i – Massa Molar do Componente “i”

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

n e m – Grau de Polimerização

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

-NO – Grupo Nitrosil

-NO₂ – Grupo Nitro

PAN – 1-(2-piridilazo)-2-naftol

PAR – 4-(2-piridilazo)-resorcinol

PEO – Polímero Poli(óxido e etileno)

PPO – Polímero Poli(óxido de propileno)

PO

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1

- Figura 11** Razão de distribuição do íon pertecnetato em função da $\Delta_{\text{Hid}}G^{\circ}$ da solução estoque de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ empregado no preparo de um SAB constituído por 40 % (m/m) de PEG 2000. 24
- Figura 12** Razão de distribuição do íon pertecnetato em função da $\Delta_{\text{Hid}}G^{\circ}$ da solução estoque dos diferentes sais formadores de um SAB constituído por 40 % (m/m) de PEG 2000. 25
- Figura 13** Razão de distribuição de três diferentes ânions caotrópicos em função de sua Δ

- Figura 20** Extração dos íons metálicos (◆) Cd(II) e (■) Fe(III) no SAB formado por copolímero L35 (29,56 % m/m) e Li₂SO₄ (11,20 % m/m) na presença do agente extrator 1N2N. Temperatura igual a (25,0 ± 0,1) °C, [Mⁿ⁺] igual a 0,50 mmol kg⁻¹ e pH = 6,0. 50
- Figura 21** Extração dos íons metálicos (◆) Cd(II), (●) Cu(II), (■) Fe(III) e (▲) Zn(II) no SAB formado por copolímero L35

ÍNDICE DE TABELAS

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

1. INTRODUÇÃO

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

As técnicas de ELL que empregam solventes orgânicos são bastante utilizadas para a extração, purificação e pré-concentração de analitos. Estas

que, em repouso, separaram espontaneamente em duas fases líquidas

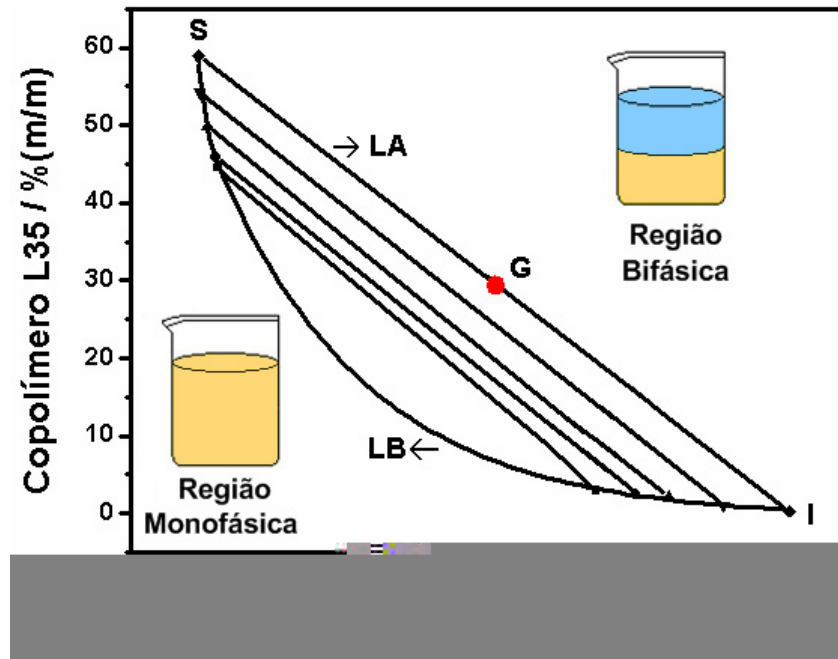


Figura 1. Diagrama de fases, expresso em coordenadas retangulares, de um SAB formado por copolímero L35 ($\langle M_n \rangle = 1900 \text{ g mol}^{-1}$), Li_2SO_4 e água, a $(25,0 \pm 0,1) \text{ }^\circ\text{C}$ [14].

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

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

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

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

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

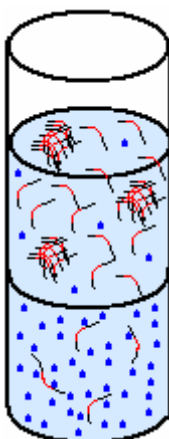


Figura 2. Composições química associadas a um ponto de mistura do SAB constituído por copolímero L35 ($\langle M_n \rangle = 1900 \text{ g mol}^{-1}$), Li_2SO_4 e água, a $(25,0 \pm 0,1) \text{ }^\circ\text{C}$ [14].

Solutos, quando presentes num SAB, se particionam/distribuem entre as duas fases. Quando estes solutos são íons metálicos, sua quantificação em ambas as fases, ou na fase de interesse, pode ser realizada principalmente por métodos radiométricos [15], espectrometria de absor

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

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

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

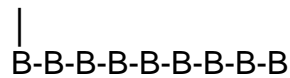
D_M é calculado pela razão entre a concentração de todas as espécies do íon metálico na FS e a todas as espécies deste íon na FI.

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

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

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

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



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

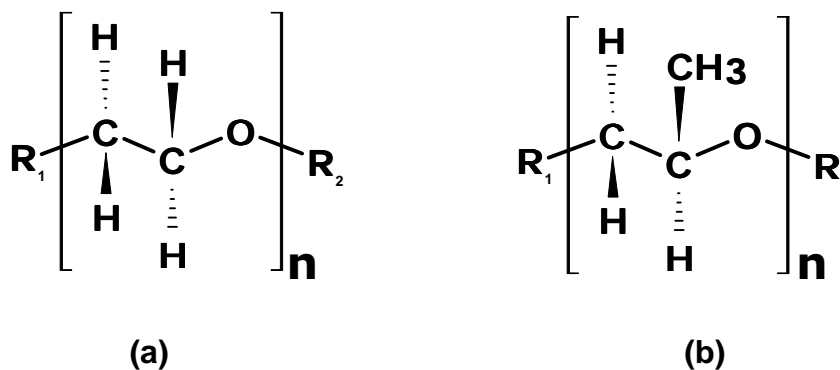


Figura 3. Estrutura molecular da unidade monomérica repetitiva do (a) óxido de etileno e (b) óxido de propileno.

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

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

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

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

de agregação do copolímero puro e a fração em massa de blocos de segmentos EO presentes no copolímero. A letra “L” i

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

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

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

$$\langle \mathbf{M} \rangle_{\text{numérica}} = \frac{\sum_{i=1}^x n_i M_i}{\sum_{i=1}^x i}$$

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

O índice Q pode assumir valores menor, maior ou igu

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

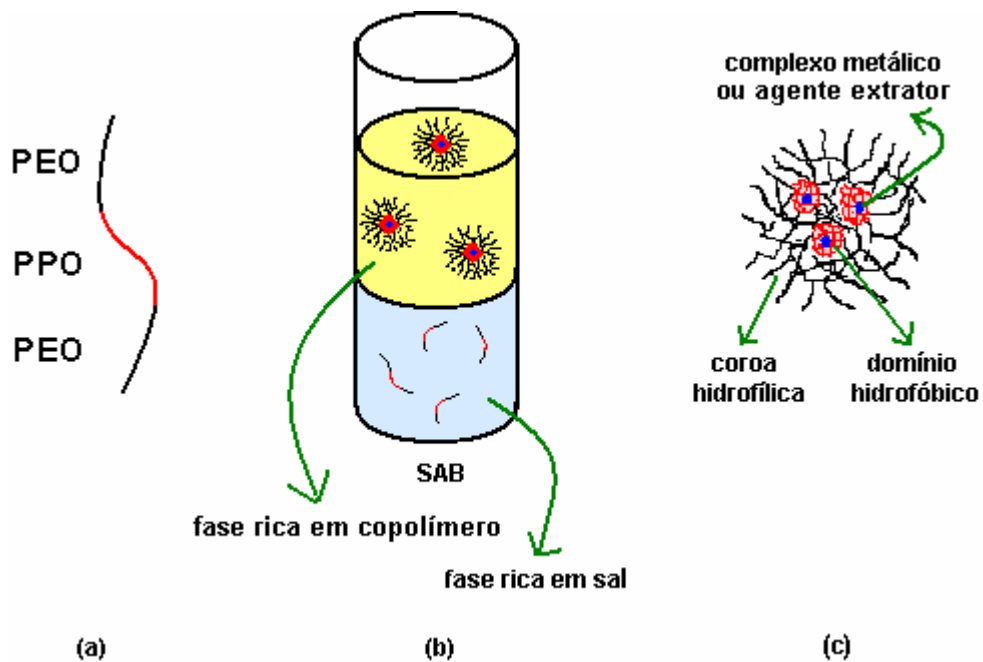


Figura 5. (a) Macromolécula do copolímero L35, (b) SAB formado pelo copolímero L35 e o sal sulfato de lítio, (c) complexo metálico ou agente extrator acondicionados nos domínios hidrofóbicos.

2.3. Aplicações dos sistemas aquosos bifásicos

2.3.1. Partição de biopartículas

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

Tabela 1. Biopartículas particionadas em diferentes SAB

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

^a Poli(óxido de etileno).

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

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

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

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

2.3.2. Extração de íons metálicos

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

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

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

Íons metálicos podem ser extraídos em SAB sob diferentes configurações:

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

2.3.2.1. Extração de íons metálicos na ausência de agentes extratores

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

D_M

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

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

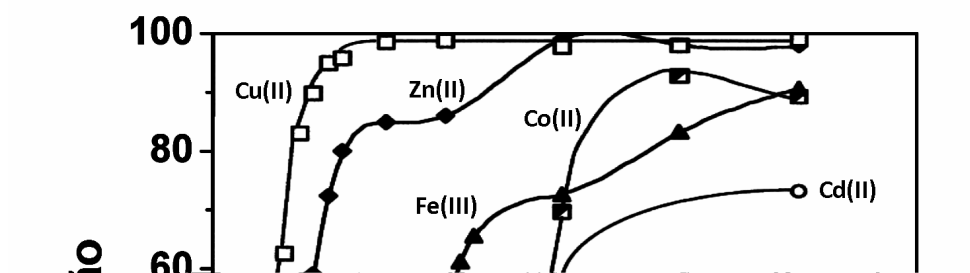


Figura 6. Extração de íons metálicos num SAB formado pela mistura de 3,0 g de PEO 4000 50 % (m/m), 6,0 g de Na_2SO_4 20,0 % (m/m), 0,1 g de H_2SO_4 e presença do agente extrator KSCN em quantidades crescentes. A concentração de íons metálicos no sistema variou de 10 a 25 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$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

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

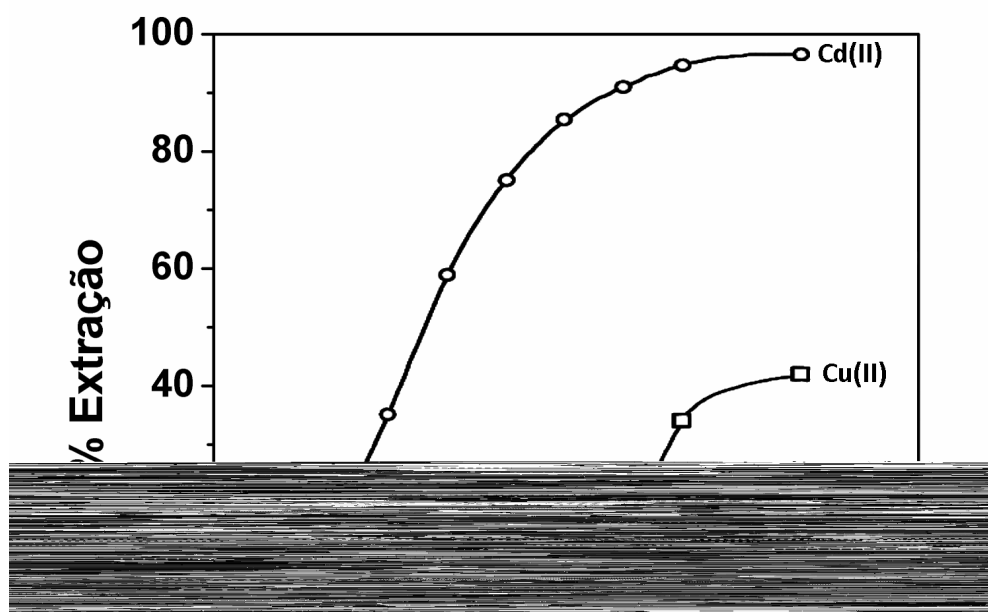


Figura 7. Extração de íons metálicos num SAB formado pela mistura de 3,0 g de PEO 4000 50 % (m/m), 6,0 g de Na₂SO₄ 20,0 % (m/m), 0,1 g de H₂SO₄ e presença do agente extrator KI em quantidades crescentes. A concentração de íons metálicos no sistema variou de 10 a 25 mg L⁻¹ e a temperatura foi de (25 ±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

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

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



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



Figura 9. Coeficientes de distribuição de íons metálicos medidos num SAB formado pela mistura de 1 mL de TAN $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ solubilizado em PEO 2000 40 % (m/m) com 1 mL de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ $3,5 \text{ mol L}^{-1}$. Os valores de pH indicados foram medidos na fase rica em sal após a formação do SAB [58].

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

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

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

e restringe a potencialidade de aplicação da técnica SAB. Para obtenção dos resultados descritos pelas figuras 8 e 9, por exemplo, os agentes extratores PAN e TAN foram empregados numa concentração de $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ apenas. Neste trabalho de tese foi proposto a solubilização desses tipos de agentes extratores (compostos hidrofóbicos) num SAB que fornece um ambiente micelar adequado a sua solubilização, contornando desta forma, esta restrição da técnica, como afirmado por Rogers e colaboradores [13].

2.3.2.3. Extração de íons metálicos utilizando um complexante ligado ao polímero

Complexantes derivados de PEO são considerados agentes extratores alternativos para a partição dos íons metálicos para fase polimérica (Tabela 5). Isso ocorre, por que tais derivados demonstram uma certa afinidade pelo íon metálico, produzindo um complexo metálico, que é extraído para fase rica em polímero devido à forte afinidade dos derivados de PEO por esta fase [40].

Tabela 5. Nomenclatura de fórmula estrutural de complexantes derivados do polímero PEO

PEO Modificado	Fórmula Estrutural
PEO-ácido iminodiacético (IDA-PEO)	$\text{CH}_3\text{-O-(CH}_2\text{-CH}_2\text{-O)}_n\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{-N} \begin{cases} / \text{CH}_2\text{-COOH} \\ \backslash \text{CH}_2\text{-COOH} \end{cases}$
PEO-tris(carboximetilato)etileno diamina (TED-PEO)	$\text{CH}_3\text{-O-(CH}_2\text{-CH}_2\text{-O)}_n\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{-N} \begin{cases} / \text{H} \\ \backslash \text{CH-COOH} \\ \text{CH}_2\text{-COOH} \end{cases}$
PEO-ácido aspártico (L-Asp-PEO)	$\begin{matrix} \\ \text{CH}_2\text{-COOH} \end{matrix} \text{-CH}_2\text{CH}_2\text{-N} \begin{cases} / \text{CH}_2\text{-COOH} \\ \backslash \text{CH}_2\text{-COOH} \end{cases}$

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

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

2.4.1. Modelo de Rogers e colaboradores

De 1995 a atualidade, Rogers e colaboradores publicaram inúmeros trabalhos referentes à partição de íons metálicos em SAB. Trata-se de um grupo de pesquisadores que contribuíram significativamente na tentativa de elucidar o comportamento da partição desses tipos íons e foram os primeiros a propor de um modelo que explicasse tal partição [13,39,60-63]. Trata-se de um modelo empírico, baseado numa relação linear entre os parâmetros termodinâmicos de hidratação ($\Delta_{\text{Hid}}H^0$ e $\Delta_{\text{Hid}}G^0$) tanto do sal formador do SAB quanto dos íons que estão sendo particionados, com os valores coeficientes de distribuição (D_M) dos íons metálicos particionados.

Este modelo mostra uma relação linear entre o D de íons metálicos pertencentes aos grupos I e II e o valor do parâmetro entalpia de hidratação destes cátions ($\Delta_{\text{hid}}H^0$) [39]. Além disso, mostra principalmente uma relação linear entre o D_M e o valor do parâmetro energia livre de Gibbs de hidratação do sal formador do SAB ($\Delta_{\text{hid}}G^0$ do cátion + $\Delta_{\text{hid}}G^0$ do ânion) [56]. Este modelo assume que o comportamento da partição é governado apenas pelas interações que ocorrem entre as moléculas do soluto e as moléculas de água, diferentemente do modelo de Haynes, a ser comentado, que leva em consideração outras interações possíveis no sistema.

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

diminuição ou aumento da entropia do sistema. Sais estruturadores diminuirão

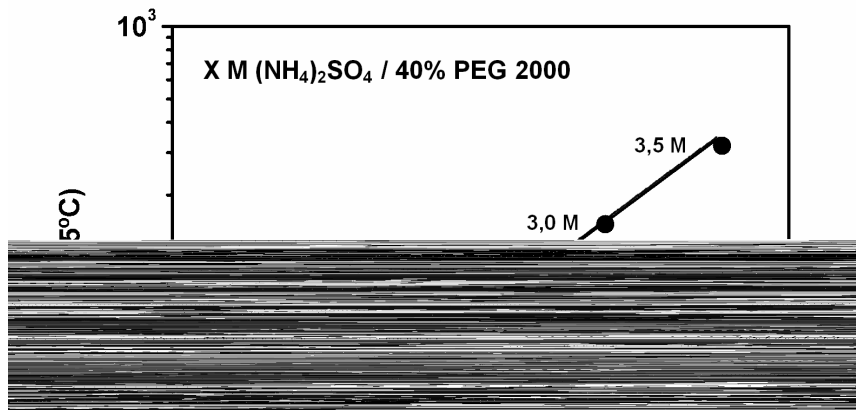


Figura 11. Razão de distribuição do íon pertecnetato em função da $\Delta_{Hid}G^\circ$ da solução estoque de $(NH_4)_2SO_4$ empregado no preparo de um SAB constituído por 40 % (m/m) de PEG 2000 [15].

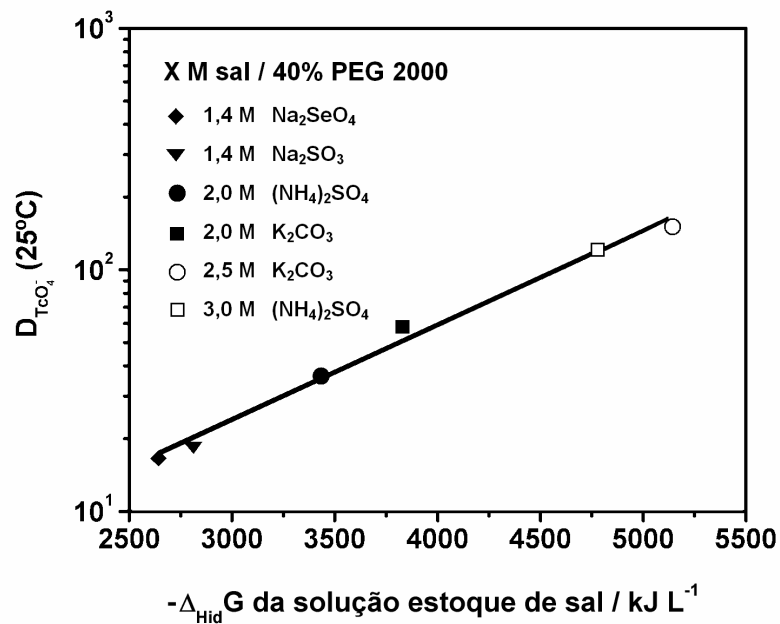


Figura 12. Razão de distribuição do íon pertecnetato em função da $\Delta_{Hid}G^\circ$ da solução estoque dos diferentes sais formadores de um SAB constituído por 40 % (m/m) de PEG 2000 [15].

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



Figura 13. Razão de distribuição de três diferentes ânions caotrópicos em função de sua $\Delta_{\text{Hid}}G^{\circ}$ em SAB constituídos por $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ e PEG 2000 [15].

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

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

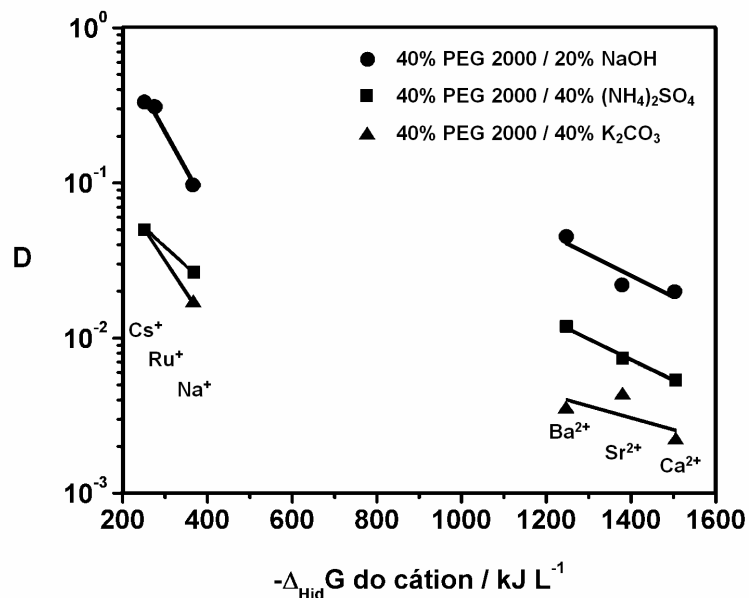


Figura 14. Razão de distribuição de seis diferentes íons metálicos em função de sua $\Delta_{\text{Hid}}G^0$ em SAB constituídos por NaOH, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ou K_2CO_3 e PEG 2000 [63].

Novamente é observado um relação linear entre D_M e os valores de $\Delta_{\text{Hid}}G^0$ do cátion particionado, no entanto, Rogers e colaboradores deixam claro que a $\Delta_{\text{Hid}}G^0$ não é certamente um parâmetro universal para explicar a partição de íons metálicos em SAB, mas somente uma pequena etapa para verdadeira compreensão dos processos envolvidos, desta forma, algumas considerações faz-se necessárias:

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

(ii) O valor do D_M

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

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

2.4.2. Modelo de Haynes e colaboradores

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

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

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

\Downarrow
 termo 1

\Downarrow
 termo 2a

\Downarrow
 termo 2b

em que,

K_s = coeficiente de partição do soluto,

M_s = massa molar do soluto,

ρ = números de sítios reticulares por unidade de volume,

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

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

ϕ_i^{FI} e ϕ_i^{FS} = fração volumétrica do componente “i” na fase superior e inferior e,

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

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

em que,

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

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

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

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

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

Num SAB $\frac{n^{FI}}{V^{FI}} > \frac{n^{FS}}{V^{FS}}$ principalmente devido à maior quantidade de moléculas de água presentes na fase inferior. Por exemplo, para a composição global definida pelo ponto G da Figura 1, que é o ponto médio da maior linha de amarração, a fase inferior detém 68,2 % da quantida

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

$$- \left[\quad \quad \quad \right]$$

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

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

3. O PROBLEMA CIENTÍFICO

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

4. OBJETIVOS

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

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

5. MATERIAIS E METODOLOGIA

5.1. Materiais e reagentes

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

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

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

Ácido sulfúrico (H_2SO_4), fabricado pela ISOFAR Indústria e Comércio de Produtos Químicos LTDA (Rio de Janeiro, Brasil). Hi

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

Agitador “vortex”, CERTOMAT[®] MV modelo Nº 541–19000–27–1, fabricado pela B. BRAUN Biotech Internacional (Melsungen, Alemanha).

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

5.2. Metodologia

5.2.1. Escolha da composição global

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

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

5.2.2. Preparo das soluções

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

As soluções de copolímero L35 (59,11 % (m/m)) foram preparadas medindo-se 59,110 g do copolímero e completando-se esta massa para 100,000 g com o diluente adequado. As soluções de Li_2SO_4 (22,40 % (m/m)) foram preparadas medindo-se 26,065 g de $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e completando-se esta

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

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

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

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

5.2.3. Construção do sistema aquoso bifásico

Nos experimentos que avaliaram o efeito da quantidade de agente extrator sobre o valor da porcentagem de extração, os SAB foram obtidos pela mistura, em tubos de ensaio, de 3,0000 g da solução de Li_2SO_4

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

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

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

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

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

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

5.2.5. Considerações sobre o equilíbrio termodinâmico

Um sistema termodinâmico, do ponto de vista teórico, encontra-se no estado de equilíbrio termodinâmico quando os equilíbrios térmico, mecânico e material são atingidos. Do ponto de vista experimen

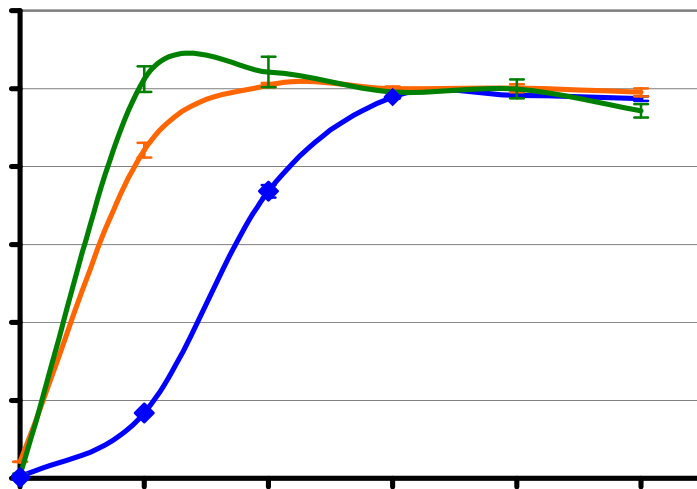
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

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

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

6.1. Extração de íons metálicos na presença de NaSCN

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



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

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

A adição de uma pequena quantidade de SCN^- ao SAB promove a transferência dos íons metálicos para a fase rica e

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

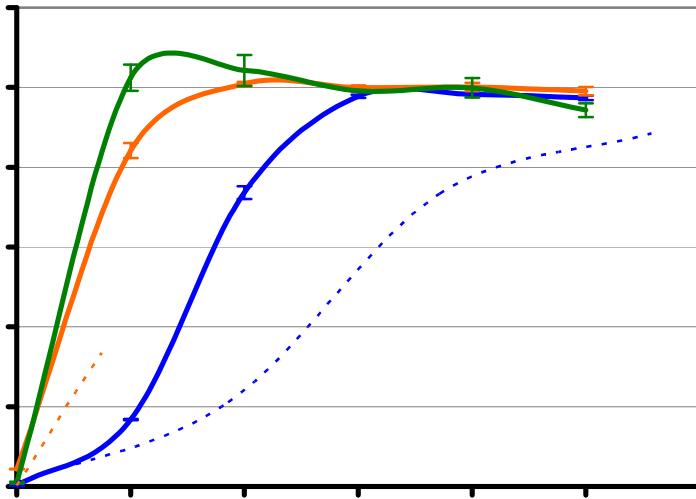
Com a adição do SCN^- ao SAB surge uma competição entre os ânions SO_4^{2-} (Equação 13) e SCN^- (Equação 15) pela complexação dos íons metálicos. Nota-se que as constantes de estabilidade metal-sulfato são menores que as metal-tiocianato, o que favorece a formação destes complexos, que é ainda favorecida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

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

A Figura 15 mostra que a eficiência da extração seguiu a ordem $Zn(II) > Fe(III) > Cd(II)$ no SAB formado por copolímero L35 e Li_2SO_4

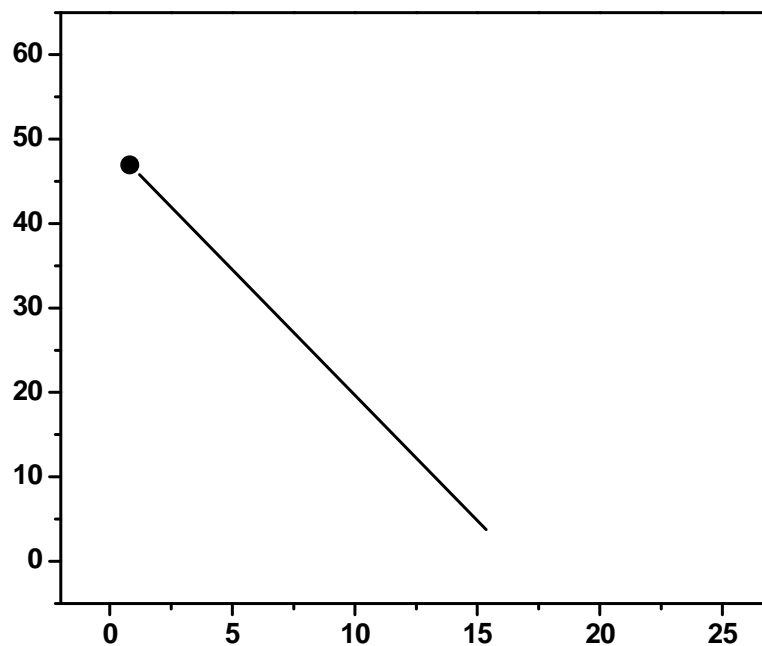
No entanto, mais íons metálicos devem ser estudados para que se possa afirmar que a mudança na estrutura química do polímero (efeito da hidrofobicidade) não afeta a prioridade de extração dos íons.

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



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

A Figura 17 mostra os diagramas de fases obtidos a $(25,0 \pm 0,1)^\circ\text{C}$ para os SAB copolímero $\text{L35/Li}_2\text{SO}_4$ e copolímero $\text{L35/Na}_2\text{SO}_4$ [14].



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

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

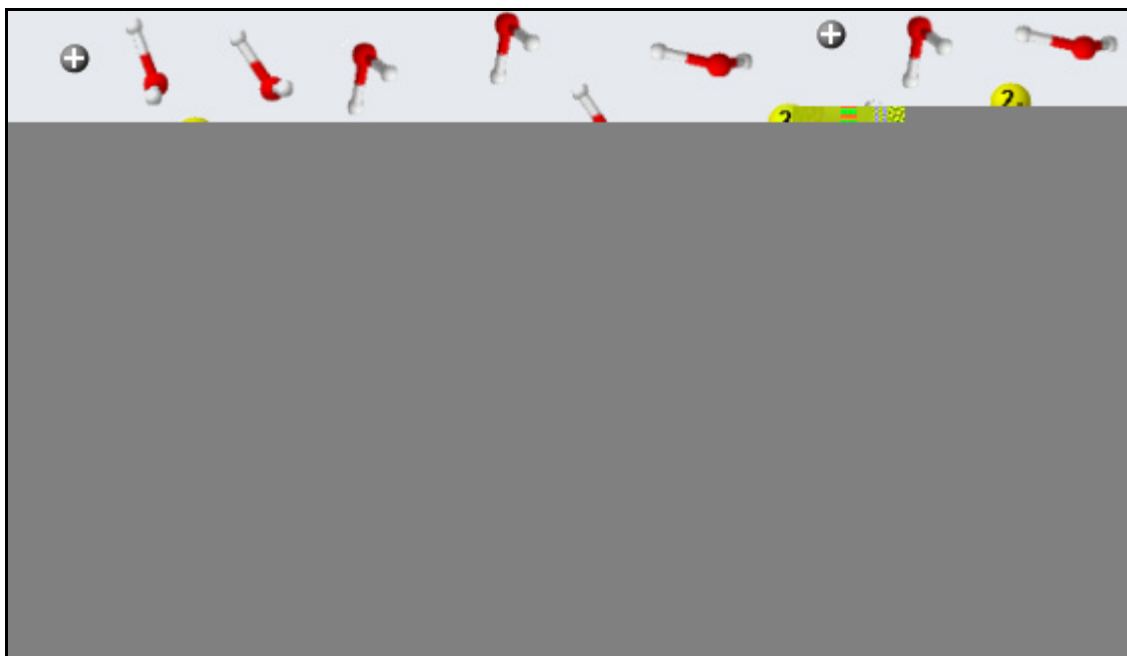


Figura 18. Modelo de interação cátion-PEO. Representação esquemática da estrutura do pseudopolicátion formado em solução aquosa. Legenda: (●) carbono, (●) oxigênio, (●) hidrogênio, (●) cátion do eletrólito formador do SAB e (●) ânion do eletrólito formador do SAB.

6.3. Extração de íons metálicos na presença de KI

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

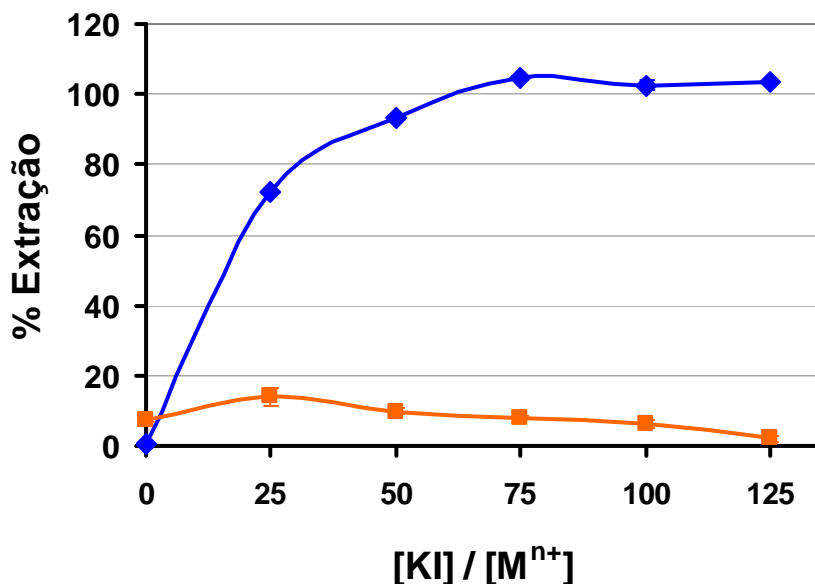


Figura 19. Extração dos íons metálicos (◆) Cd(II) e (■) Fe(III) no SAB formado por copolímero L35 (29,56 % m/m) e Li₂SO₄ (11,20 % m/m) na presença do agente extrator KI. Temperatura igual a (25,0 ± 0,1) °C, [Mⁿ⁺] igual a 0,50 mmol kg⁻¹ e pH igual 6,0 para os íons Cd(II) e 0,80 para os íons Fe(III).

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

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

É sabido que o complexante I⁻ forma complexos metálicos do tipo $M(I)_x^{(x-n)-}$ de acordo com reação descrita pela Equação 17. O complexo CdSO₄

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



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

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

O complexo $\text{Fe}(\text{SO}_4)^+$ possui $\text{Log } K_1 = 3,0$ [68], enquanto o complexo $\text{Fe}(\text{I})^{2+}$ possui $\text{Log } K_1 = 1,9$ [69]. O baixo valor da constante de estabilidade do

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

6.4. Extração de íons metálicos na presença de 1N2N

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

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

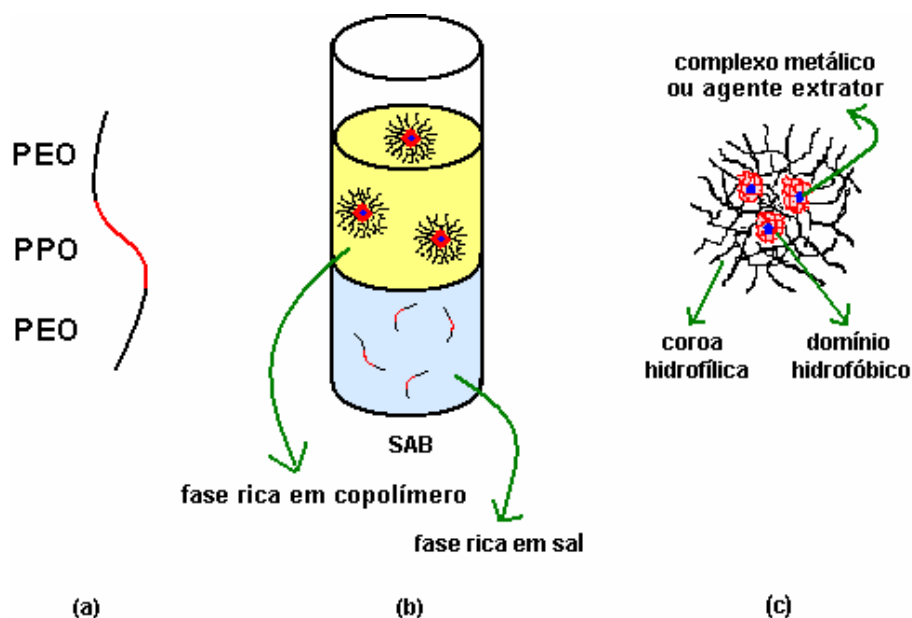
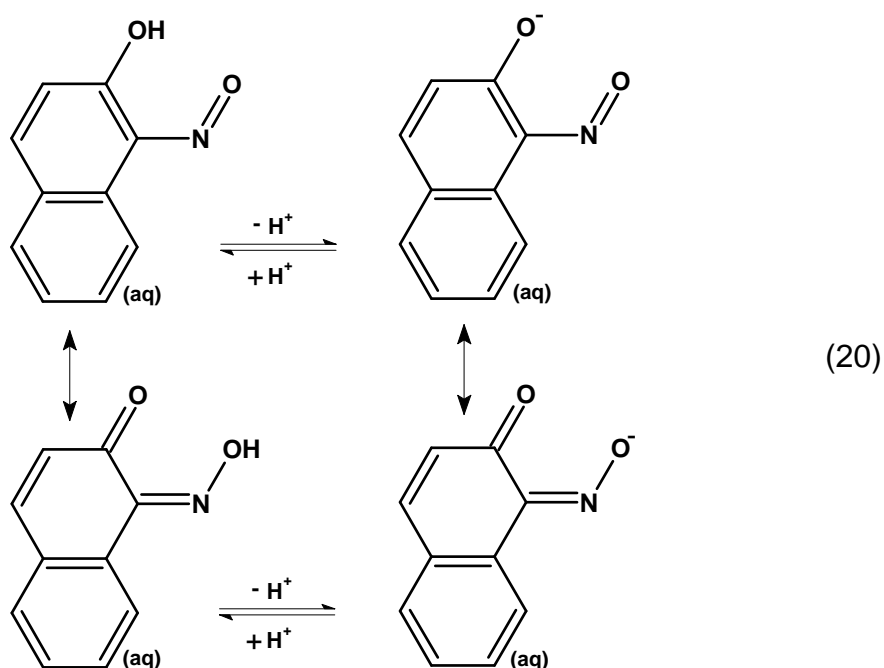


Figura 5. (a) Molécula do copolímero L35, (b) SAB formado pelo copolímero L35 e o sal sulfato de lítio, (c) complexo metálico ou agente extrator acondicionados nos domínios hidrofóbicos.

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



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

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

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

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

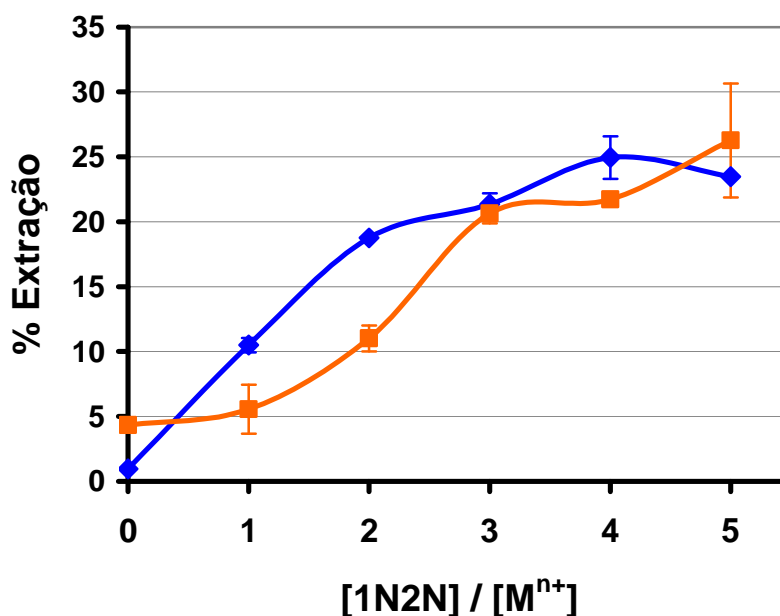
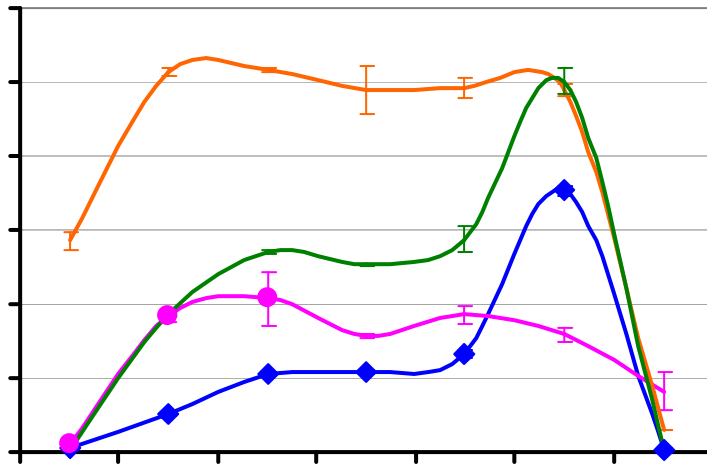
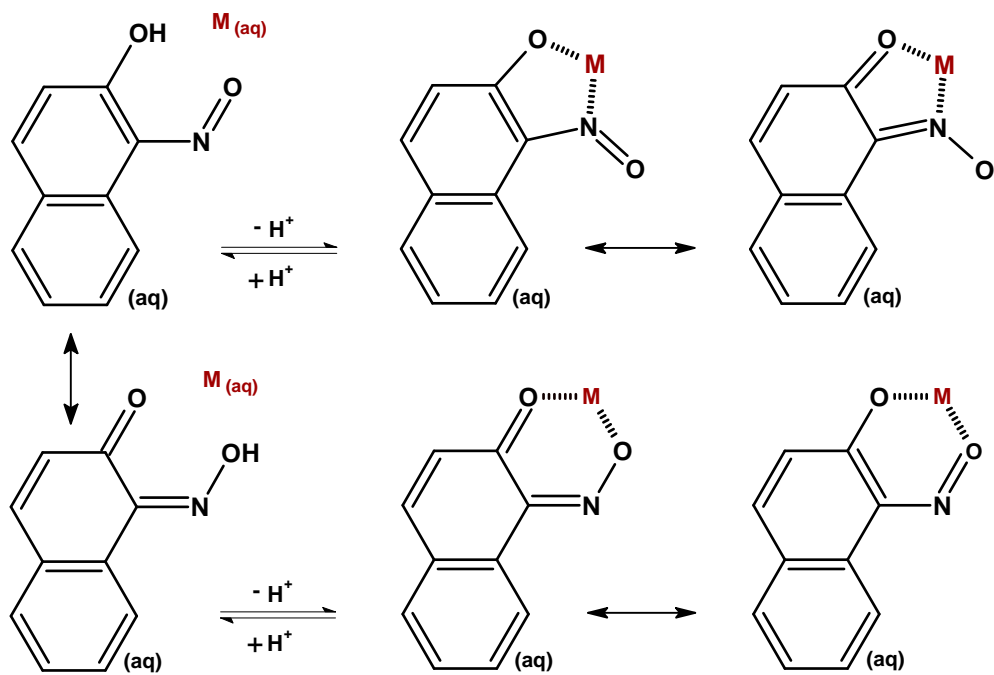


Figura 20. Extração dos íons metálicos (◆) Cd(II) e (■) Fe(III) no SAB formado por copolímero L35 (29,56 % m/m) e Li₂SO₄ (11,20 % m/m) na presença do agente extrator 1N2N. Temperatura igual a (25,0 ± 0,1) °C, [Mⁿ⁺] igual a 0,50 mmol kg⁻¹ e pH = 6,0.

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





Esse comportamento não é verificado para valor de pH igual a 13. Com

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

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

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

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

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

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

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

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

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

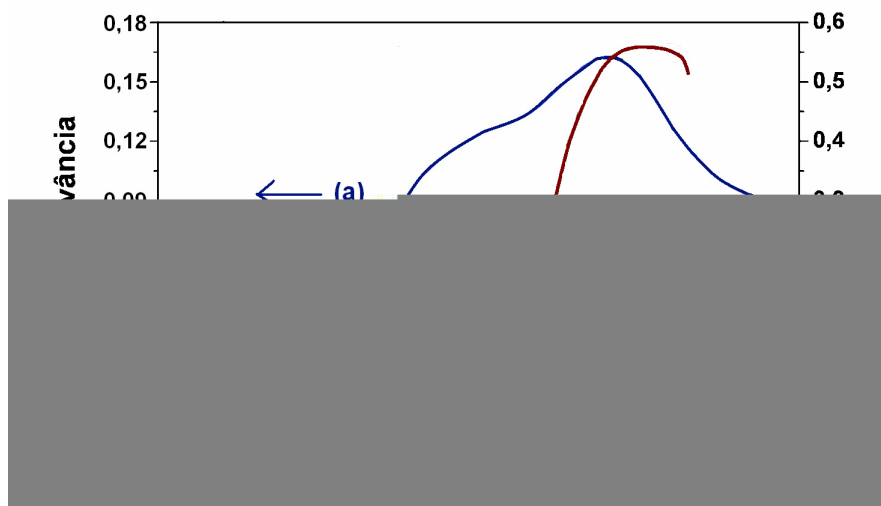


Figura 22. Curva de complexação para formação do complexo Cd(PAN)_2 em função do pH da fase aquosa empregando-se (a) DMF e (b) clorofórmio como solvente orgânico extrator [82,83].

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

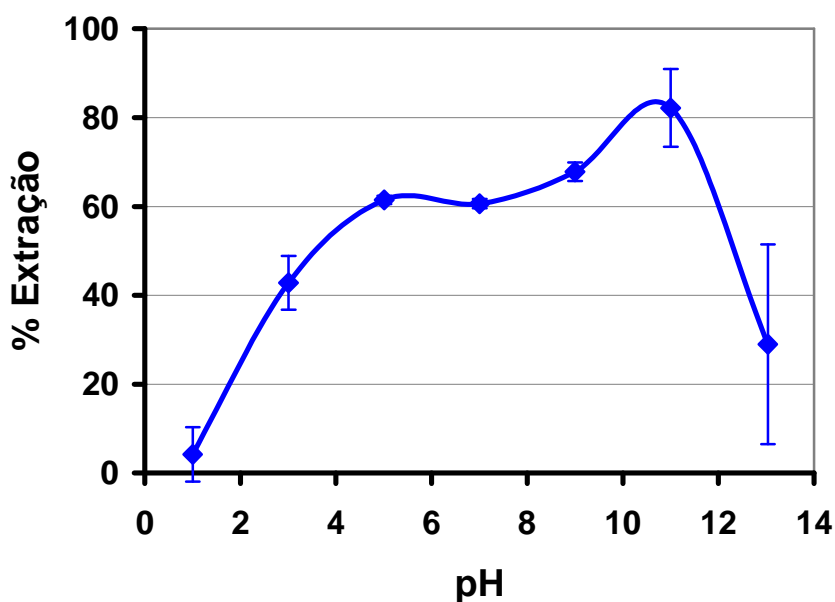
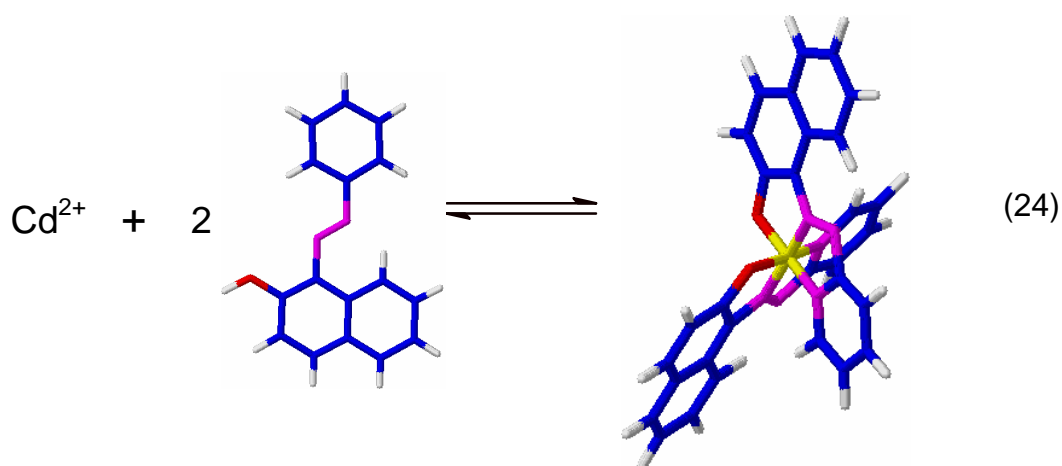
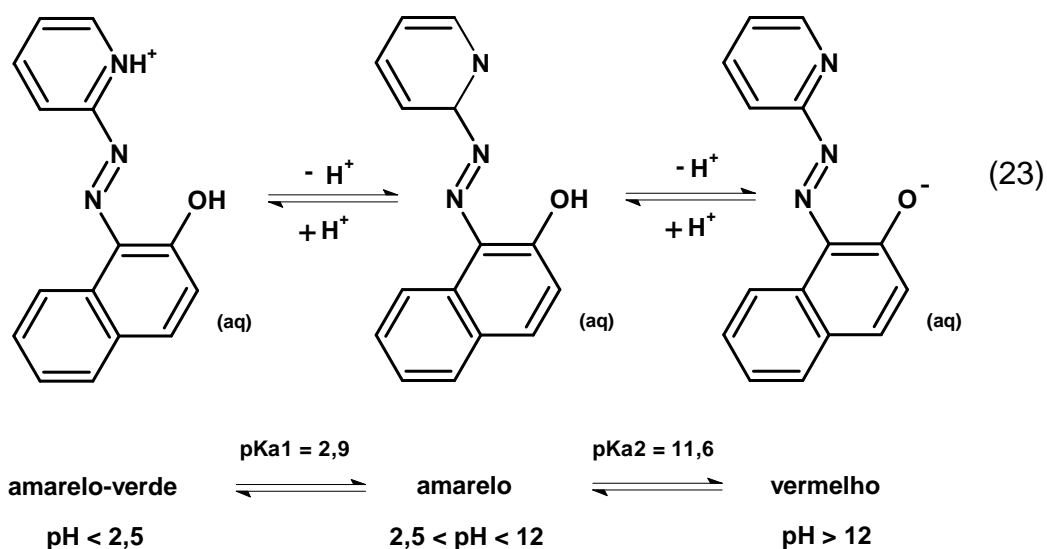


Figura 23. Extração do íon metálico (\blacklozenge) Cd(II) no SAB formado por copolímero L35 (29,56 % m/m) e Li_2SO_4 (11,20 % m/m) em diferentes valores de pH e na presença do

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



Nota-se que os íons Cd(II) foram extraídos em 81 % para o valor de pH

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

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

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

8. REFERÊNCIAS

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

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

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

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

- [50] Rogers, R. D.; Bond, A. H.; Bauer, C. B.; *Pure Appl. Chem.* **1993**, *65*, 567.
- [51] Rogers, R. D.; Bond, A. H.; Bauer, C. B.; Zhang, J.; Jezl, M. L.; Roden, D. M.; Rein, S. D.; Chomko, R. R.; Em ***Aqueous biphasic separations: biomolecules to metal ion***; Rogers, R. D.; Eiteman, M. A., eds.; Plenum Press: London, **1995**.
- [52] Nifanteva, T. I.; Shkinev, V. M.; Spivakov, B. T.; Zolotov, Y. A.; *Anal. Chem. USSR*

- [63] Rogers, R. D.; Bauer, C. B.; J. Chromatogr. B **1996**, 680, 237.
- [64] Skoog, A. D.; West, D. M.; Holler, F. J.; ***Fundamentals of analytical chemistry***; Fort Worth; Philadelphia: Saunders College, **1996**, 870p.
- [65] Freiser, H.; ***Concepts & calculations in analytical chemistry: A spreadsheet approach***; Boca Raton: CRC, **1992**, 339p.
- [66] Holtzclaw, Jr.; Freiser, H.; ***College chemistry with quantitative analysis***; 7th, Lexington, Mass.: D. C. Heath, **1984**. 1051p.

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

9. APÊNDICE

Resultados, condições experimentais e parâmetros estatísticos.

Figura 15

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

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

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

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

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

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

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

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

Figura 19

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

 $[M^{n+}] = 0,50 \text{ mmol kg}^{-1}$ $[KI] = 0 \text{ a } 62,5 \text{ mmol kg}^{-1}$ Curva analítica: Cd(II): $ABS = 0,01372 [Cd(II)] + 0,005060$ $R = 0,9987$ Fe(III): $ABS = 0,00327 [Fe(III)] - 0,005670$ $R = 0,9997$

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

Figura 20

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

 $[M^{n+}] = 0,50 \text{ mmol kg}^{-1}$ $[1N2N] = 0 \text{ a } 2,5 \text{ mmol kg}^{-1}$ Curva analítica: Cd(II): $ABS = 0,01771 [Cd(II)] + 0,002500$ $R = 0,9995$ Fe(II): $ABS = 0,00307 [Fe(II)] + 0,000709$ $R = 0,9991$

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

Figura 21

Figura 23

Íon metálico estudado: Cd(II)

[Cd(II)] = 0,50 mmol kg⁻¹

[PAN] = 1,50 mmol kg⁻¹

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

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

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)