Extração de Co(II), Fe(III) e Ni(II) em sistema aquoso bifásico: um caso no qual o extratante é o próprio sal indutor da separação de fases

Pamela R. Patrício* (PG), Roselaine C. da Cunha (PG), Silvia J. R. Vargas (PG), Raquel A. Campos (PG), Luis Henrique M. da Silva (PQ), Maria C. Hespanhol da Silva (PQ). *pamela.patricio@ufv.br

Grupo de Química Verde Coloidal e Macromolecular, Departamento de Química, Universidade Federal de Vicosa.

Palavras Chave: extração seletiva, metais, sistema aquoso bifásico

Introdução

O descarte inadequado de certos metais responsável pela poluição de águas, solos e sedimentos, podendo provocar prejuízos à saúde, ambientais e econômicos. Logo, é fundamental o desenvolvimento de novos métodos para extrair, separar e quantificar estes metais. O sistema bifásico (SAB) é uma alternativa sustentável, pois ele é constituído, principalmente, por água e os demais componentes são atóxicos e de baixo custo. Neste trabalho estudou-se o comportamento de extração de Co(II), Fe(III) e Ni(II) nos SABs formados por L64+KSCN+H2O, L64+ NaSCN+H₂O, L64+NH₄SCN+H₂O, F68+KSCN+H₂O, PEO1500+KSCN+H₂O. Avaliou-se o efeito da natureza da macromolécula e do formadores do SAB, comprimento da linha de amarração (CLA), pH e concentração do metal.

Resultados e Discussão

Os estudos de extração foram realizados à 25 °C utilizando-se 0,339 mmol kg¹ de metal. Os metais foram quantificados nas duas fases do SAB por espectrometria de absorção atômica com chama (EAAC). A Figura 1 apresenta a porcentagem de extração (%E) dos íons metálicos em SAB formados por diferentes macromoléculas.

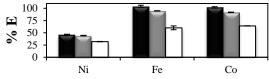
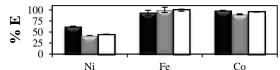


Figura 1. Efeito da hidrofobicidade do polímero na %E em SABs formados por KSCN + (\blacksquare) L64 ou (\blacksquare) PEO1500 ou (\square) F68 no CLA de \approx 42% (m/m) em pH 6,00.

A %E não foi influenciada pela hidrofobicidade do polímero (PEO < F68 < L64), mas sim pelo tamanho da macromolécula (PEO1500 \approx L64 < F68). O aumento do tamanho da macromolécula reduz a %E, pois diminui a variação da entropia configuracional do SAB causada pela transferência do íon metálico. Os complexos $\text{Co(SCN)}_x^{(x-m)-}$ e $\text{Fe(SCN)}_x^{(x-m)-}$ são preferencialmente particionados para a fase rica em macromolécula (FRM), devido a forte interação destes com os segmentos de etileno glicol (EO) da macromolécula. Enquanto o complexo de Ni(II) apresenta fraca interação. A Figura 2 mostra a %E dos metais em SAB formados por L64 e diferentes eletrólitos.



Ni Fe Co Figura 2. Efeito do eletrólito na %E dos íons Ni(II), Co(II) e Fe(III) nos SABs: L64 + tiocianato de (■) Na $^+$, (■) K $^+$ e (□) NH $_4$ $^+$ no CLA ≈28 % (m/m) e em pH 6,00.

O SAB formado por NaSCN é o mais eficiente para extrair os íons, pois o Na $^+$ interage com a macromolécula formando um pseudopolicátion mais carregado positivamente que atrai mais fortemente os complexos $M(SCN)_x^{(x-m)-}$ para a FRM. Outro fator determinante na %E é o centro metálico do complexo que modula a interação do metal com o ligante, e, consequentemente, altera a interação do complexo metálico com os segmentos EO do L64: Ni(II) < Co(II) \approx Fe(III). A Figura 3 mostra a %E dos íons em função do pH. O aumento do pH leva à

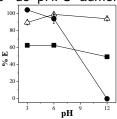


Figura 3. Efeito do pH na %E utilizando o SAB L64+NaSCN+ H_2O no CLA 28,74 %(m/m). (Δ) Co(II), (\bullet) Fe(III) e (\blacksquare) Ni(II).

formação de diferentes espécies dos íons metálicos. A espécie Co(OH)_2 é solubilizada no interior das micelas de L64 sendo particionada para FRM. A espécie $[\text{Ni(H}_2\text{O)}_6]^{2+}$, por ser positiva, é repelida pelo pseudopolicátion diminuindo a %E. O composto Fe(OH)_3 é insolúvel no SAB. Outros experimentos demostraram que a %E não é afetada pela variação da concentração dos metais e do CLA (%E_{Co} e %E_{Fe} \approx 100 % e %E_{Ni} \approx 60 %). Isto ocorreu porque a concentração de SCN é alta o suficiente, fazendo com que todo metal esteja na forma $\text{M(SCN)}_x^{(x-m)-}$ mantendo %E quase inalterada.

Conclusões

Foi demonstrado que a força motriz que rege a extração de Fe(III), Ni(II) e Co(II) para a FRM é a forte interação do complexo $M(SCN)_x^{(x-m)-}$ com os segmentos EO da macromolécula e a retrodoação eletrônica do centro metálico do complexo.

Agradecimentos

CAPES, CNPq, FAPEMIG e INCTAA