

## EXTRAÇÃO DO CÁTION POTÁSSIO DE UMA SOLUÇÃO SATURADA DE CLORETO DE SÓDIO USANDO O MÉTODO DA MEMBRANA LÍQUIDA

A. M. Antunes e P. L. O. Volpe

Instituto de Química - Universidade Estadual de Campinas - 13083-970 - Campinas - SP

Recebido em 26/12/94; aceito em 9/3/95

**Extraction of potassium ion from an alkaline source phase containing high concentration of sodium ion through a chloroform phase facilitated by the lipophilic carrier crown ether 2-sym-(dibenzo-19-crown-6-oxy) decanoic acid was studied at 298 K by bulk liquid membrane and by liquid surfactant membrane experiments. Differences in the transport rate and efficiency were observed and discussed for the two separation techniques.**

**Keywords:** crown ether; microemulsion; liquid membranes.

### INTRODUÇÃO

A eficiência das membranas biológicas na separação e seletividade de espécies químicas específicas indica que os sistemas biomiméticos, principalmente as membranas líquidas utilizadas no estudo destes processos, podem ser úteis ao homem.

Uma membrana líquida é uma fase hidrofóbica que separa outras duas fases líquidas aquosas nas quais a membrana é imiscível<sup>1</sup>.

As membranas líquidas têm sido usadas como modelos simples para o estudo de mecanismos de transporte e separação de espécies químicas carregadas, sendo que o uso de membranas líquidas no transporte de espécies químicas carregadas é bastante estudado devido à sua grande utilidade em várias áreas do conhecimento, principalmente em processos industriais para a remoção de cátions a partir de soluções bastante diluídas de diferentes cátions metálicos<sup>2</sup>.

Comparados com sistemas convencionais de separação, os processos com membranas líquidas são caracterizados pelas seguintes propriedades: são tecnicamente simples, têm alta eficiência e utilizam equipamentos de baixo custo<sup>3</sup>.

A publicação científica *Chemical Abstracts* reúne, entre 1987 e 1988, mais de 100 artigos sob a categoria "membranas líquidas" muitos dos quais foram relevantes para teorias e aplicações da assim chamada tecnologia de membranas líquidas para a separação de metais, gases e compostos orgânicos. Avanços neste campo são realmente de grande importância, e uma planta para dessalinização usando uma membrana líquida do tipo emulsão foi construída na Austrália como resultado de uma pesquisa de cooperação internacional<sup>4</sup>.

O estudo da permeação de espécies químicas (neutras e carregadas) através de membranas líquidas utiliza como técnicas mais comuns os métodos chamados "bulk liquid membrane", BLM, e o "liquid surfactant membrane", LSM.

O método de permeação BLM apresenta uma taxa de transporte muito baixa, sendo normalmente utilizado para estabelecer propriedades termodinâmicas do processo de transferência de fase e também na avaliação do potencial de um novo carregador no transporte de espécies químicas iônicas<sup>5</sup>.

Recentemente o método de permeação LSM (microemulsão) tem sido o mais utilizado. De acordo com esta técnica, duas soluções aquosas miscíveis são separadas por uma terceira fase. A estabilidade do sistema trifásico depende da natureza dos líquidos usados, bem como das quantidades e propriedades do emulsificante adicionado<sup>2</sup>.

O tamanho das gotículas da microemulsão água em óleo em

água confere a este sistema uma grande área superficial de troca, tornando o transporte de espécies químicas mais rápido. Esta técnica, entretanto, exige um estudo prolongado para se estabelecer certos parâmetros de preparação da microemulsão, como composição da fase orgânica, escolha do surfatante, velocidade ideal de agitação, pH, tempo de agitação e outros.

Se uma espécie química tem alguma solubilidade na membrana líquida, ela pode ser transportada de uma fase para outra. O transporte pode ser feito por simples difusão ou ativamente, usando um carregador<sup>1</sup>.

A importância de um experimento usando o método BLM ou LSM com um carregador é que ele possibilita a transferência de espécies carregadas, como por exemplo cátions metálicos, através de uma fase hidrofóbica. Sem o carregador o transporte é nulo. Normalmente estes carregadores são éteres coroa com caráter lipofílico que servem para solubilizar as espécies químicas eletricamente carregadas em solventes apolares.

Segundo Strzelbicki<sup>6</sup>, a utilização de um éter coroa com maior caráter lipofílico proporcionará uma maior taxa de transporte de cátions.

Para o transporte de cátions de metais alcalinos e alcalino-terrosos são usados, geralmente, os chamados éteres coroa, enquanto que para o transporte de ânions são usados os sais quaternários de amônio<sup>7</sup>.

Os éteres coroa foram os primeiros ligantes eficientes para transportar metais alcalinos; eles têm sido, ainda, bastante estudados, sendo que centenas de trabalhos são publicados a cada ano.

Desde o início dos estudos com éteres coroa, constatou-se que o tamanho da cavidade intramolecular estabelece a seletividade destes compostos para diferentes cátions, conforme mostrado na tabela 1. Cada éter coroa tem um tamanho de cavidade característica, estimado pelo modelo atômico de Corey-Pauling-Kolton (CPK), e forma um complexo mais estável com o cátion que possuir raio iônico mais próximo do tamanho de sua cavidade<sup>8</sup>.

A cavidade intramolecular do ácido 2-sim-(dibenzo-19-coroa-6-oxi) decanóico é um pouco maior que a dos éteres coroa (4), (5) e (6), na tabela 1, mas ainda assim ele é adequado para o transporte de íons K<sup>+</sup>, cujo raio iônico é de 266pm<sup>9</sup>.

Além dos carregadores do tipo éter coroa, um outro carregador pode ser o monensin, uma molécula longa com um grupo carboxila numa extremidade e uma hidroxila na outra<sup>7</sup>. Para cátions metálicos bivalentes pode ser usada também a b-hidroxioxima<sup>7</sup>.

Neste trabalho estudou-se o transporte e extração de íons potássio de soluções concentradas de sódio através de uma

**Tabela 1.** Diâmetro da cavidade de alguns éteres coroa<sup>8</sup>

| éter coroa                    | diâmetro da cavidade / pm |
|-------------------------------|---------------------------|
| (1) 12-coroa-4                | 120 - 150                 |
| (2) 15-coroa-5                | 170 - 220                 |
| (3) benzo-15-coroa-5          | 170 - 220                 |
| (4) dibenzo-18-coroa-6        | 260 - 320                 |
| (5) dicitclohexano-18-coroa-6 | 260 - 320                 |
| (6) 18-coroa-6                | 260 - 320                 |
| (7) 21-coroa-7                | 340 - 430                 |

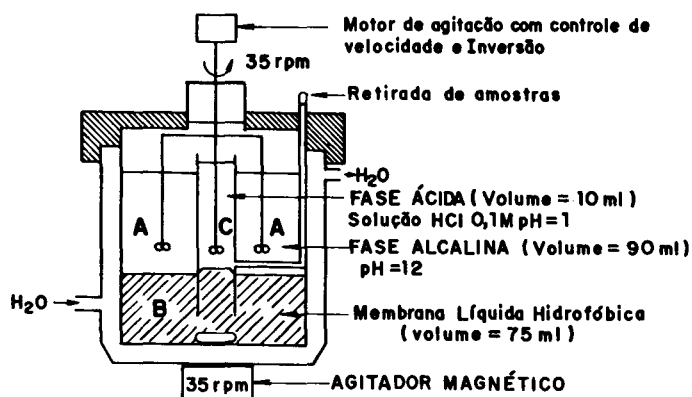
1 pm =  $1 \cdot 10^{-2}$  Å

Os números que precedem a palavra "coroa" indicam o número de membros do anel, e o número posterior indica a quantidade de átomos de oxigênio.

membrana hidrofóbica ( $\text{CHCl}_3$ ) contendo o carregador ácido 2-sim-(dibenzo-19-coroa-6-oxi) decanóico, utilizando os métodos BLM e LSM.

## PARTE EXPERIMENTAL

O estudo do transporte de potássio através da membrana líquida de solvente pelo método BLM foi feito utilizando a cela compartimentalizada esquematizada na figura 1. Os experimentos foram realizados a 298 K mantendo a cela compartimentalizada ligada a um termostato com circulação externa de água Masterline modelo 2095.



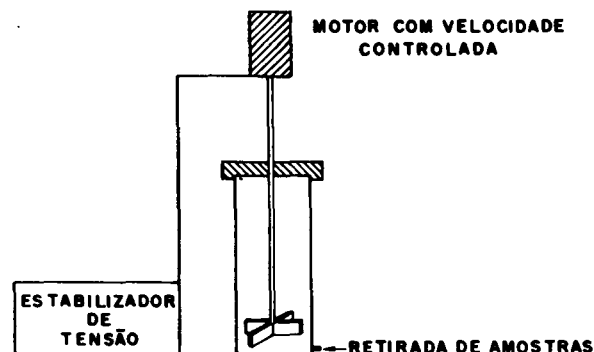
**Figura 1.** Diagrama esquemático do sistema usado nos estudos com o método BLM.

A membrana líquida hidrofóbica utilizada foi uma solução de clorofórmio contendo o carregador ácido 2-sim-(dibenzo-19-coroa-6-oxi) decanóico, fornecido pelas Empresas Dow, na concentração de  $7,0 \cdot 10^{-4}$  mol/dm<sup>3</sup>. Foi utilizada como fase de fonte de íons uma solução concentrada de  $\text{Na}^+$  e  $\text{K}^+$  na razão de 29:1 g/l, respectivamente, com pH igual a 12. Como fase de recebimento foi usada uma solução de HCl 0,1 mol/dm<sup>3</sup>.

Ambas as fases aquosas - ácida e alcalina - foram mantidas durante todo o experimento em agitação constante a 35rpm. A agitação das fases aquosas foi feita por um agitador mecânico Fisatom modelo 713 com velocidade controlada, ligado a um estabilizador de voltagem. A agitação da fase orgânica foi feita por um agitador magnético Fisatom modelo 702 e foi mantida também a 35rpm. As agitações foram feitas em sentidos inversos e os volumes de cada fase estão indicados na figura 1.

O transporte de potássio utilizando o método da microemulsão foi estudado utilizando a aparelhagem mostrada na figura 2.

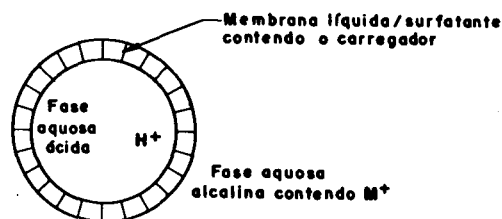
A microemulsão foi preparada sob agitação de 1000 rpm, por 30 minutos, 6,0ml de óleo mineral, 7,0ml de HCl 0,1 M, 5,4ml de tolueno, 0,6ml de Span 80 (monooleato de sorbitol, Sigma) e 0,06g do carregador ácido 2-sim-(dibenzo-19-coroa-6-oxi)



**Figura 2.** Diagrama esquemático do sistema usado nos estudos com o método LSM.

decanóico. Após o tempo citado, a rotação foi reduzida e mantida em 500 rpm. Adicionou-se à microemulsão formada, 100ml de solução de  $\text{Na}^+:\text{K}^+$  29:1 contendo 0,06 g de CTAB (brometo de cetil trimetil amônio, Merck).

Na figura 3 está representada uma gotícula de microemulsão. O transporte ocorre da mesma forma que no caso do BLM, apenas que mais rapidamente, devido à maior área superficial de troca.



**Figura 3.** Representação de uma gotícula de microemulsão.

Para evitar a passagem de gotículas da microemulsão durante a retirada das alíquotas, foi utilizado um filtro de lã de vidro/algodão/lã de vidro. Após cada retirada de alíquota verificamos seu pH e procedemos à diluição para posterior análise no fotômetro de chama. Em nenhum momento a agitação foi interrompida.

A solução inicial 29:1 foi diluída para 90% (90ml da solução e 10ml de água) e para 80% e novos ensaios foram feitos, mantendo-se as mesmas quantidades, componentes e condições utilizadas anteriormente.

A análise das quantidades de potássio transportadas foi feita usando um fotômetro de chama Micronal modelo B 382. Micropipetas automáticas de 500µl, previamente calibradas, foram usadas na retirada das alíquotas. A diluição das alíquotas foi feita de modo que a leitura no fotômetro indicasse um máximo de 15ppm para o potássio. As curvas de calibração para o sódio e o potássio foram preparadas pela diluição de soluções 100ppm em  $\text{Na}^+$  (NaCl, Synth) e 100ppm em  $\text{K}^+$  (KCl, Merck) respectivamente, para 3, 6, 9, 12 e 15ppm.

Após a retirada das alíquotas, os volumes das fases ácida e básica eram repostos. No caso de ser necessária a correção do pH, utilizou-se uma solução de LiOH pH 14.

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

O transporte de cátions através da membrana líquida de clorofórmio é facilitado utilizando um éter coroa ionizável e com caráter lipofílico, como o ácido 2-sim-(dibenzo-19-coroa-6-oxi) decanóico<sup>6</sup>.

Quando tratamos do transporte de cátions através de membranas de clorofórmio podemos obter uma seletividade muito

grande se escolhermos para carregador um éter coroa ionizável e com estrutura adequada. O ácido 2-sim-(dibenzo-19-coroa-6-oxi) decanóico reúne estas duas características e o mecanismo do transporte de potássio através da membrana líquida de clorofórmio ocorre da forma esquematizada na figura 4.

A fim de facilitar a compreensão do processo, quatro etapas esquematizadas na figura 4, foram consideradas:

- etapa A: ao entrar em contato com a fase altamente alcalina, o éter coroa perde o hidrogênio da carboxila e capta, simultaneamente, um íon metálico da solução alcalina;
- etapa B: ocorre o transporte por difusão do complexo metal/éter coroa através da membrana líquida de clorofórmio;
- etapa C: recuperação do íon  $H^+$  pela carboxila do éter coroa e liberação do íon metálico, quando o complexo atinge a interface ácida;
- etapa D: retorno do éter coroa não ionizado para a interface básica, por difusão.

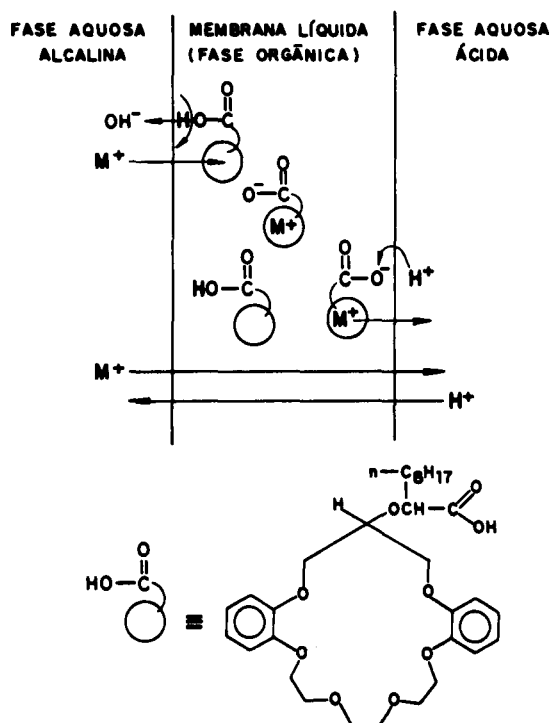


Figura 4. Mecanismo do transporte de cátions através de uma membrana líquida.

Durante o transporte há uma diminuição do pH da fase básica, sendo que nas primeiras horas de processo esta diminuição é mais acentuada, uma vez que a fase orgânica está sendo "saturada" com o complexo formado. As tabelas 2, 3 e 4 mostram os resultados obtidos.

Tabela 2. Transporte de  $K^+$  usando o sistema BLM com uma solução de éter coroa em clorofórmio  $1,0 \cdot 10^{-3}$  mol/dm<sup>3</sup> e solução  $Na^+$ :  $K^+$ ; 1:1; pH 12.

| Alíquota | tempo / h | % $K^+$ transportada |
|----------|-----------|----------------------|
| 1        | 13        | 0,3                  |
| 2        | 26        | 0,9                  |
| 3        | 37        | 1,4                  |
| 4        | 51        | 2,2                  |
| 5        | 72        | 2,7                  |
| 6        | 84        | 2,4                  |

Tabela 3. Transporte de  $K^+$  usando o sistema BLM com uma solução de éter coroa em clorofórmio  $1,2 \cdot 10^{-3}$  mol/dm<sup>3</sup> e solução  $Na^+$ :  $K^+$  29:1; pH 12

| Alíquota | tempo / h | % $K^+$ transportada |
|----------|-----------|----------------------|
| 1        | 26        | 0,1                  |
| 2        | 53        | 0,2                  |
| 3        | 76        | 0,3                  |
| 4        | 102       | 0,7                  |
| 5        | 125       | 0,8                  |

Tabela 4. Transporte de  $K^+$  usando o sistema BLM com uma solução de éter coroa em clorofórmio  $2,0 \cdot 10^{-3}$  mol/dm<sup>3</sup> e solução  $Na^+$ :  $K^+$ , 29 : 1; pH 12.

| Alíquota | tempo / h | % $K^+$ transportada |
|----------|-----------|----------------------|
| 1        | 27        | 0,2                  |
| 2        | 41        | 0,2                  |
| 3        | 68        | 0,3                  |
| 4        | 88        | 0,4                  |
| 5        | 98        | 0,5                  |

A diferença de pH entre as fases básica e ácida foi sempre mantida num valor maior que 7, com adições de solução de LiOH pH 14 à fase básica, sempre que o pH desta fase se tornava menor que 8.

Observamos que a seletividade do ácido 2-sim-(dibenzo-19-coroa-6-oxi) decanóico para o potássio, utilizando o método BLM, é reduzida se usamos uma solução concentrada em sódio e potássio, independentemente do aumento da concentração do éter coroa na membrana líquida de clorofórmio. A comparação entre os valores de porcentagem de potássio transportada indicados na tabela 2 (solução diluída) e nas tabelas 3 e 4 (solução concentrada) mostra este fato.

Observamos, também, na tabela 2 que a velocidade do transporte é maior quando a solução contém  $Na^+$  e  $K^+$  em quantidades equimolares (1:1). A tabela 1 mostra que após 72 horas de processo houve o transporte de 2,7% da quantidade inicial de íons potássio, enquanto que na tabela 2 vemos que apenas 0,3% do potássio inicial foram transportados após 76 horas de processo. Isto pode ser explicado lembrando-se que houve perda de seletividade do éter coroa quando passamos a trabalhar com soluções que não são equimolares em sódio e potássio. Uma vez que a quantidade de íons sódio é muito maior que a de potássio, na tentativa de reduzir a diferença de força iônica entre as duas fases, os íons sódio, por serem menores, são preferencialmente transportados. A literatura cita complexos de éter coroa com cátions metálicos com estequiometria 1:1, 2:1 e 1:2. Quando o raio do cátion é semelhante ao raio da cavidade do éter coroa, formam-se complexos 1:1, com o cátion localizado no centro da cavidade<sup>10</sup>.

Por outro lado, se o cátion é maior que a cavidade do carregador, são formados complexos "sanduíche", de estequiometria 2:1. Por fim, quando o cátion é menor que a cavidade do éter coroa, a tendência é se formarem complexos com estequiometria 1:2. Isto é o que ocorre com o íon sódio (194 pm de diâmetro) na presença do carregador em estudo (cavidade de diâmetro maior que 260 - 320pm)<sup>9</sup>.

Quando a microemulsão é utilizada para separar espécies presentes em fase aquosa seus componentes não podem sofrer partição facilmente nesta fase. Ela deve, também, tolerar grandes diferenças de pH, uma vez que esta diferença é, normalmente, a força motriz do processo de separação. Os surfatantes não-iônicos são, geralmente, os mais adequados para este fim, visto que sua sensibilidade ao pH é baixa.

Durante o trabalho, utilizando o método LSM, verificamos que a composição de microemulsão sugerida por Bartsch<sup>11</sup> não

foi satisfatória quando usamos uma solução concentrada de  $\text{Na}^+$  e  $\text{K}^+$  nem quando usamos uma solução diluída e equimolar. Neste último caso não foi observada, ainda, a seletividade relatada pelos pesquisadores.

Deste modo, foi necessário que tentássemos diversas composições até se obter uma microemulsão que se mantivesse estável por um tempo suficiente para atingir o máximo de transporte.

Observamos durante os estudos com o método LSM, que a adição de pequenas quantidades do surfatante catiônico CTAB evitava a coalescência precoce da microemulsão devido à repulsão eletrostática entre as gotículas da mesma.

Verificamos, também, como mostram as tabelas 5, 6 e 7, que quanto mais diluída for a solução de sódio e potássio, maior é o transporte de cátions  $\text{K}^+$ .

Observa-se também que após cerca de seis minutos do início do processo, a quantidade de potássio transportada tende a diminuir. Acreditamos que isto ocorra pelo fato de haver

**Tabela 5.** Transporte de  $\text{K}^+$  usando LSM e solução 29:1  $\text{Na}^+$ :  $\text{K}^+$ , 100%.

| Alíquota | tempo /min | % $\text{K}^+$ transportada |
|----------|------------|-----------------------------|
| 1        | 1,00       | 7,9                         |
| 2        | 1,75       | 17,1                        |
| 3        | 2,50       | 21,1                        |
| 4        | 3,25       | 30,3                        |
| 5        | 4,33       | 26,3                        |
| 6        | 5,66       | 17,1                        |

**Tabela 6.** Transporte de  $\text{K}^+$  usando LSM e solução  $\text{Na}^+$ :  $\text{K}^+$  29:1, 90%.

| Alíquota | tempo / min | % $\text{K}^+$ transportada |
|----------|-------------|-----------------------------|
| 1        | 1,00        | 17,1                        |
| 2        | 2,00        | 21,1                        |
| 3        | 2,75        | 26,3                        |
| 4        | 3,75        | 30,3                        |
| 5        | 4,75        | 30,3                        |
| 6        | 5,75        | 34,2                        |
| 7        | 6,75        | 26,3                        |

**Tabela 7.** Transporte de  $\text{K}^+$  usando LSM e solução  $\text{Na}^+$ :  $\text{K}^+$  29: 1,80%.

| Alíquota | tempo / min | % $\text{K}^+$ transportada |
|----------|-------------|-----------------------------|
| 1        | 1,00        | 26,3                        |
| 2        | 2,00        | 30,5                        |
| 3        | 3,00        | 33,7                        |
| 4        | 4,00        | 36,9                        |
| 5        | 5,00        | 41,1                        |
| 6        | 6,00        | 44,2                        |
| 7        | 7,00        | 30,5                        |

rompimento de algumas gotículas da microemulsão devido ao aumento da concentração de cátions no seu interior, fazendo com que o potássio volte para a fase externa e o fotômetro indique "menor transporte". Isto pode realmente ser considerado, uma vez que o pH da fase externa diminui rapidamente após os seis minutos (o que é esperado visto que, com o rompimento das gotículas de microemulsão, os íons  $\text{H}^+$  também saem das mesmas).

## REFERÊNCIAS

1. Lamb, J. D.; Christensen, J. J.; Izatt, R. M.; *J. Chem. Educ.* (1980) **57**, 227.
2. Boyadzhiev, L.; Bezenshek, E.; *J. Membr. Sci.* (1983) **14**, 13.
3. Marr, R.; Kopp, A.; *Int. Chem. Eng.* (1982) **22**, 444; Araki, T.; Tsukube, H.; *Liquid Membranes: Chemical Applications*; 1a ed., 1990, CRC Press, Boca Raton, Florida, pp. 3, 127.
5. Charewicz, W. A.; Bartsch, R. A.; *J. Membr. Sci.* (1983) **12**, 323.
6. Strzelbicki, J.; Bartsch, R. A.; *J. Membr. Sci.* (1982) **10**, 35.
7. Halwachs, W.; Schügerl, K.; *Int. Chem. Eng.* (1980) **20**, 522.
8. Dietrich, B.; *J. Chem. Educ.*, (1985) **62**, 957.
9. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry V. A8, p. 94, 1991.
10. Weber, E.; Vögtle, F.; *Top. Curr. Chem.* (1981) **98**, 18.
11. Bartsch, R. A.; Charewicz, W. A.; Kang, S. I.; *J. Membr. Sci.* (1984) **17**, 97.

Publicação financiada pela FAPESP