

ESTUDO DO EQUILIBRIO DE EXTRAÇÃO DE Zr(II) COM AMINA GRAXA TERCIÁRIA EM MEIO DE ACIDO CLORÍDRICO.

Cleber Antonio Lindino, Cláudio Aniceto, Marco Antonio Cismeiro Bumba e Orlando Fatibello-Filho. (Laboratório de Eletroanalítica e Bioanalítica do Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos, Caixa Postal 676, 13560-São Carlos/SP-Brasil).

D) ABSTRACT

Equilibrium study of Zr(II) extraction with a Tertiary Fatty Amine in Hydrochloric Acid Medium. Zr(II) extraction from Hydrochloric Acid solutions by a Tertiary Fatty Amine (Armeen M2HT) has been studied as a function of Zr(II) and Amine concentrations.

Using the slope technique the conditional extraction equilibrium constants were determined: 2.52×10^8 ; 2.98×10^4 and 3.80×10^4 , respectively, in 8, 9 and 10 mol/L HCl. The major species extracted in toluene solutions was identified as $[R_1R_2R_3NH^+]_2(ZrO)_{(m-2)}$.

2) INTRODUÇÃO

Extração por solventes é uma das técnicas de partição mais importantes devido a sua rapidez, reprodutibilidade e simplicidade, sendo muito utilizada nas separações e pré-concentrações de analito de interesse em laboratório de Química Analítica e em diversos processos industriais.

Quando dois solventes diferentes e imiscíveis contendo o mesmo soluto em equilíbrio, a concentração final será, geralmente mais alta em um solvente do que em outro. Se a temperatura permanecer constante se a solução for diluída e o soluto tiver a mesma massa molar em cada fase a relação entre as concentrações permanece inalterada.

A extração de íons metálicos sob condições experimentais variáveis tem demonstrado que em muitos casos são formados espécies singulares entre esses solventes.

O presente trabalho teve por objetivo o estudo do equilíbrio de extração de zirconila em meio de HCl com uma amina graxa terciária nacional derivada do sebo (Armeen M2HT) dissolvida em tolueno, bem como conhecer a composição da espécie predominantemente extraída e os valores das constantes de equilíbrio de extração condicional nas concentrações de HCl iguais a 6, 7, 8, 9 e 10 M.

A espécie predominante extraída foi $ZrOCl_4^{2-}$ e os valores de K_{ext} encontrados foram: $2,52 \times 10^8$, $2,98 \times 10^4$, $3,80 \times 10^4$, respectivamente, para as concentrações de HCl 8, 9 e 10M.

3) PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

As soluções de trabalho foram preparadas a partir de solução estoque em meio clorídrico do sal $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ padronizada com solução de EDTA, utilizando-se Alaranjado de Xilenol como indicador.¹

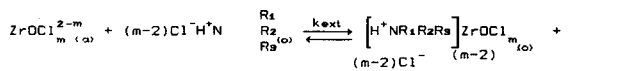
A amina utilizada (Armeen M2HT) foi padronizada potenciométricamente em solução alcoólica de acordo com método proposto.²

Numa célula de vidro com camisa de circulação de água de um banho termostático, a 25°C, realizou-se as extrações utilizando-se 10mL da solução de $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ em várias concentrações de HCl e 10 mL de solução de amina graxa terciária nacional (Armeen M2HT) dissolvida em tolueno, agitando-se por 20 minutos. Em seguida, as fases foram separadas e o zircônio da fase aquosa não extraído foi analisado por espectrofotometria de absorção molecular em comprimento de onda igual a 670nm, após sua complexação com Arsenazo III.

A composição da espécie predominantemente extraída foi encontrada através de método gráfico³.

4) RESULTADOS E DISCUSSÕES

O equilíbrio de extração de Zr(II) em meio de HCl pela amina graxa terciária (Armeen M2HT), dissolvida em seu solvente orgânico (tolueno) pode ser representada por:



onde $[H^+NR_1R_2R_3]ZrOCl_{(m-2)}$ é o par iônico extraído pela fase

orgânica.

A constante de extração condicional, k_{ext} , deste processo pode ser escrita como:

$$k_{ext} = \frac{[H^+NR_1R_2R_3]ZrOCl_{(m-2)}^{(m-2)}}{[ZrOCl_4^{2-}]^{(m-2)} [Cl^-]^{(m-2)}} \cdot \frac{[Cl^-]^{(m-2)}}{[AMINA]^{(m-2)}}$$

A Figura 1 mostra as curvas de Log D em função de Log [AMINA] para as concentrações de HCl.

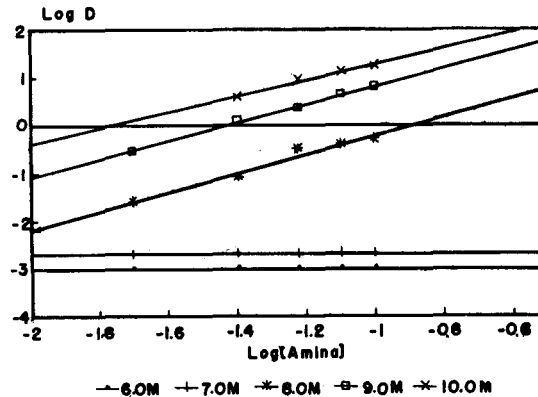


Figura 01: Curvas de Log D x Log [Amina]

Da equação (3') observa-se que o coeficiente angular destas curvas é igual a (m-2) e o linear igual a (Log $k_{ext} + (2-m) \log [Cl^-]$). Substituindo-se os respectivos valores de m (calculado do coeficiente angular) e de $[Cl^-]$, obtêm-se os respectivos valores de k_{ext} em cada concentração de HCl. Os valores de m=2 encontrados em HCl 6 e 7M indicam que a espécie predominante em solução clorídrica é o ZrO^{2+} , apresentando uma eficiência de extração praticamente nula (%E ~ 0,1%). No entanto, nas concentrações de HCl 8, 9 e 10 a extração foi quantitativa (%E variando 93-97%).

Os valores de m encontrados para as concentrações de HCl 8,9 e 10M foram: 3,94; 3,98; 3,66, respectivamente.

Conclui-se que a espécie ZrO^{2+} não é extraída em HCl 6 e 7M, pela amina terciária, devido a ausência de espécies aniônicas de zirconila. Em HCl 8, 9 e 10 esta extração é quantitativa, sendo a espécie predominantemente extraída $[ZrOCl_4^{2-}]$.

Estuda-se atualmente esta extração nas concentrações de HCl 6,0; 6,2; 6,4; 6,6; 6,8; 7,0, com a finalidade de obter-se mais informações deste sistema.

5) BIBLIOGRAFIA

- PRIBIL, R.; "Applied complexometry" 1ª ed. Oxford Pergamon Press, 1982 p.92-97.
- FATIBELLO-FILHO, O. and NEVES, E.F.A.; "Solvent Extraction of Pb(II) with AGDOMD". Analytical Letters, 19, 1705, 1986.
- ALEGRET, S; AGUILLAR, M.; "Graphical treatment of Liquid-liquid equilibrium data". Institut D'Estudes Catalans, Barcelona, 1988, 1ªed., 87-117.
- LO, CTEH; BAIRD, M.H.I.; HAIRSON, C.; "Handbook of Solvent Extraction", 1983.
- BUMBA, M.A.C. "Extração seletiva de Cobalto-Níquel, Zircônio, Háfio e Nióbio-Tântalo com aminas graxas da indústria nacional". Dissertação de Mestrado, DQ-UFSCar, 1990.