



Elizabeth de Magalhães Massena Ferreira

**Uso de Espuma de Poliuretano
na Extração de Índio de Meio Iodeto**

Tese de Doutorado

Tese apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Doutor pelo Programa de Pós-Graduação em Química da PUC-Rio.

Orientadores: Prof. Dra Isabel Maria Neto Silva Moreira
Dr. Marcelo Souza de Carvalho

Rio de Janeiro
Fevereiro de 2003

Elizabeth de Magalhães Massena Ferreira

**Uso de Espuma de Poliuretano
na Extração de Índio de Meio Iodeto**

Tese apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Doutor pelo Programa de Pós-Graduação em Química da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo assinada.

Orientadores

Prof. Dra. Isabel Maria Neto Silva Moreira
Departamento de Química – PUC-Rio

Dr. Marcelo Souza de Carvalho
Instituto de Engenharia Nuclear – CNEN

Dra. Dejanira da Costa Lauria
Instituto de Radioproteção e Dosimetria

Prof. Dr. Klaus Paul Ernest Wagener
Departamento de Química – UFRJ

Prof. Dra. Ana Maria Rangel de Figueiredo Teixeira
Departamento de Química – UFF

Prof. Ney Augusto Dumont
Coordenador de Pós-Graduação e Pesquisa do
Centro Técnico Científico - PUC-Rio

Rio de Janeiro, 28 de fevereiro de 2003

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, da autora e do orientador.

Elizabeth de Magalhães Massena Ferreira

Graduação em Química e Engenharia-Química na PUC-RJ (Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro) em 1979. Pós-graduação em Biociências Nucleares na UERJ (Universidade do Estado do Rio de Janeiro) em 1985; Dissertação de Mestrado na área de Química Analítica. Servidora da CNEN (Comissão Nacional de Engenharia Nuclear) desde 1983, atualmente exerce a função de tecnologista senior no Instituto de Engenharia Nuclear (IEN / CNEN) atuando em processos de análise química e de pesquisa. Áreas de atuação: I. Desenvolvimento de metodologias analíticas de separação e pré-concentração associadas a técnicas instrumentais de determinação de metais em amostras diversas. II. Tecnologia Ambiental: Recuperação de metais de efluentes industriais e resíduos de mineração.

Ficha Catalográfica

Ferreira, Elizabeth de Magalhães Massena

Uso de espuma de poliuretano na extração de índio de meio iodeto / Elizabeth de Magalhães Massena Ferreira; orientadores: Isabel Maria Neto Silva Moreira, Marcelo Souza de Carvalho. – Rio de Janeiro : PUC, Departamento de Química, 2003.

[13], 102 f. : il. ; 30 cm

Tese (doutorado) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Química.

Inclui referências bibliográficas.

1. Química – Teses. 2. Espuma de poliuretano. 3. Índio. 4. Extração em fase sólida. 5. Separação. 6. ICP-OES. I. Moreira, Isabel Maria Neto Silva II. Carvalho, Marcelo Souza de. III. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Química. IV. Título.

CDD: 540

Aos meus pais, Carlos e Sonia
Aos meus filhos, Ana Luiza e Daniel
Ao Elly, meu marido

Agradecimentos

A Deus, pelo amor e presença constante.

Aos meus pais, Carlos e Sonia, e aos meus irmãos, pela família especial e pela força de crer na vida e no ser humano.

Ao meu marido, Elly, e aos meus filhos, Ana Luiza e Daniel, agradeço o amor, a compreensão e a cooperação.

A minha orientadora, Prof. Dra. Isabel Moreira, o meu muito obrigado pela atenção, amizade e confiança na realização deste trabalho.

Ao meu orientador Dr. Marcelo Carvalho, agradeço o tema da tese e a motivação para o trabalho com as espumas, além das sugestões e apoio nas diversas fases do trabalho. Ao amigo, especialmente agradeço, ter lutado junto e acreditado.

Ao amigo e mestre, Dr. João Alfredo Medeiros, agradeço a contribuição e o aprendizado nos anos iniciais de minha atividade profissional no Laboratório de Análise Mineral/CNEN, cujos frutos encontram-se refletidos neste trabalho.

A Maria de Lourdes Freitas Domingues agradeço pelas análises realizadas e de coração, pela amizade, incentivo e apoio nas horas mais difíceis.

A Tadeu Morelli e Luciana Carvalheira pela amizade e colaboração na realização das análises.

Aos amigos Leonel Mathry de Carvalho e Paulo Roberto de Rezende pelas análises por espectroscopia de emissão em plasma.

Aos amigos José Luis Mantovano e Rubens pelas análises por fluorescência de raios-X.

Aos bibliotecários e colegas Bernarda e Almir, o meu muito obrigado.

A amiga Maria Auxiliadora, em especial, pelo carinho, apoio e presença nas mais diversas ocasiões.

Aos amigos Glauco e Rogério pela amizade e incentivo.

A Fátima Almeida, secretária do Departamento de Química da PUC, agradeço a atenção, boa-vontade e profissionalismo.

A Pontifícia Universidade Católica -RJ pela bolsa concedida e ao Instituto de Engenharia Nuclear / CNEN pela realização desse trabalho.

A todos que de alguma forma tenham contribuído, o meu sincero muito obrigado.

Resumo

Ferreira Massena, de Magalhães Elizabeth. **Uso de Espumas de Poliuretano na Extração de Índio de Meio Iodeto**. Rio de Janeiro, 2003. 115p. Tese de Doutorado - Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Este trabalho apresenta um estudo sistemático da sorção de índio de meio iodeto, utilizando espuma de poliuretano à base de poliéter comercial como extrator em fase sólida, visando à pré-concentração e/ou separação de índio de diferentes matrizes de amostras. As características físico-químicas de sorção do sistema foram investigadas por processo em batelada, apresentando rápida cinética e máxima sorção numa faixa significativa de meio ácido ou básico, com coeficientes de distribuição acima de 10^4 L kg^{-1} ($[\text{KI}] \geq 0,6 \text{ mol L}^{-1}$). A análise do equilíbrio de sorção indicou o tetraiodo-indato (MInI_4) como a principal espécie sorvida na matriz da espuma; os mecanismos de sorção mais prováveis foram discutidos. A isoterma de Langmuir foi ajustada com êxito sendo obtido um valor de $(1,55 \pm 0,02) \times 10^{-1} \text{ mol kg}^{-1}$ para a capacidade de saturação. O efeito da temperatura foi avaliado indicando um processo espontâneo e exotérmico caracterizado por sorção química. A reextração do índio da espuma com solução de $\text{HCl } 1,0 \text{ mol L}^{-1}$ em meio etanol 50% apresentou rápida cinética (10 minutos) e eficiência (97%). O sistema pode ser utilizado para a separação de traços de índio de grandes quantidades de Al, Fe, Zn, Ni, Co, Mn e Ga. Cd e Pb são co-extraídos. Ácido cítrico, F^- e EDTA interferem na sorção do índio; tiosulfato de sódio ($< 0,1 \text{ mol L}^{-1}$) e ácido ascórbico (até $0,8 \text{ mol L}^{-1}$) não interferem. O sistema foi avaliado na determinação de In na presença de 10^5 vezes Zn, Al, Fe pelo método de adição e recuperação de índio. Os elementos determinados por ICP-OES apresentaram fatores de separação, da ordem de $7,0 \times 10^2$ para Zn/In, $1,0 \times 10^5$ para Fe/In e de $5,5 \times 10^4$ para Al/In, com eficiente recuperação de índio. A metodologia desenvolvida foi aplicada para determinar índio por ICP-OES em material de referência padrão de zinco metálico (NIST), apresentando concordância compatível com o valor certificado, para um nível de confiança de 95%.

Palavras-chave

Espuma de poliuretano, índio, extração em fase sólida, separação, ICP-OES

Abstract

Ferreira Massena, de Magalhães Elizabeth. **Use of Polyurethane Foam on Indium Extraction from Iodide Medium.** Rio de Janeiro, 2003. 115p. Doctor Thesis - Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

This work shows a systematic study on indium iodide sorption using commercial polyether-based polyurethane foam as a solid phase extractor in order to preconcentrate and/ or separate indium from different sample matrices. The physico-chemical characteristics of the system sorption were investigated for the batch process. The system has shown rapid kinetic and maximum sorption from a meaningful range of either acid or basic medium and achieves distribution ratios above 10^4 L kg^{-1} ($[\text{KI}] \geq 0.6 \text{ mol L}^{-1}$). Sorption equilibrium analysis indicates the tetraiodo-indate (MInI_4) as the main species sorbed on the foam matrix; the more probable mechanisms of sorption were discussed. Langmuir isotherm was successfully fitted and a value of $(1.55 \pm 0.02) \times 10^{-1} \text{ mol kg}^{-1}$ was obtained for the saturation capacity. The temperature effect was evaluated and indicates a spontaneous and exothermic chemisorption process favored at low temperatures. The indium reextraction from the foam using a HCl 0.1 mol L^{-1} in ethanol 50% medium solution has also shown a rapid kinetic (10 minutes) and efficiency (97%). The system should be used to separate large quantities of Al, Fe, Zn, Ni, Co, Mn and Ga from trace indium. Cd and Pb are coextracted with indium. Citric acid, F^- and EDTA interfere on indium sorption; sodium thiosulfate ($\leq 0.1 \text{ mol L}^{-1}$) and ascorbic acid (up to 0.1 mol L^{-1}) do not interfere. The system was evaluated in the determination of indium in the presence of 10^5 times Zn, Al and Fe by indium addition and recovery technique. The elements determination by ICP-OES showed separation factors around 7.0×10^2 for Zn/In, 1.0×10^5 for Fe/In and of 5.5×10^4 for Al/In, with an efficient recovery of indium. The developed methodology was applied to determine indium in metallic zinc standard reference material (NIST) by ICP-OES and has shown compatible agreement with the certified value at a 95% confidence level.

Keywords

Polyurethane foam, indium, solid-phase extraction, separation, ICP-OES

Sumário

1. Introdução	14
2. O elemento químico índio	18
2.1 Introdução	18
2.1.1 Propriedades físico-químicas	19
2.1.2 Aplicações e consumo mundial	24
2.1.3 Toxicologia	25
2.1.4 Processos industriais de produção	25
2.2 Química analítica do índio	27
2.2.1 Métodos de separação	27
2.2.2 Métodos de determinação	30
3. Espumas de poliuretano e aplicações na química de separação	35
3.1 Definição, estrutura e síntese das espumas de poliuretano (EPUs)	35
3.2 Propriedades física e química das espumas de poliuretano flexíveis	40
3.3 Mecanismo de sorção de espécies inorgânicas em membranas de espuma de poliuretano	46
3.4 Espumas de poliuretano na química de separação	50
4. Características físico-químicas de sorção do sistema $\text{In(I)}_n\text{-EPU}$	55
4.1 Introdução	55
4.2 Experimental	58
4.2.1 Equipamentos	58
4.2.2 Reagentes	59
4.2.3 Procedimento geral	60

Sumário (cont.)

4.2.3.1 Controle químico-analítico de índio na otimização dos parâmetros do sistema de sorção: Determinação espectrofotométrica de índio usando o reagente PAR (4-(2-piridilazo)-resorcinol	62
4.3 Seleção de espumas de poliuretano comerciais do tipo poliéter	64
4.4 Resultados e Discussão	70
4.4.1 Efeito de meio ácido e básico na sorção de índio	70
4.4.2 Efeito da concentração de iodeto na sorção de índio	71
4.4.3 Cinética de sorção	72
4.4.4 Efeito de sulfato, cloreto e nitrato no sistema de sorção	74
4.4.5 Efeito da variação do volume da fase aquosa	76
4.4.6 Avaliação da espécie $(\text{InI}_n)^{n-3}$ sorvida pelo sistema In-KI/EPU	78
4.4.7 Isotermas de adsorção – Efeito da concentração do índio	81
4.4.8 Efeito da variação da temperatura no sistema de sorção	84
4.4.9 Recuperação de índio da espuma de poliuretano	86
4.4.10 Cinética de reextração	88
4.4.11 Avaliação do comportamento do sistema In-I/EPU na presença de cátions e ânions	89
5. Aplicações do sistema In-KI/EPU	91
5.1 Aplicações analíticas do sistema In-KI/EPU	91
5.1.1 Experimental	91
5.1.1.1 Equipamentos	91
5.1.1.2 Reagentes	92
5.1.1.3 Procedimento Geral	93
5.1.2 Resultados e Discussão	96
5.1.2.1 Desenvolvimento de metodologia para separação e determinação de índio em zinco metálico	96

Sumário (cont.)

5.1.2.2 Avaliação do sistema In-I/EPU para a separação e determinação de traços de índio em matrizes de alumínio por ICP/OES	99
5.1.2.3 Avaliação do sistema In-I/EPU para a separação e determinação de traços de índio em matrizes de ferro por ICP/OES	100
5.1.2.4 Avaliação do sistema In-I/EPU para a separação e determinação de traços de índio em matrizes de estanho por ICP/OES	102
5.2 Avaliação do sistema In-KI/EPU para recuperação industrial de índio	103
6. Conclusões	104
6.1 Conclusões	104
6.2 Sugestões	106
7. Referências Bibliográficas	107

Lista de figuras

Figura 3.1.1 - Morfologia microscópica das espumas flexíveis convencionais.	38
Figura 3.1.2 - Etapas do processo de formação de uma espuma flexível	39
Figura 3.1.3 - Transição da estrutura esférica para a poliédrica	40
Figura 3.3.1 - Estrutura helicoidal das EPU's a base de poliéter	48
Figura 4.2.3.1 - Fluxograma do procedimento geral utilizado nos experimentos para caracterização do sistema de sorção In(I)_n -EPU.	61
Figura 4.2.3.2 - Curvas analíticas do sistema espectrofotométrico In-PAR , com e sem KI e H_2SO_4	63
Figura 4.4.2 - Efeito da concentração de KI na sorção do sistema In(III)-EPU	71
Figura 4.4.3 - Efeito do tempo de agitação na sorção do sistema	73
Figura 4.4.4 - Efeito da concentração de H_2SO_4 , KNO_3 , Na_2SO_4 e KCl	75
Figura 4.4.5 - Efeito da variação do volume da fase aquosa	77
Figura 4.4.6 - Log-log plot de βD versus KI (mol L^{-1})	79
Figura 4.4.7 - Isoterma de Langmuir para a sorção de iodeto de índio na EPU	83
Figura 4.4.8 - Plot da equação de Van't Hoff: $\log K_c$ versus $1/T$	84
Figura 4.4.10 – Cinética de reextração	88
Figura 4.4.11 – Fotos ilustrativas da preparação das amostras para análise por FRX	90
Figura 5.1.2.1: Ajuste estatístico do plot de In recuperado versus In adicionado para matriz de zinco	97
Figura 5.1.2.2: Ajuste estatístico do plot de In recuperado versus In adicionado para matriz de alumínio	100
Figura 5.1.2.3: Ajuste estatístico do plot de In recuperado versus In adicionado para matriz de ferro	101

Lista de Tabelas

Tabela 2.1 - Teor de índio em alguns minerais	19
Tabela 2.1.1 - Propriedades físico-químicas do índio	20
Tabela 2.1.2 – Constantes de formação de algumas espécies complexas de índio	23
Tabela 3.2.1 - Propriedades de espumas flexíveis convencionais e HR	41
Tabela 3.2.2 - Coeficientes de distribuição e capacidade de absorção de algumas espécies em espumas de poliuretano	44
Tabela 4.3.1 - Percentual de extração de algumas EPU's comerciais	65
Tabela 4.3.2 - Especificação e dados experimentais obtidos para diferentes tipos de EPU's flexíveis do tipo poliéter	69
Tabela 4.4.6 - Valores calculados para força iônica, coeficiente de atividade e atividade em função da concentração de KI	80
Tabela 4.4.8 – Parâmetros termodinâmicos da sorção de iodeto de índio em espumas de poliuretano	85
Tabela 4.4.9.1 – Recuperação de índio da EPU utilizando-se reagentes diversos	86
Tabela 4.4.9.2 – Concentração de NH_4OH e % de índio retido na EPU	87
Tabela 5.1.1.3.1- Parâmetros de calibração do ICP utilizados	95
Tabela 5.1.1.3.2 – Condições de operação do ICP/OES	95
Tabela 5.1.2.1-Determinação de índio em zinco metálico(1.0 g): Método de adição de padrão e recuperação. Fator de separação Zn/In	96
Tabela 5.1.2.2- Eficiência e reprodutibilidade da metodologia de separação e determinação de índio em zinco metálico: Método de adição e recuperação	97
Tabela 5.1.2.3- Determinação de índio em material de referência padrão NIST-SRM 631	98

Lista de Tabelas (cont.)

Tabela 5.1.2.2- Determinação de índio em matriz de alumínio (1.0g Al): Método de adição de padrão e recuperação. Fator de separação Al/In	99
Tabela 5.1.2.3- Determinação de índio em matriz de ferro (1.0g Fe): Método de adição de padrão e recuperação. Fator de separação Fe/In	101
Tabela 5.1.2.2- Determinação de índio em matriz de estanho (1.0g Sn): Método de adição de padrão e recuperação. Fator de separação Sn/In	102
Tabela 5.2: Fatores de separação obtidos para índio pelo sistema In-I/EPU	103