

## 4

### Características físico-químicas de sorção do sistema $\text{In}(\text{I})_n$ – EPU

#### 4.1

##### Introdução

Como termo geral, a sorção de um soluto inicialmente em fase aquosa para um sorvente em fase sólida inclui ambos os processos seja adsorção, no qual o soluto adere a uma superfície sólida, ou absorção, no qual o soluto difunde para dentro de um sólido poroso, aderindo-se a superfícies internas. Dependendo da energia de ligação do soluto com o sólido, a sorção poderá ser ainda do tipo sorção química, quando é efetuada por meio de uma reação química com o sólido, geralmente por ligação covalente, ou física quando envolve forças mais fracas de longo alcance, como ligações de Van der Waals. Quando a sorção é de natureza física, a fraca energia uma vez liberada, poderá ser absorvida por vibrações da rede cristalina do sorvente e dissipada por movimento térmico; neste caso, a entalpia do sistema sortivo poderá ser medida em experimentos com variação de temperatura, desde que conhecida a capacidade calorífica da amostra. Já nos sistemas caracterizados por quimissorção, a entalpia de sorção é muito maior e a elevação da temperatura não será suficiente para romper as ligações químicas. Em geral, são processos espontâneos (energia livre negativa) e exotérmicos.

A partição de um soluto entre duas fases segue as leis do equilíbrio químico e portanto, os mesmos princípios que governam a extração líquido-líquido podem ser aplicados à extração sólido-líquido.

A lei de distribuição de Nernst estabelece a base termodinâmica dos processos de extração líquido-líquido, onde a constante de partição termodinâmica ( $K_D^0$ ) de um soluto "A", entre duas fases líquidas imiscíveis, normalmente um líquido orgânico (o) imiscível em água (aq), é expressa no equilíbrio, pela razão entre as atividades ( $a_A$ ) do soluto nas duas fases, desde que o estado molecular do soluto "A" seja o mesmo em ambas as fases e a temperatura constante. Entretanto, esta relação se aplica somente para soluções muito diluídas (solução ideal). A constante de distribuição ( $K_D$ ), mais próxima da realidade, é

definida em termos da razão das concentrações do soluto nas duas fases, sendo expressa na equação 4.1, como:

$$K_D = \frac{(A)_o}{(A)_{aq}} \quad (\text{Equação 4.1})$$

A relação entre  $K_D^o$  e  $K_D$  é estabelecida através dos coeficientes de atividade do soluto em cada fase ( $a_A = f_A \times (A)$ ). Apesar de  $K_D$  ser uma relação constante para um soluto em um sistema extrativo determinado (depende somente da força iônica e da temperatura), há fatores experimentais que não afetam o seu valor mas que condicionam o percentual de soluto extraído, são eles: o valor relativo dos volumes das fases imiscíveis ( $V_o/V_{aq} = r$ ) e o número de extrações sucessivas ( $n$ ). Para um sistema de uma única extração ( $n = 1$ ) e volumes de fases diferentes, o parâmetro ( $r$ ) é um fator que modifica, aparentemente, o valor da constante de distribuição e aparece nas expressões em que intervém, como um fator multiplicativo ( $K_D r$ ).

Em muitos sistemas reais, o soluto encontra-se em diferentes formas químicas em ambas as fases. Nestas condições e considerando-se as aplicações práticas da extração líquido-líquido, o interesse principal são as concentrações analíticas totais do soluto em cada uma das fases, quaisquer que sejam as suas formas (moleculares, iônicas, complexos, etc.), sendo definida uma outra grandeza denominada coeficiente ou razão de distribuição ( $D$ ). Portanto, o coeficiente de distribuição é o parâmetro equivalente à constante de distribuição  $K_D$  em uma situação mais real<sup>(104)</sup>.

As mesmas considerações e definições, de forma análoga à extração líquido-líquido, podem ser utilizadas para a extração sólido-líquido, sendo o coeficiente de distribuição ( $D$ ) expresso pela razão entre as concentrações analíticas totais do soluto  $C_A$  nas fases sólida e líquida respectivamente, como:

$$D = \frac{(C_A)_s}{(C_A)_{aq}} = \frac{(A_1)_s + \dots + (A_n)_s}{(A_1)_{aq} + \dots + (A_n)_{aq}} = \frac{\sum (A)_s}{\sum (A)_{aq}} \quad (\text{Equação 4.2})$$

onde  $C_A$  representa o somatório das concentrações de todas as espécies do soluto "A", na fase sólida (s) e na fase aquosa (aq).

Geralmente, o coeficiente de distribuição (D) é relacionado com o percentual de extração (E), determinado experimentalmente, conforme as equações 4.3 e 4.4 abaixo:

$$E (\%) = \frac{(C_i) - (C_f)}{(C_i)} \times 100 \quad (\text{Equação 4.3})$$

$$D (\text{L kg}^{-1}) = \frac{E}{100 - E} \times \frac{V}{W} \quad (\text{Equação 4.4})$$

onde  $C_i$  e  $C_f$  são respectivamente as concentrações inicial e final do soluto "A" na fase aquosa antes e após a extração para a fase sólida e  $V/W$  (ou  $r^{-1}$ ), a razão entre o volume da fase aquosa ( $V$ ), em litro (L) e a massa do sorvente ( $W$ ), em quilograma (kg).

A quantidade de um soluto que pode ser sorvida por um sorvente é função da concentração do soluto e da temperatura e geralmente, é determinada como uma função da concentração do soluto no sorvente versus a sua concentração na fase aquosa após a sorção, à temperatura constante. A função resultante é chamada isoterma de adsorção. Numerosas equações empíricas foram desenvolvidas para modelar dados experimentais de isotermas. As isotermas mais comumente usadas são, respectivamente, a isoterma de Freundlich<sup>(105)</sup>, que caracteriza bem processos de adsorção mas falha ao não considerar limitações quanto a quantidade de sítios adsorptivos na superfície do sólido e a de Langmuir<sup>(106)</sup>, que foi desenvolvida para representar esta limitação de sítios, descrevendo bem a sorção sob determinadas condições, particularmente quando o sólido torna-se saturado e as moléculas do soluto encontram dificuldade em encontrar sítios adsorptivos. Uma ou outra dessas isotermas normalmente aproxima um sistema particular de sorção, com um grau suficientemente bom de exatidão.

Na utilização prática de um sistema sortivo para aplicações industriais ou analíticas, dois fatores devem ser principalmente considerados: a cinética e a capacidade de sorção. As propriedades excepcionais de absorção apresentadas pela estrutura celular das espumas de poliuretano quanto a estes aspectos foram abordadas no capítulo 3. Neste capítulo, serão investigados e avaliados, os principais parâmetros físico-químicos visando-se a sorção de índio em espumas de poliuretano do tipo poliéter, a partir de meio iodeto.

## 4.2 Experimental

As características físico-químicas da sorção de índio de meio iodeto por espumas de poliuretano do tipo poliéter foram experimentalmente estabelecidas, a partir da escolha da espuma de poliuretano a ser utilizada no trabalho. Os parâmetros investigados foram: acidez do meio, concentração de iodeto, cinética de extração, efeito da força iônica, efeito do volume seguindo-se então, as isotermas de adsorção (Freundlich e Langmuir) e efeito da variação da temperatura. Os experimentos foram realizados conforme orientação descrita no procedimento geral, no item 4.2.3, e representado em fluxograma na figura 4.2.3.1. A espécie de iodeto de índio mais provavelmente sorvida, bem como o mecanismo de sorção de índio na espuma também foram analisados. Seguiram-se após os estudos para a reextração de índio da EPU e interferências. O controle químico-analítico do índio e de outros elementos metálicos foram realizados por espectrofotometria molecular do complexo In-PAR (4-(2-piridilazo)resorcinol) ou por espectrometria de fluorescência de raios  $\gamma$ , conforme a necessidade.

### 4.2.1 Equipamentos

Um espectrofotômetro modelo GBC 918 com um par de células de quartzo de 1,00 cm foi usado para a determinação espectrofotométrica de índio.

Um medidor de pH de bolso Hanna foi usado para as medidas dos valores de pH.

Um banho de água termostático HAAKE foi utilizado para os estudos dos efeitos da temperatura.

Um agitador mecânico VKS-100 (100 cpm) foi usado para agitar o sistema por processo em batelada.

Uma placa de aquecimento Corning com agitação magnética foi usada para agitar o sistema nos experimentos com variação de temperatura.

Um espectrômetro de fluorescência de raios-X, com dispersão por comprimento de onda, Rigaku, modelo B3, com cristal de LiF, tubo de prata e detetor de cintilação de NaI-Tl foi utilizado para avaliar o comportamento do sistema In-I/EPU, na presença de elementos metálicos diversos.

Uma balança analítica de 4 casas decimais (marca Sartorius).

#### 4.2.2

#### Reagentes

Água bidestilada foi usada no preparo das soluções e todos os reagentes usados foram de grau analítico.

Solução estoque de índio ( $1,0 \text{ g L}^{-1}$  em meio  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ) foi preparada a partir de índio metálico puro (99.99%) após abertura do metal (0,5000 g) em meio de ácido sulfúrico diluído a quente ( $4,5 \text{ mol L}^{-1}$ ). Após solubilização e transferência da solução para balão volumétrico de 0,5 L (classe A), aferiu-se a volume com água bidestilada a  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Solução de iodeto de potássio ( $2,0 \text{ mol L}^{-1}$ ) foi preparada por dissolução de massa adequada do reagente (Carlo Erba) em água bidestilada.

Solução do reagente 4-(2-piridilazo)-resorcinol (MERCK) (0,1%) foi preparada a partir da dissolução de massa adequada do sal monossódico em água bidestilada.

Solução tampão de tetraborato de sódio foi preparada pela dissolução de 30,92 g de ácido bórico e 17,56 g de NaOH em 0,8 L de água bidestilada seguida de ajuste de pH para 9,75 com solução de NaOH 6 M e diluição a 1,0 L.

Solução de tiosulfato de sódio ( $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ) foi preparada a partir da dissolução de massa adequada do reagente (Reagen) em água bidestilada.

Solução de ácido sulfúrico ( $2,0 \text{ mol L}^{-1}$ ) foi preparada a partir da diluição do ácido concentrado (Merck) em água bidestilada.

Solução de sulfato de sódio ( $2,0 \text{ mol L}^{-1}$ ) foi preparada a partir da dissolução de massa adequada do reagente (Merck) em água bidestilada.

Solução de cloreto de potássio ( $3,0 \text{ mol L}^{-1}$ ) foi preparada a partir da dissolução de massa adequada do reagente (Reagen) em água bidestilada.

Solução de nitrato de potássio ( $3,0 \text{ mol L}^{-1}$ ) foi preparada a partir da dissolução de massa adequada do reagente (Reagen) em água bidestilada.

Espuma de poliuretano (EPU) comercial do tipo poliéter, marca Scotch-Brite™ da 3M foi triturada com solução de etanol 50%, filtrada e lavada com água destilada (2x), em liquidificador. A seguir foi filtrada, espremida, seca em estufa a  $80^\circ\text{C}$  e armazenada em frasco de polipropileno.

### 4.2.3 Procedimento Geral

Os experimentos foram realizados por processo em batelada a temperatura ambiente ( $25 \pm 2^\circ\text{C}$ ) ou conforme especificado. Uma alíquota adequada da solução estoque do metal foi transferida para um frasco de polipropileno com tampa. As concentrações de ácido sulfúrico e iodeto de potássio foram ajustadas pela adição de alíquotas adequadas de soluções  $2,0 \text{ mol L}^{-1}$  de KI e  $\text{H}_2\text{SO}_4$  respectivamente. Uma alíquota de  $0,50 \text{ mL}$  de tiosulfato de sódio  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  foi adicionada, quando necessário, para evitar a formação de iodo, aferindo-se após, ao volume apropriado com água bidestilada. A seguir uma porção de  $0,055 \text{ g}$  de EPU triturada foi adicionada e o sistema mecanicamente agitado, até o estabelecimento do equilíbrio do índio entre as fases. Nos estudos envolvendo variação de temperatura (de  $25$  a  $85^\circ\text{C}$ ) uma célula de vidro fechada contendo um circuito de circulação de água acoplado a um banho termostático foi usado ao invés do frasco de polipropileno e o sistema continuamente agitado, usando-se chapa com agitação magnética. Após a extração, a EPU foi separada por filtração em funil com papel de filtro rápido (sem cinzas), e a fase aquosa recolhida e reservada para determinação de índio, por medida espectrofotométrica do complexo de índio formado com o reagente 4-(2-piridilazo)resorcinol (PAR); o teor de índio sorvido foi calculado pela diferença entre a concentração medida antes ( $c_i$ ) e após a extração ( $c_f$ ). O coeficiente de distribuição  $D$  ( $\text{L kg}^{-1}$ ) foi calculado a partir do percentual de extração (%E) conforme as equações 4.3 e 4.4.

Um programa de computador, que realiza regressão linear com uma variável independente, foi utilizado para o tratamento estatístico dos dados e cálculo dos parâmetros de inclinação e intercessão das curvas lineares obtidas.

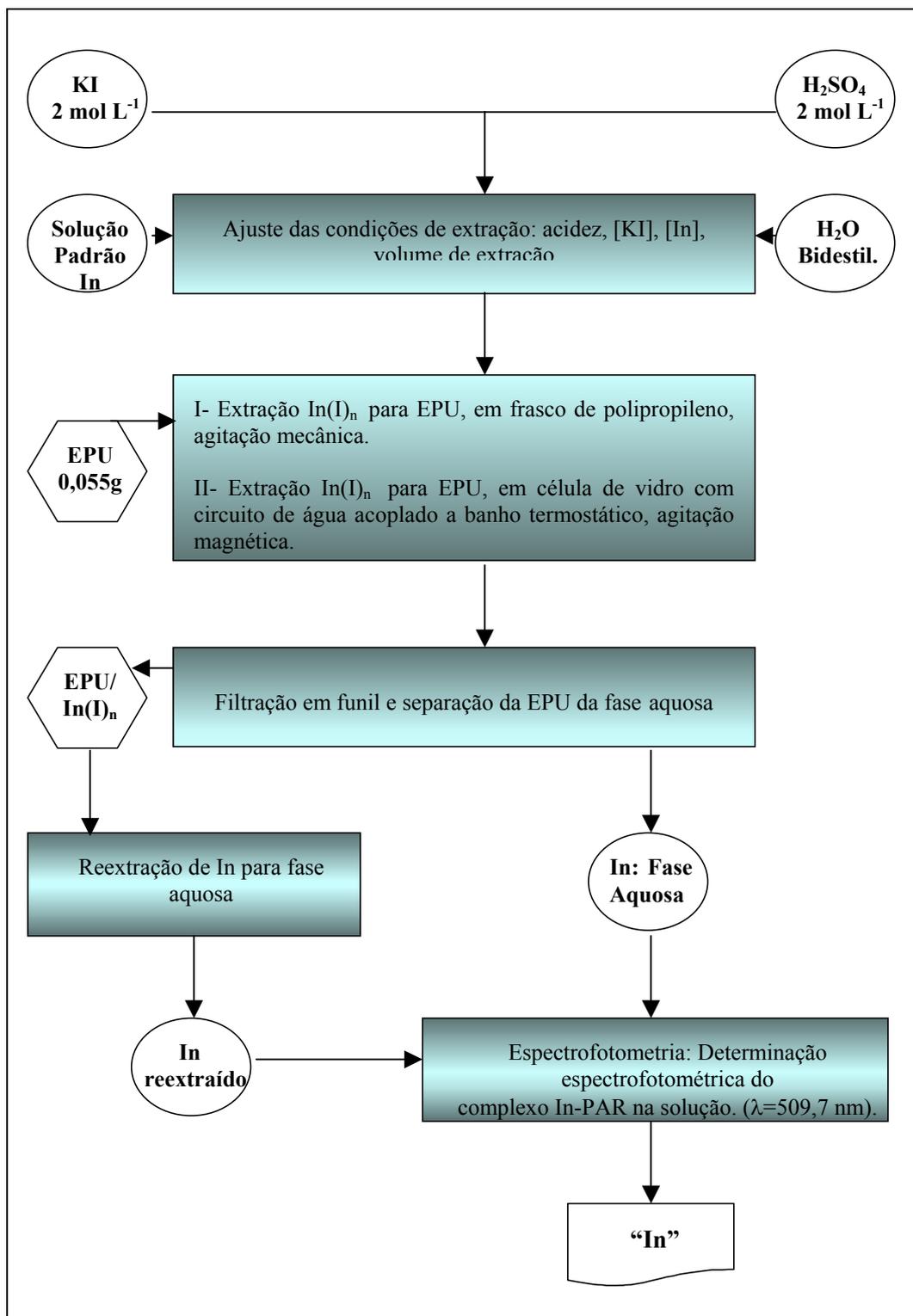


Figura 4.2.3.1: Fluxograma do procedimento geral utilizado nos experimentos para caracterização do sistema de sorção  $\text{In}(\text{I})_n$  - EPU.

#### 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).**

Em balões volumétricos de 10 mL foram adicionadas alíquotas de solução padrão de índio, contendo uma massa de índio na faixa entre 1,0 a 6,0  $\mu\text{g}$ . Então, foram adicionados nesta ordem, 1,0 mL de solução do reagente PAR 0,1% e 1,0 mL de solução tampão tetraborato de sódio, aferindo-se o volume com água bidestilada. Após 20 minutos, a absorvância do complexo In-Par formado foi medida no comprimento de onda 509,7 nm em células de quartzo de 1,0 cm de caminho ótico, contra uma solução branco de reagentes preparada da mesma forma. A curva analítica obtida nestas condições para a absorvância versus a concentração de índio ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ), apresentou coeficiente angular e linear de respectivamente 0,5431 e 0,0026, com coeficiente de correlação linear de 0,9997. O limite de detecção ( $3s / 0,5431$ ) encontrado foi de 7,0  $\text{ng g}^{-1}$ , onde o desvio-padrão ( $s$ ) representa o desvio padrão da média das medidas das absorvâncias de 10 soluções de In 0,05  $\mu\text{g g}^{-1}$ . O coeficiente de extinção molar obtido para o sistema espectrofotométrico In-Par foi de  $6,4 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ .

O comportamento do sistema espectrofotométrico In-PAR foi também avaliado simulando-se as condições das soluções após a extração de índio pela EPU. Alíquotas de 1,0 mL de uma solução em meio  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1,0  $\text{mol L}^{-1}$  e KI 1,0  $\text{mol L}^{-1}$  foram adicionadas a balões volumétricos de 10 mL contendo índio (1,0 - 6,0  $\mu\text{g}$ ), gotas de tiosulfato de sódio 0,01  $\text{mol L}^{-1}$  foram adicionadas para reduzir o iodo formado a iodeto até que a solução permanecesse incolor, seguindo-se então a mesma ordem anterior de adição dos reagentes, com adição de 2,0 mL de NaOH 1,0  $\text{mol L}^{-1}$  após o tampão, de forma a neutralizar a acidez do  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Nesta condição mais extrema, a curva analítica apresentou coeficiente angular e linear iguais a 0,5115 e 0,0011, respectivamente, com coeficiente de correlação linear de 0,9995 e limite de detecção de 10  $\text{ng g}^{-1}$ . O coeficiente de extinção molar do sistema foi de  $6,2 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ . A figura 4.2.3.1 apresenta as curvas analíticas obtidas, não tendo sido observada variações significativas de sensibilidade entre as duas. O método espectrofotométrico utilizado para a determinação de índio é portanto adequado para a otimização dos parâmetros de sorção do sistema, em

condições diversas de concentração de ácido e iodeto, tendo sido adaptado ao meio aquoso de sorção nos experimentos.

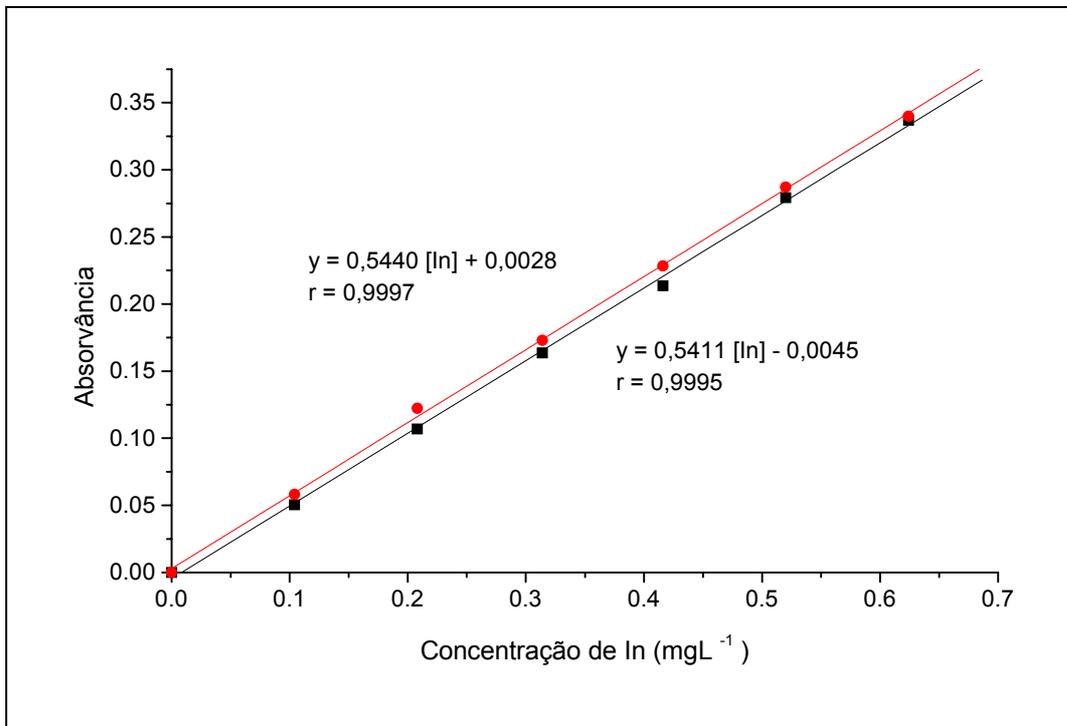


Figura 4.2.3.2: Curvas analíticas do sistema espectrofotométrico In-PAR, com (■) e sem (●) KI e  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

### 4.3

#### Seleção de espumas de poliuretano comerciais do tipo poliéter

A utilização de espumas de poliuretano como material adequado para a sorção de espécies químicas foi pioneiramente utilizada no Brasil, à época do acidente radioativo com césio-137 em Goiânia-Go (1987), visando a descontaminação de superfícies<sup>(101)</sup> por pesquisadores do Instituto de Engenharia Nuclear (CNEN). Pesquisadores deste instituto, prosseguindo com os estudos com EPU, motivaram e divulgaram a utilização das EPUs por outros grupos de pesquisa na área de química analítica, tendo sido desenvolvido vários interessantes trabalhos e teses com aplicações das EPUs na química de separação. Carvalho<sup>(84)</sup>, optou inicialmente em sua tese de doutorado, por utilizar espumas de poliuretano flexíveis do tipo poliéter, de fabricação nacional, usadas em colchões, adotando como critério para seleção, entre espumas de diferentes especificações, a que apresentasse maior capacidade de sorção para o sistema ferro (similar ao gálio) em meio cloreto. Posteriormente, em um outro trabalho realizado em conjunto com Jesus, D. S. e Ferreira, S. L. C.<sup>(107)</sup>, observou-se que algumas espumas de poliuretano utilizadas na lavagem doméstica de louças apresentavam o mesmo desempenho de sorção que a espuma para colchão anteriormente utilizada. Decidiu-se então, estudar o comportamento de sorção de diferentes fabricantes desse tipo de espuma, disponíveis em estabelecimentos comerciais da cidade do Rio de Janeiro, para o sistema índio-iodeto. Os experimentos foram realizados conforme o procedimento geral, sendo que as condições de extração foram inicialmente estabelecidas de forma não criteriosa, visando-se apenas a uma avaliação qualitativa dessas espumas. A tabela 4.3.1 apresenta os resultados obtidos em função do percentual de extração de índio e as condições de extração usadas. As espumas testadas e os respectivos fabricantes foram:

- 1) 3M do Brasil (S.P.) - Marca Scotch-Brite.  
Amarela lisa (lavagem doméstica).
- 2) Plastispuma Rio Ind. e Com. Ltda (R.J.) - Marca Crespa (Plá).  
Verde crespa, rosa crespa e rosa lisa (lavagem doméstica).
- 3) Bettanin Industrial S.A.(R.S.) - Marca Sfreg  
Verde crespa, amarela crespa e amarela lisa (lavagem doméstica)

- 4) Limppano S.A.(S.P.)  
Amarela lisa (lavagem doméstica)
- 5) Orniex S.A.(S.P.) - Marca Esponjex  
Azul lisa (lavagem doméstica)
- 6) Metalonita Ind. Brasileira Ltda - Marca Pass Limp  
Amarela lisa (lavagem doméstica)  
Azul e branca lisa (colchonete)

Tabela 4.3.1: Percentual de extração de algumas EPU's comerciais\*.

| Marca da espuma                            | Extração %  | Marca da espuma                        | Extração %  |
|--|-------------|--|-------------|
| <b>Scotch-Brite</b><br><b>Amarela lisa</b> | <b>98,4</b> | <b>Limppano</b><br><b>Amarela lisa</b> | <b>96</b>   |
| Crespa-(Plá)                               |             | <b>Sfreg</b>                           |             |
| Verde crespa                               | 89          | <b>Amarela lisa</b>                    | <b>98,8</b> |
| Rosa crespa                                | 87          | Amarela crespa                         | 89          |
| Rosa lisa                                  | 87          | Verde crespa                           | 89          |
| Pass Limp                                  |             | Esponjex                               |             |
| Azul - colchonete                          | 84          | Azul lisa                              | 86          |
| Branca - colchonete                        | 46          |  |             |

\*Condições de extração: massa de EPU: 0,055 g,  $\text{In } 2,18 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ , KI  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ , volume de extração: 0,020 L, tempo de extração: 30 min.

Observa-se que as espumas para lavagem doméstica do tipo crespa apresentaram um desempenho inferior comparativamente as do tipo lisa (cerca de 90 % de extração em média para a EPU). A capacidade de absorção das espumas utilizadas para confecção de colchonetes foi também inferior. As espumas do tipo lisa, para lavagem de louça doméstica, foram as mais eficientes. Entretanto, este mesmo tipo de espuma apresentou percentuais de extrações diferentes, o que se deve provavelmente, conforme relatado no capítulo 3, ao preparo e composição das espumas por diferentes fabricantes. A Marca Scotch-Brite, fabricada pela 3M, foi escolhida, entre as mais eficientes, devido a ter maior circulação no mercado interno e externo, ter sistema da qualidade implantado na empresa, ter apresentado, para diferentes lotes de fabricação, resultados reprodutíveis para o percentual de extração de índio de meio iodeto, além de ter sido investigada por Jesus<sup>(107)</sup> para o sistema Zn-SCN/EPU. Entretanto, somente alguns dados das propriedades da espuma 3M foram fornecidos pelo fabricante, para que se pudesse relacionar melhor as propriedades mecânicas e da estrutura celular, de diferentes EPU's flexíveis do tipo poliéter, com os dados obtidos experimentalmente, para o

percentual de extração, cinética e capacidade, de diferentes sistemas sortivos. De forma a se avaliar melhor o comportamento de sorção de diferentes espumas foram reunidos na tabela 4.3.2 os dados experimentais obtidos para o sistema índio-iodeto e os obtidos por Jesus<sup>(107)</sup> (Co ou Zn-SCN) e Carvalho<sup>(84)</sup> (Ga-Cl), com as respectivas especificações dos fabricantes. É interessante observar que para diferentes sistemas sortivos, as espumas VULCAN 201/ 202, TRORION (TR 110) e 3M apresentaram o melhor desempenho comparativamente às demais e dentre um mesmo sistema (Co-SCN), o mesmo percentual de extração para estas espumas. Este fato já permite se tentar correlacionar algumas das especificações fornecidas com um melhor desempenho de sorção e estabelecer, desta forma, parâmetros mensuráveis para seleção das espumas poliéteres comerciais. Sob o ponto de vista da cinética, as espumas devem ser flexíveis e de células abertas. Espumas mais rígidas possuem maior número de ligações cruzadas, o que dificulta a transferência de massa das espécies. Medidas das propriedades de alongamento e resiliência indicam o grau de flexibilidade da espuma e medidas da passagem de ar, o grau da abertura celular. As espumas Vulcan 230 e Trorion 2803 apresentaram maior valor de resiliência e alongamento e portanto, maior flexibilidade; entretanto, isto não justificou, comparativamente, uma melhor performance dessas espumas. A medida da passagem de ar foi maior para Vulcan 120, Vulcan 201/202 e Trorion 110, entretanto Vulcan 230 apresentou uma maior eficiência para Co-SCN que Vulcan 120, com menor passagem de ar. O tamanho da célula ( $n^\circ$  de células/cm linear) parece ser o fator determinante, como já havia sido observado por Jesus<sup>(107)</sup>, seguido da passagem de ar, uma vez que as EPUs com maior tamanho celular, foram também as que apresentaram maior eficiência sortiva. Especificação posteriormente fornecida para a espuma da 3M, com tamanho celular entre 10-14 células/cm linear, corrobora com esta argumentação. Desta forma, espumas de poliuretano à base de poliéter, com densidade entre 19 a 25  $\text{kg m}^{-3}$ , resiliência em média de  $43 \pm 3 \%$ , passagem de ar entre 4-6  $\text{cm}^3 \text{ min}^{-1}$  e tamanho celular entre 10-14 células/cm linear parecem ser as mais apropriadas para serem utilizadas como sorventes. Os dados experimentais, relativos ao grau de expansão, são úteis para prever o comportamento das espumas em diferentes meios, em processos em coluna. Também neste caso, as referidas espumas destacaram-se, tendo apresentando comportamento similar.

Um outro aspecto a se analisar é quanto as diferentes capacidades de sorção (ou % de extração) apresentadas pelos sistemas. Como visto no capítulo 3, a eficiência de sorção, conforme a natureza da espécie sorvida (polar ou apolar) e do mecanismo de sorção envolvido, poderá também depender do tipo de polioli (poliéter ou poliéster). Mecanismos de sorção envolvendo complexos metálicos aniônicos, do tipo extração por solvente, como o sistema Ga-HCl/EPU ou cátion quelação, como o sistema Co ou Zn-SCN/EPU, possuem maior capacidade sorvida para espumas poliéteres. Entretanto, ao se comparar as capacidades de sorção dos sistemas, sobressai a elevada capacidade de sorção do sistema gálio frente aos demais. Vilar<sup>(56)</sup>, no livro “Química e Tecnologia dos Poliuretanos”, cita que geralmente as espumas flexíveis convencionais (para colchões, estofados e esponjas) são à base de polioli poliéter, obtidos a partir da reação da glicerina e óxido de propileno, podendo ter também teores de óxido de etileno variáveis até 15%, no caso de espumas mais macias. Hamon et al<sup>(64)</sup> já haviam observado um aumento crescente da sorção de  $\text{Co}(\text{NCS})_4^{2-}$ , em espumas de poliuretano à base de poliéter, contendo proporções crescentes de óxido de polietileno, relativamente ao óxido de polipropileno, na composição do poliéter, e atribuíram à maior liberdade da porção polietileno, em assumir a configuração helicoidal e promover a quelação de cátions e portanto, também de ânions. Pode-se pressupor portanto, que uma capacidade maior de sorção poderá ser obtida se espumas de poliuretano à base de poliéter com composição 100% de óxido de polietileno forem utilizadas para sorção de complexos metálicos aniônicos, pelo mecanismo tipo cátion-quelação. Já no caso de um mecanismo tipo extração por solvente, como o do sistema Ga-Cl/EPU, importa a protonação do oxigênio básico do poliéter, seja do polietileno ou do polipropileno e como não há diferença de hidrofobicidade entre as espumas, o comportamento da sorção deverá ser igual, quaisquer que sejam as variações na composição do poliéter.

A partição de um determinado soluto entre a fase aquosa e um sorvente, como a espuma de poliuretano, é influenciada por vários fatores, a começar pela natureza hidrofóbica de sua matriz polimérica, possuindo vários grupos funcionais polares, e a diversidade de possibilidades de interação com espécies químicas distintas, por diferentes mecanismos. As espumas de poliuretano portanto, ao contrário de muitos sorventes sólidos, como resinas de troca iônica ou quelante, geralmente não permitem predizer, através de um modelo, a partição de um soluto

entre as fases. Ainda que uma espuma comercial tivesse a sua composição e propriedades bem caracterizadas e adequadas para ser utilizada como material de sorção, sistemas ainda não investigados deveriam ser individualmente caracterizados, pois parâmetros como a capacidade de sorção por exemplo, podem divergir bastante entre diferentes sistemas.

Tabela 4.3.2.: Especificação e dados experimentais obtidos para diferentes tipos de EPU flexíveis do tipo poliéter.

|  | VULCAN<br>120 | VULCAN<br>201/202                    | TR<br>110            | 3 M              | VULCAN<br>230  | TR<br>2803        |
|--|---------------|--------------------------------------|----------------------|------------------|----------------|-------------------|
| Densidade<br>Aparente<br>(Kg.m <sup>-3</sup> )   | 11-12         | 19-20                                | 22-23                | 20-25            | 22-23          | 23-25             |
| Passagem de ar<br>(cm <sup>3</sup> .min <sup>-1</sup> )                                    | 4-6           | 4-6                                  | 4-6                  | –                | 3-5            | 3-5               |
| Resiliência %  | 40            | 42                                   | 43                   | –                | 45             | 46                |
| Alongamento<br>(Ruptura%)  | 160           | 180                                  | 170                  | –                | 200            | 210               |
| Nº de células<br>por cm linear   | 8-10          | 10-12                                | 10-12                | 10-14            | 10-12          | 8-10              |
| Flamabilidade<br>(mm/min)  | 250           | 250                                  | 250                  | 250              | 250            | 250               |
| Aplicação  | colchão       | Colchões/<br>Estofamento             | Esponjas<br>em geral | Esponja<br>Louça | –              | Esponjas          |
| Sistema Zn<br>Co,Zn-KSCN/EPU – Mecanismo Tipo Cátion Quelação <sup>(107)</sup>             |               |                                      |                      |                  |                |                   |
| %Extração Co<br>e Zn,<br>Capacidade<br>(mol Zn/Kg<br>EPU)                                  | 57,9(Co)<br>– | 79,5 (Co)<br>98,3 (Zn)<br>0,016 (Zn) | 80,2 (Co)<br>–       | 79,4 (Co)<br>–   | 73,1 (Co)<br>– | 17,2<br>(Co)<br>– |
| Sistema Fe e Ga<br>Fe ou Ga-HCl/EPU – Mecanismo Tipo Extração por solvente <sup>(84)</sup> |               |                                      |                      |                  |                |                   |
| Capacidade<br>(mol Fe e Ga<br>/Kg EPU)   | 0,73 (Fe)     | 1,45 (Fe)<br>1,86(Ga)<br>E%=97(Ga)   | –                    | –                | 1,1 ( Fe)      | –                 |
| Sistema In<br>In-Iodeto/EPU*   |               |                                      |                      |                  |                |                   |
| %Extração In   | –             | –                                    | –                    | 98,4             | –              | –                 |
| Capacidade<br>(mol In/Kg<br>EPU)   | –             | –                                    | –                    | 0,16             | –              | –                 |
| Gráu de Expansão**   |               |                                      |                      |                  |                |                   |
| H <sub>2</sub> O   | 12            | 12                                   | 12                   | 10               | –              | 33                |
| HCl 6M   | 30            | 35                                   | 31                   | 32               | –              | 35                |
| NaOH 2M  | 10            | 16                                   | 15                   | 14               | –              | 24                |
| KSCN 1M  | 15            | 25                                   | 24                   | 23               | –              | 33                |
| NaCl 1M  | 17            | 20                                   | 16                   | 16               | –              | 32                |
| Etanol 50%   | 25            | 18                                   | 21                   | 17               | –              | 38                |
| Etanol 80*   | 40            | 18                                   | 21                   | 18               | –              | 38                |

\*Dados preliminares obtidos neste trabalho.

\*\*Volume ocupado por 0,5 g EPU triturada e seca, em 0,1L das soluções, após 24 horas. Condições Extração: Sistema (Co ou Zn)–SCN e In–I; massa EPU = 0,055g, volume= 0,020 L, tempo =10min; Sistema Ga–Cl; massa EPU = 0,5g, volume = 0,1 L, tempo = 30 min.

## 4.4 Resultados e Discussão

### 4.4.1 Efeito de meio ácido e básico na sorção de índio

O efeito de meio ácido ou básico foi avaliado após extração de soluções contendo uma concentração de  $\text{In}$   $2,18 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  e  $\text{KI}$   $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  em um volume de  $2,0 \times 10^{-2} \text{ L}$ , por 20 minutos.

O meio ácido foi ajustado na faixa entre  $2,5 \times 10^{-3}$  a  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ , por adição adequada de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . O sistema apresentou sorção máxima e constante sob estas condições, não se verificando dependência da acidez do meio, embora com o aumento da concentração do ácido, uma quantidade maior de tiosulfato de sódio fosse necessária para manter a concentração de iodeto em solução e evitar uma diminuição do percentual de extração de índio devido a ocupação dos sítios de sorção da espuma pelo iodo.

A sorção do sistema foi investigada em meio de  $\text{NH}_4\text{OH}$  ajustando-se o pH da solução para cerca de 6,0 com  $\text{NaOH}$ , seguida de adição de solução de hidróxido de amônia para fornecer uma concentração final entre  $10^{-4}$  a  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . Os resultados apresentaram uma eficiente e máxima extração de índio na faixa de  $\text{NH}_4\text{OH}$  entre  $10^{-4}$  a  $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ , inclusive também, para a solução ajustada em  $\text{pH} = 6,0$ . Um decréscimo de cerca de 75% ( $E \% = 24,5$ ) em meio  $\text{NH}_4\text{OH}$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  entretanto, foi observado e deve-se provavelmente, a formação e competição de hidroxocomplexos de índio com o iodeto. Embora o comportamento de sorção do sistema admita uma ampla faixa de condições de trabalho, uma concentração adequada de ácido sulfúrico de  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  foi escolhida para ser utilizada em todos os experimentos, a não ser quando tenha sido especificamente estabelecida uma outra concentração.

#### 4.4.2

##### Efeito da concentração de iodeto na sorção de índio

De forma a se estabelecer a concentração ótima de iodeto para se atingir o coeficiente de distribuição máximo para o sistema,  $4,36 \times 10^{-6}$  mols de In em 0,02 L de soluções de iodeto de potássio, na faixa de concentração entre 0,05 a 0,8 mol  $\text{L}^{-1}$ , foram extraídos pela EPU por 20 minutos. O efeito da concentração de iodeto na sorção do índio é apresentado na figura 4.4.2. O coeficiente de distribuição (D) aumentou de  $52,9 \pm 0,5 \text{ L kg}^{-1}$  em uma concentração de iodeto de potássio 0,05 mol  $\text{L}^{-1}$  para  $(2,1 \pm 0,3) \times 10^4 \text{ L kg}^{-1}$  em 0,7 mol  $\text{L}^{-1}$ , permanecendo constante. A dependência com a concentração de iodeto indica que espécies complexas de iodeto de índio estão envolvidas no processo de sorção.

Nas condições de extração utilizadas, uma concentração de KI 0,7 mol  $\text{L}^{-1}$ , foi estabelecida como ótima para a sorção de índio pela espuma.

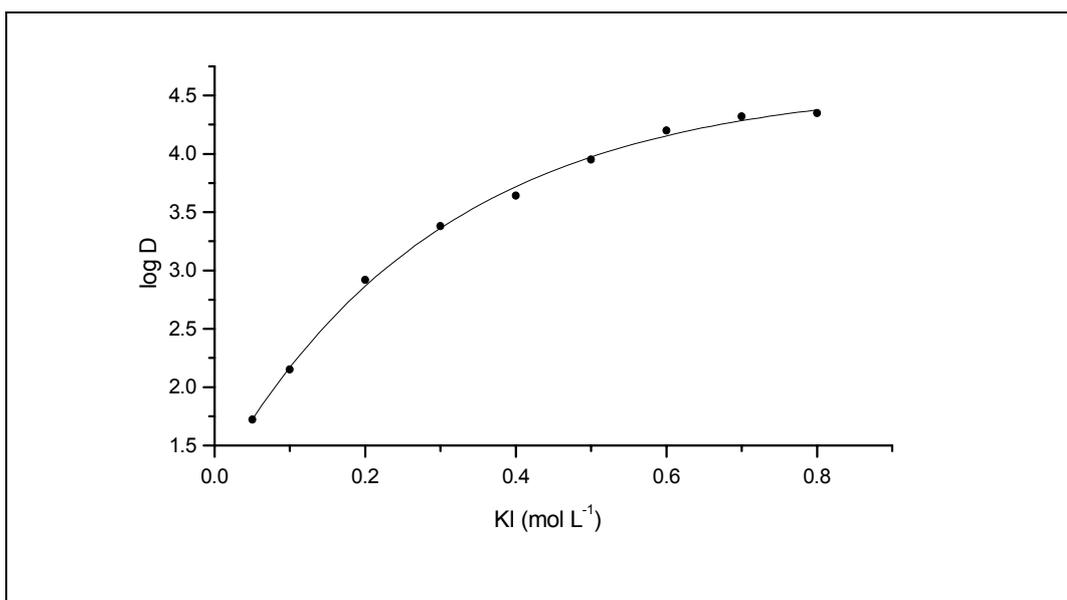


Figura 4.4.2: Efeito da concentração de KI na sorção do sistema  $\text{In(III)}_n$ -EPU. Condições: massa EPU: 0,055 g, In  $2,18 \times 10^{-4}$  mol  $\text{L}^{-1}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 0,1 mol  $\text{L}^{-1}$ , vol.:  $2,0 \times 10^{-2}$  L, t = 20 min.

### 4.4.3 Cinética de sorção

A velocidade com que uma substância (sorvato) em fase aquosa é removida para uma fase sólida (sorvente) é controlada principalmente por três processos: a difusão ou transferência de massa do soluto para a camada de fluido que circunda a partícula do sorvente; a difusão no filme ou difusão do soluto na interface entre as fases líquida e sólida para o sólido e a sorção do soluto nas superfícies internas dos poros do sorvente. O processo mais lento entre os três determinará a velocidade da reação de sorção. Geralmente, a sorção do soluto nos sítios da superfície interna ocorre quase instantaneamente e tem pouco efeito na velocidade total do processo. A transferência de massa do soluto da solução para a camada de fluido ao redor da partícula poderá ocorrer um pouco devagar mas normalmente é estimulada pela agitação manual ou mecânica do sistema de sorção. Assim, a difusão do soluto através da superfície do sorvente ou difusão no filme, usualmente é o fator limitante da velocidade de sorção e neste caso, o gradiente de concentração do soluto através da superfície do sorvente terá grande influência na velocidade de sorção, pois uma vez que os sítios mais superficiais do sorvente são rapidamente ocupados, a velocidade de sorção tende a diminuir pela necessidade e maior dificuldade do soluto em difundir mais internamente para encontrar sítios de sorção disponíveis. Este comportamento pode ser ilustrado na figura 4.4.3., onde é apresentada a dependência do tempo de contato entre as fases (de 1 a 30 minutos) para se alcançar o equilíbrio de sorção do sistema. Logo no primeiro minuto observa-se um elevado percentual de extração de 86 %, atingindo cerca de 96% no segundo minuto, sendo o equilíbrio do sistema alcançado mais vagorosamente, após 5 minutos de agitação mecânica.

A cinética de extração depende ainda da temperatura e das condições em que o experimento é realizado; assim que, variações da massa da EPU, bem como do volume da fase aquosa, alteram a velocidade de sorção do sistema e o tempo para se atingir o equilíbrio.

O experimento foi realizado utilizando-se 0,02 L de uma solução contendo  $2,18 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  de índio em meio de iodeto de potássio  $0,7 \text{ mol L}^{-1}$  e 0,055 g de espuma. Um tempo de agitação de 10 minutos foi estabelecido como apropriado para garantir máxima extração.

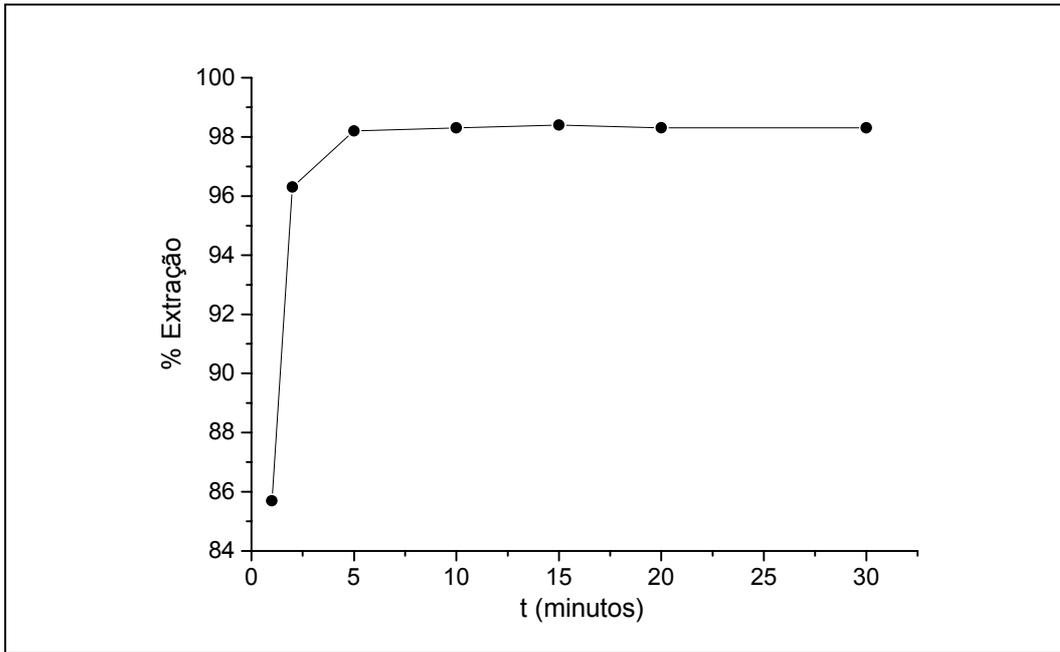


Figura 4.4.3: Efeito do tempo de agitação na sorção do sistema. Condições: massa EPU: 0,055 g,  $\text{In}$   $2,18 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\text{KI}$   $0,7 \text{ mol L}^{-1}$ , vol.:  $2,0 \times 10^{-2} \text{ L}$ .

#### 4.4.4

#### Efeito de sulfato, cloreto e nitrato no sistema de sorção

Para possibilitar uma melhor observação dos efeitos da adição dos sais à base de sulfato, cloreto e nitrato na sorção do sistema, este estudo foi realizado em meio KI  $0,3 \text{ mol L}^{-1}$  /  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ . Mantiveram-se constantes os demais parâmetros otimizados, seguindo-se o procedimento geral de extração.

Os resultados apresentados na figura 4.4.4 assinalam para uma competição entre os complexos de índio formados com sulfato e cloreto e o complexo com o iodeto. Uma queda acentuada é observada para a sorção de In com o aumento da concentração de cloreto. O perfil apresentado para a curva em meio sulfato, apresentando um patamar a partir das concentrações  $0,5$  e  $0,6 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , sugere a ação de efeitos contrários no sistema de sorção, um causado pelo aumento da força iônica devido a adição do próprio sal, favorecendo a sorção do iodeto de índio, e o outro devido a complexação com o sulfato propriamente. Para uma razão 1:1 entre a concentração de iodeto relativamente a de cloreto e sulfato ( $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ ), o percentual de extração decresce de  $82,5 \%$  para respectivamente,  $32,0$  e  $39,2\%$ , e para razões 1:2 ( $0,6 \text{ mol L}^{-1}$ ), para  $17,0$  e  $35,5\%$ .

Para avaliar a utilização desses sais no sistema de sorção, pode-se estimar, a partir dos resultados obtidos com KI  $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ , e considerando-se uma concentração de  $0,015 \text{ mol L}^{-1}$  de KCl ou  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , como não tendo efeito significativo sob o percentual de extração do sistema, que uma concentração mínima de iodeto, cerca de 20 vezes maior em relação aos outros dois ânions, seria necessária. Portanto, para uma concentração de KI  $0,7 \text{ mol.L}^{-1}$ , o ácido clorídrico, sendo um ácido forte, só poderá ser utilizado em concentrações menores do que  $0,035 \text{ mol L}^{-1}$ ; por outro lado, para uma concentração analítica  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  em  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , a dissociação do ácido fraco  $\text{HSO}_4^-$  fornecerá uma concentração em sulfato de apenas  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ , com uma razão 70 vezes mais favorável ao iodeto, o que permite utilizar este ácido em uma ampla faixa de concentração, nas condições ótimas estabelecidas para o sistema de sorção.

O  $\text{KNO}_3$  não interferiu no sistema de sorção, sendo ao contrário, verificado um aumento linear e crescente do percentual de extração de índio, tanto para KI  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  (de  $36,5$  para  $42,7\%$ ) como para KI  $0,3 \text{ mol.L}^{-1}$  (de  $83,0$  para  $93,0\%$ ), proporcional ao aumento da concentração de  $\text{KNO}_3$ . O aumento da força iônica

com a adição do  $\text{KNO}_3$  altera o equilíbrio das espécies de iodeto de índio em solução, além de efetivamente diminuir a atividade da água, o que é refletido por uma menor solubilidade das espécies, que mais hidrófobas, são mais facilmente extraídas para a espuma de poliuretano.

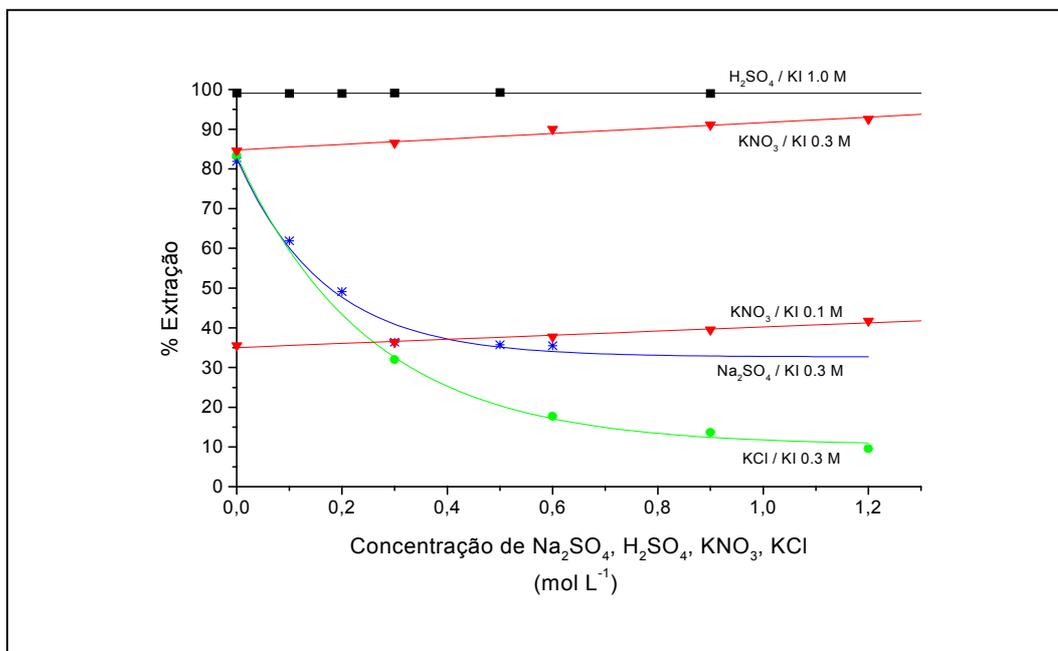


Figura 4.4.4: Efeito da concentração de  $\blacksquare$   $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\blacktriangledown$   $\text{KNO}_3$ ,  $*$   $\text{Na}_2\text{SO}_4$  e  $\bullet$   $\text{KCl}$ . Condições: massa EPU: 0,055 g,  $\text{In}$   $2,18 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\text{KI}$   $0,3 \text{ mol L}^{-1}$  /  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $1,5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\text{vol.} = 2,0 \times 10^{-2} \text{ L}$ ,  $t = 10 \text{ min}$ .

#### 4.4.5 Efeito da variação do volume da fase aquosa

O efeito da variação do volume da fase aquosa na sorção do sistema foi verificado, na faixa entre 0,025 a 0,75 L, para soluções contendo  $4,36 \times 10^{-6}$  mols de In em KI  $0,7 \text{ mol L}^{-1}$ , utilizando-se uma massa de EPU de 0,120 g e agitação mecânica por 30 minutos.

A equação 4.4 pode ser expressa em termos do percentual de extração em função da dependência da razão entre a massa da espuma (W) e o volume da fase aquosa (V) como:

$$E \% = \frac{100 D}{D + V/W} \quad (\text{Equação 4.4a})$$

Uma vez que D (coeficiente de distribuição) é constante e mantendo-se W constante, o percentual de extração em condições de equilíbrio, dependerá somente do volume da fase aquosa. A figura 4.4.5 apresenta os resultados obtidos experimentalmente e a curva teórica obtida a partir da eq 4.4a. Esta equação representa uma hipérbole; entretanto, para valores elevados de D, pode-se constatar que o efeito do volume será menos pronunciado e a curva obtida assemelha-se a uma reta. Verifica-se que até cerca de 0,1 L a curva experimental acompanha a teórica e depois se desvia progressivamente com o aumento do volume. Este efeito deve-se provavelmente, a uma cinética de sorção mais lenta na transferência de massa das espécies de índio da solução para o fluido ao redor das partículas de espuma e uma vez que o tempo de agitação do sistema foi mantido constante para todas as condições de volume, reflete um afastamento das condições ideais de equilíbrio do sistema.

A aplicação prática do efeito do volume, em vista da rápida cinética de sorção do sistema, permite a pré-concentração de quantidades traços das espécies em solução, com elevados fatores de pré-concentração, mesmo com menor eficiência de sorção ou fazendo-se uso de condições fora do equilíbrio, se for conveniente.

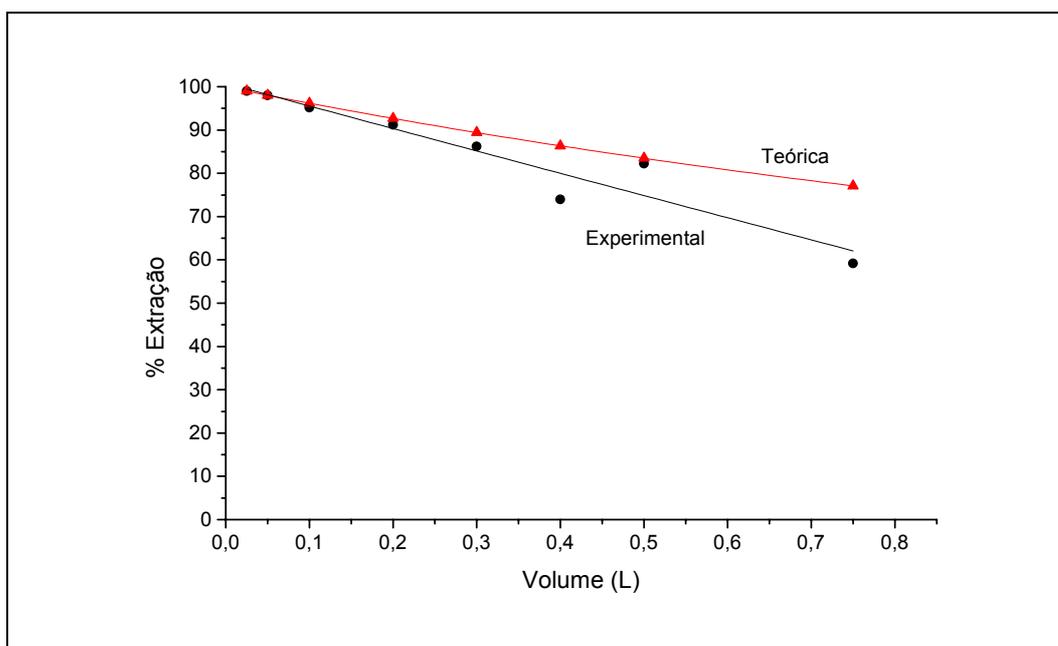
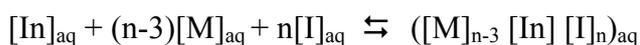


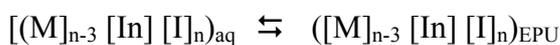
Figura 4.4.5: Efeito da variação do volume da fase aquosa. Condições:  $\text{In } 4,36 \times 10^{-6}$  mols,  $\text{KI } 0,7 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ } 0,01 \text{ mol L}^{-1}$ , massa EPU: 0,120 g,  $t = 30 \text{ min}$ .

**4.4.6****Avaliação da espécie  $(\text{InI}_n)^{n-3}$  sorvida pelo sistema In-KI/EPU**

O equilíbrio de sorção dos complexos de iodeto de índio na EPU pode ser expresso em termos do equilíbrio de associação do complexo na fase aquosa (aq), com uma constante de associação  $K_a$  e de seu equilíbrio de sorção da fase aquosa para a fase do polímero, com uma constante de sorção  $K_d$ , onde  $K_a$  e  $K_d$  são respectivamente definidos nas equações abaixo como:



$$K_a = \frac{([\text{M}]_{n-3} [\text{In}] [\text{I}]_n)_{\text{aq}}}{[\text{In}]_{\text{aq}} \cdot [\text{M}]_{\text{aq}}^{(n-3)} \cdot [\text{I}]_{\text{aq}}^n} \quad (\text{Equação 4.5})$$



$$K_D = \frac{([\text{M}]_{n-3} [\text{In}] [\text{I}]_n)_{\text{EPU}}}{([\text{M}]_{n-3} [\text{In}] [\text{I}]_n)_{\text{aq}}} \quad (\text{Equação 4.6})$$

(onde M pode ser  $\text{H}_3\text{O}^+$  ou  $\text{K}^+$ )

Substituições apropriadas nas eqs. 4.5 e 4.6 levam à concentração do iodeto de índio na fase do polímero expressa na eq. 4.7 como:

$$([\text{M}]_{n-3} \cdot [\text{In}] \cdot [\text{I}]_n)_{\text{EPU}} = K_a \cdot K_d \cdot [\text{In}]_{\text{aq}} \cdot [\text{M}]_{\text{aq}}^{(n-3)} \cdot [\text{I}]_{\text{aq}}^n \quad (\text{Equação 4.7})$$

O coeficiente de distribuição D expressa a razão entre a concentração de equilíbrio de índio na EPU e na fase aquosa como:

$$D = \frac{[\text{In}]_{\text{EPU}}}{[\text{In}]_{\text{aq}}} = \frac{K_a \cdot K_d \cdot [\text{In}]_{\text{aq}} \cdot [\text{M}]_{\text{aq}}^{(n-3)} \cdot [\text{I}]_{\text{aq}}^n}{[\text{In}]_{\text{aq}}} \quad (\text{Equação 4.8})$$

A concentração total de índio na fase aquosa é definida como a soma de todas as concentrações das espécies de índio presentes na solução e pode ser expressa a partir das constantes de formação de seus iodetos complexos<sup>(18)</sup> como: (as cargas foram omitidas por simplicidade)

$$[\text{In}]_{\text{aq}} = [\text{In}]_{\text{aq}} (1 + K_1\text{I} + K_1K_2\text{I}^2 + \dots + K_1K_2\dots K_n\text{I}^n) = [\text{In}] \cdot \beta \quad (\text{Equação 4.9})$$

onde  $\beta = (1 + K_1\text{I} + K_1K_2\text{I}^2 + \dots + K_1K_2\dots K_n\text{I}^n)$

Pela substituição apropriada de  $[\text{In}_t]_{\text{aq}}$  na eq. 4.8 tem-se:

$$\beta \cdot D = K_a \cdot K_d \cdot [\text{M}]_{\text{aq}}^{(n-3)} \cdot [\text{I}]_{\text{aq}}^n \quad (\text{Equação 4.10})$$

$$\log \beta \cdot D = \log K_a \cdot K_d + n-3 \log [\text{M}]_{\text{aq}} + n \log [\text{I}]_{\text{aq}} \quad (\text{Equação 4.11})$$

Portanto, o plot  $\log$ - $\log$  de  $\beta \cdot D$  versus  $\text{KI}$  ( $\text{mol L}^{-1}$ ), como expresso pela eq. 4.11, deve ajustar-se linearmente, sendo o coeficiente angular da reta correspondente ao número de coordenação ( $n$ ). As concentrações analíticas de  $\text{KI}$  foram também corrigidas, em uma primeira aproximação, usando-se o coeficiente de atividade calculado segundo o modelo de Davies<sup>(108)</sup> e ambos os parâmetros, concentração analítica ( $c_{\text{KI}}$ ) e atividade de  $\text{KI}$  ( $a_{\text{KI}}$ ), foram utilizados para obtenção das curvas, com as devidas correspondências dos valores calculados para  $\beta$ . A tabela 4.4.6 apresenta os valores da força iônica ( $I$ ) e das atividades de  $\text{KI}$  ( $\text{mol L}^{-1}$ ) obtidas.

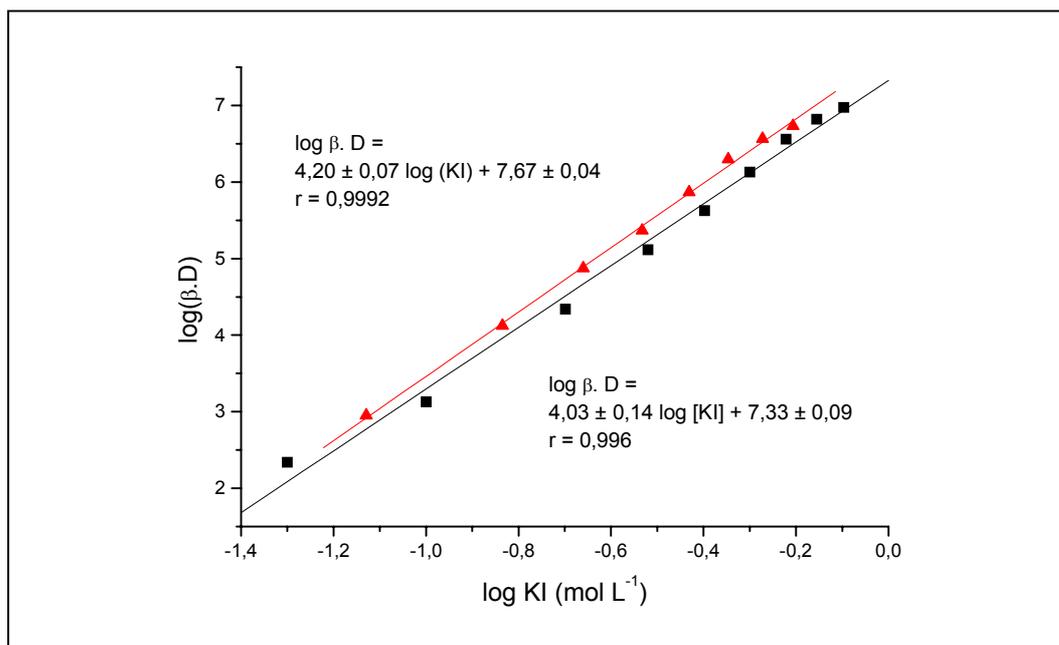


Figura 4.4.6: Log-log plot de  $\beta D$  vs  $\text{KI}$  ( $\text{mol L}^{-1}$ ). Condições: massa EPU: 0,055 g,  $\text{In}$   $2,18 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , vol.:  $2,0 \cdot 10^{-2} \text{ L}$ ,  $t = 20 \text{ min}$ .  $\blacktriangle$  ( $a_{\text{KI}}$ ),  $\blacksquare$  ( $c_{\text{KI}}$ )

As curvas lineares obtidas apresentadas na figura 4.4.6, possuem valores para ( $n$ ) de 4,03 ( $c_{\text{KI}}$ ) e 4,20 ( $a_{\text{KI}}$ ) respectivamente, e indicam a espécie  $\text{MIn(I)}_4$  como a mais provavelmente sorvida pela espuma. O resultado também indica uma sorção por complexo de associação iônica na matriz do polímero, de forma semelhante ao mecanismo de extração por solvente em meio ácido de complexos aniônicos univalentes como  $(\text{FeCl}_4)^-$  e  $(\text{AuCl}_4)^-$  em éter dietílico ou ao mecanismo

de cátion quelação proposto por Hamon et al<sup>(64)</sup>, em que anions complexos como  $(\text{InI}_4)^-$  são retidos como contra-íons aos cátions quelatados na espuma; este último mecanismo sustenta ainda, a quelação de espécies catiônicas  $\text{K}^+$  e  $\text{H}_3\text{O}^+$  permitindo também explicar, o elevado coeficiente de distribuição apresentado pelo sistema em meio básico, pela formação da espécie neutra  $\text{KInI}_4$ .

Tabela 4.4.6: Valores calculados para força iônica, coeficiente de atividade e atividade em função da concentração de KI.

| $C_{\text{KI}}$<br>(mol L <sup>-1</sup> ) | I<br>(mol L <sup>-1</sup> ) <sup>*1</sup> | $-\log f_{\pm}$ <sup>*2</sup> | $f_{\pm}$             | $a_{\text{KI}} = f_{\pm} \times C_{\text{KI}}$<br>(mol L <sup>-1</sup> ) |
|---|---|-------------------------------|-----------------------|--|
| 0,80                                      | 0,92                                      | 1,06x10 <sup>-1</sup>         | 7,78x10 <sup>-1</sup> | 0,62   |
| 0,70                                      | 0,82                                      | 1,18x10 <sup>-1</sup>         | 7,63x10 <sup>-1</sup> | 0,53   |
| 0,60                                      | 0,72                                      | 1,25x10 <sup>-1</sup>         | 7,51x10 <sup>-1</sup> | 0,45   |
| 0,50                                      | 0,62                                      | 1,31x10 <sup>-1</sup>         | 7,41x10 <sup>-1</sup> | 0,37   |
| 0,40                                      | 0,52                                      | 1,35x10 <sup>-1</sup>         | 7,33x10 <sup>-1</sup> | 0,29   |
| 0,30                                      | 0,42                                      | 1,37x10 <sup>-1</sup>         | 7,30x10 <sup>-1</sup> | 0,22   |
| 0,20                                      | 0,32                                      | 1,36x10 <sup>-1</sup>         | 7,32x10 <sup>-1</sup> | 0,15   |
| 0,10                                      | 0,22                                      | 1,29x10 <sup>-1</sup>         | 7,42x10 <sup>-1</sup> | 0,074  |
| 0,050                                     | 0,17                                      | 1,23x10 <sup>-1</sup>         | 7,54x10 <sup>-1</sup> | 0,038  |

<sup>\*1</sup>  $I = \frac{1}{2} \sum C_i \cdot (Z_i)^2 = I_{\text{H}_2\text{SO}_4} 0,10 \text{ M} + I_{\text{KI}}$ ;  $C_i, Z_i$  = concentração analítica e carga das espécies iônicas

<sup>\*2</sup> Equação de Davies:  $-\log f_{\pm} = 0,512 \cdot Z_M \cdot Z_N \cdot [(I^{1/2} / 1 + I^{1/2}) - 0,3I]$

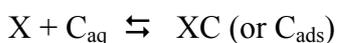
**4.4.7****Isotermas de adsorção – Efeito da concentração do índio**

A dependência da concentração de índio na sorção do sistema foi submetida a análise em termos das isotermas de Freundlich e Langmuir. Os estudos foram realizados seguindo-se o procedimento geral, sob as condições otimizadas de acidez, tempo de agitação e concentração de iodeto. A concentração de índio na solução variou de  $1,8 \times 10^{-4}$  a  $1,8 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ .

Na faixa de concentração de índio estudada os dados não se ajustaram à equação de Freundlich mas foram aplicados com sucesso à isoterma de Langmuir.

O modelo de Langmuir (1918)<sup>(106)</sup> tem sido aplicado nos estudos de sorção de solutos em vários sorventes em solução aquosa. Assume-se que a adsorção ocorre em sítios definidos do sorvente, sem interação entre as espécies sorvidas e que cada sítio pode acomodar somente uma molécula (adsorção em monocamada), com a mesma entalpia de sorção, independente da extensão superficial da sorção.

Portanto, considerando-se a reação de coordenação da superfície como abaixo:



onde X é um sítio adsorptivo na espuma de poliuretano,  $\text{C}_{\text{aq}}$  é a concentração de equilíbrio de índio na fase aquosa ( $\text{mol L}^{-1}$ ) e XC é a densidade da superfície, que também pode ser representada como a concentração de equilíbrio de índio na fase da espuma (EPU),  $\text{C}_{\text{ads}}$  ( $\text{mol g}^{-1}$ ).

A lei de ação das massas para esta reação é:

$$b = \frac{(\text{XC})}{(\text{C}_{\text{aq}})(\text{X})} \quad \text{(Equação 4.12)}$$

onde a constante b ou coeficiente de adsorção está relacionado à energia de ligação do soluto e entalpia de adsorção.

O balanço de massa para X pode ser expresso como:

$$\text{K}_S = \text{X} + \text{XC} \quad \text{(Equação 4.13)}$$

Portanto, em elevada  $\text{C}_{\text{aq}}$ ,  $\text{K}_S$  representa a saturação da espuma de poliuretano ( $\text{C}_{\text{ads}} = \text{K}_S$ ), com uma cobertura em monocamada de espécies iodeto

de índio.

A substituição apropriada e rearranjo das eqs. 4.12 e 4.13 levam à expressão da isoterma de Langmuir na eq. 4.14 e para sua forma linearizada na eq. 4.15.

$$C_{\text{ads}} = \frac{b K_S C_{\text{aq}}}{1 + b C_{\text{aq}}} \quad (\text{Equação 4.14})$$

$$\frac{C_{\text{aq}}}{C_{\text{ads}}} = \frac{1}{B K_S} + \frac{C_{\text{aq}}}{K_S} \quad (\text{Equação 4.15})$$

O plot linear de  $C_{\text{aq}} / C_{\text{ads}}$  versus  $C_{\text{aq}}$  é apresentado na figura 4.4.7. A capacidade de saturação  $K_S$  é calculada pelo inverso do coeficiente angular da reta obtida e o coeficiente de adsorção  $b$  é determinado a partir do coeficiente angular e linear. Os valores encontrados a 25°C foram de  $(0,15 \pm 0,02) \text{ mol kg}^{-1}$  e  $(7,0 \pm 1,3) \times 10^4 \text{ L g}^{-1}$ , respectivamente.

A capacidade de sorção encontrada para o sistema índio – iodeto é baixa, comparativamente aos valores de 0,5 a 1,8  $\text{mol kg}^{-1}$  encontrados por Bowen<sup>(57)</sup> (apresentados no capítulo anterior, na tabela 3.2.1). O autor cita em seu trabalho pioneiro, que todas as espumas usadas eram copolímeros do tolueno diisocianato e poli(propanodiol 1,2) de diferentes densidades, e que os experimentos foram realizados de forma aleatória para demonstrar a elevada capacidade de sorção desse material para espécies orgânicas e inorgânicas. Verifica-se, por este motivo, uma grande variação nos valores da capacidade de sorção, para um mesmo sistema de sorção, e como também não houve nenhum critério para a escolha das espumas, torna-se difícil avaliar estes resultados. Geralmente, os valores obtidos na literatura para um mesmo sistema de sorção também variam bastante. O valor para a capacidade de sorção obtido por Hamon<sup>(64)</sup> para o sistema Co-SCN/EPU, estudado criticamente quando propôs o mecanismo de cátion-quelação, foi de 0,45  $\text{mol kg}^{-1}$  e, embora em um dos experimentos realizados neste trabalho, tenha observado um aumento no coeficiente de distribuição com o aumento do teor de polietileno do poliéter, não informa, especificamente, qual o tipo do poliéter utilizado. Santana<sup>(88)</sup> utilizou também em seu trabalho, o sistema Co-SCN usando a mesma espuma Vulcan 202 utilizada por Carvalho<sup>(84)</sup> e Jesus<sup>(107)</sup> como material de sorção e obteve um valor de 0,097  $\text{mol kg}^{-1}$  para a capacidade; cita também em seu trabalho, uma outra referência em que a capacidade de sorção encontrada foi

duas vezes maior. Jesus<sup>(107)</sup>, igualmente, obteve um baixo valor para a capacidade de sorção do sistema Zn-SCN ( $0,016 \text{ mol kg}^{-1}$ ).

A capacidade de sorção obtida para o sistema In-I/EPU entretanto, não impede sua utilização em aplicações analíticas para a separação e pré-concentração de índio.

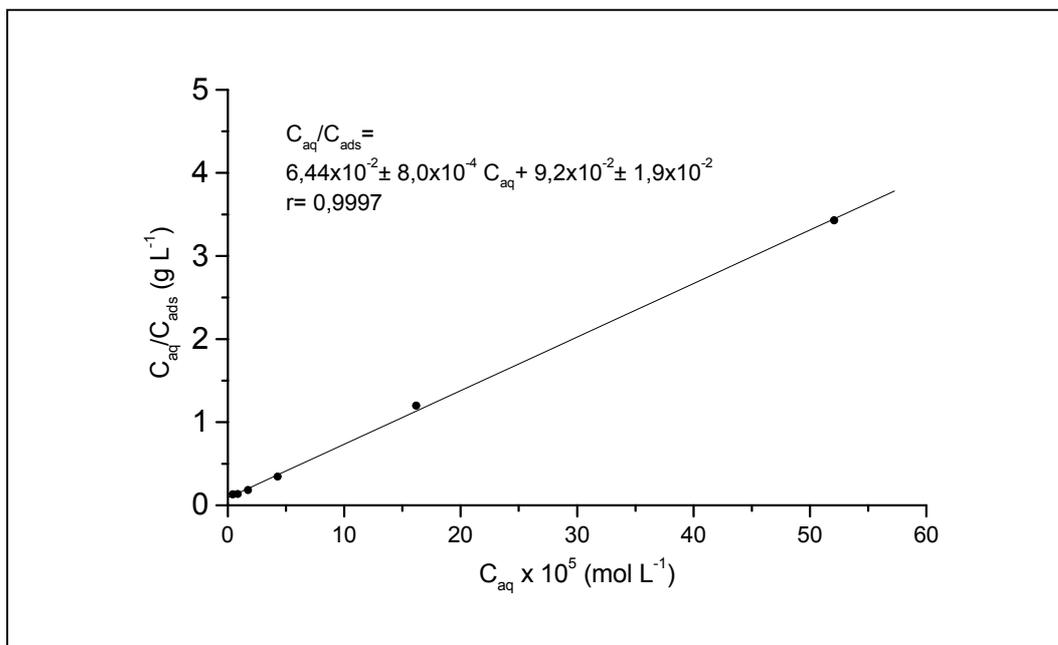


Figura 4.4.7: Isoterma de Langmuir para a sorção de iodeto de índio na EPU. Condições: massa EPU: 0,055 g,  $\text{In}$  ( $1,8 \times 10^{-3} - 1,8 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ),  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\text{KI}$   $0,7 \text{ mol L}^{-1}$ , vol.:  $2,0 \times 10^{-2} \text{ L}$ ,  $t = 10 \text{ min}$ .

#### 4.4.8

#### Efeito da variação da temperatura no sistema de sorção

O efeito da temperatura na sorção do iodeto de índio foi avaliado nas condições otimizadas, na faixa entre 298 a 358 K, usando-se a equação de Van't Hoff (eq. 4.16) para determinação dos valores da variação da entalpia ( $\Delta H$ ) e entropia ( $\Delta S$ ):

$$\log K_c = \frac{-\Delta H}{(2,303 RT)} + \frac{\Delta S}{(2,303 R)} \quad (\text{Equação 4.16})$$

onde R é a constante dos gases ( $8,3143 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ), T é a temperatura (K) e  $K_c$  é a constante de equilíbrio do sistema de sorção iodeto de índio – EPU. A constante  $K_c$  pode ser expressa pela relação de dependência entre a fração do soluto sorvida na espuma,  $F_e$ , e a fração remanescente na fase aquosa,  $1-F_e$ , sendo obtida experimentalmente, através da determinação do percentual de extração (%E) do índio sorvido na EPU, a cada temperatura estudada, conforme a eq. 4.17 abaixo:

$$K_c = \frac{(F_e)}{(1 - F_e)} = \frac{(\%E)}{(100 - \%E)} \quad (\text{Equação 4.17})$$

A fig. 4.4.8 apresenta a curva linear obtida a partir do plot de  $\log K_c$  versus o recíproco da temperatura,  $1/T$ . Os valores numéricos de  $\Delta H$  e  $\Delta S$  foram calculados do coeficiente angular e linear, respectivamente, conforme a eq. 4.16.

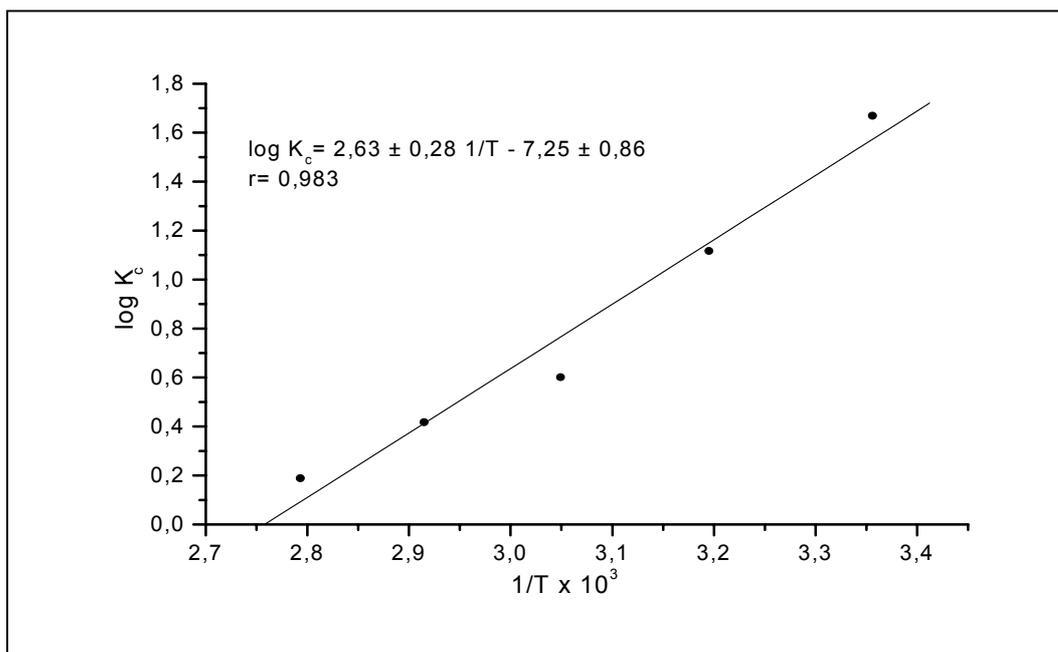


Figura 4.4.8: Plot de  $\log K_c$  vs.  $1/T$ . Condições: massa EPU = 0,055 g,  $\text{In}$   $2,18 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\text{KI}$   $0,7 \text{ mol L}^{-1}$ , vol.:  $5,0 \times 10^{-2} \text{ L}$ ,  $t = 20 \text{ min}$ .

A energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ ) foi calculada a partir das relações:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (\text{Equação 4.18})$$

$$\Delta G = -RT \ln K_c \quad (\text{Equação 4.19})$$

Os valores numéricos de  $\Delta G$  obtidos para ambas as eqs 4.18 e 4.19 são concordantes um com o outro. Os valores calculados para os parâmetros termodinâmicos do sistema encontram-se na tabela 4.4.8.

Tabela 4.4.8.: Parâmetros termodinâmicos da sorção de iodeto de índio em espuma de poliuretano

| Temperatura<br>K | Extração<br>(E)<br>% | Coefficiente de<br>Distribuição<br>(D) | Constante<br>de<br>Equilíbrio<br>(K <sub>c</sub> ) | $\Delta G$<br>kJ mol <sup>-1</sup> | $\Delta H$<br>kJ mol <sup>-1</sup> | $\Delta S$<br>kJ mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> |
|------------------|----------------------|--|--|------------------------------------|------------------------------------|--|
| 298              | 97,9                 | 4,2x10 <sup>4</sup>                    | 46,6   | -9,5                               | -50 ± 5                            | -0,140 ± 0,015                                     |
| 313              | 92,9                 | 1,2x10 <sup>4</sup>                    | 13,1   | -6,7                               |                                    |  |
| 328              | 79,9                 | 3,6x10 <sup>3</sup>                    | 4,0  | -3,8                               |                                    |  |
| 343              | 72,3                 | 2,4x10 <sup>3</sup>                    | 2,6  | -2,7                               |                                    |  |
| 358              | 60,6                 | 1,4x10 <sup>3</sup>                    | 1,5  | -1,3                               |                                    |  |

Os valores negativos encontrados para  $\Delta G$  e  $\Delta H$  indicam a natureza espontânea e exotérmica da sorção do iodeto de índio na EPU. Os valores decrescentes de  $\Delta G$  e  $K_c$  com o aumento da temperatura assinalam para um processo de sorção mais favorecido a baixas temperaturas. O valor numérico obtido para  $\Delta H$  de  $50 \pm 5$  kJ mol<sup>-1</sup> sustenta uma sorção do tipo química uma vez que a variação da entalpia relacionada à sorção física<sup>(109)</sup> é geralmente menor do que 25 kJ mol<sup>-1</sup>. Isto também ratifica a suposição de que a ligação formada entre  $(\text{InI}_4)^-$  e a EPU é do tipo associação iônica. A variação de entropia negativa encontrada para o sistema reflete uma diminuição do grau de liberdade do tetraiodo indato sorvido na EPU por associação iônica, ocasionando uma contribuição negativa da entropia, sem uma desorganização compensatória na esfera interna do complexo sorvido.

**4.4.9****Recuperação de índio da espuma de poliuretano**

A reextração de índio da espuma de poliuretano foi estudada em diferentes meios. Os experimentos foram realizados em funis de separação cilíndricos de vidro de 0,05 L de capacidade, nas condições ótimas estabelecidas para a extração. Após o processo de extração, as espumas foram separadas da fase aquosa utilizando sistema a vácuo, e diferentes soluções de reagentes ( $2,5 \times 10^{-2}$  L) foram adicionados à EPU seca no funil, para verificar a eficiência de recuperação de índio. Após 30 minutos de agitação mecânica, amostras e brancos de reagentes reextraídos foram convenientemente diluídos e alíquotas das soluções retiradas, para a determinação de índio por espectrofotometria do complexo In-PAR. Alíquotas adequadas de solução padrão de índio foram adicionadas às soluções branco, para medida comparativa do teor de índio recuperado. A tabela 4.4.9.1 apresenta os resultados obtidos para a recuperação de índio usando-se os seguintes reagentes: acetona 60%, etanol 50%, água destilada, HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>, HCl 1,0 mol L<sup>-1</sup>, HCl 1,0 mol L<sup>-1</sup> em etanol 50%, tiouréia 0,5 mol L<sup>-1</sup>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 0,3 mol L<sup>-1</sup>, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,3 mol L<sup>-1</sup>, KI 0,2 mol L<sup>-1</sup>, KI 0,5 mol L<sup>-1</sup> e NH<sub>4</sub>OH 1,0 mol L<sup>-1</sup>.

Tabela 4.4.9.1: Recuperação (%) de índio da EPU utilizando-se reagentes diversos.

| Reagente                                     | % Recuperação | Reagente   | % Recuperação  |
|--|---------------|--|----------------|
| Acetona<br>60 %                              | 86            | Tiouréia<br>0,5 mol L <sup>-1</sup>  | 83             |
| Etanol<br>50 %                               | 92            | Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub><br>0,3 mol L <sup>-1</sup>                 | 12             |
| Etanol<br>95 %                               | 20            | (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub><br>0,3 mol L <sup>-1</sup> | 54             |
| H <sub>2</sub> O                             | 86            | KI<br>0,2 mol L <sup>-1</sup>  | 16             |
| HCl<br>1,0 mol L <sup>-1</sup>               | 86            | KI<br>0,5 mol L <sup>-1</sup>  | Não reextraído |
| HCl 1,0 mol L <sup>-1</sup> /<br>Etanol 50 % | 97            | NH <sub>4</sub> OH<br>1,0 mol L <sup>-1</sup>                              | Não reextraído |

Condições: Extração: massa EPU = 0,055 g, In  $2,18 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup>, KI 0,7 mol L<sup>-1</sup>, t = 10 min., vol. =  $2,0 \times 10^{-2}$  L. Reextração: t = 30 min, vol. =  $2,5 \times 10^{-2}$  L.

Pode-se constatar que meios básicos não são eficientes para a recuperação de índio. Por outro lado, meio neutro, soluções ácidas diluídas e soluções alcoólicas e de acetona diluídas apresentaram rendimentos acima de 85 %; entretanto, etanol 95% apresentou uma queda de 70 % em relação à solução de 50%, do que se conclui que o meio aquoso é necessário para solubilizar as espécies reextraídas. O meio HCl 1,0 mol L<sup>-1</sup> em etanol 50 % foi o mais eficiente para a recuperação de índio, apresentando um rendimento total para o processo de sorção e dessorção de índio de 97 %.

Como o hidróxido de amônia não reextrai o índio da espuma, é uma opção interessante para ser utilizado como solução de lavagem da EPU, após a extração com KI. A faixa de concentração ótima de NH<sub>4</sub>OH para ser utilizada como solução de lavagem da espuma foi estudada e os resultados apresentados na tabela 4.4.9.2 indicam que o percentual de índio na espuma se mantém constante para NH<sub>4</sub>OH entre 0,01 a 1,0 mol L<sup>-1</sup>. Uma concentração de 0,03 mol L<sup>-1</sup> foi considerada adequada para ser utilizada como solução de lavagem. Além disso, este meio foi eficiente para remover algum iodo sorvido na espuma e poderá também ser útil, em concentrações mais elevadas, na reextração e separação seletiva de espécies co-extraídas com o índio que formem complexos com NH<sub>3</sub>.

Tabela 4.4.9.2: Concentração de NH<sub>4</sub>OH e % de In retido na EPU

| NH <sub>4</sub> OH (mol L <sup>-1</sup> ) | % In EPU |
|---|----------|
| 1,0                                       | 99       |
| 3,0x10 <sup>-1</sup>                      | 98,0     |
| 1,0x10 <sup>-1</sup>                      | 98,0     |
| 5,0x10 <sup>-2</sup>                      | 99,0     |
| 3,0x10 <sup>-2</sup>                      | 99,7     |
| 1,0x10 <sup>-2</sup>                      | 99,0     |
| 0,5x10 <sup>-3</sup>                      | 96,0     |
| 1,0x10 <sup>-3</sup>                      | 87,0     |

#### 4.4.10 Cinética de reextração de índio da EPU

A cinética de reextração de índio da espuma foi investigada numa faixa de tempo entre 2 e 30 minutos, utilizando-se o meio  $\text{HCl}$   $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  em etanol 50 %, conforme procedimento descrito na seção 4.4.9. Os resultados obtidos, apresentados na figura 4.4.10, indicam também uma rápida cinética de dessorção de índio, sendo atingido um tempo ótimo para a reextração de índio após 10 minutos.

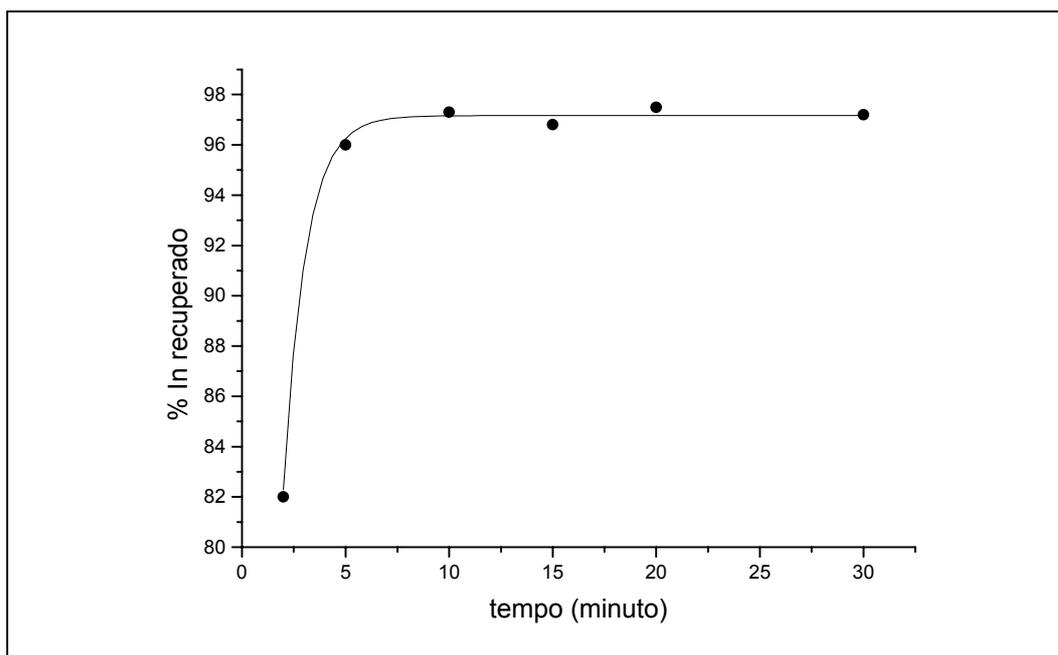


Figura 4.4.10: Cinética de reextração de índio em meio  $\text{HCl}$   $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  em etanol 50%. Condições: Extração: massa EPU =  $0,055 \text{ g}$ ,  $\text{In}$   $2,18 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\text{KI}$   $0,7 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $t = 10 \text{ min.}$ ,  $\text{vol.} = 2,0 \times 10^{-2} \text{ L}$ . Reextração:  $\text{vol.} = 2,5 \times 10^{-2} \text{ L}$

#### 4.4.11

#### Avaliação do comportamento do sistema In-I/EPU na presença de cátions e ânions

A avaliação do comportamento do sistema In-I/EPU na presença de cátions e ânions foi realizada qualitativamente por espectrometria de fluorescência de raios-X (FRX), através da análise por varredura espectral dos elementos, diretamente na espuma. Neste procedimento<sup>(85)</sup>, após a extração, a espuma é separada por filtração a vácuo sobre papel de filtro circular, descartando-se a solução. O papel de filtro (filtragem rápida, sem cinzas) com a espuma, é então colado sobre acetato, coberto com filme Mylar® e enviado para análise por fluorescência de raios-X. A figura 4.4.11 ilustra as etapas do procedimento utilizado.

Os experimentos foram realizados, nas condições otimizadas para o sistema, seguindo-se o procedimento geral de extração. Soluções em meio KI 0,7 mol L<sup>-1</sup> contendo,  $2,18 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup> de índio (0,5 mg) e 5,0 mg dos elementos alumínio (III), ferro (II), ferro (III), zinco (II), níquel (II), cobalto (II), manganês (II), gálio (III), cádmio (II), e chumbo (II), respectivamente, foram agitadas por 20 minutos, usando-se uma massa de EPU de 0,120 g.

Os resultados obtidos por FRX, não acusaram a presença de Al, Fe(II), Zn, Ni, Co, Mn, e Ga nas linhas características dos elementos, concluindo-se portanto, que não são extraídos pelo sistema nas condições utilizadas e não interferem na sorção do índio pela espuma. O iodeto reduz o Fe (III) a Fe (II) em meio ácido, sendo oxidado a iodo e deve ser reduzido, antes da adição de KI, para evitar a ocupação dos sítios de sorção da espuma pelo iodo. Chumbo (em meio HNO<sub>3</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup>) e cádmio são co-extraídos. A influência de alguns ânions foi investigada. Índio não é sorvido pela espuma na presença de 0,01 mol L<sup>-1</sup> de fluoreto, citrato e EDTA, formando provavelmente, complexos mais estáveis com estes ânions, em detrimento do iodeto. Cloreto e sulfato não interferem até razões de concentrações de cerca de 1:20, em relação à concentração de iodeto. Concentrações de tiosulfato de sódio menores do que 0,1 mol L<sup>-1</sup>, ácido ascórbico até 0,8 mol L<sup>-1</sup> e nitrato até 1,2 mol L<sup>-1</sup> não interferem na sorção do índio pela espuma.

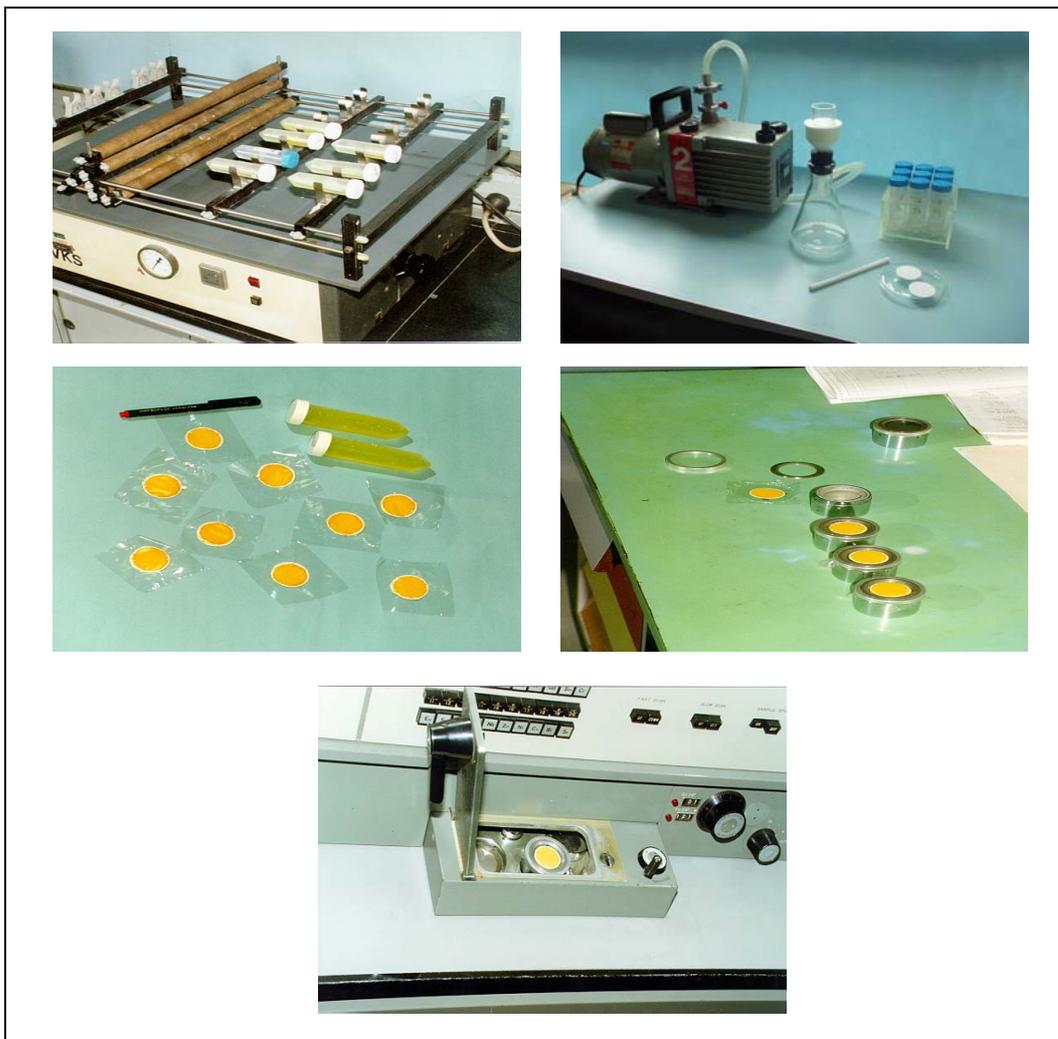


Figura 4.4.11: Fotos ilustrativas da preparação das amostras para análise por FRX.