

DETERMINAÇÃO ESPECTROMÉTRICA DE CÁTIOS DE FERRO EM ÁGUA EXTRAÍDOS POR D2EHPA

Arthur de Brito Silva ¹, Marcel Felipe Alves de Souza ², Silvéria Neves de Paula e Souza ³, e Fernando Mota de Oliveira ⁴.

1 Arthur de Brito Silva, Química, IFMG Campus Betim, Betim – MG; arthurdebrito2016@gmail.com

2 Marcel Felipe Alves de Souza, Química, IFMG Campus Betim, Betim – MG

3 Silvéria Neves de Paula e Souza, Química, IFMG Campus Betim, Betim – MG

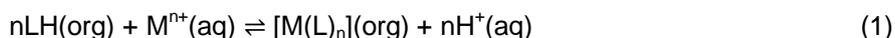
4 Fernando Mota de Oliveira: Pesquisador do IFMG, Campus Betim; fernando.mota@ifmg.edu.br

RESUMO

O elemento ferro (Fe) está presente em diferentes processos do cotidiano, bioquímicos e químicos, de interesse econômico e social. Por esta presença e atuação, há a necessidade do monitoramento de Fe contido em diferentes matrizes, dentre as quais pode-se citar água, alimentos, solo, ligas metálicas, entre outros. A detecção e determinação de ferro pode ser feita a partir de diversas metodologias e com a aplicação de vários métodos ou técnicas. Exemplos comuns são titulometrias, espectrometrias, potenciometrias, voltametrias, etc. Contudo, a depender da matriz na qual o elemento se encontra e de sua concentração, a metodologia suficiente pode não estar disponível para aplicação, pela complexidade e/ou custo dos equipamentos envolvidos ou por demandar formação específica do analisador. Na metalurgia, o sistema bifásico contendo ácido di(2-etil-hexil) fosfórico (D2EHPA) possui ampla aplicação na extração e separação de cátions metálicos. Neste sistema prótons de D2EHPA são trocados por cátions metálicos formando complexos. No presente trabalho observou-se que o D2EHPA forma com Fe(III) complexos capazes de absorver luz ultravioleta. Assim, tal propriedade foi investigada com o objetivo de detecção e determinação desses cátions. As análises demonstraram relações lineares entre absorvância e concentração de cátions na ordem de 10^{-6} mol/L. Os estudos de recuperação feitos para os cátions em água destilada demonstraram que a solução padrão preparada tinha sua composição alterada com o tempo, o que também foi observado pela intensificação de sua cor amarela. Assim, a solução padrão foi estabilizada utilizando ácido ascórbico em excesso. Neste sentido, alcançou-se recuperação igual a 94,4% ($\pm 3,2$) e desvio de 5,34% nos estudos de repetibilidade. A metodologia ainda será aplicada para detecção e determinação de ferro em outras amostras.

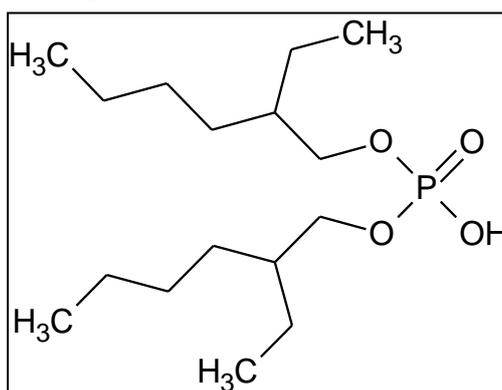
INTRODUÇÃO:

O extratante ácido di(2-etil-hexil) fosfórico (D2EHPA, Figura 1) atua como extratante de cátions em sistemas bifásicos de acordo com a seguinte reação genérica (WILSON et al., 2014):



Onde a espécie LH(org) consiste no extratante em fase orgânica. Portanto, troca-se cátions metálicos por cátions H^+ e a reação é deslocada para a direita ao se adicionar base à fase aquosa (consumo de H^+).

Figura 1: Estrutura do D2EHPA.



O D2EHPA tem demonstrado capacidade de separação para diferentes metais, entre eles Nd (BATCHU, BINNEMANS, 2018), Zn, Ni, Fe, Mo, Ca, Cr, K, Mn, Mg (VIROLAINEN et al., 2013; MARTINS et al., 2019), Ti (SILVA et al., 2008), La, Ce e Pr (KUMARI et al., 2019). Em fase orgânica há o seguinte equilíbrio envolvendo as formas monômeras e dímeras (DYRSSEN, 1957):



Sendo que, com o cátion Fe^{3+} , ocorre complexação de acordo com (ISLAM, BISWAS, 1981):



O ferro (Fe) é um micronutriente presente no corpo humano, essencial para a vida, presente na hemoglobina, mioglobina, citocromos e enzimas. Sendo assim, a falta desse micronutriente causa danos à saúde sendo, provavelmente, a deficiência nutricional mais comum na população mundial (BERDANIER, ZEMPLI, 2009). Portanto, pesquisas ainda são realizadas no sentido de desenvolver medicamentos e estratégias para tratamento de anemia (ALLEYNE et al., 2008; ÖZDEMIR, 2014; FRIEDRISH, CANÇADO, 2015) e no sentido de possibilitar melhores vias para adição de Fe à alimentos (KAZEMI-TAKOOH, VARIDI, 2021).

Além disso, o Fe tem sido combinado com diferentes elementos no desenvolvimento de ligas para diferentes propósitos, como na fabricação de chapas de aço de alta resistência para aplicações automotivas (PETROV, SIDOR, KESTENS, 2016), ligas contendo cromo ou alumínio resistentes à corrosão, ligas ricas em alumínio para aplicações que envolvem aquecimento, entre muitos outros exemplos (SURYANARAYANA, AL-JOUBORI, 2016).

Portanto, a quantificação de ferro consiste em uma análise essencial em diferentes áreas do conhecimento, seja para caracterização de alimentos, fluidos biológicos, controle de qualidade de fármacos e análises de ligas metálicas. Na literatura encontram-se diversos métodos e metodologias a fim de detectar e quantificar cátions de ferro. Dentre as técnicas eletroquímicas destacam-se as de redissolução adsorviva utilizando eletrodos de carbono permitindo análises ultrasensíveis (10^{-12} mol/L) (Lu et al., 2012). Outros exemplos são: determinação por absorção atômica após extração em fase sólida de dodecilsulfato de sódio em alumina (GHAEDI et al., 2009); análises fluorimétricas e colorimétricas baseadas em pontos quânticos de carbono dopados com nitrogênio (LIU et al., 2018); determinação voltamétrica por meio de um eletrodo com filme fino de platina pulverizada (NGUYEN et al., 2019); análises potenciométricas utilizando um eletrodo com membrana baseada em benzo-18-coroa-6 (BADAKHSHAN et al., 2019); entre outros. Porém, nos exemplos citados e em muitos outros semelhantes descritos na literatura, a estrutura laboratorial demandada é de alto custo, o que pode inviabilizar as análises. Logo, há a necessidade de busca por alternativas para determinação e detecção desse elemento de interesse biológico, econômico e social.

METODOLOGIA:

Materiais, reagentes e equipamentos

O ácido di-(2-etil-hexil) fosfórico, D2EHPA, (95 %) foi obtido da Sigma Aldrich®. Heptano P.A. foi obtido da Synth®. O cloreto FeCl_3 e o ácido ascórbico foram obtidos da Exodo Científica®. Todas as soluções aquosas foram preparadas com água destilada. As análises espectrométricas foram realizadas por meio de um Espectrofotômetro monofeixe da SPLabor. Cubetas de quartzo foram utilizadas com caminho óptico igual a 1,0 cm.

Procedimentos

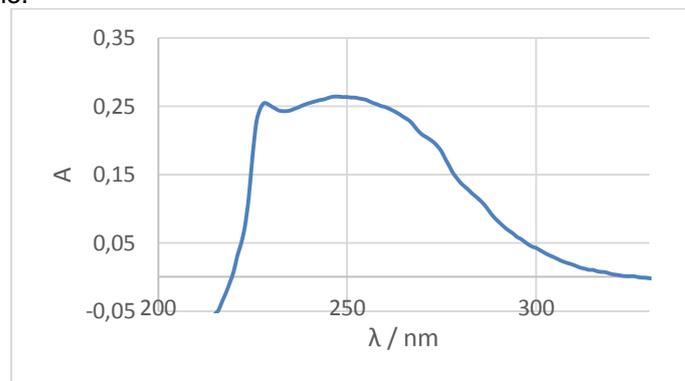
Soluções aquosas de FeCl_3 e de D2EHPA em heptano foram preparadas para realização de extrações. Para tanto, as fases aquosa e orgânica foram transferidas para um frasco de 15 mL, sendo 7,5 mL de cada fase. A mistura foi agitada manualmente ou utilizando uma barra magnética por 2 min. Após, a fase orgânica foi retirada, transferida para uma cubeta e analisada no espectrômetro UV-vis. A absorbância da fase orgânica, após extração, foi avaliada em função da concentração de cátions de ferro da fase aquosa inicial (antes da extração). As curvas analíticas obtidas foram testadas em soluções de concentração conhecida e os valores de concentração calculados foram comparados aos conhecidos. O agente redutor

ácido ascórbico (AA) foi testado como estabilizador da solução padrão de ferro preparada adicionando-o em excesso. Assim, outras curvas analíticas foram construídas na presença de AA e outros valores de recuperação foram calculados pela análise de soluções com concentração conhecida. Por fim, a absorvância do complexo de Fe-D2EHPA na presença de outros cátions potencialmente interferentes foi comparada à absorvância na ausência desses cátions.

RESULTADOS E DISCUSSÕES:

A extração dos cátions de ferro foi confirmada pelo espectro obtido analisando a fase orgânica após a extração. O complexo formado entre os cátions de ferro e o D2EHPA apresentou absorção na região ultravioleta (Figura 1) o que é característico de complexos de transferência de carga.

Figura 2: Espectro de absorção da fase orgânica contendo Fe e D2EHPA. Concentração de D2EHPA igual a $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ em heptano.



Fonte: Autores.

Relações lineares foram observadas entre a absorvância da fase orgânica após extração e a concentração inicial de cátions de Fe^{3+} da fase aquosa. Assim, nas condições experimentais da extração, a concentração de cátions extraídos e complexados com D2EHPA na fase orgânica é proporcional à concentração inicial de cátions em fase aquosa:

$$[\text{Fe}]_{\text{comp}} = k_1[\text{Fe}^{3+}]_{\text{aq},0} \quad (1)$$

Onde $[\text{Fe}]_{\text{comp}}$ representa a concentração de metal complexado na fase orgânica, k_1 uma constante de proporcionalidade de valor máximo igual a 1 e $[\text{Fe}^{3+}]_{\text{aq},0}$ representa a concentração inicial de cátions na fase aquosa. De acordo com a lei de Beer (SKOOG et al., 2014):

$$A = k_2[\text{Fe}]_{\text{comp}} \quad (2)$$

Onde k_2 é uma constante obtida pelo produto da absorvância molar pelo caminho óptico.

Logo:

$$A = k_2 k_1[\text{Fe}^{3+}]_{\text{aq},0} \quad (3)$$

Nos estudos iniciais foram utilizados 50 mL de cada fase, aquosa ou orgânica, durante a extração. Com a intenção de diminuir os custos e resíduos da análise, os estudos foram refeitos em um recipiente de menor volume (20 mL). A Figura 3 mostra o recipiente de menor volume utilizado.

Figura 3: Recipiente utilizado nos estudos com menor volume.



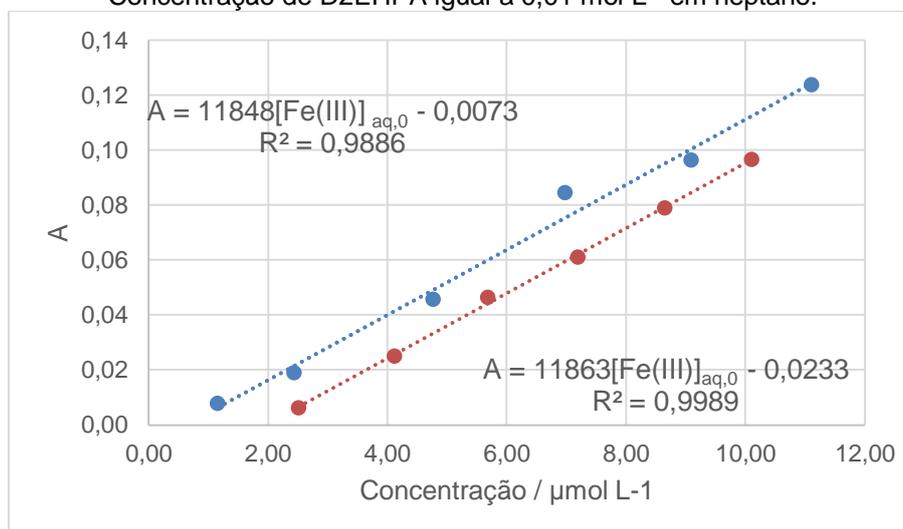
Fonte: Autores

Os resultados obtidos utilizando o sistema de menor volume foram semelhantes aos alcançados com agitação utilizando barra magnética e maiores volumes. Assim, o sistema de menor volume com agitação manual foi aplicado nos estudos a seguir.

A partir da análise da fase orgânica, após extrações de fases aquosas com diferentes concentrações de Fe(III), uma curva analítica foi construída. Tal curva apresentou uma relação linear entre a absorbância da fase orgânica versus a concentração inicial de Fe(III) em fase aquosa (Figura 4). Contudo, ao realizar testes de recuperação, porcentagens consideravelmente diferentes de 100 % foram observadas. Além disso, observou-se que as soluções aquosas de FeCl₃ (padrão) tinham sua cor alterada com o tempo intensificando-a para o amarelo. Assim, é provável que a composição da fase aquosa se altere com o tempo, modificando a quantidade e/ou a estequiometria dos complexos gerados em fase orgânica.

A fim de manter a composição da fase aquosa estável e obter melhores valores nos testes de recuperação, ácido ascórbico (AA) foi utilizado como agente redutor. Dessa forma, na presença de AA, a solução de FeCl₃ permaneceu incolor durante todo o tempo de análise. Isto porque o AA reduziu os cátions Fe(III) a Fe(II). A curva analítica e os testes de recuperação foram refeitos na presença de AA, cujos resultados apresentaram sensibilidade semelhante, maior faixa linear (Figura 4) e melhores resultados de recuperação.

Figura 4: Comparação entre curvas analíticas obtidas na ausência (vermelho) e presença (azul) de AA. Concentração de D2EHPA igual a 0,01 mol L⁻¹ em heptano.

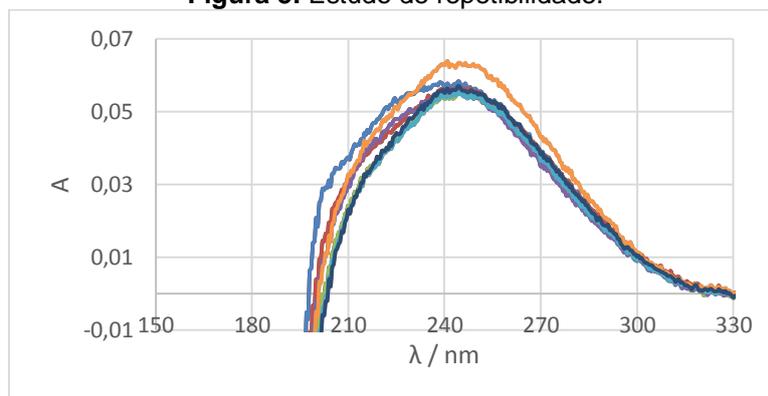


Fonte: Autores.

Utilizando as curvas analíticas da Figura 7 e soluções de concentrações conhecidas e próximas aos valores centrais das curvas, as recuperações na ausência e presença de AA foram 45% (± 16) e 94,4% ($\pm 3,2$), respectivamente. Cabe destacar que, na presença de AA, houve alteração no espectro e no comprimento de onda do pico de absorção, indicando que um complexo diferente foi formado com o extratante.

A repetibilidade da metodologia foi avaliada pelo desvio padrão de sete análises (Figura 5), o valor encontrado foi igual a 5,34%.

Figura 5: Estudo de repetibilidade.



Fonte: Autores.

CONCLUSÕES:

A extração de cátions de ferro utilizando o extratante D2EHPA gera complexos na fase orgânica que absorvem luz na região ultravioleta. O uso de AA como agente redutor manteve a composição dos padrões constante com o tempo permitindo a construção de uma curva analítica para análise de ferro em água obtendo ótimo resultado de recuperação e boa repetibilidade. Os parâmetros limites de detecção e quantificação serão calculados; serão feitas análises na presença de possíveis interferentes; por fim, a metodologia desenvolvida será aplicada em amostras contendo ferro.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

ALLEYNE, M.; HORNE, M. K.; MILLER, J. L. Individualized Treatment for Iron-deficiency Anemia in Adults. **American Journal of Medicine**, v. 121, n. 11, p. 943–948, 2008.

BADAKHSHAN, S. et al. Potentiometric sensor for iron (III) quantitative determination: Experimental and computational approaches. **BMC Chemistry**, v. 13, n. 1, p. 1–12, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1186/s13065-019-0648-x>>.

BATCHU, N. K.; BINNEMANS, K. Effect of the diluent on the solvent extraction of neodymium(III) by bis(2-ethylhexyl)phosphoric acid (D2EHPA). **Hydrometallurgy**, v. 177, n. March, p. 146–151, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2018.03.012>>.

BERDANIER, C. D.; ZEMPLINI, J. **Advanced Nutrition. Macronutrients, Micronutrients and Metabolism**. CRC Press, 2009.

DYRSSEN, D. Studies on the Extraction of Metal Complexes. The Dissociation, Distribution and Dimerization of Di-n-Butil Phosphate (DBP). **Acta Chemica Scandinavica**. v. 11, p. 1771–1786, 1957.

FRIEDRISCH, J. R.; CANÇADO, R. D. Intravenous ferric carboxymaltose for the treatment of iron deficiency anemia. **Revista Brasileira de Hematologia e Hemoterapia**, v. 37, n. 6, p. 400–405, 2015.

GHAEDI, M. et al. Flame atomic absorption spectrometric determination of zinc, nickel, iron and lead in different matrixes after solid phase extraction on sodium dodecyl sulfate (SDS)-coated alumina as their bis (2-hydroxyacetophenone)-1, 3-propanediimine chelates. **Journal of Hazardous Materials**, v. 166, n. 2–3, p. 1441–1448, 2009.

ISLAM, M. F.; BISWAS, R. K. The solvent extraction of Ti(IV), Fe(III) and Mn(II) from acidic sulphate-acetato medium with bis-(2-ethyl hexyl) phosphoric acid in benzene. **Journal of Inorganic Nuclear Chemistry**, v. 43, p. 1929–1933, 1981.

KAZEMI-TASKOOH, Z.; VARIDI, M. Food-based iron delivery systems: A review. **Trends in Food Science and Technology**, v. 116, n. June, p. 75–89, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.tifs.2021.07.005>>.

KUMARI, A. et al. Extraction of rare earth metals (REMs) from chloride medium by organo-metallic complexation using D2EHPA. **Separation and Purification Technology**, v. 227, p. 115680, 2019.

LIU, F. et al. Fluorimetric and colorimetric analysis of total iron ions in blood or tap water using nitrogen-doped carbon dots with tunable fluorescence. **New Journal of Chemistry**, v. 42, n. 12, p. 9676–9683, 2018.

LU, M. et al. Determination of Iron: Electrochemical Methods. **Electroanalysis**, v. 24, n. 8, p. 1693–1702, 2012.

MARTINS, J. M. A. et al. Hydrometallurgical separation of zinc and copper from waste brass ashes using solvent extraction with D2EHPA. **Journal of Materials Research and Technology**, n. x x, p. 1–12, 2019.

NGUYEN, L. D. et al. Voltammetric determination of iron(III) using sputtered platinum thin film. **Electrochimica Acta**, v. 320, p. 134607, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.134607>>.

ÖZDEMİR, N. Iron deficiency anemia from diagnosis to treatment in children. **Turk Pediatri Arsivi**, v. 50, n. 1, p. 11–19, 2015.

PETROV, R. H.; SIDOR, J.; KESTENS, L. A. I. Advanced High-Strength Steels: Microstructure and Texture Evolution. *In*: COLÁS, R.; TOTTEN, G. E. **Encyclopedia of Iron, Steel and Their Alloys**. CRC Press, 2016, p. 70–99.

SILVA, G. C. da et al. Extração líquido-líquido de ferro(III) e titânio(IV) pelo ácido bis-(2-etil-hexil) fosfórico (D2EHPA) em meio de ácido sulfúrico. **Química Nova**, v. 31, n. 5, p. 1230–1236, 2008.

SURYANARAYANA, C.; AL-JOUBORI, A. Alloyed Steels: Mechanically. *In*: COLÁS, R.; TOTTEN, G. E. **Encyclopedia of Iron, Steel and Their Alloys**. CRC Press, 2016, p. 159–177.

VIROLAINEN, S. et al. Recovery of valuable metals from argon oxygen decarburization (AOD) dusts by leaching, filtration and solvent extraction. **Hydrometallurgy**, v. 140, n. January 2018, p. 181–189, 2013.

WILSON, A. M. et al. Solvent extraction: The coordination chemistry behind extractive metallurgy. **Chemical Society Reviews**, v. 43, n. 1, p. 123–134, 2014.