

Universidade Federal de Minas Gerais
Escola de Engenharia
Departamento de Engenharia Química

Císsara Ramalho Silva Brito

Estudo da Influência da Redução de Pressão na Interface para Extração de Iodo com Querosene

Belo Horizonte

2015

Císsara Ramalho Silva Brito

Estudo da Influência da Redução de Pressão na Interface para Extração de Iodo com Querosene

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da UFMG como parte dos requisitos à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Professora Orientadora: Dra. Tânia Lúcia Santos Miranda

Belo Horizonte

2015

AGRADECIMENTOS

A Deus por estar viva.

Ao Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Minas Gerais.

Às professoras Tânia e Salum, pela ajuda e apoio.

Ao professor Ricardo pela confiança.

A todos os brasileiros que pagam seus impostos possibilitando bolsas de estudos.

Aos meus pais, pelo incentivo e criação.

A Leandro Rosa, pela compreensão, auxílio, ideias e paciência.

RESUMO

Esse estudo tem como objetivo avaliar a influência da redução de pressão na interface durante a fase de separação de uma extração líquido-líquido de iodo com querosene a partir da construção e comparação de curvas de equilíbrio obtidas com separação de fases por gravidade e por sucção da fase leve. Com objetivo de proporcionar melhores condições de reprodutibilidade dos experimentos aqui apresentados, o estudo traz um projeto inicial de um equipamento que possibilitaria controlar as condições da sucção da fase leve. Além disso, esse estudo traz a proposição e validação de um método analítico para dosagem do iodo solubilizado em querosene por espectrofotometria na região do visível (521 nm), de acordo com as exigências do INMETRO. Como resultado, houve indícios da influência positiva da redução de pressão aplicada na interface durante a etapa de separação da extração de iodo com querosene para primeira etapa dos experimentos efetuados, porém, apesar dos esforços feitos, os experimentos utilizados para comprovar a hipótese da existência desta influência foram inconclusivos.

Palavras-Chave: Extração líquido-líquido. Validação de método analítico. Iodo.

ABSTRACT

The objective of this study is to evaluate the influence of pressure reduction at interface during separation phase in iodine extraction by kerosene using liquid-liquid extraction, proposing a new piece of equipment to use this technique. Furthermore this study proposes and validates an analytical method for molecular iodine in kerosene by spectrophotometry using a visible region (521 nm). The results indicate a possible influence of the pressure reduction in iodine extraction but the experiments were inconclusive.

Keywords: Liquid-liquid extraction. Analytical method validation. Iodine.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Fluxograma da etapa de extração de iodo com querosene	5
Figura 2 - Esquema da extração de iodo com querosene	6
Figura 3 - Esquema para extração líquido-líquido em contracorrente	12
Figura 4 - Determinação por método gráfico do número de estágios para uma extração em contracorrente com solvente imiscível	13
Figura 5 - Esquema de enriquecimento do solvente e esgotamento do licor	27
Figura 6 - Desenho da montagem efetuada para a separação por redução de pressão com sucção	28
Figura 7 - Desenho da montagem utilizada para segunda etapa de experimentos	29
Figura 8 – Gráfico ilustrando as regressões lineares para os sistemas de polias presentes no agitador mecânico utilizado.....	34
Figura 9 – Reator com água e Escaid TM 110 sendo agitado com uma frequência inferior a 522 rpm, à esquerda, e com velocidade de 522 rpm, à direita	35
Figura 10 - Variação da concentração de I_2 em função do tempo de contatação.....	36
Figura 11 - Curva de equilíbrio para extração de iodo em água utilizando Escaid TM 110 como solvente em uma relação de fases (A/O) de 3:1	38
Figura 12 – Curva de equilíbrio obtida utilizando todos os ensaios efetuados com separação de fases por gravidade	40
Figura 13 – Curva para separação com sucção da fase orgânica	42
Figura 14 – Curva de equilíbrio (sucção) e curva de equilíbrio (gravidade)	44
Figura 15 – Determinação do número de estágios teóricos para 60% de saturação do solvente, considerando a separação de fases por gravidade	44
Figura 16 – Comparação entre o número de estágios teóricos determinados para a curva de equilíbrio obtida por decantação, em vermelho, e para a curva obtida com a separação por sucção, em azul	45
Figura 17 - Varreduras da absorção soluções de iodo em querosene.....	47
Figura 18 – Gráfico da curva obtida de concentração vs. absorvância para soluções obtidas a partir de diluição de solução mãe	48
Figura 19 – Grafico comparativo entre as leituras de absorvância para soluções de iodo em querosene, antes e após o contato com KI.....	49
Figura 20 - Curva de calibração obtida pela regressão linear	51
Figura 21 – Curva de equilíbrio para experimentos da Etapa 2 com separação por gravidade	56
Figura 22 - Curva de equilíbrio para experimentos da Etapa 2 com separação por sucção.....	56
Figura 23 – Comparação entre as curvas obtidas na segunda etapa de experimentos	57

Figura 24 – Representação do número de estágios teóricos para os ensaios da segunda etapa de experimentos	57
Figura 25 - Desenho de um densímetro para soluções alcoólicas.....	61
Figura 26 – Desenho da peça de vidro para a construção da boia.....	62
Figura 27 – Desenho da peça de aço inox que serve como tampa para a peça de vidro e suporte para as agulhas.....	62
Figura 28 – Desenho da tampa da bóia com as agulhas (visão superior).....	63
Figura 29 – Desenho dos tipos de agulha que podem ser utilizados. (A) tipo de agulha usado em seringas e (B) Tipo de agulha utilizado em bombas para bolas de vôlei	63
Figura 30 – Desenho da boia sem o lastro	64

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Métodos para determinação da Faixa de Trabalho e Faixa Linear	19
Tabela 2 - Exemplos de metodologias para determinação de Limite de Detecção.....	20
Tabela 3 – Relação entre a frequência marcada no inversor de frequência, em Hz, e a rotação, em rpm, promovida pelo impelidor do agitador mecânico	34
Tabela 4 – Volumes das fases aquosa e orgânica, assim como os volumes consumidos durante a titulação para a extração com relação de fases (A/O) de 3:1 e os referentes estágios	37
Tabela 5 - Concentrações de iodo na fase aquosa no início e após cada contatação, com relação de fases 3:1, volume de cada fase utilizada e concentração de iodo calculada para a fase orgânica.....	39
Tabela 6 - Concentrações de iodo na fase aquosa no inicio e após cada contatação, com várias relações de fase, volumes de cada fase utilizada e concentração de iodo calculada para cada fase orgânica.....	40
Tabela 7 - Volumes utilizados das fases aquosa e orgânica e volumes consumidos durante a titulação, para a extração com relação de fases (A/O) de 3:1, para enriquecimento do solvente, com separação da fase orgânica por sucção.....	41
Tabela 8 - Volumes das fases aquosa e orgânica e volumes consumidos durante a titulação, para a extração com relação de fases (A/O 3:1), para esgotamento do solvente com sucção da fase orgânica	41
Tabela 9 - Volumes das fases aquosa e orgânica e volumes consumidos durante a titulação, para esgotamento do solvente com sucção da fase orgânica, em uma relação de fases de 2,7:1 na primeira contatação e 3:1 nas seguintes.....	42
Tabela 10 - Concentrações de iodo nas fases aquosa e orgânica para os ensaios com separação por sucção da fase orgânica e razão (A/O) 3:1, exceto a referente à primeira linha de dados.....	43
Tabela 11 - Absorvâncias para soluções de iodo em querosene, antes e após contatação com KI	49
Tabela 12 - Padrões utilizados para a construção da curva de calibração.....	50
Tabela 13 – Valores obtidos da estatística de Grubbs.....	50
Tabela 14 - Valores de média, variância e desvio padrão para cada grupo de concentração	51
Tabela 15 - Concentrações próximas ao limite de detecção e suas absorvâncias	52
Tabela 16 – Valores de absorvância obtidos para os brancos das amostras e suas respectivas concentrações calculadas a partir da curva de calibração	53
Tabela 17 – Tabela das concentrações obtidas para as amostras fortificadas.....	53

Tabela 18 – Tabelas dos valores de concentração obtidos para as análises do ensaio de repetitividade	54
Tabela 19 – Tempo de contatação para a razão 1:1, volumes de tiosulfato consumidos na titulação e concentração de I_2	77
Tabela 20 – Tempo de contatação para a razão 2:1, volumes de tiosulfato consumidos na titulação e concentração de I_2	77
Tabela 21 – Tempo de contatação para a razão 3:1, volumes de tiosulfato consumidos na titulação e concentração de I_2	77
Tabela 22 – Tempo de contatação para a razão 1:2, volumes de tiosulfato consumidos na titulação e concentração de I_2	78
Tabela 23 - Resultados obtidos para a primeira série de experimentos da segunda etapa para extração de iodo com querosene, com separação por sucção.....	79
Tabela 24 - Resultados obtidos para a segunda série de experimentos da segunda etapa para extração de iodo com querosene, com separação por sucção.....	79
Tabela 25 - Resultados obtidos para a primeira série de experimentos da segunda etapa para extração de iodo com querosene, com separação por gravidade.....	80
Tabela 26 - Resultados obtidos para a segunda série de experimentos da segunda etapa para extração de iodo com querosene, com separação por sucção.....	80
Tabela 27 – Concentração de iodo inicial e no equilíbrio para cada contatação efetuada durante os experimentos da Etapa 2, assim como os volumes de fases utilizados e os valores de remoção de iodo.....	81

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1 -	Reação de precipitação do iodo com dióxido de enxofre	2
Equação 2 -	Reação da produção de iodo através de algas	4
Equação 3 -	Reação da produção de iodo no Chile	4
Equação 4 -	Distribuição da espécie A na fase orgânica e na fase aquosa	6
Equação 5 -	Potencial químico em função da temperatura e fugacidade	8
Equação 6 -	Equação para cálculo do coeficiente de fugacidade	9
Equação 7 -	Equação para cálculo do parâmetro do modelo de Redlich-Kwong b	9
Equação 8 -	Equação para cálculo do parâmetro do modelo de Redlich-Kwong a	9
Equação 9 -	Equação para cálculo do parâmetro do modelo de Redlich-Kwong b_i	9
Equação 10 -	Equação para cálculo do parâmetro do modelo de Redlich-Kwong a_{ij}	9
Equação 11 -	Equação para cálculo da temperatura crítica da mistura composta pelas substâncias i e j (T_{cij})	9
Equação 12 -	Equação para cálculo da pressão crítica da mistura composta pelas substâncias i e j (P_{cij})	9
Equação 13 -	Equação para cálculo da compressibilidade crítica da mistura composta pelas substâncias i e j (Z_{cij})	9
Equação 14 -	Equação para cálculo da compressibilidade crítica do fluido na mistura i (Z_{ci})	9
Equação 15 -	Equação para cálculo do volume molar crítico da mistura composta pelas substâncias i e j (V_{cij})	9
Equação 16 -	Equação para cálculo do coeficiente de fugacidade da substância i na mistura (ϕ_i)	10
Equação 17 -	Equação para cálculo da fugacidade da substância i na mistura (f_i).	10
Equação 18 -	Equação para cálculo da fugacidade da substância i no estado líquido (f_i^L)	10
Equação 19 -	Equação para cálculo do coeficiente de atividade do componente i na mistura (γ_i)	11
Equação 20 e 21 -	Balanço de massa para um sistema de extração líquido-líquido em contracorrente com solvente imiscível	12
Equação 22 -	Equação da inclinação da reta de operação para o 1º estágio e um estágio n qualquer	12

Equação 23 –	Equação de dissolução do iodo.	14
Equação 24 –	Equação da oxidação do iodeto pelo ar	15
Equação 25 –	Reação do iodo com tiosulfato	15
Equação 26 –	Equação da reta	17
Equação 27 –	Equação para o teste de Grubbs	18
Equação 28 –	Equação para o teste de Cochran	18
Equação 29 –	Equação do percentual de recuperação	21
Equação 30 –	Equação do limite de repetitividade	22
Equação 31 –	Equação da reação do tiosulfato com íons H ⁺	27
Equação 32 –	Teste de hipótese para validação do modelo	45
Equação 33 –	Teste de hipótese para influencia do método de separação	46

LISTA DE NOTAÇÕES

A/O	Razão entre o volume da fase aquosa e o volume da fase orgânica.
F	Vazão mássica da alimentação.
E	Vazão mássica do extrato.
R	Vazão mássica do refinado.
S	Vazão mássica do solvente.
x	Concentração de soluto na fase aquosa.
y	Concentração de soluto na fase orgânica.
x'	Concentração de soluto na fase aquosa em base livre de soluto.
y'	Concentração de soluto na fase orgânica em base livre de soluto.
x_A	Concentração de iodo na fase aquosa no equilíbrio [$\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$].
y_o	Concentração de iodo na fase orgânica no equilíbrio [$\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$].
n	Um estágio qualquer.
N_p	O ultimo estágio.
β_1	Coeficiente da concentração de iodo na fase aquosa.
β_2	Coeficiente da variável auxiliar D_1 .
D_1	Variável auxiliar associada ao método de separação das fases.

Notações para termodinâmica:

A	Substância genérica.
μ_i	Potencial químico da substância i na mistura.
R	Constante universal dos gases, $8,3145 \frac{\text{J}}{\text{K}\cdot\text{mol}}$.
T	Temperatura [K].
T_{Ci}	Temperatura crítica da substância i na mistura [K].
T_{Cij}	Temperatura crítica da mistura composta pelas substâncias i e j [K].
P	Pressão do sistema [Pa].
P^{vap}	Pressão de vapor do líquido [Pa].
P_{Ci}	Pressão crítica da substância i na mistura [Pa].
P_{Cij}	Pressão crítica da mistura composta pelas substâncias i e j [K].
V_{sat}^L	Volume molar do líquido saturado [$\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}$].
V_{Ci}	Volume molar crítico da substância i na mistura [$\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}$].

V_{cij}	Volume molar crítico da mistura composta pelas substâncias i e j [$L \cdot mol^{-1}$].
G_i^{ex}	Energia livre de Gibbs em excesso do componente i .
f_i	Fugacidade da substância i na mistura [Pa].
f_i^L	Fugacidade da substância i no estado líquido [Pa].
ϕ_i	Coefficiente de fugacidade da substância i na mistura.
ϕ^{sat}	Coefficiente de fugacidade do líquido saturado.
γ_i	Coefficiente de atividade do componente i na mistura.
x_i	Fração molar da substância i na mistura.
Z^L	Compressibilidade do fluido no estado líquido.
Z_{Ci}	Compressibilidade crítica do fluido i na mistura.
Z_{Cij}	Compressibilidade crítica da mistura composta pelas substâncias i e j .
a	Parâmetro do modelo de Redlich-Kwong.
a_{ik}	Parâmetro do modelo de Redlich-Kwong.
b	Parâmetro do modelo de Redlich-Kwong.
b_i	Parâmetro do modelo de Redlich-Kwong.

Notações para validação de método analítico:

y	Resposta medida (absorbância)
x	Concentração
a	Interseção com o eixo y , quando $x = 0$
b	Inclinação da curva analítica ou sensibilidade
τ	Estatística do teste de Grubbs
x_i	Ponto amostral
\bar{x}	Média amostral
σ	Desvio padrão
C	Estatística do teste Cochran
σ^2	Variância
t	Estatística da distribuição de Student
r	Limite de repetitividade

- C_1 Concentração do analito na amostra fortificada
- C_2 Concentração do analito na amostra não fortificada
- C_3 Concentração do analito adicionado à amostra fortificada
- V_{C_1} Volume final obtido da amostra fortificada
- V_{C_2} Volume utilizado da amostra não fortificada para obtenção da amostra fortificada
- V_{C_3} Volume utilizado da solução do analito de concentração conhecida para obtenção

da amostra fortificada

Subscritos

- (aq) , A Aquoso.
- (org) , O Orgânico.
- i, j, k Espécie ou amostra “ i ”, “ j ” ou “ k ”.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1	Iodo	4
2.2	Extração Líquido-líquido	6
2.2.1	<i>Extratante</i>	7
2.3	Equilíbrio Líquido-líquido	8
2.4	Construção de curvas de equilíbrio	11
2.4.1	<i>Método de McCabe-Thiele</i>	12
2.5	Extração de Iodo	13
2.6	Métodos analíticos	14
2.6.1	<i>Validação de métodos analíticos</i>	16
3	METODOLOGIA	23
3.1	MATERIAIS	23
3.1.1	<i>Equipamentos</i>	23
3.1.2	<i>Reagentes e materiais de consumo</i>	23
3.2	Procedimento Experimental	24
3.2.1	<i>Definição do sistema de extração e preparo de soluções</i>	24
3.2.2	<i>Separação das fases</i>	27
3.2.3	<i>Cálculo do número de estágios teóricos</i>	29
3.2.4	<i>Validação do método de análise do iodo em querosene</i>	30
3.2.5	<i>Considerações sobre o iodo</i>	30
3.2.6	<i>Preparo das soluções-padrão</i>	31
3.2.7	<i>Ensaio de validação</i>	31
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	33
4.1	Etapa 1	33
4.1.1	<i>Determinação da frequência de agitação</i>	33
4.1.2	<i>Separação por gravidade</i>	36
4.1.3	<i>Separação com sucção</i>	40
4.1.4	<i>Comparação entre as curvas e cálculo dos estágios teóricos</i>	43
4.2	Etapa 2	46
4.2.1	<i>Validação do método analítico para iodo em querosene</i>	47
4.2.2	<i>Comparação entre as curvas</i>	54
4.2.3	<i>Sugestões para construção da bóia</i>	60
5	CONCLUSÕES	65
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	66
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	67
	APÊNDICE A – Procedimentos laboratoriais detalhados	69

APÊNDICE B - Dados empíricos obtidos par determinação do tempo de contatação.....	77
APÊNDICE C - Dados empíricos e/ou calculados durante a primeira etapa de experimentos..	79
APÊNDICE D - Dados empíricos e/ou calculados durante a segunda etapa de experimentos..	81
APÊNDICE E - Desenhos técnicos.....	83
ANEXO A - Tabela dos valores críticos da estatística C para o teste de Cochran	88

1 INTRODUÇÃO

O iodo, halogênio de massa molar 126,90 *u.m.a.* e número atômico 53, forma um composto diatômico em seu estado natural. O composto molecular é um sólido negro de aspecto metálico, apresentando densidade de 11,27 g·L⁻¹, ponto de ebulição de 184,5 °C e sublima à temperatura ambiente. Pode ser encontrado em pequenas quantidades na água do mar e em concentrações maiores em fontes minerais como os nitratos encontrados próximos a jazidas de salitre (BAYSINGER, *et al.*, 2001).

O iodo é comercializado normalmente sob a forma de produtos intermediários, o que dificulta obter um padrão de uso final preciso. Seus usos incluem a produção de compostos orgânicos, incluindo etil e metil iodeto e iodeto de metila e inorgânicos, tais como, iodeto de potássio, iodo bruto, ácido iodídrico, iodeto de sódio, dentre outros (U. S. GEOLOGICAL SURVEY, 2012).

O iodo é usado na indústria química, farmacêutica, em catálises, na elaboração de produtos como inseticidas, detergentes, além de ser importante para a nutrição, mídia digital, radiocontraste (raio-X) e na produção de telas de LCD (U.S. GEOLOGICAL SURVEY, 2010). São exemplos do uso de iodo, na área da saúde, a utilização do radioisótopo sintético ¹³¹I, com meia-vida de oito dias, no tratamento da tireóide e o uso de soluções alcoólicas de KI para ferimentos externos (BAYSINGER, *et al.*, 2001). Quando em contato com amido solúvel, o iodo apresenta uma coloração azul, sendo assim, amplamente utilizado como indicador em titulações, como por exemplo, no controle da conversão de açúcares no processo de fabricação de cerveja artesanal. Nesse processo, após a maltagem, uma pequena quantidade do mosto doce é misturada com tintura de iodo para verificar se todo o amido foi convertido em açúcar. Caso ainda haja amido, o mosto doce adquire uma coloração voltada para o azul indicando a necessidade de um maior tempo de cozimento.

O Brasil não realiza a extração produção de iodo, mas importa e exporta compostos químicos que o contêm. O principal fornecedor de compostos químicos contendo iodo para o Brasil é o Chile, respondendo por 86,57% de todo o iodo importado. Já as exportações, são destinadas principalmente à Bélgica, correspondendo a 70,73% do total de iodo exportado pelo Brasil (DNPM, 2010).

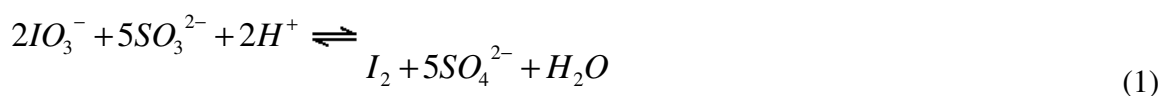
Em 2010, o Chile foi o maior produtor mundial de iodo, seguido pelo Japão e Estados Unidos. O Chile foi responsável por mais de 58% da produção mundial em 2010, sendo os dois dos maiores produtores de iodo do mundo de nacionalidade chilena (U. S. GEOLOGICAL SURVEY, 2012). O cenário não se modificou em 2012, o Chile continuou representando 58% da

produção mundial, seguido pelo Japão com 32%. Sendo estimado, no entanto, que um terço da produção japonesa é proveniente de reaproveitamento (ROSKILL, 2013).

Vários programas governamentais, implantados a partir de 2012, podem afetar a demanda de iodo no futuro: a União Européia proibiu o uso e a comercialização de iodo para fins de desinfecção de água potável; o Ministério da Saúde da China anunciou uma redução no teor de iodo no sal; a Agência de Proteção Ambiental dos EUA aprovou o uso restrito do iodometano fumigante de solo (iodeto de metila) e Austrália e Bélgica exigem que os fabricantes de pão usem o sal iodado com a intenção de limitar a deficiência de iodo em suas populações (U. S. GEOLOGICAL SURVEY, 2012).

Com uma projeção de recuperação econômica global e a demanda por iodo utilizado em inceticidas, sais de iodo, LCDs, tratamentos de tecidos sintéticos e mídia de raios-x de contraste, é esperado um aumento na demanda de iodo, com taxa entre 3,5% e 4% por ano, durante a próxima década (U. S. GEOLOGICAL SURVEY, 2012).

Dentre as técnicas convencionais de produção do iodo, pode ser citado o processo conhecido como "*Cortadura de yodo continua con SO₂*" (GONZÁLEZ, 2000). Nesse processo, o iodato é precipitado com dióxido de enxofre, conforme a Equação 1, sendo, em seguida, separado por flotação, (MILLAS, 2000).



A polpa da flotação é rica em iodo, cerca de 30%, mas uma parte do iodo obtido na reação permanece na água-mãe (MILLAS, 2000). A recuperação do iodo da água mãe de flotação é feita por extração líquido-líquido. O extratante utilizado é uma mistura de hidrocarbonetos correspondentes ao querosene (GONZÁLEZ, 2000; MILLAS, 2000).

Em uma extração líquido-líquido convencional, as fases, depois de contatadas, são deixadas em repouso para coalescer e, após a coalescência, são separadas. A fase menos densa transborda enquanto uma tubulação remove a fase mais densa. Em uma extração com renovação da interface, a remoção da fase "leve" é feita por sucção na região da interface.

Apesar de ser o solvente convencionalmente utilizado no processo industrial de extração de iodo, o querosene apresenta baixa eficiência de extração (PERSON, 1983). Portanto, a busca por melhorias nesse processo é muito importante do ponto de vista econômico para a indústria.

Diante do exposto, o objetivo geral deste estudo consiste em avaliar os efeitos da redução de pressão na interface durante a extração de iodo (na forma de triiodeto) dissolvido em água, pela técnica de extração líquido-líquido, utilizando-se um querosene (EscaidTM110) como solvente. Como objetivos específicos: estudar alguns parâmetros importantes para extração

líquido-líquido, tais como, confecção das curvas de equilíbrio com e sem a renovação da interface possibilitando, a partir da comparação entre as mesmas, determinar se há alterações na extração do iodo em função do método de separação entre as fases utilizado; determinar o número de estágios teóricos para extração em contra corrente, sugestão de um equipamento que permita aplicar a técnica de renovação da interface em escala piloto ou industrial e, adicionalmente ao estudo da extração, propor e validar um novo método analítico para determinação do iodo em querosene.

Assim, neste documento, são descritas as seis de desenvolvimento do trabalho, apresentado em seis capítulos, quatro apêndices e um anexo. O primeiro capítulo (introdução) contém informações relevantes sobre o tema estudado, em que são ressaltados a relevância do trabalho e os principais objetivos. No segundo, que compreende a revisão bibliográfica, são apresentadas informações sobre o iodo e sua obtenção. No terceiro capítulo descreve-se a metodologia para o desenvolvimento do trabalho. Os resultados alcançados são descritos e discutidos no quarto capítulo. As conclusões e as sugestões para trabalhos futuros são apresentadas nos capítulos cinco e seis. Finalmente, são apresentadas as referências bibliográficas consultadas, os apêndices e, no final do documento, o anexo.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A seguir, serão apresentadas algumas informações relevantes a respeito do iodo, suas aplicações e as técnicas convencionalmente utilizadas para sua obtenção. Neste capítulo, serão abordados, também, os conceitos termodinâmicos que dão embasamento para a extração com renovação da interface, os princípios da metodologia para construção das curvas de equilíbrio e, ao final, as metodologias analíticas que são comumente empregadas para quantificação do iodo, assim como a metodologia de validação de métodos analíticos.

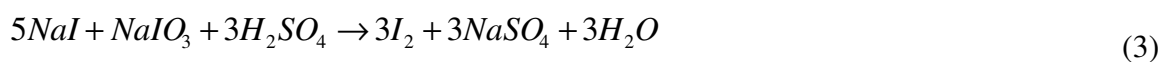
2.1 Iodo

O iodo foi notado pela primeira vez em 1812 pelo parisiense M. Courtois (GEORGE FOWNES, 1863). Traços de iodo podem ser encontrados nos oceanos na forma de sais de iodeto de potássio e, ocasionalmente em proporções maiores, em algumas fontes minerais (GEORGE FOWNES, 1863). A água do mar contém 0,05 partes por milhão de iodo, ou aproximadamente 34 milhões de toneladas. As algas marinhas da família Laminaria são capazes de extrair e acumular cerca de 0,45% de iodo em base seca. Apesar de não ser tão rentável como a produção de iodo como subproduto da indústria de salitre, a indústria de algas representou uma importante fonte de iodo antes de 1959, e continua a ser um grande recurso em países que não possuem reservas de salitre (*Mineral Commodity Summaries*, 2012).

Em 1863, a produção de iodo por meio de algas era feita pela obtenção de uma solução, feita a partir de suas cinzas, em que as impurezas eram cristalizadas e removidas, e a solução era evaporada para concentrar o iodo. Na sequência, era feita a adição de ácido sulfúrico e óxido de manganês(II) ao liquor obtido, sob aquecimento. O iodo obtido, conforme a reação apresentada na Equação 2, era, então, destilado (GEORGE FOWNES, 1863).



A produção de iodo no Chile é feita principalmente pela redução do iodo, conforme a reação apresentada na Equação 2.2, em que o iodato presente no sal reage com iodeto de potássio e ácido sulfúrico, gerando iodo em sua forma molecular e sulfato de sódio. O iodo pode, ainda, ser obtido pela adição de cloro molecular a sais de iodo, como o iodato, Equação 3 (GONZÁLEZ, 2000).

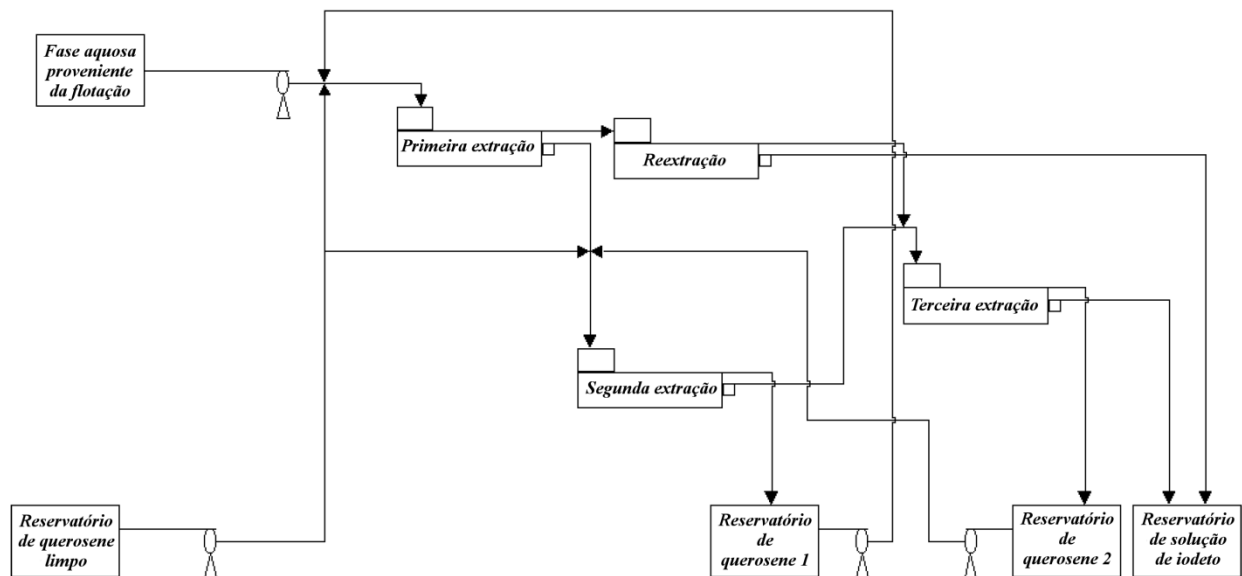


No Chile, há ainda outro processo, contínuo, onde o iodato reage com dióxido de enxofre, passa por uma flotação e gera uma polpa que possui entre 20 e 30% de I_2 (GONZÁLEZ, 2000). O iodo é então concentrado até atingir 33%, depois é fundido a 120°C e purificado com ácido

sulfúrico a essa mesma temperatura. O iodo passa, então, por moinho de rolos, com refrigeração a água, formando escamas, que são comercializadas (MILLAS, 2000).

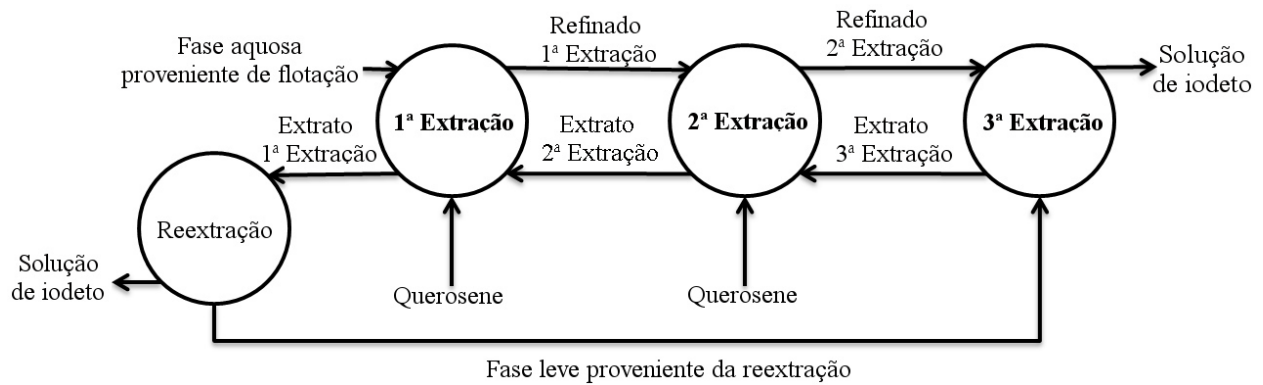
A fase aquosa residual da flotação, da indústria de salitre, possui de 0,05 a 0,1 g·L⁻¹ de iodo livre (I_2). Esse iodo é recuperado por extração líquido-líquido, usando querosene, sendo posteriormente re-extraído por contatação com solução de iodeto (GONZÁLEZ, 2000). A solução de iodeto utilizada para a re-extração é uma solução de HI a 100 g·L⁻¹ com controle de pH (MILLAS, 2000). O triiodeto presente na solução é convertido em iodeto ao entrar em contato com SO_2 , podendo ser reutilizado no processo (GONZÁLEZ, 2000) e o querosene residual é neutralizado e retorna à extração (MILLAS, 2000). O fluxograma simplificado da etapa de extração de iodo com querosene pode ser visto na Figura 1 e o esquema na Figura 2.

Figura 1- Fluxograma da etapa de extração de iodo com querosene



FONTE: MILLAS, 2000 (adaptada/modificada).

Figura 2 - Esquema da extração de iodo com querosene



FONTE: Elaborado pelo autor.

2.2 Extração Líquido-líquido

A extensão segundo a qual os solutos, inorgânicos ou orgânicos, distribuem-se entre duas fases líquidas imiscíveis, difere significativamente e essas diferenças têm sido empregadas, por décadas, para realizar as separações de espécies químicas (SKOOG, *et al.*, 2006). A operação unitária correspondente a esse processo é a extração líquido-líquido.

A partição de um soluto entre duas fases líquidas imiscíveis é um fenômeno de equilíbrio, governado pela lei de distribuição. Se o soluto da espécie A distribui-se entre a água e uma fase orgânica, o equilíbrio resultante pode ser escrito como a reação apresentada na Equação 4 (SKOOG, *et al.*, 2006).



A extração líquido-líquido é uma forma de separação que pode ocorrer de várias maneiras, todas envolvendo a distribuição de uma substância entre dois líquidos imiscíveis ou parcialmente miscíveis. A solução original pode ser lavada pelo segundo líquido, imiscível com o solvente da solução original, que solubiliza preferencialmente a substância de interesse. Em outra opção, a solução original pode ser resfriada ou aquecida formando duas fases líquidas, com concentrações diferentes de soluto em cada uma. O arrefecimento ou aquecimento pode, ainda, ocorrer após a adição de um terceiro líquido ao sistema. Há ainda casos mais complexos de extração líquido-líquido, em que dois líquidos imiscíveis são adicionados simultaneamente à solução original, sendo cada líquido responsável por solubilizar preferencialmente um componente distinto da solução original (extração fracionada). Em alguns casos, há presença de reações químicas simultâneas à extração (TREYBAL, 1951), em que o soluto reage com outra substância, que não o extratante, e é convertido de um estado, com pouca afinidade com o extratante, para outro com mais afinidade.

Quatro aspectos devem ser considerados ao estudar os fatores que influenciam no processo de extração: a relação entre as fases em equilíbrio que descrevem as concentrações do soluto nas duas fases; as taxas de extração e de difusão, que dependem do quão longe do equilíbrio as fases se encontram e das características físico-químicas dos fluidos; os balanços de massa, que descrevem as quantidades de várias substâncias envolvidas no processo e as capacidades e características de desempenho do equipamento (TREYBAL, 1951).

A extração líquido-líquido é realizada em três momentos fundamentais. Primeiramente, a fase aquosa e a fase orgânica, sendo imiscíveis, devem ser dispersas em volumes definidos. Além disso, as fases devem entrar em contato da forma mais eficiente possível, para que possa haver a extração de todo ou da maior parte do soluto. Finalmente, as fases devem ser fisicamente separadas para detecção adequada do analito (MAURO, 2005).

A extração pode ocorrer de várias formas. Os tipos de extração dependem de fatores químicos e físicos e podem variar de acordo com a natureza do solvente ou do arranjo físico montado para a extração.

Uma das formas de classificar a extração é em separação com um único solvente, separação com uma mistura de solventes ou com dois solventes simultaneamente. Os processos de extração podem ainda ser divididos pelo tipo de contato entre as fases. O contato pode ser feito em um primeiro momento seguido por uma separação, com as duas etapas se repetindo várias vezes durante a operação, ou por contato contínuo durante toda a operação de extração (TREYBAL, 1951).

Os extratantes utilizados, por sua vez, podem ser separados em três grupos, de acordo com o mecanismo de extração apresentado. O primeiro tipo refere-se à existência de uma reação química com formação de um novo componente. O segundo tipo está relacionado à existência de troca iônica durante a extração e o terceiro refere-se às extrações em que se tem apenas a solvatação como mecanismo. (RITCEY; ASHBROOK, 1979)

2.2.1 Extratante

A escolha do extratante a ser utilizado no processo irá depender dos seguintes fatores (GUPTA; MUKHERJEE, 1990):

- a) *Solubilidade*: o material a ser extraído deve possuir alta solubilidade no extratante, possibilitando um número menor de contatações durante a operação. Além disso, a dissolução deve apresentar uma cinética rápida o bastante para que a extração seja viável comercialmente;
- b) *Custo*: um reagente caro é indesejável, uma vez que encarece o processo, qualquer perda durante o seu manuseio representa um grande prejuízo econômico. Além disso, o

solvente deve estar prontamente disponível em grandes quantidades, o que é facilitado por baixos custos de aquisição;

- c) *Material de construção do equipamento*: a escolha do extratante deve ser feita de forma a possibilitar a construção, viável economicamente, do equipamento. Se o extratante é corrosivo e tem que ser tratado em tanques feitos de aço inoxidável, titânio ou ligas de alta desempenho, o custo será alto e, portanto, seu uso será menos desejado para processos com baixo valor agregado;
- d) *Seletividade*: é comum a presença de outros solutos, além do de interesse, no licor utilizado durante a extração. O extratante deve apresentar inércia química em relação aos solutos que não são o de interesse, possibilitando o mínimo de impurezas no extrato;
- e) *Regeneração*: o solvente deve ser tal que ele possa ser regenerado nos processos subsequentes à extração, possibilitando uma perda baixa, o que reverte em uma operação com custos menores.

2.3 Equilíbrio Líquido-líquido

Os critérios utilizados para determinar a condição de equilíbrio de um sistema são diversos e são baseados na condição de minimização da função termodinâmica característica do processo. O equilíbrio é atingido tanto no aspecto térmico quanto nos aspectos mecânico e químico, mas o critério mais utilizado nos cálculos de equilíbrio de fases é baseado na energia livre de Gibbs, o potencial químico (SANTOS, 1999).

Em uma extração líquido-líquido, o tempo de contatação e a velocidade de agitação interferem na obtenção do equilíbrio. Para a determinação do tempo de contatação entre as fases é necessário analisar o comportamento do sistema em intervalos de tempo entre 0,5 e 15 minutos, sendo recomendada uma agitação que se permita atingir o equilíbrio em menos de um minuto (DEKKER, 1992).

O potencial químico é uma quantidade abstrata, que pode ser relacionado a quantidades fisicamente mensuráveis, tais como temperatura, pressão e composição, por meio do conceito de fugacidade, introduzido por Lewis. Desta forma, para um processo isotérmico, a variação de potencial químico de qualquer componente em qualquer sistema, sólido, líquido ou gasoso, puro ou mistura, ideal ou não, é definido conforme apresentado na Equação 5 (SANTOS, 1999).

$$d\mu_i = RT \cdot d \ln f_i \quad (5)$$

Nesta equação, μ_i representa o potencial químico da espécie i , R a constante universal dos gases, T a temperatura em que ocorre a extração e f_i a fugacidade da espécie i .

A fugacidade de um componente em uma mistura na fase líquida pode ser calculada com base no cálculo do coeficiente de fugacidade ou no coeficiente de atividade. Quando a equação de estado representa bem o comportamento de misturas líquidas, a fugacidade de determinado componente, i , na mistura, pode ser calculada com base nas regras de mistura, apresentadas nas Equações 6 a 16. Este é o caso de misturas de hidrocarbonetos ou misturas de hidrocarbonetos com gases dissolvidos (N_2, O_2, CO_2, H_2S e outros) (PIZZO; FERNANDES; MORAES JR., 2006). Nessas equações, ϕ é o coeficiente de fugacidade.

$$\ln \phi_i = \frac{b_i}{b} \cdot (Z^L - 1) - \ln \left(Z^L - \frac{b \cdot P}{R \cdot T} \right) + \frac{a}{b \cdot R \cdot T^{1,5}} \cdot \left[\frac{b_i}{b} - \frac{2 \cdot \sum_k (x_k \cdot a_{ik})}{a} \right] \cdot \ln \left(1 + \frac{b \cdot P}{Z^L \cdot R \cdot T} \right) \quad (6)$$

$$b = \sum_i (x_i \cdot b_i) \quad (7)$$

$$a = \sum_i \sum_j (x_i \cdot x_j \cdot a_{ij}) \quad (8)$$

$$b_i = 0,0867 \cdot \frac{R \cdot T_{Ci}}{P_{Ci}} \quad (9)$$

$$a_{ij} = 0,4278 \cdot \frac{R^2 \cdot T_{Cij}^{2,5}}{P_{Cij}} \quad (10)$$

$$T_{Cij} = (T_{Ci} - T_{Cj})^{0,5} \quad (11)$$

$$P_{Cij} = \frac{Z_{Cij} \cdot R \cdot T_{Cij}}{V_{Cij}} \quad (12)$$

$$Z_{Cij} = \frac{Z_{Ci} \cdot Z_{Cj}}{2} \quad (13)$$

$$Z_{Ci} = \frac{P_{Ci} \cdot V_{Ci}}{R \cdot T_{Ci}} \quad (14)$$

$$V_{Cij} = \frac{V_{Ci}^{0,33} \cdot V_{Cj}^{0,33}}{2} \quad (15)$$

$$\phi_i = \frac{f_i}{x_i \cdot P} \quad (16)$$

O calculo da fugacidade de mistura a partir da Equação 2.5 deve seguir os seguintes passos:

- a) obtenha as propriedades críticas dos componentes da mistura (T_C , P_C , V_C);
- b) calcule o volume molar crítico da mistura composta pelas substâncias i e j , V_{Cij} , pela Equação 15;
- c) calcule a compressibilidade crítica do fluido i na mistura, Z_{Ci} , e a compressibilidade crítica da mistura composta pelas substâncias i e j , Z_{Cij} , pelas Equações 13 e 14;
- d) calcule a pressão crítica da mistura composta pelas substâncias i e j , P_{Cij} , e a temperatura crítica da mistura composta pelas substâncias i e j , T_{Cij} , pelas Equações 11 e 12;
- e) calcule os parâmetros de Redlich-Kwong, a_{ij} e b_i , pelas Equações 9 e 10;
- f) calcule os parâmetros de Redlich-Kwong, a e b , pelas Equações 7 e 8;
- g) calcule a compressibilidade do fluido no estado líquido, Z^L , da mistura através da resolução da equação de estado, usando na resolução da equação os valores de a e b encontrados;
- h) calcule o coeficiente de fugacidade, ϕ_i , do componente i na mistura pela Equação 6;
- i) calcule a fugacidade, f_i , do componente i na mistura pela Equação 16.

Devido à maior aproximação das moléculas em um líquido, a interação entre as diferentes moléculas de uma mistura é maior, o que faz com que o comportamento de muitas misturas líquidas não seja descrito corretamente pelas equações de estado e, portanto, as regras de mistura não possam ser utilizadas com sucesso. Este é o caso de misturas contendo alcoóis, bases, ácidos, eletrólitos e outros. Para calcular corretamente a interação entre as moléculas de uma mistura líquida pode-se calcular a fugacidade de um composto numa mistura líquida com base no coeficiente de atividade, γ , conforme apresentado nas Equações 17, 18 e 19 (PIZZO; FERNANDES; MORAES JR., 2006).

$$f_i = x_i \cdot \gamma_i \cdot f_i^L \quad (17)$$

$$f_i^L = P^{vap} \cdot \phi^{sat} \cdot \exp\left[\frac{V_{sat}^L \cdot (P - P^{vap})}{R \cdot T}\right] \quad (18)$$

$$\ln \gamma_i = \frac{G_i^{ex}}{R \cdot T} \quad (19)$$

O cálculo do coeficiente de atividade depende da teoria escolhida para determinar a energia livre de Gibbs em excesso (G^{ex}). Existem várias teorias e modelos de funções para descrever a energia livre de Gibbs em excesso, como a equação de Margules, equação de Van Laar, modelo NRTL, UNIFAC, UNIQUAC e muitos outros. Algumas teorias são baseadas simplesmente em modelos que tentam ajustar dados experimentais por polinômios e outras são baseadas em teorias mais complexas, envolvendo estatística mecânica e forma físico-química de interação entre as moléculas da mistura (PIZZO; FERNANDES; MORAES JR., 2006).

2.4 Construção de curvas de equilíbrio

Há dois métodos para a construção de uma curva de equilíbrio referente à extração líquido-líquido. A primeira envolve a variação da razão entre as fases aquosa e orgânica (razão A/O) e a segunda é obtida a partir do enriquecimento do solvente e esgotamento do licor (DEKKER, 1992).

No método de variação da razão (A/O), as fases são misturadas mecanicamente com proporções variando entre 1:10 e 10:1. Após a mistura, as fases são separadas e analisadas para quantificar a transferência de massa. Nesse método, é importante que o pH final, no equilíbrio, seja o mesmo para todas as proporções. A fase aquosa deve ter seu pH monitorado e, se necessário, deve ser feita a adição de ácidos ou bases para correção, para que todos os pontos de equilíbrio sejam obtidos num mesmo pH. A curva de equilíbrio é obtida por meio do gráfico da concentração do soluto na fase orgânica em função da concentração de sua concentração na fase aquosa (DEKKER, 1992).

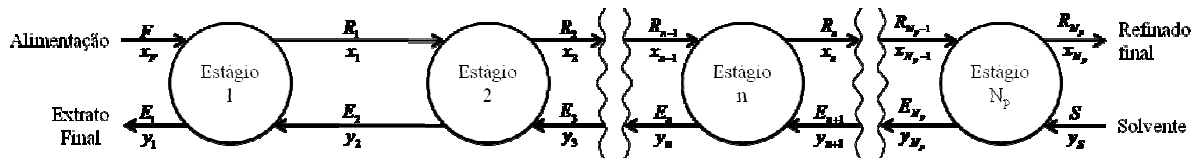
Para o segundo método, uma razão (A/O) é escolhida e as fases orgânicas e aquosas são contatadas até atingirem o equilíbrio. As fases são, então, separadas e analisadas. Em casos em que não há formação de terceira fase e nem variação nos volumes das fases, não há necessidade de análise da fase orgânica. A fase orgânica é, então, contatada com um novo licor até atingir o equilíbrio. As fases são separadas novamente, a fase aquosa é, então, analisada e, se necessário, faz-se, também, a análise da fase orgânica. O procedimento deve ser repetido até que haja a saturação do solvente, metodologia conhecida como enriquecimento do solvente. O esgotamento do licor é feito, de forma semelhante, pela contatação do licor já empobrecido com um solvente novo de forma a promover seu esgotamento. A curva de equilíbrio obtida por esse método pode ser utilizada para o cálculo de estágios teóricos pelo método de McCabe-Thiele (DEKKER, 1992).

2.4.1 Método de McCabe-Thiele

O método de McCabe-Thiele pode ser utilizado para o estudo da extração líquido-líquido, pois esta operação pode ser comparada à operação de destilação. Enquanto na extração líquido-líquido é feita a adição de um solvente com o intuito de formação de duas fases, na destilação tem-se a adição de calor. Dessa forma, não é de se admirar que os gráficos de equilíbrio obtidos para as duas operações sejam tão semelhantes (TREYBAL, 1980).

Considerando o esquema de uma extração líquido-líquido em contracorrente, representado na Figura 3 e, sendo a fase aquosa, A, e a fase orgânica, O, imiscíveis, o sistema pode ser analisado considerando as concentrações do soluto na fase aquosa, x' , e na fase orgânica y' , em base livre do soluto, C.

Figura 3 - Esquema para extração líquido-líquido em contracorrente



FONTE: TREYBAL, 1980 (adaptada/modificada).

Nesse caso, o solvente contendo todo o extrato e a fase aquosa contendo todo o refinado, é constante, com o balanço de massa do sistema dado pela Equação 20.

$$O \cdot y'_S + A \cdot x'_F = A \cdot x'_{N_p} + B \cdot y'_1 \quad (20)$$

ou

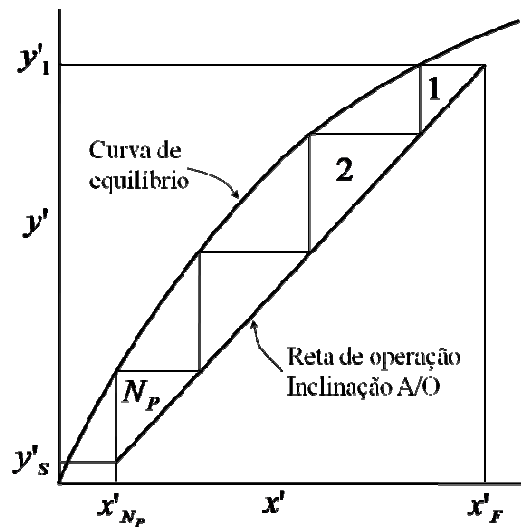
$$\frac{A}{O} = \frac{y'_1 - y'_S}{x'_F - x'_{N_p}} \quad (21)$$

A Equação 21 descreve a inclinação da reta de operação, A/O , usando os pontos $(y'_1; x'_F)$ e $(y'_S; x'_{N_p})$. Para o primeiro estágio e um estágio n qualquer, pode-se escrever a inclinação da reta de operação de forma similar, conforme a Equação 22.

$$\frac{A}{O} = \frac{y'_1 - y'_{n+1}}{x'_F - x'_n} \quad (22)$$

Na Figura 4 é mostrado um gráfico para cálculo do número de estágios, observando-se que esse gráfico pode, também, ser construído com as concentrações x' e y' , expressas em unidades de massa/volume, com as vazões de A e O expressas em unidades de volume/tempo.

Figura 4 - Determinação por método gráfico do número de estágios para uma extração em contra corrente com solvente imiscível



FONTE: TREYBAL, 1980 (adaptada/modificada).

2.5 Extração de Iodo

O iodo é solúvel em água numa proporção de uma parte de iodo para 7000 partes de água, cuja solução apresenta tom acastanhado (GEORGE FOWNES, 1863). Em álcool, o iodo é muito mais solúvel (20,5 g para 100 ml a 15°C e 21,43 g para 100 ml a 25°C) (DUNN, 2013).

O iodo está presente em seres vivos e, por isso, normalmente é encontrado juntamente com materiais orgânicos. Quando é necessário analisar a quantidade de iodo presente em amostras com alta concentração de compostos orgânicos, a extração é feita por meio de abertura da amostra com clorofórmio e ácido sulfúrico, seguida por redução do iodo a partir da adição de ácido fosfórico. O iodo liberado é destilado, oxidado com cloro e liberado pela adição de iodeto de potássio, tornando possível sua análise (SHAHROKH; CHESBRO, 1949).

Outra forma de extração utilizada para o iodo, quando presente em alimentos, é a extração com tetrametilamônio. A amostra é mantida em solução ou suspensão aquosa e tetrametilamônio é adicionado, o sistema é vedado e mantido a aproximadamente 90 °C. Após três horas o sistema é arrefecido e diluído com água. O material insolúvel é removido por centrifugação ou filtração e uma posterior filtração por membrana é feita. Telúrio é adicionado como traçador e o iodo é, então, analisado (FECHER; GOLDMANN; NAGENGAST, 1998).

Para analisar o iodo presente no sal comum ($NaCl$), a extração é bem mais simples. O sal deve ser dissolvido em água deionizada, EDTA (sal dissódico) é adicionado juntamente com ácido acético e ácido ascórbico. A mistura é agitada, diluída e pode, então, ser preparada para a análise (GUPTA; MUKHERJEE, 1990).

Na indústria, o iodo pode ser obtido por extração líquido-líquido. A extração líquido-líquido de iodo na indústria, com querosene, por exemplo, é feita em três estágios, em

contracorrente, com *make-up* de querosene nos dois primeiros estágios. O iodo é reextraído por uma solução de iodeto e o querosene é recirculado na planta após a reextração (MILLAS, 2000). Porém, os solventes comumente utilizados para a extração de iodo (tetracloreto de carbono, clorofórmio, dissulfeto de carbono, benzeno, querosene e tributilfosfato) possuem um baixo potencial de extração, necessitando de grandes quantidades de solvente, tendo como resultado, soluções pouco concentradas de iodo (PERSON, 1983).

Por outro lado, Person (1983) afirma poder extrair iodo de soluções aquosas, sem precipitado, em um único estágio, utilizando um novo tipo de solvente para extração de iodo, composto por éteres, gerando soluções concentradas de iodo, de onde se pode recuperar o iodo pelos métodos convencionais, com reaproveitamento do solvente.

2.6 Métodos analíticos

O iodo é um agente oxidante fraco, empregado primariamente na determinação de redutores fortes e apresenta solubilidade relativamente baixa em água ($0,001 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, à temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$) (SKOOG, *et al.*, 2006). Para a obtenção de soluções com concentrações mais elevadas, o iodo é comumente dissolvido em soluções moderadamente concentradas de iodeto de potássio. Nesse meio, o iodo é razoavelmente solúvel, em consequência de ocorrer a reação apresentada na Equação 23, formando o triiodeto (SKOOG, *et al.*, 2006).



O iodo se dissolve lentamente em soluções de iodeto de potássio, particularmente se a concentração de iodeto for baixa. Para garantir a completa dissolução, o iodo sempre é dissolvido em um pequeno volume de uma solução concentrada de iodeto de potássio, tomando-se o cuidado de se evitar a diluição da solução concentrada até que o último traço de iodo sólido tenha desaparecido. Caso reste algum traço de iodo sólido antes a adição total da água, a concentração da solução aumentará gradativamente até que todo o iodo seja solubilizado. Esse problema pode ser evitado filtrando-se a solução em um cadinho de vidro sinterizado antes da padronização (SKOOG, *et al.*, 2006).

As soluções de iodo não têm estabilidade por inúmeras razões, sendo uma delas, a volatilidade do soluto. As perdas de iodo a partir de um frasco aberto ocorrem em um período relativamente curto, mesmo na presença de um excesso de íons iodeto. Além disso, o iodo ataca vagarosamente a maioria dos materiais orgânicos. Conseqüentemente, as rolhas ou tampas de borracha nunca são empregadas para fechar os frascos do reagente e precisam ser tomadas precauções para proteger as soluções padrão do contato com poeira e vapores orgânicos (SKOOG, *et al.*, 2006).

A oxidação do íon iodeto pelo ar também provoca alterações na concentração de uma solução de iodo. Em contraste com outros efeitos, essa reação provoca um aumento na concentração de iodo. A oxidação pelo ar é intensificada por ácidos, calor e luz, conforme Equação 24 (SKOOG, *et al.*, 2006).



As soluções de iodo podem ser padronizadas com soluções de tiosulfato de sódio anidro ou com tiosulfato de bário mono-hidratado, ambos disponíveis comercialmente. Geralmente, as soluções de iodo são padronizadas com soluções de tiosulfato de sódio que, por sua vez, tenham sido padronizadas com soluções de iodato de potássio ou com dicromato de potássio (SKOOG, *et al.*, 2006).

O tiosulfato de sódio hidratado não pode ser utilizado como padrão primário, pois não se tem certeza quanto ao seu conteúdo de água, devido a sua natureza eflorescente. Quando anidro, esse sal é estável a 120°C durante muito tempo, podendo então, sob essas condições, ser utilizado como padrão primário (BACCAN, *et al.*, 1979).

Uma solução de I_2 , com concentração em torno de $5 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, apresenta uma coloração detectável visivelmente e corresponde a menos de uma gota de uma solução de iodo $0,05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ em 100 mL. Portanto, o desaparecimento da cor do iodo pode servir como indicador em titulações com tiosulfato de sódio (SKOOG, *et al.*, 2006), conforme reação apresentada na Equação 25.



As soluções de tiosulfato de sódio são resistentes à oxidação pelo ar, mas tendem a se decompor para formar enxofre e o íon hidrogeno-sulfito. As variáveis que influenciam na velocidade dessa reação incluem o pH, a presença de microrganismos, a concentração da solução, a presença de íons cobre(II) e a exposição à luz. Para minimizar esse efeito, a solução deve apresentar um pH entre 9 e 10, ou a presença de um bactericida, como clorofórmio, benzoato de sódio ou o iodeto de mercúrio(II). Um bom padrão para o tiosulfato é o iodato de potássio, que em excesso de KI, em meio ácido, libera iodo, que reage com o tiosulfato. A estequiometria da reação é $1 \text{ mol } IO_3^{-} : 3 \text{ mol } I_2 : 6 \text{ mol } S_2O_3^{2-}$ (SKOOG, *et al.*, 2006).

O iodo também pode ser titulado com uma suspensão de amido como indicador. Uma solução de amido pode ser obtida a partir de dois gramas de amido moído, com alguns mililitros de água, até formar uma pasta fina. Essa pasta é lentamente vertida, com agitação constante, em 800 mL de água fervente. A solução é fervida durante 15 minutos e 1 grama de ácido salicílico é adicionado após arrefecimento. Esta solução deve ser preparada a cada 2 semanas (GROSS;

WOOD; MCHARGUE, 1948), pois as suspensões aquosas de amido se decompõem em poucos dias, principalmente por causa da ação bacteriana. Outro ponto a ser observado é o fato de que o amido se decompõe irreversivelmente na presença de soluções contendo concentrações elevadas de iodo. Portanto, na titulação de soluções de iodo com íons tiosulfato, a adição do indicador deve ser adiada até que a cor da solução mude de vermelho-marrom para amarelo; nesse ponto, a titulação está quase completa (SKOOG, *et al.*, 2006).

Devido à sua forte coloração amarelada e alta solubilidade em solução de iodeto de potássio, o iodo, também, pode ser analisado por espectrofotometria de absorção molecular na região do ultravioleta, nos comprimentos de onda próximos a 350 nm ou 290 nm (CUSTER; NATELSOK, 1949; NA, *et al.*, 2011; SHAHROKH; CHESBRO, 1949), quando em concentrações muito baixas, ou do visível, 460 nm (NA, *et al.*, 2011).

A análise do iodo em fase orgânica pode ser efetuada por cromatografia gasosa com captura de elétrons ou por HPLC (*high performance liquid chromatography*) (EDMONDS; MORITA, 1998). Por se tratar de um método mais simples, que não requer equipamentos mais sofisticados como os citados acima e por não terem sido encontrados na literatura outros métodos para análise de iodo em querosene, no presente trabalho, foi feito um esforço no sentido de propor e validar um método de análise de iodo, por espectrofotometria de absorção molecular na região do visível, 521 nm, em querosene, uma vez que, a solução apresenta coloração púrpura.

2.6.1 Validação de métodos analíticos

No Brasil, há dois órgãos que emitem documentos relacionados à validação de métodos analíticos. A ANVISA, que possui normas para determinação qualitativa, semi-quantitativa e/ou quantitativa de fármacos e outras substâncias em produtos farmacêuticos (ANVISA, 2003) e o INMETRO, que possui um documento com orientações sobre validação de métodos analíticos (INMETRO, 2010). Como o iodo não se enquadra em biocompostos, o documento da ANVISA não foi tomado como referência para o planejamento da validação, mas sim o do INMETRO.

Quando um método analítico não é normalizado, deve-se efetuar a validação desse método. O INMETRO sugere a seguinte sequência de trabalho para o planejamento da validação (INMETRO, 2010):

- a) definir a aplicação, objetivo e escopo do método;
- b) definir os parâmetros de validação e critérios de aceitação;
- c) verificar se as características de desempenho do equipamento estão compatíveis com o exigido pelo método em estudo;
- d) qualificar os materiais, por exemplo, padrões e reagentes;

- e) planejar os experimentos de validação, incluindo o tratamento estatístico e;
- f) fazer os experimentos de validação.

Os parâmetros de validação a serem analisados e declarados durante a validação de métodos de análise de elementos em baixas concentrações¹ são a seletividade; a linearidade; as faixas de trabalho e linear; os limites de detecção e quantificação; a tendência/recuperação; a precisão (repetitividade, precisão intermediária e reprodutibilidade) e a robustez (INMETRO, 2010):

- a) *seletividade*: A matriz da amostra pode conter componentes que interferem no desempenho da medição. Os interferentes podem aumentar ou reduzir o sinal, e a magnitude do efeito também pode depender da concentração. Dessa forma, é necessário efetuar análises com a presença dos possíveis contaminantes (INMETRO, 2010);
- b) *linearidade*: A quantificação requer que se conheça a dependência entre a resposta medida e a concentração do analito. A linearidade é obtida por padronização interna ou externa e formulada como expressão matemática usada para o cálculo da concentração do analito a ser determinado na amostra real. A equação da reta que relaciona as duas variáveis é representada pela Equação 26:

$$y = a + bx \tag{26}$$

Na equação 2.25, y é a resposta medida (absorbância, altura ou área do pico, etc.); x é a concentração; a é a interseção com o eixo y , quando $x = 0$ e b a inclinação da curva analítica ou sensibilidade. São necessárias, no mínimo, cinco concentrações para construção da curva analítica e o número de réplicas em cada nível de concentração deve ser o mais próximo possível daquele empregado na rotina do laboratório (INMETRO, 2010).

A linearidade é verificada a partir da equação da regressão linear, e determinada pelo método dos mínimos quadrados. Para tal, deve ser verificada a ausência de valores discrepantes para cada nível de concentração e a homocedasticidade dos dados, antes de se fazer a regressão linear. A verificação da ausência de valores discrepantes pode ser feita pelo teste de Grubbs, da homogeneidade da variância dos resíduos, pelo teste de Cochran e, da linearidade, pela análise de variância (ANOVA) na regressão. Alguns procedimentos analíticos não demonstram linearidade, mesmo após qualquer

¹ São considerados como de menor teor, baixas concentrações, as soluções que apresentarem concentrações entre 0,01 a 1%.

transformação. Nesses casos, a resposta analítica pode ser descrita por uma função que modela a concentração do analito na amostra (INMETRO, 2010).

O teste de Grubbs é feito para identificação de um ponto extremo (*outlier*). Para verificação de um ponto, deve ser feita a ordenação crescente dos valores observados e o cálculo da média (\bar{x}) e do desvio padrão (σ), considerando todos os pontos de réplica, posteriormente calcula-se a estatística τ para o ponto utilizando-se a Equação 27.

$$\tau = \frac{x_i - \bar{x}}{\sigma} \quad (27)$$

Caso a suspeita seja de que o ponto é um extremo inferior, deve-se usar $\bar{x} - x_i$ no numerador, de forma manter τ positivo. O valor calculado é então comparado com os valores tabelados do teste de Grubbs e, caso τ seja maior que o valor crítico, o ponto é considerado um *outlier*. Para um nível de confiança de 95%, o valor crítico tabelado é de 1,938, para número de amostras igual a sete (ANDRIOTTI, 2005).

O teste de Cochran é definido como sendo um teste para estudar a variabilidade interna de um laboratório. Para a execução do teste é necessária a ordenação crescente da média de cada grupo. Calcula-se então a estatística C por meio da Equação 28 e seu valor é comparado com os valores da tabela do teste de Cochran (ANDRIOTTI, 2005).

$$C = \frac{\sigma_{\max}^2}{\sum_{i=1}^p \sigma_i^2} \quad (28)$$

Na equação anteriormente apresentada, σ_{\max} é o desvio padrão máximo do conjunto. Considerando o nível de confiança de 95%, o valor crítico de C pode ser encontrado no ANEXO A (ANDRIOTTI, 2005). O número de grupos, para o método analítico aqui proposto, é o número de concentrações utilizadas para a construção da curva analítica e, o grau de liberdade é obtido pelo número de observações menos 1 (um), para cada concentração.

- c) *Faixa de trabalho e Faixa linear*: A faixa de trabalho deve cobrir a faixa de aplicação para a qual o ensaio vai ser usado e a concentração mais esperada da amostra deve, sempre que possível, se situar no centro da faixa de trabalho. No limite inferior da faixa de concentração, o fator limitante é o valor do limite de quantificação. No limite superior, os fatores limitantes dependem do sistema de resposta do equipamento de medição. Dentro da faixa de trabalho pode existir uma faixa de resposta linear e, dentro desta, a resposta do sinal terá uma relação linear com o analito ou valor da propriedade. A

extensão dessa faixa pode ser estabelecida durante a avaliação da faixa de trabalho, conforme apresentado na Tabela 1. Recomenda-se um número de réplicas maior ou igual a sete para esse procedimento, conforme apresentado no documento do INMETRO (INMETRO, 2010);

Tabela 1 - Métodos para determinação da Faixa de Trabalho e Faixa Linear

Nº de réplicas	Matriz	Procedimento
Etapa (1): ≥ 7 (sete)	<ul style="list-style-type: none"> • Branco da amostra com adições de concentrações variadas do analito² 	<p><u>Objetivo:</u> Identificar inicialmente, por observação visual, a faixa linear aproximada e os limites superior e inferior da faixa de trabalho.</p> <ul style="list-style-type: none"> • Colocar no eixo x as concentrações do analito e no eixo y as respostas das medições. • Ir para a etapa (2).
Etapa (2): ≥ 7 (sete) na faixa linear	<ul style="list-style-type: none"> • Branco da amostra com adições de concentrações variadas do analito, na faixa linear. 	<p><u>Objetivo:</u> Determinar a faixa de trabalho e confirmar a linearidade.</p> <ul style="list-style-type: none"> • Colocar no eixo x as concentrações do analito e no eixo y as respostas das medições. • Verificar visualmente a existência de dispersos que possam interferir na regressão³. • Calcular os coeficientes da reta de regressão. • Efetuar o teste <i>F</i> pela metodologia <i>ANOVA</i> para confirmação da linearidade. • Ir para a etapa (3).
Etapa (3): ≥ 7 (sete)	Branco da amostra com adições de concentrações variadas do analito, próximo ao limite de detecção (LD).	<p><u>Objetivo:</u> Determinar o limite de quantificação (LQ), que efetivamente forma o limite mais baixo da faixa de trabalho.</p> <ul style="list-style-type: none"> • Expressar o LQ como a concentração mais baixa do analito que pode ser detectada com um nível aceitável de incerteza.

FONTE: INMETRO, 2010.

d) *limite de detecção (LD)*: Quando são realizadas medidas em amostras com baixos níveis do analito ou de uma propriedade, como por exemplo, análise de traços, é importante saber qual o menor valor de concentração do analito ou da propriedade que pode ser detectado pelo método. Existem diversas formas de se calcular o limite de detecção. Na Tabela 2 são apresentadas algumas destas metodologias (INMETRO, 2010). Geralmente é utilizado um nível de confiança de 95% (MOTTA, 1997);

² Deve-se preparar diferentes concentrações de modo independente e não alíquotas da mesma solução mãe.

³ Antes de remover os dispersos fazer determinações nas proximidades das concentrações.

Tabela 2 - Exemplos de metodologias para determinação de Limite de Detecção

Matriz	Cálculos	Observações
Branco da amostra	$LD = \bar{x} + t_{(n-1, 1-\alpha)} \cdot \sigma$ sendo: <ul style="list-style-type: none"> • \bar{x} a média dos valores dos brancos da amostra; • t a distribuição de Student (unilateral), dependente do tamanho da amostra e do grau de confiança e, • σ desvio-padrão amostral dos brancos da amostra. 	<ul style="list-style-type: none"> • A média e o desvio-padrão amostral dos brancos da amostra são dependentes da matriz. • Válido somente quando os valores dos brancos apresentarem um desvio padrão amostral diferente de zero.
Branco da amostra com adição da menor concentração aceitável do analito	$LD = 0 + t_{(n-1, 1-\alpha)} \cdot \sigma$ sendo: <ul style="list-style-type: none"> • t a distribuição de Student, dependente do tamanho da amostra e do grau de confiança e, • σ desvio-padrão amostral dos brancos da amostra, com adição. 	<ul style="list-style-type: none"> • A “menor concentração aceitável” é aquela tida como a concentração mais baixa para a qual um grau aceitável de incerteza pode ser alcançado.

FONTE: INMETRO, 2010.

- e) *limite de quantificação (LQ)*: corresponde, normalmente, ao padrão de calibração de menor concentração (excluindo o branco). Este limite, após ter sido determinado, deve ser testado com amostras independentes, para averiguar se a tendência e a precisão conseguidas são satisfatórias. A concentração do analito corresponde ao valor da média do branco mais 5, 6 ou 10 desvios padrão (INMETRO, 2010). Para produtos farmacêuticos a ANVISA recomenda 10 vezes o valor do ruído (ANVISA, 2003);
- f) *tendência/Recuperação*: Os processos normalmente utilizados para avaliar a tendência de um método são, entre outros: uso de materiais de referência certificados (MRC), participação em comparações interlaboratoriais e realização de ensaios de recuperação (INMETRO, 2010). Como o método proposto nesse estudo não contará com o uso de materiais de referência certificados, nem a comparação interlaboratorial, o método usado para avaliar esse parâmetro será o teste de recuperação.

A recuperação do analito pode ser estimada pela análise de amostras fortificadas⁴ com quantidades conhecidas do mesmo (*spike*). As amostras podem ser fortificadas com o analito em pelo menos três diferentes concentrações: baixa, média e alta, da faixa de uso do método (INMETRO, 2010). Quando a interferência é pequena, teoricamente a recuperação deverá estar compreendida entre 95% a 105%. Todavia, pode-se considerar

⁴ Uma amostra fortificada é obtida pela mistura de duas soluções de concentrações conhecidas.

satisfatória uma recuperação entre 80% (interferência negativa) e 120% (interferência positiva) para a maioria dos parâmetros. O cálculo de recuperação é feito por meio da Equação 29⁵ (MOTTA, 1997).

$$\text{Recuperação (\%)} = \frac{C_1 \cdot V_{C_1}}{C_3 \cdot V_{C_3} + C_2 \cdot V_{C_2}} \cdot 100 \quad (29)$$

Na Equação 29, C_1 é a concentração do analito na amostra fortificada (amostra obtida utilizando outra amostra com concentração conhecida e não o analito pesado diretamente) e V_{C_1} é o volume final de amostra fortificada preparada; C_2 é a concentração do analito na amostra não fortificada e V_{C_2} é o volume dessa amostra utilizado na preparação da amostra fortificada; C_3 é a concentração do analito na solução usada para preparação da solução fortificada⁶ e V_{C_3} é o volume usado dessa solução durante a preparação da amostra fortificada;

g) *precisão*: Normalmente, a precisão de um método analítico é determinada para circunstâncias específicas de medição e, as três formas mais comuns de expressá-la são: por meio da repetitividade, pela precisão intermediária ou pela reprodutibilidade (INMETRO, 2010). Como a validação será feita em um mesmo laboratório, com o mesmo equipamento e pelo mesmo analista, a forma adequada é a repetitividade.

A repetitividade pode ser expressa quantitativamente em termos da característica da dispersão dos resultados, podendo ser determinada por meio da análise de padrões, material de referência ou adição do analito ao branco da amostra, em várias concentrações, na faixa de trabalho (INMETRO, 2010). A repetitividade (precisão intra-corrida) avalia a concordância entre os resultados dentro de um curto período de tempo, com o mesmo analista e mesma instrumentação. A repetitividade do método é verificada por, no mínimo, nove determinações, contemplando o intervalo linear do método, ou seja, três concentrações, baixa, média e alta, com três réplicas cada (ANVISA, 2003).

A Precisão pode ser obtida utilizando-se os dados do mesmo Padrão anterior. Ela é fornecida pelo Desvio Relativo (D.R) encontrado nas leituras, Equação 30. Quanto maior

⁵ Os passos para o cálculo foram compactados em uma única fórmula para maior homogeneidade com esse estudo, assim como a mudança da nomenclatura utilizada.

⁶ O valor de C_3 deve ser conhecido.

for a presença de erros aleatórios durante um processo analítico, maior será o Desvio Relativo e menor será a Precisão do Processo (INMETRO, 2010).

$$D.R = \frac{\sigma}{\bar{x}} \cdot 100 \quad (30)$$

Se o desvio padrão relativo for superior a 5%, devem ser estudadas todas as alternativas que possam melhorar o processo.

3 METODOLOGIA

Nesse item serão descritos os materiais utilizados nos experimentos, bem como os procedimentos adotados durante os ensaios.

3.1 MATERIAIS

A seguir estão listados os materiais e equipamentos utilizados na realização dos experimentos, devidamente especificados.

3.1.1 Equipamentos

Foram utilizados os seguintes equipamentos:

- a) estufa da marca FANEM[®], modelo Orion[®] 515;
- b) chapa de aquecimento Thelga, modelo TMA10CF;
- c) agitador mecânico adaptado a partir de um furadeira de bancada;
- d) agitador mecânico;
- e) tacômetro Ophth TAKO, modelo TO-606;
- f) lavadora ultrassônica, modelo ALT Sonic Clean;
- g) espectrofotômetro de absorção molecular na região do ultravioleta/visível, da marca Varian, modelo 50 Probe;
- h) refrigerador Consul, modelo Esatta;
- i) balança analítica Quimis[®], com capacidade máxima de 210g;
- j) reator de vidro com esgotamento pela parte inferior;
- k) vidraria: dessecador, béquer, balão volumétrico, espátula, vidro de relógio, tubo de vidro para sucção, provetas, pipetas, bastão de vidro, dentre outros.

3.1.2 Reagentes e materiais de consumo

Todos os reagentes listados a seguir foram utilizados conforme obtidos dos fabricantes, sem nenhum tratamento adicional. Exceto o querosene comercial utilizado, EscaidTM 110, e a água destilada, todos os demais reagentes utilizados foram tipo P.A.

- a) água destilada;
- b) tiosulfato de sódio, 99,5%;
- c) iodeto de potássio, 99,8%;
- d) carbonato de sódio, 99,5%;
- e) EscaidTM 110
- f) iodo;

g) amido, 0,4% de resíduo após ignição.

3.2 Procedimento Experimental

A metodologia empregada para a realização experimental do trabalho pode ser subdividida em quatro etapas principais. A primeira foi destinada à definição do sistema de extração e à preparação das soluções a serem utilizadas durante os experimentos e os ensaios de extração. As soluções de alimentação foram preparadas, com base em dados obtidos nas referências bibliográficas (GROSS; WOOD; MCHARGUE, 1948; SKOOG, *et al.*, 2006), contendo iodo livre, de forma a se assemelharem às águas-mães de flotação de salitre. Os ensaios de extração foram realizados por meio de contatação das fases aquosa orgânica, em reator de vidro, com uma razão (A/O) de 3:1, de forma a promover o enriquecimento do solvente e o esgotamento do licor. Foram ainda efetuados outros ensaios, em diferentes proporções, para observar se haveria alguma influência na construção das curvas de equilíbrio.

A segunda etapa compreende a separação das fases, feita no anteriormente citado reator de vidro com um registro em sua parte inferior, possibilitando o esgotamento de forma semelhante ao ocorrido em um funil de separação. Primeiramente, foi estudada a extração de iodo da forma convencional, ou seja, sem renovação da interface (forma semelhante à que é usualmente utilizada na indústria) e, na sequência, com o auxílio de uma pipeta, foram realizados experimentos em que a interface entre os líquidos foi renovada durante a separação devido à sucção da fase orgânica.

A terceira etapa da metodologia consiste na utilização dos dados obtidos para construção das curvas de equilíbrio para as separações com e sem renovação da interface, possibilitando o cálculo do número de estágios teóricos e a comparação entre os dois métodos. A quarta etapa é referente à metodologia usada para a validação do método analítico utilizado para análise do iodo em querosene.

Os procedimentos detalhados para obtenção das soluções e execução dos ensaios de extração das etapas 1 e 2 são apresentados no APÊNDICE A.

3.2.1 Definição do sistema de extração e preparo de soluções

A primeira etapa do estudo envolveu a definição dos constituintes do sistema de extração, o tipo de reator utilizado e tempo de contatação. Com relação aos volumes e parâmetros da extração líquido-líquido, foi escolhido o volume total do sistema (soma dos volumes das fases aquosas e orgânicas) de 240 mL, de forma a evitar o transbordo do reator e de haver uma melhor homogeneidade de mistura. A razão (A/O) escolhida foi de 3:1, de forma a consumir o menor volume possível de solvente. Foram feitos alguns outros ensaios para a verificação da adequação

dos pontos à curva de equilíbrio, já que foi considerado que não houve arraste da fase aquosa para a fase orgânica nem a formação de terceira fase. Esse fato justifica, também, a razão de ter sido efetuada a análise de soluto, iodo, apenas na fase aquosa, conforme mencionado na literatura (DEKKER, 1992).

Para execução dos ensaios, foi escolhido um impelidor de vidro dupla hélice e um reator de vidro, aletado, com capacidade para aproximadamente 500 mL, com torneira na parte inferior para facilitar a remoção da fase mais densa após a coalescência. Dessa forma, a separação de fases por gravidade pôde ser efetuada no próprio reator, minimizando as perdas de líquidos por transferência entre vidrarias.

A definição do tempo de contato foi feita a partir de um experimento de extração líquido-líquido no reator citado anteriormente. Nos experimentos, utilizou-se de agitação mecânica, com um agitador adaptado a partir de uma furadeira de bancada, acoplada a um inversor de frequência. Para controlar a rotação utilizada, foram feitas curvas da frequência, em Hz, em função da rotação em RPM. Para medição da rotação em RPM foi utilizado um tacômetro.

3.2.1.1 Preparo das soluções

Foi necessário o preparo de dois tipos de solução, a solução de iodo e a solução de tiosulfato de sódio utilizada na titulação. Não foi necessário o preparo da solução solvente, já que foi feito o uso do solvente Escaid™ 110, na sua forma comercial, sem que houvesse diluição ou mistura.

A solução de iodo foi feita a partir de uma solução de Iodeto de potássio (KI). Aproximadamente 10 g de KI foram transferidos para um balão volumétrico de 1000 mL e, em seguida, foi adicionada água destilada suficiente para a dissolução do sal. Em seguida, aproximadamente 0,1 g de iodo (I_2) foram adicionados ao balão. O balão foi agitado, manualmente, até que todo o iodo fosse dissolvido. Após a dissolução do I_2 foi adicionada água destilada suficiente para completar o volume do balão volumétrico. A solução foi transferida para um frasco de vidro, com tampa de vidro esmerilhada e mantida em estoque.

Para o preparo da solução de tiosulfato de sódio ($Na_2S_2O_3$) foi necessário, primeiramente, remover a água de hidratação do Tiosulfato, para que o mesmo pudesse ser utilizado como padrão primário, (BACCAN, *et al.*, 1979). Cerca de 1g de tiosulfato de sódio ($Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$), foi pesado e levado à estufa da marca FANEM®, modelo Orion® 515, a

120°C, por 2 horas. Dessa forma espera-se que toda água de hidratação tenha sido removida⁷. A amostra foi transferida para um frasco e foi mantida em estoque em um dessecador.

A solução padrão de tiosulfato de sódio foi feita, então, a partir de aproximadamente 0,07 g do tiosulfato de sódio, mantido no dessecador, com água destilada, recentemente fervida e resfriada, em um balão volumétrico de 1000 mL. Para manter a solução com as características desejadas, após aferir o balão, foi adicionado aproximadamente 0,1 g de carbonato de sódio. A solução foi mantida em repouso em um frasco escuro por, no mínimo 24 horas, antes de ser utilizada na titulação.

As soluções de tiosulfato preparadas com água destilada podem sofrer uma reação lenta com íons H^+ provenientes da auto-ionização da água, produzindo enxofre e íons bissulfito, conforme a Equação 3.1. Por este motivo é que se adiciona uma pequena quantidade de carbonato de sódio à solução recém-preparada.



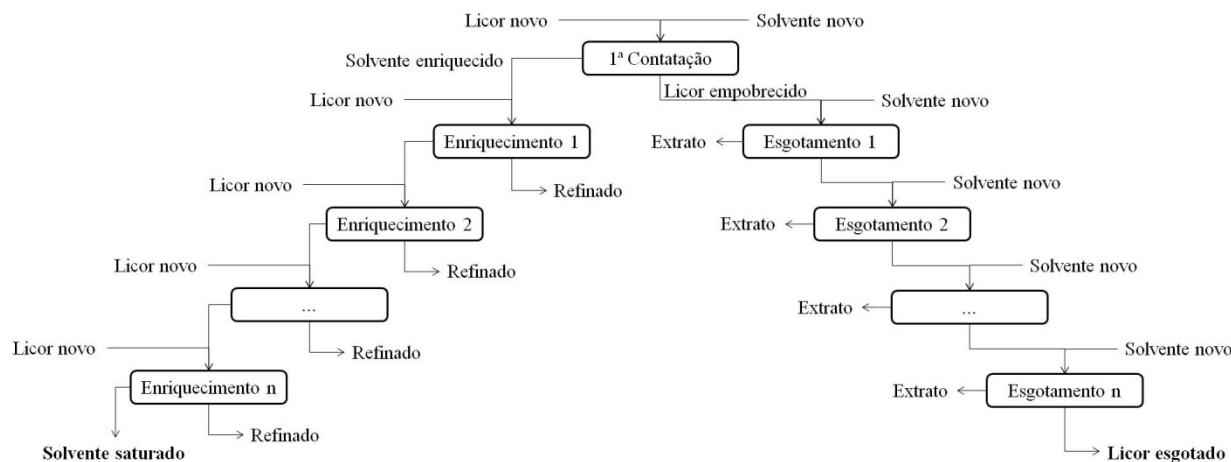
3.2.1.2 Experimentos de extração

Os ensaios de extração foram realizados em um reator com capacidade máxima para 500 mL, sob agitação mecânica, durante dois minutos. Para evitar acidentes ou perdas, a carga, volume das fases somadas, não ultrapassava o volume de 240 mL.

A relação entre as fases utilizada para os experimentos foi de 3:1 (60 mL de querosene com 180 mL de fase aquosa) para a primeira extração. Após cada contatação uma alíquota de 3 mL da fase aquosa era retirada. Assim, para a etapa de esgotamento do licor, após cada contatação, solvente novo era adicionado à fase aquosa obtida no estágio anterior, em quantidade suficiente para manter a relação entre as fases preestabelecida (3:1). Analogamente, para a fase de enriquecimento, após cada contatação, um novo licor era adicionado ao solvente obtido no estágio anterior, mantendo-se, sempre, a relação entre as fases de 3:1. Conforme esquema apresentado na Figura 5.

⁷ Para verificação dessa suposição, uma massa de 0,2562 g de tiosulfato de sódio penta hidratado foi levada à estufa por 2 horas. Foi verificado que sua massa foi reduzida a 0,1785 g. Para verificação, a amostra permaneceu por mais 30 minutos na estufa sem apresentar, no entanto, variação perceptível na massa com o grau de precisão utilizado.

Figura 5 - Esquema de enriquecimento do solvente e esgotamento do licor



FONTE: Elaborada pelo autor.

3.2.2 Separação das fases

A segunda etapa do estudo consistiu na separação das fases de duas maneiras distintas. A primeira, e tradicional forma de separação, envolve a decantação e separação da fase inferior (aquosa) com o auxílio da gravidade, através da torneira presente no fundo do reator. A segunda forma envolve a sucção da fase superior (orgânica), por meio de uma pipeta posicionada na interface entre as fases, promovendo, assim, uma renovação da interface durante a separação das fases.

Após cada contatação a mistura foi deixada em repouso até a coalescência. Independentemente do tipo de separação feita, convencional ou por sucção, uma alíquota da fase aquosa, 3 mL, era transferida para um erlenmeyer de 50 mL e era titulada com uma solução diluída de tiosulfato. A diluição da solução padrão de tiosulfato de sódio ocorreu em um balão de 100 mL a partir de 10 mL da solução padrão de tiosulfato de sódio. Para a diluição foi utilizada água destilada recém-fervida, após arrefecimento até a temperatura ambiente. A viragem observada durante a titulação foi do amarelo para o incolor, assegurada com o uso de amido, onde foi observada a viragem do azul para o incolor. Uma descrição mais detalhada do procedimento pode ser encontrada no APÊNDICE A.

Em todos os ensaios, a fase orgânica foi estocada e, posteriormente, descartada de forma correta para não haver contaminação do efluente gerado no laboratório. Ressalte-se que, nos primeiros experimentos de extração realizados, não era feita nenhuma análise do iodo contido na fase orgânica. Após a validação do método analítico proposto no presente trabalho, antes da estocagem para o descarte, uma alíquota da fase orgânica era retirada e submetida à análise para determinação da concentração de iodo nesta fase.

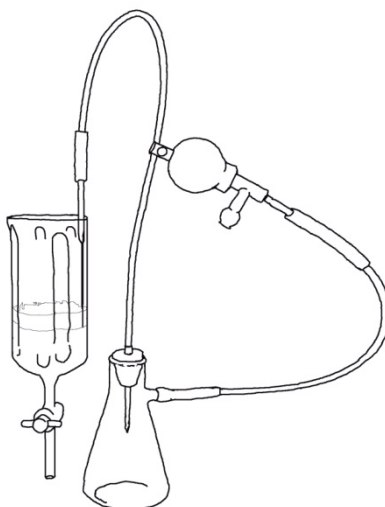
3.2.2.1 Separação por gravidade

Após a contatação, a mistura permaneceu em repouso, a coalescência ocorreu sem necessidade de intervenção. Então, foi feita a separação no próprio reator e uma amostra de 3 mL da fase aquosa foi destinada a análise por titulação. O restante da solução retornou ao béquer e foi adicionado um volume de querosene de forma a manter a relação de fases existente na primeira contatação (3:1). A mistura foi, então, novamente submetida à agitação, iniciando um novo estágio da extração, até promover o esgotamento do licor. De forma semelhante, o primeiro extrato obtido foi contatado com um licor novo, de forma a manter a relação de fases e promover o enriquecimento do solvente até sua saturação.

3.2.2.2 Separação com sucção

Na primeira série de experimentos, após a contatação das fases em uma relação A/O 3:1, a mistura permaneceu em repouso até a coalescência. A separação foi feita de forma manual com o uso de uma pipeta, posicionada na interface, succionando a fase orgânica, conforme esquema apresentado na Figura 6. Na segunda série de experimentos a pipeta foi substituída por um tubo de vidro, confeccionado sob medida. Após toda a remoção da fase orgânica, uma amostra da fase aquosa foi destinada a análise por titulação e restante da solução aquosa permaneceu no reator, onde foi adicionado um volume de querosene, de forma a manter a relação de fases existente na primeira contatação. A mistura foi, então, novamente submetida à agitação, iniciando um novo estágio do esgotamento do licor. Procedimento semelhante foi feito com o extrato obtido na primeira contatação, de forma a promover o enriquecimento do solvente até atingir a saturação.

Figura 6 - Desenho da montagem efetuada para a separação por redução de pressão com sucção



FONTE: Elaborada pelo autor.

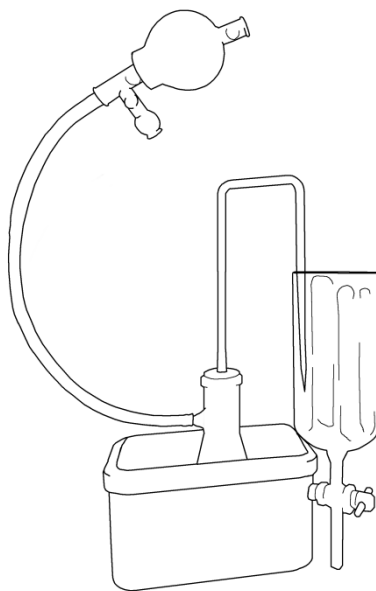
3.2.2.2.1 Separação por sucção durante a segunda etapa de experimentos

Devido a suspeita de perda do iodo para o ar durante a sucção da fase orgânica, foram feitas algumas modificações na montagem inicial, minimizando possíveis perdas de iodo para o ar e por reação com os tubos. Além disso, para mensurar as perdas ocorridas, foi proposto e validado um método analítico para quantificar o iodo solubilizado no querosene.

Para a minimização das perdas de iodo, duas mudanças foram efetuadas na montagem inicial. A primeira mudança está relacionada ao tubo utilizado na sucção da fase leve, inicialmente foi utilizada uma pipeta de Pasteur, acoplada a um tubo de polietileno rígido e conexões em silicone. Para a segunda etapa de experimentos, a pipeta e o tubo de polietileno foram substituídos por um único tubo de vidro, evitando que o iodo presente no querosene reagisse com as paredes do tubo durante a transferência.

A segunda modificação efetuada foi o uso de um banho de gelo para refrigeração do kitassato, onde a solução de iodo e querosene fica armazenada durante a sucção. Esperava-se com essa modificação, minimizar a perda de iodo por volatilização, garantindo que o máximo possível de iodo ficasse no solvente. Na Figura 7, um desenho da montagem após as modificações realizadas, pode ser visto.

Figura 7 - Desenho da montagem utilizada para segunda etapa de experimentos



FONTE: Elaborada pelo autor.

3.2.3 Cálculo do número de estágios teóricos

O cálculo do número de estágios teóricos foi feito pelo método de McCabe-Thiele, a partir da regressão polinomial, decorrente das concentrações de iodo calculadas para as fases

aquosa e orgânica obtidas a partir de cada método de separação. O programa de computador utilizado para obtenção da regressão e do cálculo de estágios foi o Excel[®].

3.2.4 Validação do método de análise do iodo em querosene

Primeiramente, foram feitas diluições a partir de uma solução mãe, para estimar a linearidade e as faixas de concentração a serem utilizadas. Em seguida, conforme as orientações presentes nas referências bibliográficas (ANVISA, 2003; INMETRO, 2010; MOTTA, 1997), para a construção da curva analítica, foram utilizadas seis concentrações com sete réplicas.

A concentração mais baixa foi determinada pelo limite da balança, sendo a menor massa pesada próxima à massa mínima assegurada pelo fabricante da balança analítica da marca Quimis[®], com capacidade máxima de 210 g. A concentração máxima utilizada foi obtida por meio da corrida inicial, de forma a apresentar uma absorvância próximo a 2 (dois), limite do aparelho utilizado para fazer as análises, Espectrofotômetro de absorção molecular na região do ultravioleta/visível, da marca Varian, modelo 50 Probe.

Como a fase aquosa possui iodeto de potássio, além do iodo, um dos padrões de solução de iodo em querosene foi exposto a KI sólido antes de ser analisado como uma amostra, de forma a garantir que caso haja arraste de iodeto para a fase orgânica, esse arraste não deverá provocar interferência na análise.

A partir do modelo de regressão linear obtido, foram feitas análises, por espectrofotometria na região do visível (521 nm), de soluções de iodo a partir de soluções de iodo com concentrações conhecidas. Foram utilizadas três concentrações, em triplicada, a concentração baixa se aproximando do limite de quantificação, a concentração alta aproximando-se da maior concentração utilizada para construção da curva analítica e a concentração média entre as concentrações baixa e alta.

A partir das análises efetuadas foram realizados testes estatísticos necessários à validação do método analítico.

3.2.5 Considerações sobre o iodo

Conforme abordado na revisão bibliográfica, o iodo apresenta alta reatividade e alta fugacidade. Apesar de estável, o iodo é muito reativo quando em contato com substâncias orgânicas, exigindo material adequado para sua manipulação e estocagem. Dessa forma, para contornar esse complicador, todo o material utilizado para execução dos ensaios, manipulação e estocagem do iodo e suas soluções foi o vidro.

Como o iodo sublima sob as condições ambiente (BAYSINGER, *et al.*, 2001), foi feito o uso de frascos de pesagem. Além disso, para transferência do iodo, dos frascos de pesagem para

os balões volumétricos, foi feito o uso de um refrigerador. Esse procedimento era realizado para minimizar a perda de iodo por sublimação.

3.2.6 *Preparo das soluções-padrão*

Para a pesagem e obtenção das soluções-padrão, parte do iodo do frasco de reagente foi transferida para um vidro de relógio, facilitando seu manuseio. Os grãos de iodo ressublimado foram mantidos cobertos por uma placa de vidro, de forma a minimizar a perda de iodo para o ar, mas possibilitando uma melhor escolha dos glóbulos.

A pesagem foi feita com o auxílio de frascos que foram mantidos fechados durante o maior tempo possível. Após a pesagem, os frascos foram levados ao refrigerador e mantidos por no mínimo, 5 minutos, de forma a solidificar o vapor de iodo e evitar sua sublimação. A transferência analítica do iodo do frasco de pesagem resfriado para o balão volumétrico foi feita de forma minuciosa, removendo, inclusive, o iodo presente na tampa do frasco.

Para a verificação da eficácia da transferência do iodo, o frasco de pesagem foi preenchido com querosene e, quando foi observada a coloração púrpura, o mesmo foi direcionado à lavadora ultrassônica para acelerar a solubilização do iodo antes de ser transferido para o balão. O balão volumétrico foi então aferido e levado ao ultrassom, até que ocorresse a solubilização completa.

O uso do ultrassom foi feito para acelerar a cinética de dissolução, reduzindo assim, o tempo mínimo de 24 horas para no, máximo, 60 minutos. No entanto, o uso desse aparelho causa formação de emulsão do querosene com qualquer traço de água residual presente na vidraria. Dessa forma, para evitar a formação de emulsão nas soluções-padrão, os balões volumétricos foram lavados previamente com querosene na lavadora ultrassônica até que não fosse percebida turbidez.

3.2.7 *Ensaio de validação*

Foram efetuados ensaios para verificação da seletividade, linearidade, obtenção dos limites de detecção e quantificação, tendência por recuperação e precisão.

- a) *seletividade*: Esse ensaio foi efetuado com a análise de nove amostras que foram previamente contatadas com iodeto de potássio, possível contaminante devido ao processo de extração líquido-líquido. Foram utilizadas três réplicas das seguintes concentrações: $0,07 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$; $0,3 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ e $0,5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$;
- b) *linearidade*; Este ensaio foi realizado com a análise de regressão linear, pelo método dos mínimos quadrados. A verificação da ausência de valores discrepantes para cada nível de concentração foi feito pelo teste de Grubbs, a verificação da homocedasticidade dos

dados pelo teste de Cochran (ANDRIOTTI, 2005) e a verificação da linearidade utilizando-se o teste F pela metodologia ANOVA. A regressão foi feita a partir de 42 amostras, sendo sete réplicas de seis concentrações diferentes. As concentrações utilizadas foram de $0,07 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$; $0,1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$; $0,2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$; $0,3 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$; $0,4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ e $0,5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$;

- c) *limite de Detecção e Quantificação (LD e LQ)*: Para a determinação dos LD e LQ foram consideradas as médias e os desvios-padrão dos valores de sete réplicas dos brancos das amostras;
- d) *tendência/Recuperação*: A avaliação da tendência foi feita pela realização do ensaio de recuperação conforme metodologia apresentada no item “Validação de métodos analíticos: *Tendência/Recuperação*” da revisão bibliográfica. Para a execução desse ensaio foram analisadas nove amostras, sendo diluições em triplicata provenientes das concentrações $0,07 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$; $0,3 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ e $0,5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$;
- e) *precisão*: A precisão foi avaliada pela repetitividade (precisão intra-corrída), sendo o ensaio efetuado com nove amostras, conforme exigido pela ANVISA (ANVISA, 2003), já que não havia um detalhamento maior nas recomendações do INMETRO (INMETRO, 2010). Foram utilizadas três réplicas das concentrações $0,07 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$; $0,3 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ e $0,5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para facilitar a compreensão dos resultados obtidos, esse item foi dividido em duas etapas. A primeira etapa é referente à primeira série de experimentos efetuada, em que se pôde observar uma diferença entre as curvas de equilíbrio⁸ obtidas para os dois métodos de separação. A segunda etapa está reservada a segunda série de experimentos, em que foi feito o uso de banho de gelo e análise do iodo em fase orgânica para obtenção do balanço de massa, assim como os resultados da validação do método analítico utilizado.

4.1 Etapa 1

Nesse item serão apresentados os resultados obtidos durante os ensaios efetuados na primeira etapa dos experimentos, separados em quatro grupos. O primeiro grupo é referente aos ensaios preliminares utilizados para ajuste das condições utilizadas nas extrações, o segundo grupo remete aos ensaios efetuados com separação de fases por gravidade, o terceiro aborda os ensaios efetuados com separação de fases por sucção da fase orgânica na interface e, o quarto grupo, é composto pela comparação das curvas de equilíbrio obtidas em cada tipo de separação e pelo número de estágios teóricos referentes a cada curva.

4.1.1 *Determinação da frequência de agitação*

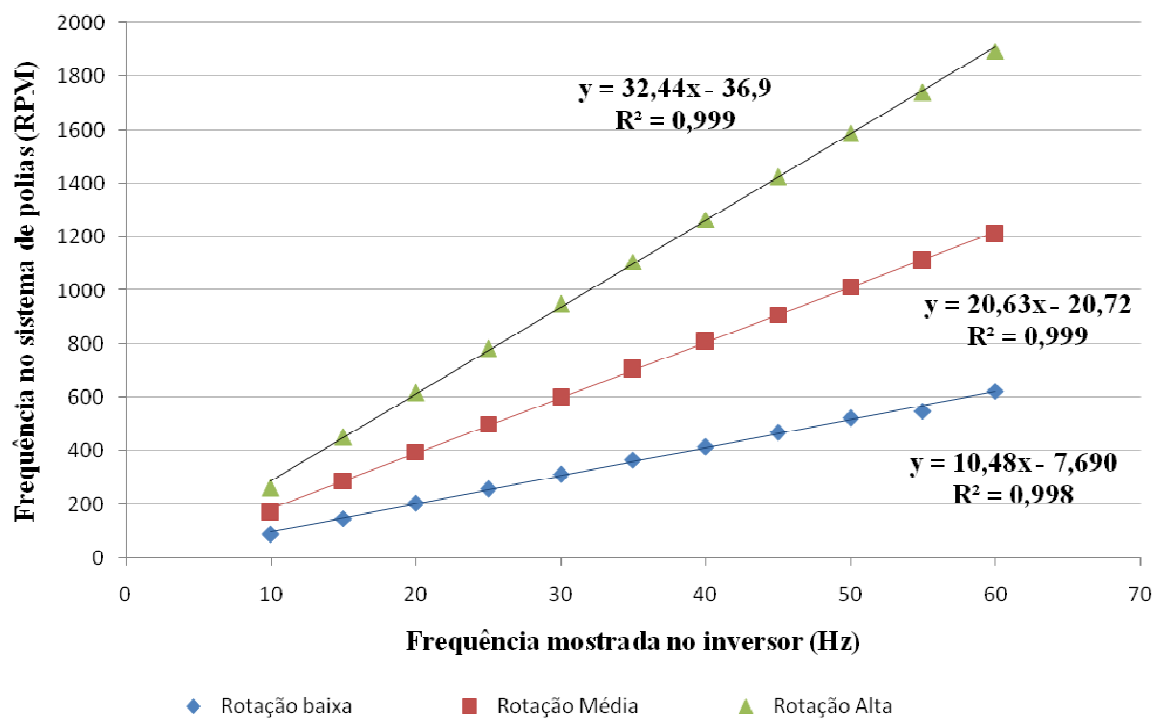
Como o agitador mecânico utilizado na primeira etapa dos experimentos não foi um modelo comercial, mas sim um equipamento adaptado a partir de uma furadeira de bancada acoplada a um inversor de frequência, foi necessário buscar uma correlação entre a frequência em Hz exibida pelo inversor de frequência e a velocidade de rotação, em rpm, apresentada pelo impelidor quando fixado ao equipamento. Os dados adquiridos podem ser vistos na Tabela 3 e no gráfico gerado, Figura 8.

⁸ O termo “curva de equilíbrio” é utilizado para representar as curvas obtidas para os dois métodos de separação, já que se considera que o equilíbrio foi atingido em ambas as situações, mesmo sendo possível que haja deslocamento do equilíbrio durante a separação das fases por sucção.

Tabela 3 – Relação entre a frequência marcada no inversor de frequência, em Hz, e a rotação, em rpm, promovida pelo impelidor do agitador mecânico

Frequência (Hz)	Frequência do sistema de polias de baixa rotação (RPM)	Frequência do sistema de polias de média rotação (RPM)	Frequência do sistema de polias de alta rotação (RPM)
10	87,5	172	261
15	148,5	289	451
20	204	396	618
25	257,5	500	784
30	311	603,5	948
35	364	705,5	1108
40	416	808	1266
45	469	909,5	1426
50	522	1013	1588
55	550	1111	1741
60	623,5	1210	1896

Figura 8 – Gráfico ilustrando as regressões lineares para os sistemas de polias presentes no agitador mecânico utilizado



FONTE: Elaborada pelo autor.

A escolha da frequência foi feita de forma a utilizar o agitador em uma região mais estável, capaz de promover uma mistura uniforme das duas fases. Dessa forma, foi fixada a frequência de 50 Hz, equivalente a 522 rpm. Essa frequência foi capaz de promover a homogeneização da mistura entre as fases de forma satisfatória, conforme mostrado na Figura 9.

Figura 9 – Reator com água e Escaid™110 sendo agitado com uma frequência inferior a 522 rpm, à esquerda, e com velocidade de 522 rpm, à direita

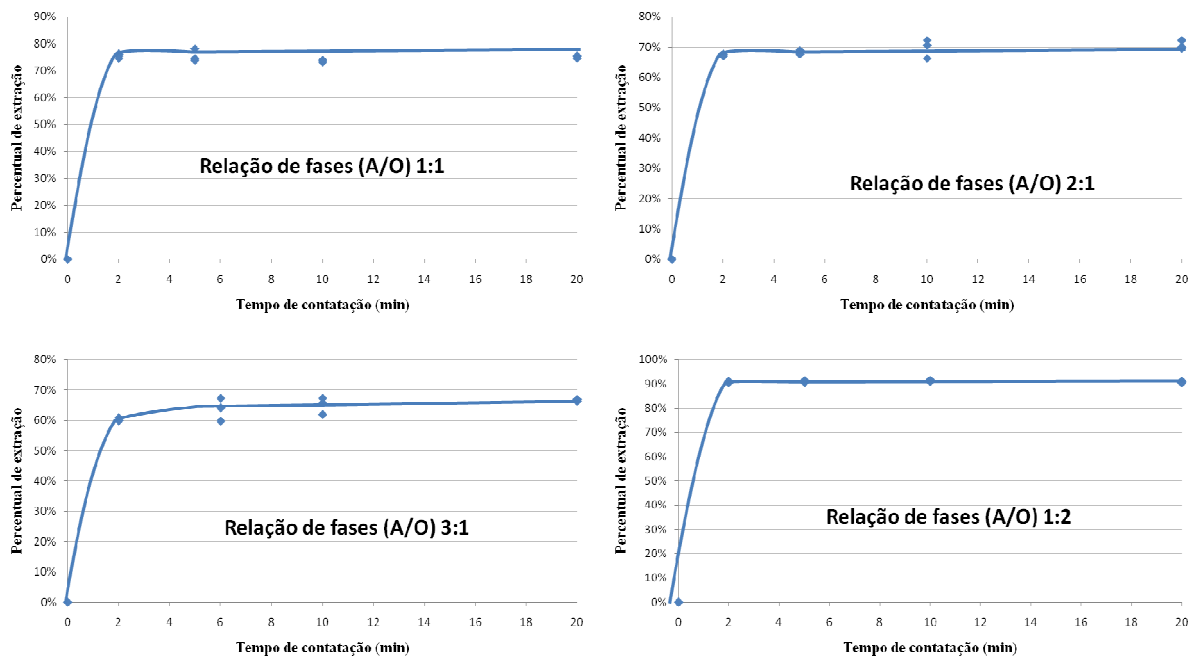


FONTE: Elaborada pelo autor.

Para escolha do tempo de contatação foi construída uma curva da concentração de I_2 em função do tempo de contatação para as razões (A/O) 1:1, 2:1, 3:1 e 1:2. As extrações foram feitas no mesmo reator utilizado para determinar a frequência. Os volumes de solução de iodeto e de querosene utilizados foram de 120 mL para a contatação com razão (A/O) 1:1, 80 mL de querosene e 160 mL de fase aquosa para a razão (A/O) 2:1, 60 mL de fase orgânica e 180 mL de fase aquosa para a razão (A/O) 3:1 e 160 mL de solução de querosene e 80 mL de solução de iodeto para a razão (A/O) 1:2. Foram feitas contatações com tempos variando entre 2 e 20 minutos. Os volumes de tiosulfato de sódio consumidos nas titulações das fases aquosas ($4,4 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ para a relação 1:1 e $4,2 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ para as demais relações de fase) e a concentração de I_2 antes e após as extrações realizadas podem ser encontradas no APÊNDICE B.

As curvas da concentração de I_2 em função do tempo de contatação podem ser vistas na Figura 10. A partir da interpretação das concentrações encontradas foi determinado que o tempo de contatação de 5 minutos é suficiente para garantir o equilíbrio para extração em todas as relações de fases investigadas.

Figura 10 - Variação da concentração de I_2 em função do tempo de contatação



FONTE: Elaborada pelo autor.

4.1.2 Separação por gravidade

Com objetivo de gerar uma quantidade menor de resíduos orgânicos, foi feita a opção pelo sistema de extração com razão (A/O) 3:1. Essa razão foi utilizada nos experimentos utilizados para obtenção de dados que possibilitaram a construção das curvas de equilíbrio.

Na Tabela 4 podem ser visualizados os volumes de cada fase, aquosa e orgânica, utilizados durante cada etapa de esgotamento do licor e de enriquecimento do solvente, bem como, os volumes consumidos de solução de tiosulfato de sódio ($4,2 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$), utilizados para titular 3 mL da fase aquosa. Ressalte-se que, como a fase orgânica vai se tornando cada vez mais empobrecida ao longo do esgotamento, a dosagem da última etapa do esgotamento do licor foi feita em duplicata, utilizando uma alíquota de 25 mL, para facilitar a visualização.

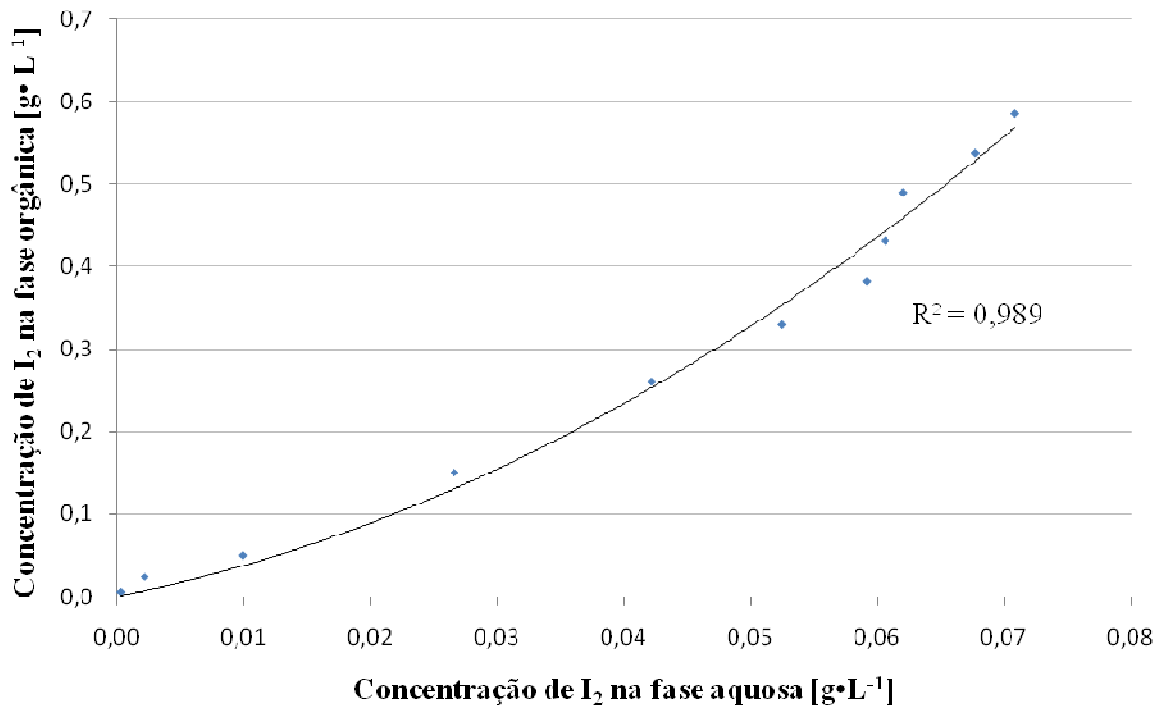
Para a construção da curva de equilíbrio, foi feita a consideração de que a saturação do solvente teria ocorrido quando dois ensaios consecutivos apresentassem o mesmo percentual de extração. Normalmente, o critério adotado para determinação do fim do ensaio de saturação é ausência de remoção, ou seja, após a contatação, a concentração do licor deveria permanecer com a mesma concentração inicial. Porém, como o iodo molecular apresenta elevada volatilidade, é possível que haja perdas de iodo para a atmosfera durante a extração. Para verificar essa hipótese, 180 mL do licor foram colocados sob agitação, durante 5 minutos e, em seguida, titulados, observando-se uma perda de 12% do iodo para a atmosfera. No entanto, acredita-se que durante a extração, a presença do solvente deve diminuir essa perda. Como na

primeira etapa dos experimentos não foram feitas análises da composição da fase orgânica, o ensaio de enriquecimento do solvente foi interrompido quando o mesmo percentual de extração foi observado, 7%, considerando que, nesse ponto, o iodo começou a ser perdido para a atmosfera e não transferido para o solvente. A curva de equilíbrio obtida pode ser observada na Figura 11.

Tabela 4 – Volumes das fases aquosa e orgânica, assim como os volumes consumidos durante a titulação para a extração com relação de fases (A/O) de 3:1 e os referentes estágios

	Fase aquosa (mL)	Fase orgânica (mL)	Volume titulado (mL)	Concentração de I ₂ (mol•L ⁻¹) na fase aquosa	Concentração de I ₂ (g•L ⁻¹) na fase aquosa	% extração acumulado	Estágio
Esgotamento da fase aquosa	Licor novo		21,7	3,0E-04	0,08		
	180	60	7,5	1,0E-04	0,03	65%	1
	176	59	2,8	3,9E-05	0,01	87%	2
	171	57	0,6	8,4E-06	0,00	97%	3
	167	56	0,65	1,1E-06	0,00	100%	4
Enriquecimento da fase orgânica	174	58	11,9	1,7E-04	0,04	45%	2
	177	59	14,8	2,1E-04	0,05	32%	3
	177	59	16,7	2,3E-04	0,06	23%	4
	177	59	17,1	2,4E-04	0,06	21%	5
	Licor novo		22,3	3,1E-04	0,08		
	174	58	17,5	2,4E-04	0,06	22%	6
	Licor novo		23,6	3,3E-04	0,08		
	174	58	19,1	2,7E-04	0,07	12%	7
	171	57	20	2,8E-04	0,07	8%	8
	171	57	20,1	2,8E-04	0,07	7%	9
171	57	20,2	2,8E-04	0,07	7%	10	

Figura 11 - Curva de equilíbrio para extração de iodo em água utilizando EscaidTM110 como solvente em uma relação de fases (A/O) de 3:1



FONTE: Elaborada pelo autor.

Durante a execução dos experimentos para enriquecimento do solvente, a solução de triiodeto acabou, sendo necessária uma nova preparação da mesma. Para que os resultados seguintes pudessem ser utilizados, o licor novo foi novamente titulado, possibilitando o cálculo da transferência de massa de soluto ocorrida. Os valores da titulação para os licores preparados estão identificados na Tabela 4 nas linhas preenchidas com o termo “Licor novo”. Na Tabela 5 são mostrados os valores utilizados para obtenção da curva de equilíbrio, a partir do esgotamento do licor e do enriquecimento do solvente, com uma relação de fases (A/O) de 3:1. A curva de equilíbrio obtida a partir desses valores pode ser observada na Figura 11.

Tabela 5 - Concentrações de iodo na fase aquosa no início e após cada contatação, com relação de fases 3:1, volume de cada fase utilizada e concentração de iodo calculada para a fase orgânica

Estágio	$[I_2]$ início (g·L ⁻¹)	$[I_2]$ equilíbrio (g·L ⁻¹)	Volume de fase aquosa (mL)	Volume de fase orgânica (mL)	x_A	y_O
1ª contatação	0,08	0,03	180	60	0,027	0,151
esgot. 1	0,03	0,01	176	59	0,010	0,050
esgot. 2	0,01	0,002	171	57	0,002	0,023
esgot. 3	0,002	0,0003	167	56	0,0003	0,006
enriq. 1	0,08	0,04	174	58	0,042	0,260
enriq. 2	0,08	0,05	177	59	0,052	0,329
enriq. 3	0,08	0,06	177	59	0,059	0,382
enriq. 4	0,08	0,06	177	59	0,061	0,431
enriq. 5	0,08	0,06	174	58	0,062	0,490
enriq. 6	0,08	0,07	174	58	0,068	0,537
enriq. 7	0,08	0,07	171	57	0,071	0,585

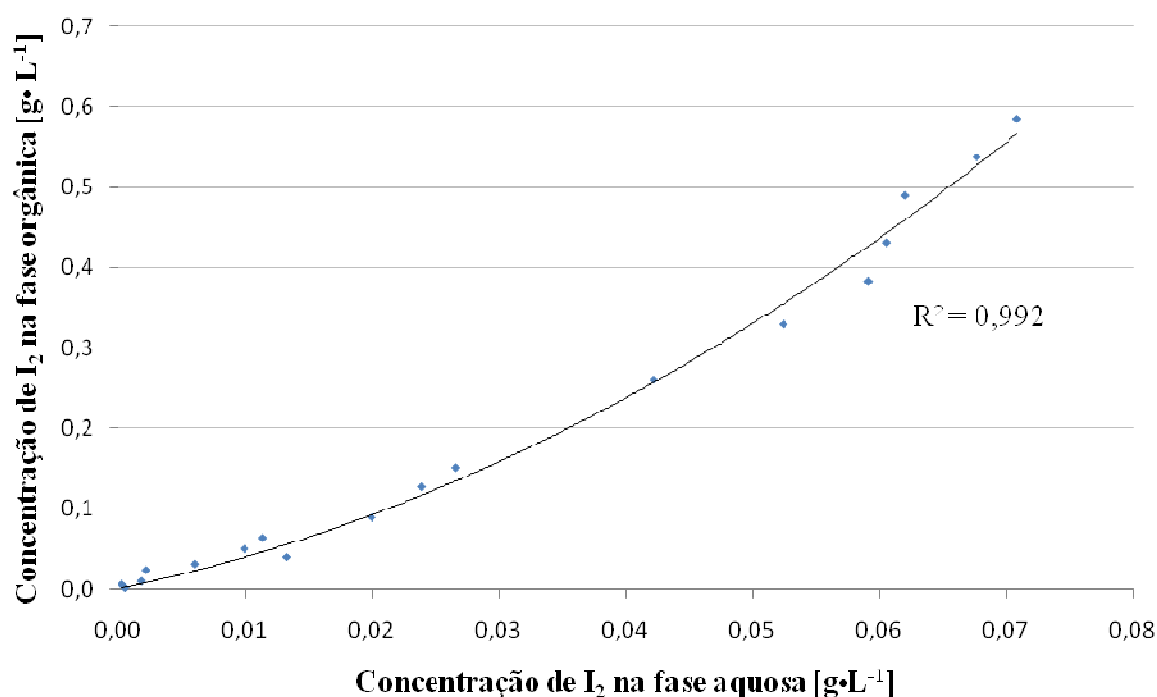
Para verificar se outros ensaios com relação de fases (A/O) diferentes de 3:1 poderiam ser colocados na mesma curva de equilíbrio, foi feito o esgotamento do licor com razão (A/O) 1:1 e foi feito cálculo dos valores de x_A e y_O , para permitir a obtenção de uma única curva de equilíbrio, com todos os dados obtidos em ensaios efetuados com separação de fases por gravidade. Na Tabela 6 são apresentados os valores das concentrações de iodo no equilíbrio para os testes cinéticos apresentados na Figura 11 e para o esgotamento do licor com uma relação de fases (A/O) de 1:1, assim como, as concentrações iniciais e finais de iodo na fase aquosa em cada contatação efetuada e os volumes das fases utilizadas.

Na Figura 12 encontra-se a curva de equilíbrio obtida, considerando-se os valores de x_A e y_O presentes na Tabela 5 e também os apresentados na Tabela 6. Os pontos referentes a esses ensaios se mostraram adequados à regressão obtida com os pontos gerados a partir dos ensaios com razão (A/O) 3:1. Esse comportamento não é esperado em um sistema complexo de extração líquido-líquido, mas pode ser explicado devido à simplicidade do sistema de extração do iodo de uma solução sintética de iodeto com querosene em que não há formação de terceira fase, nem arraste de uma fase por outra.

Tabela 6 - Concentrações de iodo na fase aquosa no início e após cada contatação, com várias relações de fase, volumes de cada fase utilizada e concentração de iodo calculada para cada fase orgânica

Ensaio	$[I_2]$ início ($g \cdot L^{-1}$)	$[I_2]$ equilíbrio ($g \cdot L^{-1}$)	Volume de fase aquosa (mL)	Volume de fase orgânica (mL)	x_A	y_o
tempo_1:1	0,05	0,01	120	120	0,013	0,040
tempo_2:1	0,06	0,02	160	80	0,020	0,089
tempo_3:1	0,07	0,02	180	60	0,024	0,127
tempo_1:2	0,07	0,01	80	160	0,006	0,031
esgot_1:1.1	0,07	0,01	120	120	0,011	0,063
esgot_1:1.2	0,01	0,002	116	116	0,002	0,010
esgot_1:1.3	0,002	0,001	112	112	0,001	0,001

Figura 12 – Curva de equilíbrio obtida utilizando todos os ensaios efetuados com separação de fases por gravidade



FONTE: Elaborada pelo autor.

4.1.3 Separação com sucção

Os ensaios efetuados com sucção da fase orgânica durante a etapa de separação foram realizados com a relação de fases (A/O) de 3:1, possibilitando a comparação com os resultados obtidos para a separação por decantação (item 4.1.1). Na Tabela 7 encontram-se os resultados obtidos durante o enriquecimento do solvente.

Tabela 7 - Volumes utilizados das fases aquosa e orgânica e volumes consumidos durante a titulação, para a extração com relação de fases (A/O) de 3:1, para enriquecimento do solvente, com separação da fase orgânica por sucção

Fase aquosa (mL)	Fase orgânica (mL)	Volume titulado (mL)	% de extração	Concentração de I ₂ (mol·L ⁻¹)	Concentração de I ₂ (g·L ⁻¹)
Licor novo		21,5	0%	3,2E-04	0,080
183	61	8,4	61%	1,2E-04	0,031
180	60	10,8	50%	1,6E-04	0,040
180	60	12,40	42%	1,8E-04	0,046
177	59	13,00	40%	1,9E-04	0,049
Licor novo		20,70	0%	3,1E-04	0,077
174	58	14,70	29%	2,2E-04	0,055
174	58	16,60	20%	2,4E-04	0,062
171	57	17,70	14%	2,6E-04	0,066
168	56	19,30	7%	2,8E-04	0,072

Conforme comentando anteriormente, durante a execução do ensaio, a solução de triiodeto acabou, sendo necessária uma nova preparação dessa solução. Para que os resultados seguintes fossem utilizados, o licor novo foi novamente titulado, possibilitando o cálculo da transferência de massa de soluto ocorrida. Os valores obtidos na titulação das soluções anteriormente à contatação com o solvente estão identificados na Tabela 7 pelo termo “Licor novo”.

Na Tabela 8 são apresentados os resultados obtidos para o esgotamento do licor com razão (A/O) 3:1 e com separação de fases utilizando a sucção da fase orgânica.

Tabela 8 - Volumes das fases aquosa e orgânica e volumes consumidos durante a titulação, para a extração com relação de fases (A/O 3:1), para esgotamento do solvente com sucção da fase orgânica

Fase aquosa (mL)	Fase orgânica (mL)	Volume titulado (mL)	% de extração	Concentração de I ₂ (mol·L ⁻¹)	Concentração de I ₂ (g·L ⁻¹)	Estágio
Licor novo		21,5	0%	3,2E-04	0,0804	
180	60	4,5	79%	6,6E-05	0,0168	1
174	58	1,3	94%	1,9E-05	0,0049	2
170	57	1,1	99%	1,9E-06	0,0005	3

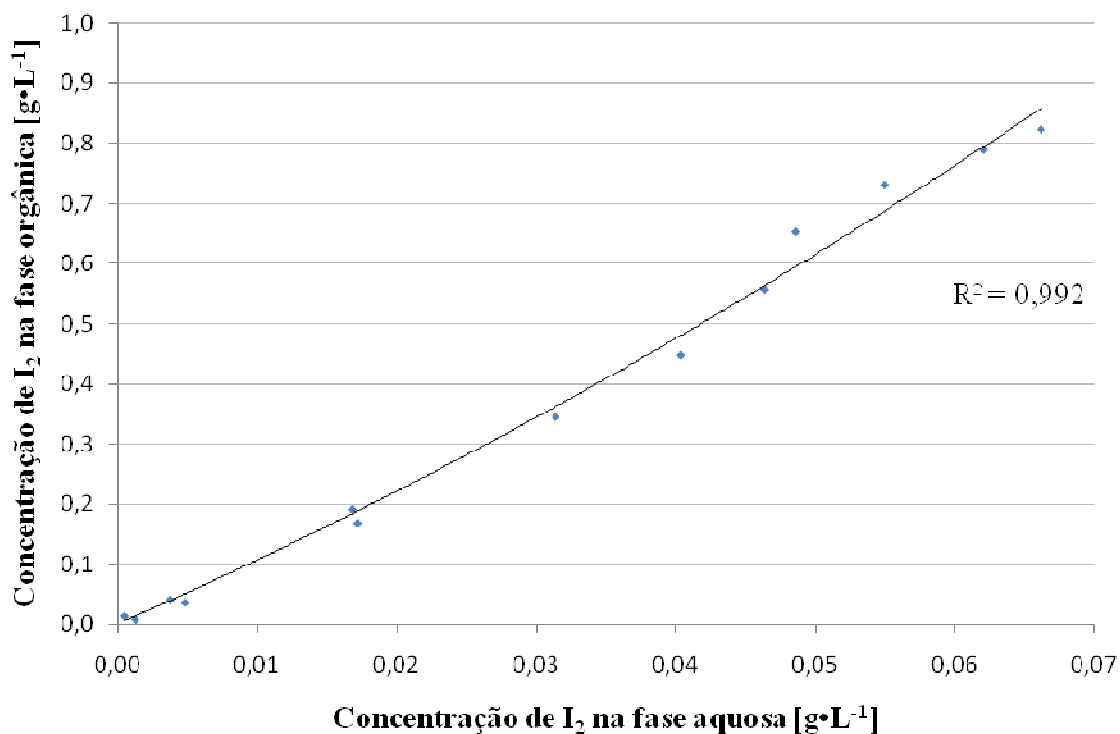
Assim como feito para a obtenção da curva obtida com a separação de fases por gravidade, foi efetuado outro esgotamento de licor, em uma relação de fases de 2,7:1 na primeira contatação e de 3:1 nas demais, para verificação da adequação dos resultados com os apresentados na Tabela 8. Os volumes de fases utilizados e os resultados obtidos podem ser vistos na Tabela 9.

Tabela 9 - Volumes das fases aquosa e orgânica e volumes consumidos durante a titulação, para esgotamento do solvente com sucção da fase orgânica, em uma relação de fases de 2,7:1 na primeira contatação e 3:1 nas seguintes

Fase aquosa (mL)	Fase orgânica (mL)	Volume titulado (mL)	% de extração	Concentração de I ₂ (mol·L ⁻¹)	Concentração de I ₂ (g·L ⁻¹)
Licor novo		21,5	0%	3,2E-04	0,080
160	60	4,6	79%	6,8E-05	0,017
154	51	1	95%	1,5E-05	0,004
151	50	2,8	98%	5,0E-06	0,001

A partir dos resultados obtidos durante o ensaio de enriquecimento do solvente, com relação de fases (A/O) 3:1, apresentados na Tabela 7, dos resultados obtidos com o ensaio de esgotamento do licor com relação de fases (A/O) 3:1, Tabela 8, e dos resultados apresentados na Tabela 9, foi feito o balanço de massa para o iodo molecular em cada estágio e os resultados obtidos foram condensados na Tabela 10. Os valores de x_A e y_O apresentados na Tabela 4.8 foram utilizados para a construção da curva de equilíbrio apresentada na Figura 13.

Figura 13 – Curva para separação com sucção da fase orgânica



FONTE: Elaborada pelo autor.

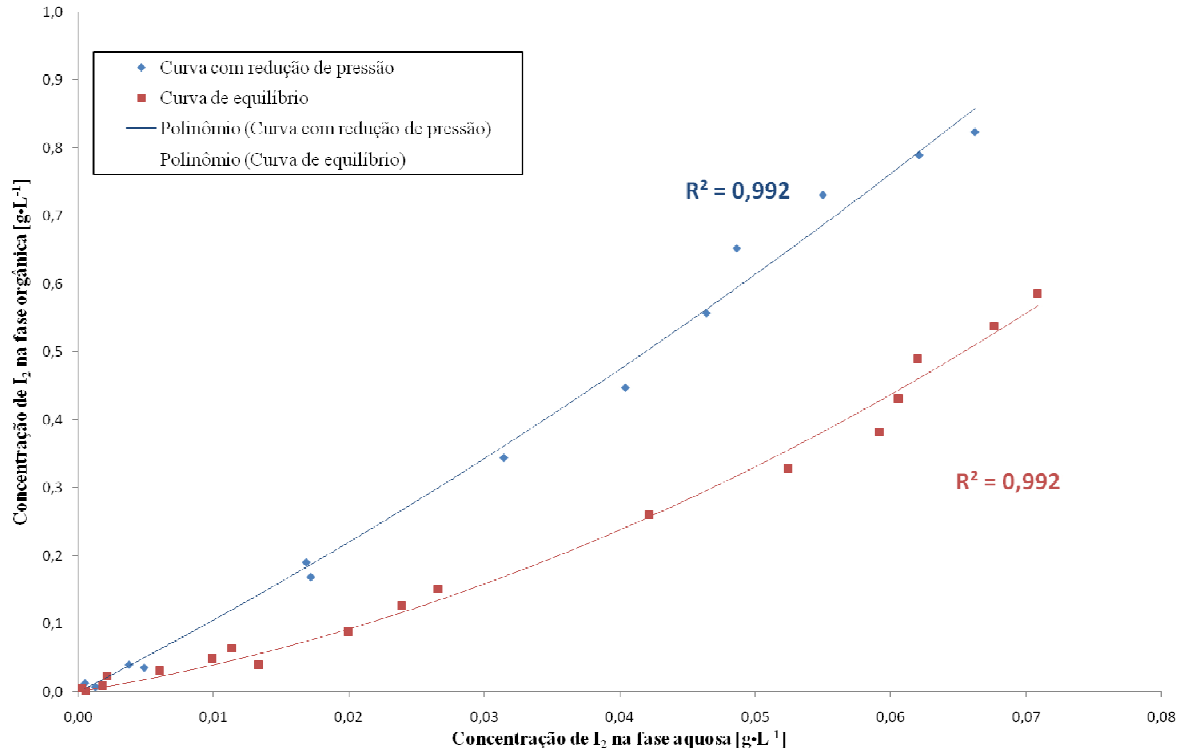
Tabela 10 - Concentrações de iodo nas fases aquosa e orgânica para os ensaios com separação por sucção da fase orgânica e razão (A/O) 3:1, exceto a referente à primeira linha de dados

Estágio	$[I_2]$ início (g·L ⁻¹)	$[I_2]$ equilíbrio (g·L ⁻¹)	Volume de fase aquosa (mL)	Volume de fase orgânica (mL)	x_A	y_O
Inicial 2,7:1	0,080	0,017	160	60	0,02	0,17
esg_1	0,017	0,004	154	51	0,00	0,04
esg_2	0,004	0,001	151	50	0,00	0,01
Inicial 3:1	0,080	0,017	180	60	0,02	0,19
esg_1	0,017	0,005	174	58	0,00	0,04
esg_2	0,005	0,000	170	57	0,00	0,01
enr_1	0,080	0,031	174	58	0,03	0,34
enr_2	0,080	0,040	183	61	0,04	0,45
enr_3	0,080	0,046	180	60	0,05	0,56
enr_4	0,080	0,049	180	60	0,05	0,65
enr_5	0,077	0,055	177	59	0,05	0,73
enr_6	0,077	0,062	174	58	0,06	0,79
enr_7	0,077	0,066	174	58	0,07	0,82
enr_8	0,077	0,072	171	57	0,07	0,70

4.1.4 Comparação entre as curvas e cálculo dos estágios teóricos

Por meio da Figura 14 é possível se fazer uma comparação entre as curvas de equilíbrio obtidas da forma tradicional (separação por gravidade) e com separação das fases por sucção da fase orgânica. O distanciamento entre as curvas indica que a sucção da fase orgânica causa um deslocamento puntual do equilíbrio, arrastando uma quantidade extra de soluto durante a separação.

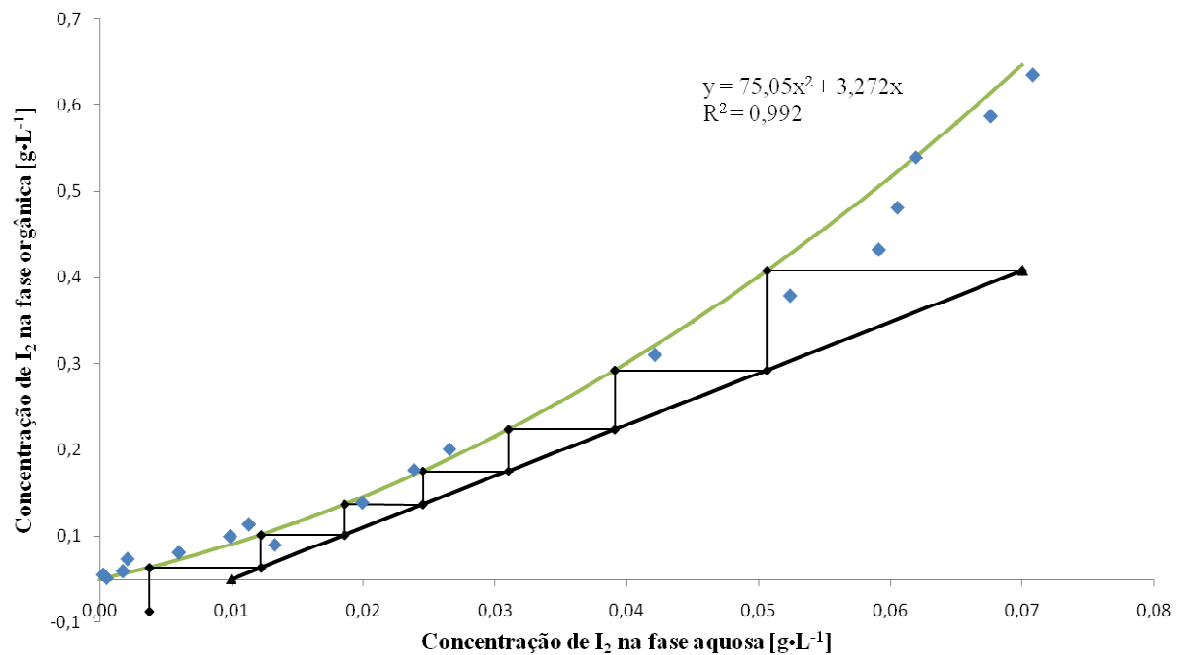
Figura 14 – Curva de equilíbrio (sucção) e curva de equilíbrio (gravidade)



FONTE: Elaborada pelo autor.

Utilizando o método de McCabe-Thiele para calcular o número de estágios teóricos para a curva de equilíbrio, obtida com separação por gravidade, considerando 60% da saturação do solvente, foram encontrados sete estágios teóricos, conforme se pode observar na Figura 15.

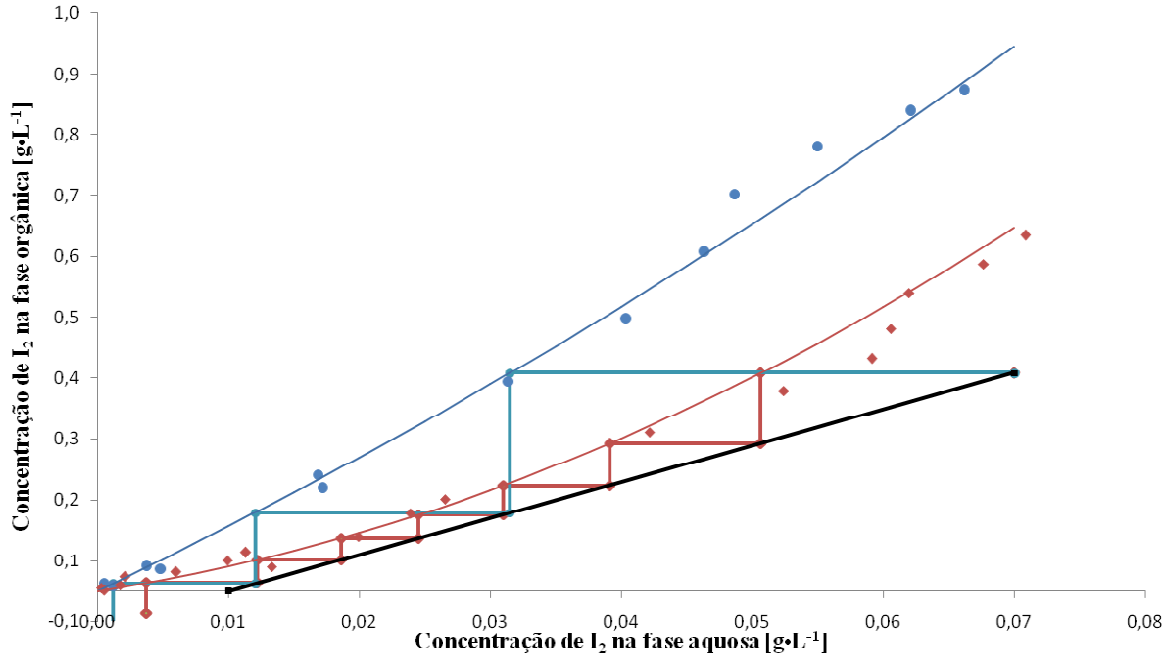
Figura 15 – Determinação do número de estágios teóricos para 60% de saturação do solvente, considerando a separação de fases por gravidade



FONTE: Elaborada pelo autor.

Se considerarmos a mesma reta de operação e fizermos o mesmo procedimento para a curva obtida com a separação de fases por sucção temos três, e não sete, estágios teóricos.

Figura 16 – Comparação entre o número de estágios teóricos determinados para a curva de equilíbrio obtida por decantação, em vermelho, e para a curva obtida com a separação por sucção, em azul



FONTE: Elaborada pelo autor.

O número de estágios teóricos obtidos para os dois métodos de separação utilizados (decantação e sucção da fase orgânica), pode ser vista na Figura 16.

Para comprovar a influência do método de separação, na curva de equilíbrio, foi feita, ainda, a análise de variância (ANOVA), aplicando o teste de hipótese presente na Equação 4.1.

$$\begin{cases} H_0 : \beta_1 = \beta_2 = 0 \\ H_1 : \text{caso contrário} \end{cases} \quad y_o = \beta_1 \cdot x_A + \beta_2 \cdot D_1 \quad (32)$$

Na Equação 4.1, y_o é a concentração de iodo na fase orgânica; β_1 é o coeficiente da concentração de iodo na fase aquosa (x_A); β_2 é o coeficiente da variável auxiliar D_1 . D_1 é uma variável auxiliar vinculada ao método de separação utilizado, sendo igual a 1 (um) quando o método utilizado envolve a sucção da fase leve e -1 (menos um) quando a separação é feita por gravidade.

O teste F pelo método ANOVA retornou os valores 9,58⁹ e 0,0806¹⁰ para os coeficientes β_1 e β_2 , respectivamente, o R^2 encontrado foi de 0,97. O valor de F calculado foi de 408, com

⁹ O valor exato para o coeficiente foi de 9,58467227711252.

p -valor de zero para um F tabelado de 3,32. Com esses resultados rejeita-se H_0 e admite-se que o modelo apresentado representa os dados.

A avaliação da influência do método de sucção foi feita pelo cálculo do F incompleto pelo teste de hipótese da Equação 4.2. O teste F pela metodologia ANOVA retornou o valor 9,34¹¹ para o coeficiente β_1 , o R^2 incompleto encontrado foi de 0,92. O valor de F incompleto calculado foi de 16,5, com p -valor de 0,0003 para um F tabelado de 4,18. Com esses resultados, rejeita-se H_0 e admite-se que o método de separação influencia na obtenção da curva de equilíbrio.

$$\begin{cases} H_0 : \beta_2 = 0 \\ H_1 : \text{caso contrário} \end{cases} \quad y_o = \beta_1 \cdot x_A + \beta_2 \cdot D_1 \quad (33)$$

A redução do número de estágios de 7 (separação por gravidade) para 3 (separação por sucção da fase orgânica) pode representar uma grande economia de solvente no processo de extração de iodo. Adicionalmente, observa-se que, com a sucção da fase orgânica, utiliza-se uma menor quantidade de solvente para um mesmo número de estágios, representado por uma reta de operação com maior inclinação para um mesmo percentual de saturação do solvente.

No entanto, como os balanços de massa foram construídos a partir dos resultados das análises efetuadas, apenas, para a fase aquosa, é possível que haja uma perda de iodo para o ambiente devido à sucção, o que proporcionaria a diferença entre as curvas de “equilíbrio”.

Para sanar essa dúvida, é necessário analisar o iodo nas duas fases (orgânica e aquosa), possibilitando quantificar a perda de iodo ocorrida durante as extrações. Além disso, pode-se fazer uso de um banho de gelo para resfriar a fase orgânica durante a sucção, minimizando a sublimação do iodo. Essas medidas foram tomadas em uma segunda etapa de experimentos, abordada a seguir.

4.2 Etapa 2

Nessa etapa, os procedimentos de esgotamento do licor e enriquecimento do solvente foram refeitos, obtendo-se novas curvas de equilíbrio. As curvas obtidas foram comparadas e o teste estatístico para identificação da influência do método de separação foi novamente efetuado.

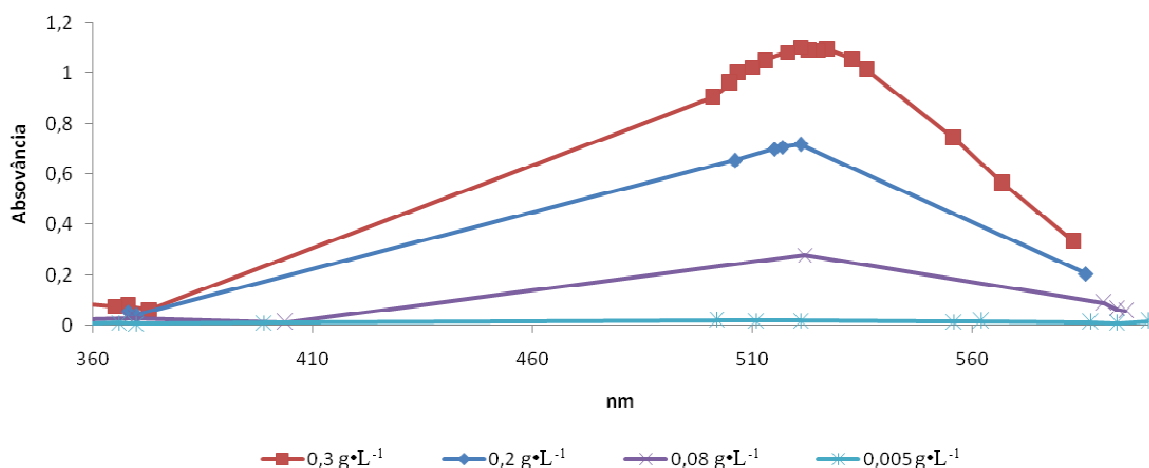
¹⁰ O valor exato para o coeficiente foi de 0,0806171793746978.

¹¹ O valor exato para o coeficiente foi de 9,34767436922347.

4.2.1 Validação do método analítico para iodo em querosene

Primeiramente, foi feita uma análise exploratória da solução de iodo em querosene para determinar o comprimento de onda apropriado à análise. Devido à coloração púrpura do iodo solubilizado em querosene, foi escolhida a faixa do visível para uma primeira varredura de absorvância, com o intuito de identificar um pico. Foi utilizado o Espectrofotômetro da marca Varian, modelo 50 Probe, e as curvas obtidas para quatro soluções diferentes pode ser vista na Figura 17. Foi encontrado um pico de absorvância no comprimento de onda de 521 nm.

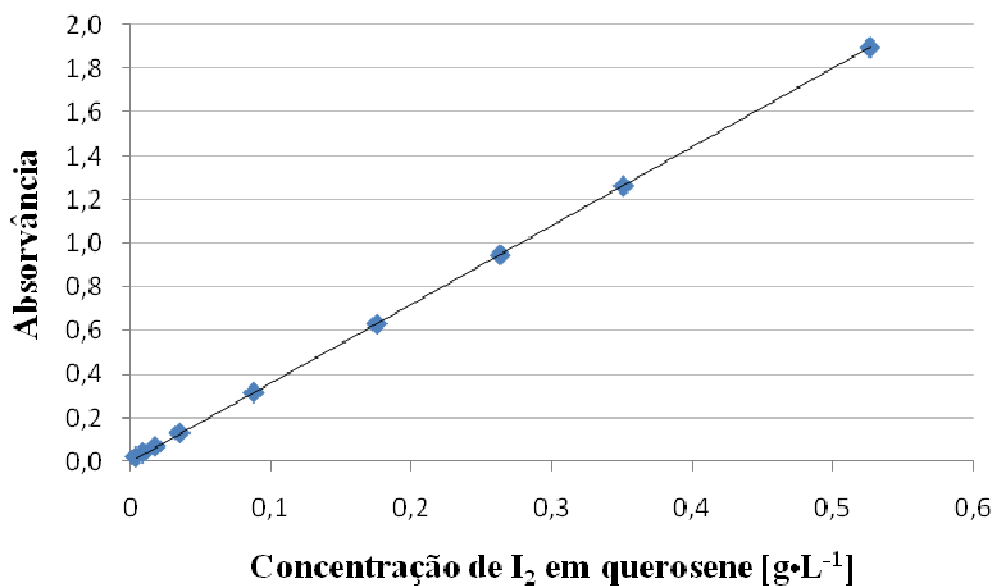
Figura 17 - Varreduras da absorção soluções de iodo em querosene



FONTE: Elaborada pelo autor.

A partir de uma solução de aproximadamente $0,8 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de iodo em querosene, foram obtidas soluções com concentrações variando entre $0,04 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ e $0,8 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$. Algumas concentrações apresentaram absorvância superior a dois, fugindo da faixa recomendada pelo manual do aparelho, sendo, portanto descartadas no presente estudo. A curva contendo as concentrações utilizadas pode ser observada na Figura 18. A curva obtida sugere que toda a faixa testada apresenta linearidade e que a concentração máxima de análise está próxima de $0,5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$.

Figura 18 – Gráfico da curva obtida de concentração vs. absorvância para soluções obtidas a partir de diluição de solução mãe



FONTE: Elaborada pelo autor.

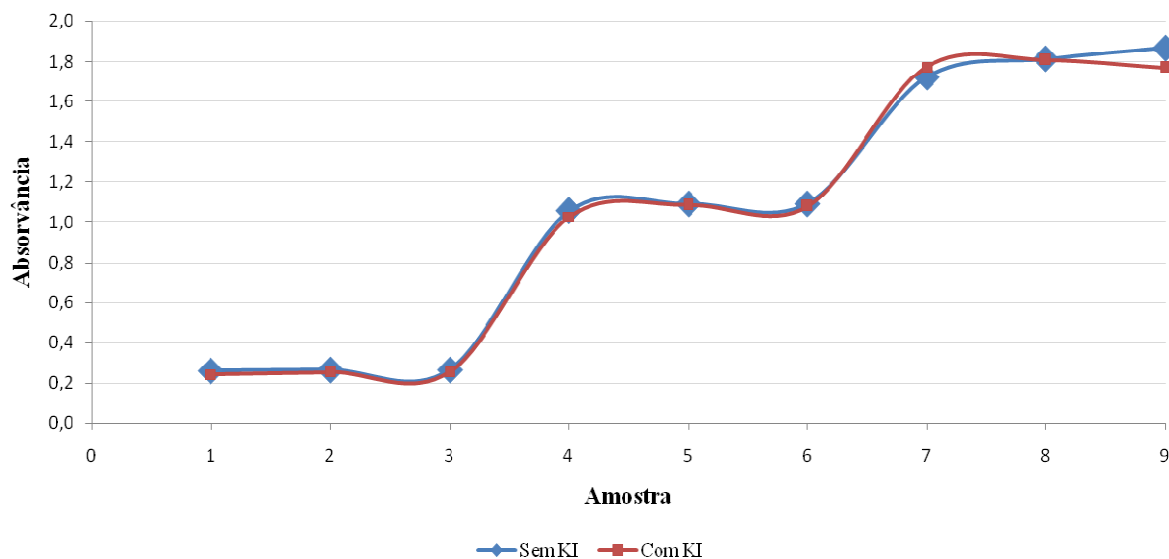
Os resultados obtidos da avaliação dos parâmetros, linearidade, obtenção dos limites de detecção e quantificação, tendência por recuperação e precisão foram tratados estatisticamente com testes estatísticos recomendados pelo Inmetro (INMETRO, 2010), utilizando nível de confiança de 95%.

Conforme apresentado na metodologia, a seletividade do método foi avaliada por meio da comparação da absorvância de nove soluções de iodo em querosene, sendo três réplicas das concentrações 0,07 g·L⁻¹; 0,3 g·L⁻¹ e 0,5 g·L⁻¹, antes e após a contatação com iodeto de potássio (KI), Figura 19. Os valores de absorvância obtidos podem ser vistos na Tabela 11. As alterações obtidas foram consideradas baixas, visto que a variação entre as leituras foi inferior a 7%, indicando a não interferência do iodeto de potássio para as análises, já que essa pequena variação pode ser atribuída à remoção de iodo da solução formando triiodeto ao reagir com o iodeto presente no KI. Esse resultado é muito importante para que o método possa ser utilizado para dosar o iodo em querosene proveniente de sua extração em plantas industriais, já que a água mãe de flotação utilizada na extração líquido-líquido é rica em iodeto.

Tabela 11 - Absorvâncias para soluções de iodo em querosene, antes e após contatação com KI

Amostra	Absorvância	
	sem KI	Com KI
1	1,8129	1,8077
2	1,0560	1,0258
3	0,2656	0,2538
4	0,2665	0,2551
5	0,2603	0,2425
6	1,0937	1,0800
7	1,0925	1,0864
8	1,7192	1,7720
9	1,8676	1,7697
Branco	0,0005	-0,0016

Figura 19 – Gráfico comparativo entre as leituras de absorvância para soluções de iodo em querosene, antes e após o contato com KI



FONTE: Elaborada pelo autor.

Para a avaliação da linearidade, 42 soluções foram preparadas a partir de massas de iodo pesadas diretamente. Os valores das concentrações das soluções preparadas e suas respectivas absorvâncias podem ser observados na Tabela 12. Seguindo as recomendações do Inmetro, os pontos foram analisados estatisticamente pelos testes de Grubbs e Cochran.

Tabela 12 - Padrões utilizados para a construção da curva de calibração

Ensaio	data	concentração	absorvância	Ensaio	data	concentração	absorvância
		o	a			o	a
7	26/dez	0,070	0,2577	5	23/dez	0,298	1,0908
7	26/dez	0,070	0,2588	6	24/dez	0,298	1,0968
7	26/dez	0,071	0,2607	4	23/dez	0,300	1,0698
7	26/dez	0,071	0,2603	5	23/dez	0,300	1,0828
7	26/dez	0,072	0,2656	4	23/dez	0,302	1,0975
7	26/dez	0,072	0,2665	2	22/dez	0,306	1,1047
7	26/dez	0,074	0,2733	2	22/dez	0,306	1,1060
2	22/dez	0,095	0,3502	2	22/dez	0,398	1,4414
2	22/dez	0,096	0,3434	4	23/dez	0,398	1,4701
4	23/dez	0,099	0,3550	4	23/dez	0,400	1,4198
1	22/dez	0,100	0,3400	5	23/dez	0,400	1,4491
5	23/dez	0,100	0,3789	6	24/dez	0,400	1,5065
4	23/dez	0,101	0,3688	2	22/dez	0,402	1,4534
5	23/dez	0,101	0,3728	5	23/dez	0,402	1,4618
4	23/dez	0,198	0,7208	6	24/dez	0,498	1,8499
6	24/dez	0,198	0,7299	4	23/dez	0,500	1,7790
2	22/dez	0,200	0,7441	5	23/dez	0,500	1,7733
6	24/dez	0,200	0,7405	6	24/dez	0,500	1,7796
4	23/dez	0,202	0,7642	5	23/dez	0,502	1,7819
5	23/dez	0,202	0,7922	6	24/dez	0,502	1,8808
2	22/dez	0,204	0,7500	2	22/dez	0,504	1,8143

Primeiramente, os pontos obtidos foram analisados no intuito de averiguar a existência de valores discrepantes. Como foram feitas sete réplicas de cada concentração, a estatística de Grubbs para esse caso possui valor crítico de 1,938 (ANDRIOTTI, 2005). Os valores amostrais foram agrupados por concentração e ordenados de forma crescente e, em seguida, os valores da estatística de Grubbs foram, então, calculados. O maior valor obtido foi de 1,84, indicando a ausência de valores discrepantes para cada nível de concentração. Os demais valores obtidos no teste podem ser observados na Tabela 13.

Tabela 13 – Valores obtidos da estatística de Grubbs

Replicata	Concentração [g·L ⁻¹]					
	0,07	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5
1	1,02	1,60	1,16	1,01	1,22	1,46
2	1,02	1,19	1,16	1,01	1,22	0,44
3	0,31	0,06	0,26	0,42	0,00	0,44
4	0,31	0,47	0,26	0,42	0,00	0,44
5	0,41	0,47	0,64	0,17	0,00	0,59
6	0,41	0,89	0,64	1,34	1,22	0,59
7	1,84	0,89	1,54	1,34	1,22	1,61

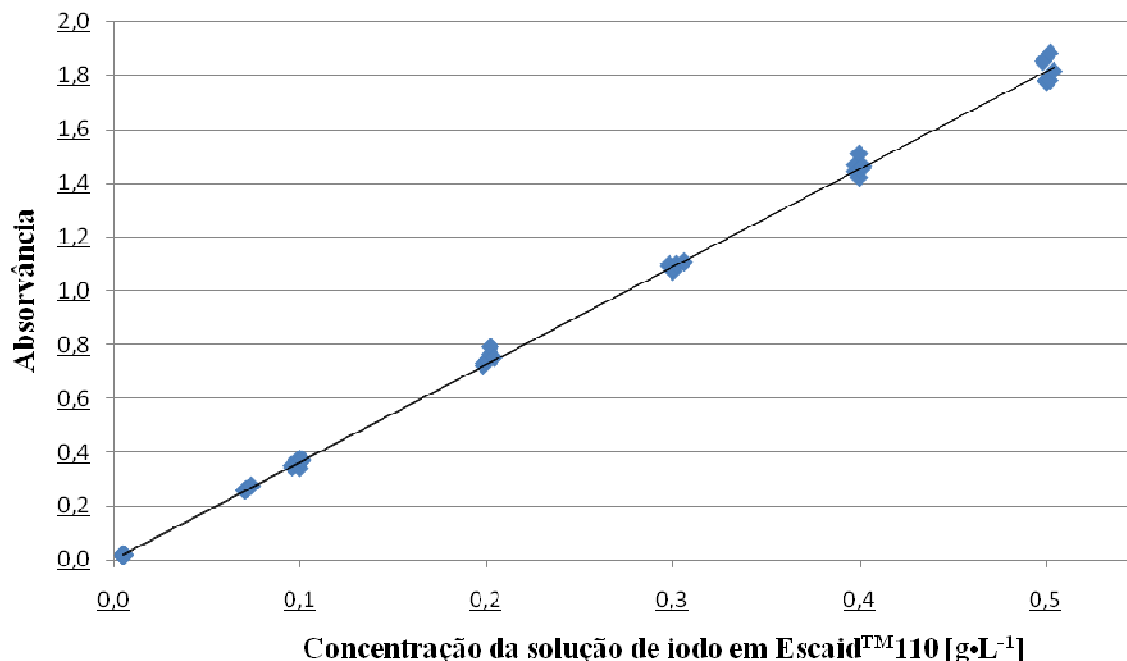
Para a verificação da homocedasticidade dos dados, o teste de Cochran foi efetuado a partir dos valores das variâncias de cada grupo. Na Tabela 14 são apresentados os valores de média, desvio padrão e variância para cada grupo de concentração. A partir desses valores, a estatística obtida foi de 0,37. Como o ensaio foi realizado com seis grupos, seis concentrações, e possui seis graus de liberdade, número de réplicas menos um, o valor crítico adequado é 0,4184 (ANDRIOTTI, 2005), comprovando a homocedasticidade dos dados.

Tabela 14 - Valores de média, variância e desvio padrão para cada grupo de concentração

	Concentração g·L ⁻¹					
	0,07	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5
Média	0,071	0,099	0,201	0,301	0,400	0,501
Desvio padrão	0,001	0,002	0,002	0,003	0,002	0,002
variância	0,000002	0,000006	0,000006	0,000012	0,000003	0,000004

A verificação da linearidade foi feita pelo teste *F* com metodologia ANOVA, que retornou um *F* de 91.574 e um *F* de significação de 8×10^{-69} , com coeficiente de $3,63^{12}$ e R^2 de 0,9996, demonstrando que há uma correlação linear entre a concentração e a absorvância. A curva de calibração obtida pode ser vista na Figura 20.

Figura 20 - Curva de calibração obtida pela regressão linear



FONTE: Elaborada pelo autor.

¹² O valor exato do coeficiente encontrado foi de 3,63221992185596.

Além das 42 amostras utilizadas para obtenção da curva de calibração, na Figura 20 são mostrados os dados referentes a sete réplicas da concentração de $0,005 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$. Essas soluções não foram obtidas por pesagem direta das massas, devido a sua baixa concentração. Para sua obtenção, foram utilizadas sete soluções mais concentradas que foram diluídas até uma concentração próxima a $0,005 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$. Na Tabela 15, as concentrações das soluções utilizadas para efetuar a diluição, as concentrações das soluções obtidas após diluição e suas respectivas absorvâncias, após a diluição, estão listadas. Os valores obtidos foram coerentes com a curva de calibração apresentada na Figura 20, o que endossa a bom desempenho do método analítico proposto.

Tabela 15 - Concentrações próximas ao limite de detecção e suas absorvâncias

Concentração inicial [$\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$]	Concentração após diluição [$\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$]	Absorvância
0,0700	0,0048	0,0202
0,0700	0,0048	0,0167
0,302	0,0050	0,0156
0,300	0,0050	0,0175
0,502	0,0056	0,0180
0,498	0,0056	0,0217
0,0695	0,0056	0,0176

A faixa linear apresentada pelas amostras cobriu todo o intervalo suportado pelo equipamento utilizado, estabelecendo, assim, uma faixa de trabalho margeada inferiormente pelo limite de detecção, $0,005 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ e superiormente por $0,55 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, concentração equivalente a absorvância de 2 (dois), limite estabelecido de acordo com o limite do aparelho (Espectrofotômetro de absorção molecular na região do ultravioleta/visível, da marca Varian, modelo 50 Probe).

Como o desvio padrão do branco das amostras foi diferente de zero, o cálculo dos limites de detecção e quantificação foi feito a partir da média dos valores dos brancos e seu desvio padrão, Tabela 16. O limite de detecção calculado foi de $0,004 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ para 95% de confiança e $0,003 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ para 99% de confiança. Para o cálculo do limite de quantificação foi utilizado como referencia 5 (cinco) vezes o desvio padrão do branco das amostras, obtendo-se um valor de $0,005 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$.

Tabela 16 – Valores de absorvância obtidos para os brancos das amostras e suas respectivas concentrações calculadas a partir da curva de calibração

Amostra	Absorvância	Concentração
		estimada [g•L ⁻¹]
Branco	0,0003	8,26E-05
Branco	-0,0013	-3,58E-04
Branco	0,0088	2,42E-03
Branco	-0,0013	-3,58E-04
Branco	-0,0017	-4,68E-04
Branco	-0,0015	-4,13E-04
Branco	0,0034	9,36E-04
Branco	0,0025	6,88E-04

O teste de recuperação foi feito a partir da diluição de 5 ml das amostras não fortificadas, solução em estoque de concentração conhecida, em um balão volumétrico de 10 ml, conforme metodologia apresentada no item “Validação de métodos analíticos: *Tendência/Recuperação*” da revisão bibliográfica. Foram utilizados 5,1 ml de querosene para obtenção dessas soluções. O valor utilizado da média dos brancos da amostra foi o mesmo utilizado para o cálculo do limite de detecção, 0,0003 g•L⁻¹.

Os valores de recuperação obtidos foram de 103%, 101% e 97% para as concentrações de 0,07 g•L⁻¹, 0,3 g•L⁻¹ e 0,5 g•L⁻¹, respectivamente, Tabela 17. Esse resultado indica que o método proposto possui baixa interferência, pois apresenta valores entre 95% e 105%, conforme especificado na revisão bibliográfica (MOTTA, 1997).

Tabela 17 – Tabela das concentrações obtidas para as amostras fortificadas

	Concentração g•L ⁻¹		
	0,07	0,3	0,5
Amostra não fortificada	0,073	0,290	0,499
Amostra fortificada 1	0,038	0,148	0,241
Amostra fortificada 2	0,038	0,147	0,243
Amostra fortificada 3	0,037	0,147	0,241
Média	0,038	0,147	0,242
Recuperação	103%	101%	97%

A precisão foi avaliada pela repetitividade, utilizando 9 (nove) soluções, sendo três concentrações, 0,07 g•L⁻¹, 0,3 g•L⁻¹ e 0,5 g•L⁻¹, em triplicatas. As soluções foram preparadas e analisadas no menor espaço de tempo possível. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 18, sendo o desvio padrão relativo obtido de 1%, 2% e 4% para as concentrações de 0,07 g•L⁻¹, 0,3 g•L⁻¹ e 0,5 g•L⁻¹, respectivamente. Esse resultado indica que o método proposto possui precisão, conforme com as recomendações vigentes no INMETRO (INMETRO, 2010).

Tabela 18 – Tabelas dos valores de concentração obtidos para as análises do ensaio de repetitividade

	Concentração g•L ⁻¹		
	0,07	0,3	0,5
Triplicata 1	0,0731	0,291	0,51
Triplicata 2	0,0734	0,301	0,47
Triplicata 3	0,0717	0,301	0,50
Média	0,0727	0,298	0,50
Desvio padrão	0,0009	0,006	0,02
Desvio padrão relativo	1%	2%	4%

4.2.2 Comparação entre as curvas

A segunda etapa de experimentos foi efetuada em um laboratório diferente do utilizado para a realização da primeira etapa. Essa mudança foi feita devido à indisponibilidade da estrutura utilizada inicialmente. Devido a essa mudança, os equipamentos utilizados foram diferentes nas duas etapas, exceto pelo reator e o impelidor em vidro que foram mantidos em todos os experimentos de extração.

A mudança de estrutura utilizada implicou em alterações não contornáveis durante a execução dos experimentos. A temperatura ambiente, por exemplo, que na primeira etapa foi mantida por ar condicionado oscilando em torno de 20°C, na segunda etapa, ficou em torno de 29°C. A variação na frequência da agitação foi outro fator que pode ter influenciado nos resultados obtidos.

O agitador mecânico utilizado na segunda etapa de experimentos apresentou instabilidade na frequência de agitação. Inicialmente, o agitador foi ajustado para a frequência de 500 RPM, pois não foi possível um ajuste mais fino, 522 rpm, conforme o estipulado na primeira etapa dos experimentos. Porém, o agitador oscilava entre 480 rpm e 550 rpm, apresentando picos que chegavam a 700 rpm e no momento em que o aparelho era ligado a frequência chegava a 900 rpm. Dessa forma o ajuste da frequência de agitação variou em torno de 400 rpm conforme as oscilações do equipamento, com o objetivo de minimizar os possíveis efeitos de uma agitação com frequência muito elevada.

Essa oscilação com picos de agitação exagerada proporcionou a formação de pequenas gotículas de emulsão que se localizavam na interface. Quando foi possível a identificação dessa camada, antes da separação das fases, o período de espera pela separação foi aumentado, na expectativa de que essas gotículas coalescessem. Porém, em alguns casos, só foi possível observar essas gotículas durante o esgotamento do reator, o que ocorre após a sucção da fase orgânica. É possível que essas gotículas se posicionassem entre as fases, não permitindo a transferência de iodo da fase aquosa para a fase orgânica durante a sucção.

Outro fator que pode ter alterado o andamento dos experimentos foi o tubo de vidro utilizado. Na primeira etapa, a sucção foi efetuada por uma pipeta de Pasteur e, na segunda, confeccionado um tubo especialmente para a montagem. No entanto, o tipo de vidro utilizado na confecção do tubo foi diferente do vidro utilizado para produção de pipetas de Pasteur. A diferença na composição do vidro tornou mais difícil o posicionamento da ponta na interface, devido à dificuldade de visualização do tubo quando imerso no querosene carregado com iodo.

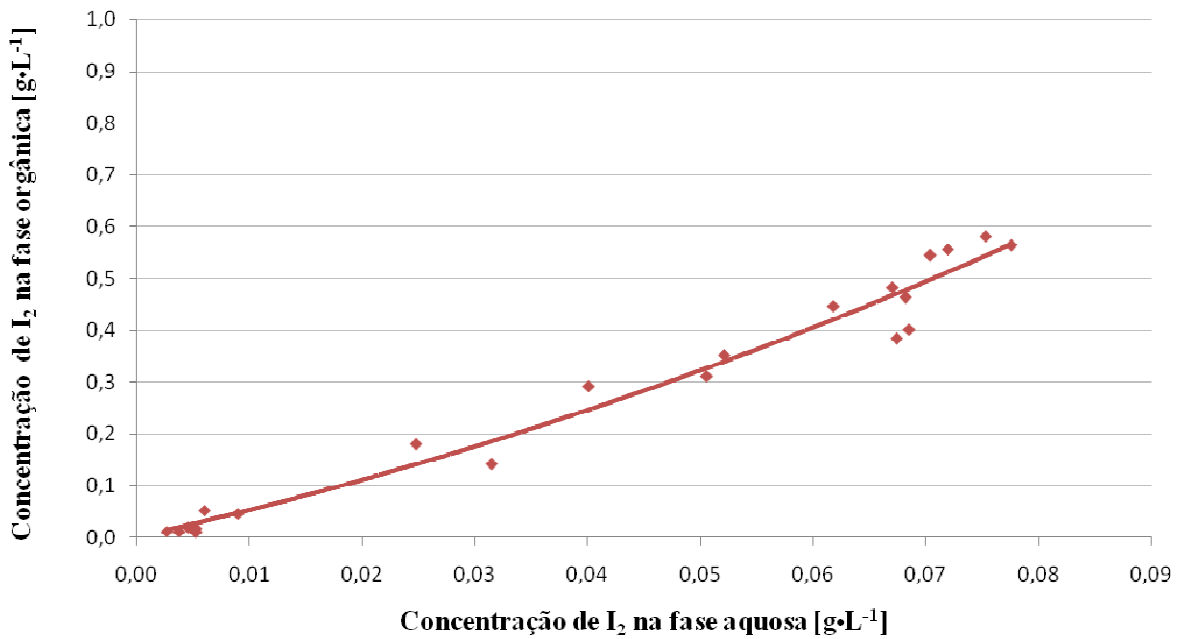
Um último fator relevante a ser apresentado é o comportamento da interface durante a sucção. Na primeira etapa era possível observar uma deformação na interface devido à sucção. Porém, na segunda etapa, não foi possível perceber qualquer alteração. Essa mudança pode ser atribuída, não só a um, possível, maior distanciamento da ponta do tubo de sucção em relação à interface, como também à pêra utilizada para fazer a sucção. É possível que a pêra utilizada na segunda etapa de experimentos não proporcionasse uma sucção suficiente para que houvesse uma deformação na interface. A ausência da deformação na interface pode indicar que não estaria havendo uma renovação da interface ou uma redução de pressão puntual nas proximidades do tubo de sucção, que poderiam deslocar o equilíbrio, permitindo a passagem de iodo da fase aquosa para a fase orgânica.

Apesar das diferenças observadas nas duas montagens, os experimentos da segunda etapa foram efetuados nas citadas condições. Essa decisão foi tomada, pois não havia certeza sobre a magnitude dos possíveis efeitos. As mudanças observadas poderiam inutilizar a bateria de experimentos ou não causar variações perceptíveis.

Os volumes das fases aquosas e orgânicas utilizados nos experimentos de extração, os volumes consumidos durante as titulações das fases aquosas, as absorvâncias obtidas para as fases orgânicas e as concentrações calculadas para cada amostra podem ser encontrados no APÊNDICE C.

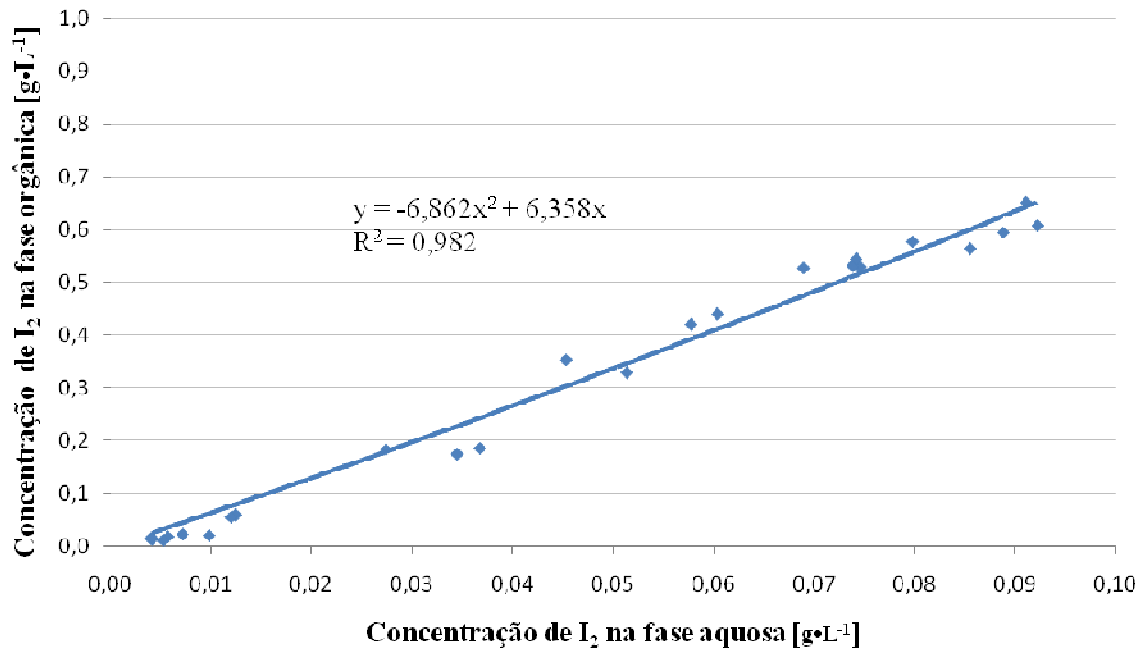
Os valores obtidos nos balanços massa de iodo em cada contatação efetuada na segunda etapa de experimentos estão listados no APÊNDICE D. A representação gráfica dos resultados de equilíbrio obtidos para os ensaios de extração com separação por gravidade pode ser vista na Figura 21, e para a separação por sucção na Figura 22.

Figura 21 – Curva de equilíbrio para experimentos da Etapa 2 com separação por gravidade



FONTE: Elaborada pelo autor.

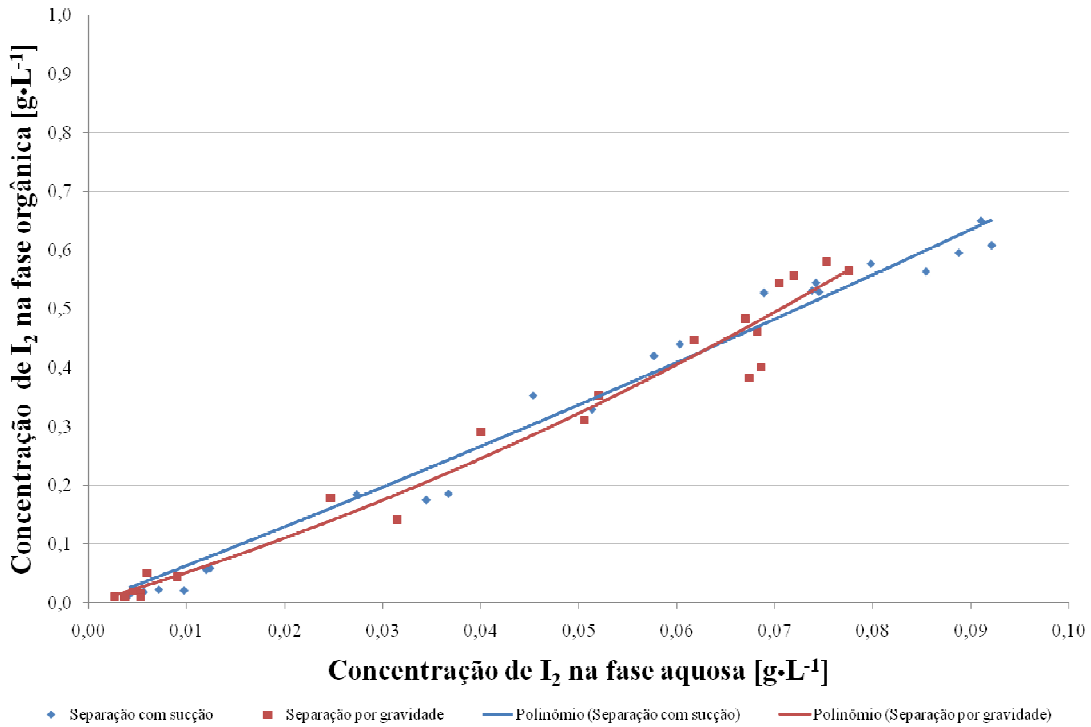
Figura 22 - Curva de equilíbrio para experimentos da Etapa 2 com separação por sucção



FONTE: Elaborada pelo autor.

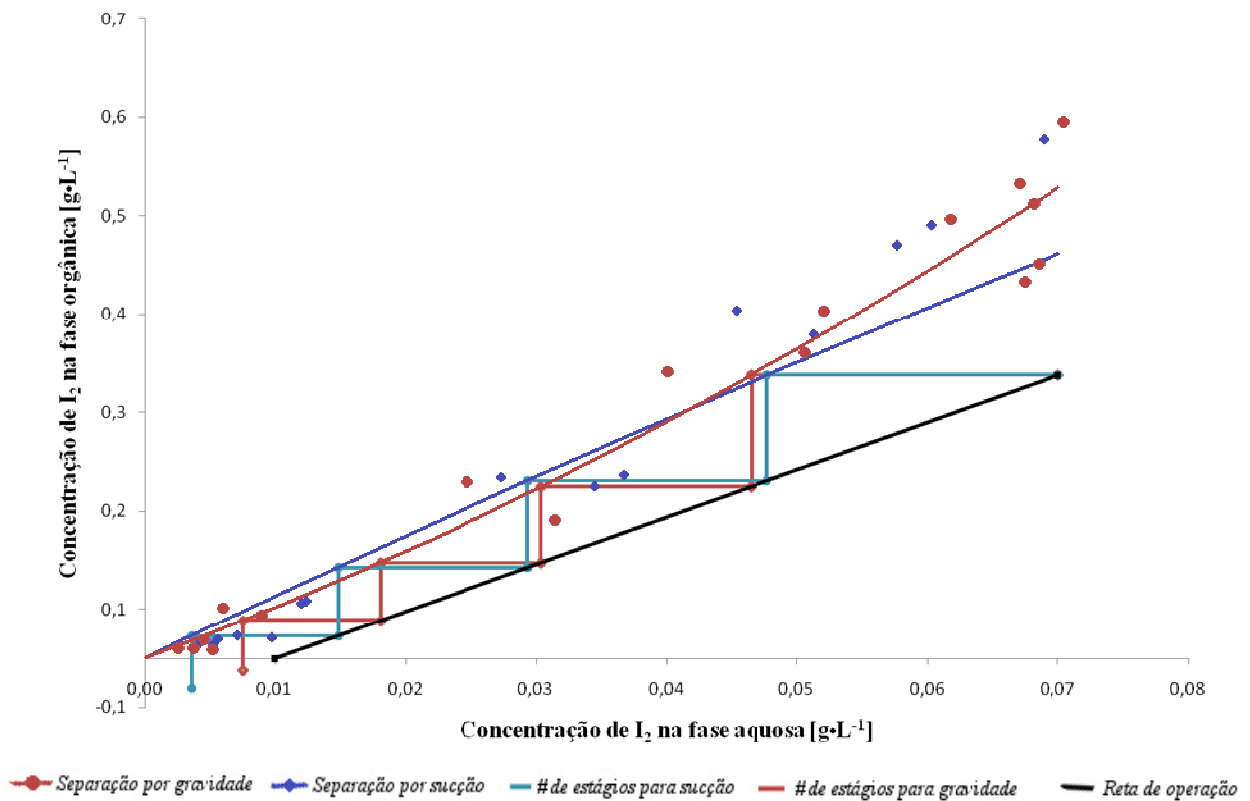
As duas curvas obtidas na segunda etapa de experimentos apresentaram uma proximidade muito acentuada, conforme se observa na Figura 23. e o mesmo número de estágios teóricos (quatro), para uma saturação do solvente de 60%, como pode ser visto na Figura 24.

Figura 23 – Comparação entre as curvas obtidas na segunda etapa de experimentos



FONTE: Elaborada pelo autor.

Figura 24 – Representação do número de estágios teóricos para os ensaios da segunda etapa de experimentos



FONTE: Elaborada pelo autor.

Aplicando o teste de hipótese para verificação da existência de um modelo matemático de regressão linear múltipla que represente os resultados obtidos na segunda etapa de experimentos

conforme representado da Equação 31, foram obtidos os valores de $6,95^{13}$ e $-0,001^{14}$ para os coeficientes β_1 e β_2 , respectivamente, o R^2 encontrado foi de 0,99. O valor de F calculado foi de 2.297, com p -valor de zero para um F tabelado de 3,2. Com esses resultados, rejeita-se H_0 e admite-se que o modelo apresentado representa os dados.

Com o objetivo de avaliar se o método de separação possui influência na determinação da curva de equilíbrio, efetuou-se o teste de hipótese apresentado na Equação 33. Esse teste retornou o valor $6,94^{15}$ para o coeficiente β_1 e o R^2 incompleto encontrado foi de 0,99. O valor de F incompleto calculado foi de 0,06, com p -valor de 0,8, para um F tabelado de 4,06. Com esses valores, não se rejeita H_0 e admite-se que o método de separação pode não influenciar na obtenção da curva de equilíbrio.

Ao se comparar os valores de iodo extraídos pelo querosene com a subtração dos valores de iodo na fase aquosa, iniciais e no equilíbrio, foi possível identificar um incremento de iodo ao sistema em 71% das extrações efetuadas, e uma perda de iodo em 29% dos casos. O maior valor percentual de iodo incorporado ao sistema chegou a 100% do valor inicial de iodo na fase aquosa. Já as perdas chegaram a 11% do iodo presente na fase aquosa inicialmente. As perdas podem ser atribuídas à volatilidade do iodo durante a manipulação das soluções e o surgimento de iodo no sistema pode estar relacionado à reação do iodeto com o oxigênio do ar gerando iodo molecular, conforme a Equação 24.

Como as quantidades de iodo, em alguns estágios de extração, eram da ordem de 10^{-3} g, os valores percentuais podem gerar a falsa impressão de que grandes massas de iodo foram incorporadas ao sistema, ou foram perdidas, durante os experimentos. Os balanços de massa indicaram diferenças, perdas ou ganhos, de $0,001 \pm 0,001$ g de iodo, em média. Por ser um valor de massa muito baixo e por não haver uma estimativa do erro de análise associado à titulação, não é possível concluir que as perdas e ganhos de iodo, observados nos balanços, sejam realmente devido à natureza do iodo e do iodeto, podendo representar o erro associado à análise.

Diante desses resultados, devido às diferenças existentes entre as condições dos experimentos efetuados na primeira e segunda etapa de experimentos, admite-se que os resultados sejam inconclusivos, necessitando de maiores esforços para um melhor esclarecimento do efeito observado na primeira etapa dos experimentos.

O uso de um equipamento que permita um maior controle sobre a proximidade da sucção em relação à interface e da pressão exercida na sucção, por exemplo, possibilitaria uma maior

¹³ O valor exato para o coeficiente foi de 6,94941397030511.

¹⁴ O valor exato para o coeficiente foi de -0,00128359224682572.

¹⁵ O valor exato para o coeficiente foi de 6,94706943580729.

uniformidade nos resultados, o que possibilitaria a reprodução de condições com uma maior facilidade.

Outra mudança que diminuiria a variação nos resultados é a validação de um método analítico para o iodo em fase aquosa com menor erro humano. A análise por espectrofotometria, por exemplo, implicaria numa menor variação, já que a titulação do iodo com tiosulfato de sódio não é trivial, variando muito com a mudança do responsável pela análise. É importante ressaltar que, devido à natureza do iodo, o uso de frascos de pesagem e refrigeração são desejáveis na manipulação do iodo e de suas soluções.

Além dos pontos apresentados nos últimos parágrafos, deve-se fazer, ainda, a modelagem matemática para quantificação do efeito causado pela sucção no equilíbrio e a determinação de uma pressão máxima na interface durante a sucção para que seja observado um efeito significativo na separação por sucção, assim como, a execução de experimentos que comprovem a modelagem. Porém, esse desdobramento teórico depende da obtenção de propriedades físicas que não podem ser mensuradas sem a utilização de um equipamento para efetuar a sucção.

Um ponto inicial de pesquisa é a modelagem matemática da transferência de massa na pressão da interface e na pressão presente quando aplicada a sucção. No entanto, a modelagem depende da pressão exercida na interface, no caso do sistema tradicional, em que há um equilíbrio entre as fases, o cálculo da pressão na interface pode ser feito pelo método do peso da gota pendente (ADAMSON; GAST, 1997). Entretanto, a pressão na interface quando há sucção não pode ser calculada por esse método.

A pressão na interface próxima ao ponto de sucção está ligada à pressão de sucção, à perda de carga causada pelo sistema e à distância da interface em que está sendo feita essa sucção. Em uma situação ideal, a sucção é feita de forma que não haja uma coluna de líquido relevante entre a interface e a sucção, sendo a pressão na região da sucção calculada a partir da bomba utilizada e da perda de carga causada pelo equipamento. Porém, a distância em que a sucção é efetuada, depende do equipamento utilizado para executar a remoção da fase leve.

Nas montagens utilizadas nesse estudo, a distancia entre o aparato de sucção e a interface foi determinada com base na observação, variando entre uma separação e outra. No entanto, o ideal seria o uso de uma distância constante, entre o ponto de sucção e a interface, para todas as separações efetuadas. Esse posicionamento pode ser obtido com o uso de um equipamento que possibilite fixar essa distancia.

O uso de uma bóia, por exemplo, que devido à densidade, se posicione próximo à interface, pode proporcionar sempre a mesma distância entre a interface e o ponto em que a sucção é aplicada. Um futuro estudo nessa área pode identificar se a influência aqui percebida

deve-se à redução de pressão e se o mesmo efeito pode ser reproduzido para solutos menos voláteis, porém, ainda suscetíveis à variação de pressão.

4.2.3 Sugestões para construção da bóia

Na prática, é possível a construção de uma boia que proporcione a sucção próxima à interface do sistema, sendo sua posição determinada por sua densidade, de forma a acompanhar a interface, sem depender do volume do tanque de decantação em um momento específico. Essa boia pode ser acoplada em um *mixer-settler*, por exemplo, sendo possível, portanto, testar em escala piloto, o efeito identificado nesse trabalho.

É importante ter em mente que um equipamento projetado para ser utilizado na indústria pode não ser a melhor opção para o desenvolvimento do estudo. É necessário pensar sobre o material a ser utilizado e seu custo, além da natural preocupação com a reatividade do material em relação ao iodo.

4.2.3.1 Considerações acerca do material

Considerando que o equipamento a ser utilizado durante os estudos deve interferir o mínimo possível nos resultados dos experimentos, o ideal é que ele seja construído utilizando vidro, aço inoxidável ou teflon.

A escolha do material interfere diretamente nas dimensões do equipamento, já que as resistências do vidro e do metal são bem diferentes da resistência do teflon. Por exemplo, uma espessura de 1,5 mm para a parede de uma tampa feita em aço inoxidável é mais que suficiente para manter uma estrutura rígida na tampa, o mesmo efeito não pode ser observado com uma tampa de teflon, nesse caso as paredes precisariam ser mais espessas ou possuir uma estrutura mais complexa para equilibrar a resistência desejada e o volume de material utilizado.

Considerando a facilidade de aquisição e preço, uma escolha aceitável para a construção do equipamento, com fins de estudo, é a confecção de partes do equipamento em vidro e partes em aço inox. No entanto, para a aplicação na indústria o equipamento pode se construído em outro tipo de material, desde que não seja muito reativo com o iodo.

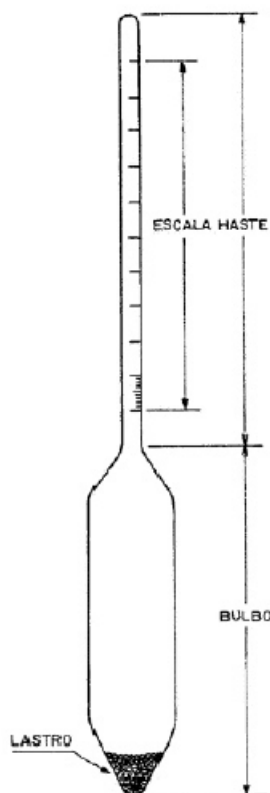
4.2.3.2 Projeto do equipamento

O equipamento a ser utilizado durante os estudos deve ser adequado à planta piloto ou ao reator em que os experimentos serão executados. Porém, é possível idealizar uma boia, calcular sua densidade e verificar se esta poderia ser utilizada para os experimentos.

Considerando a construção da boia em vidro e aço inoxidável, pode-se utilizar como inspiração, um densímetro para soluções alcoólicas, representado na Figura 25 e usar como bases

sua estrutura, reduzindo o tamanho da haste e adicionando uma tampa com agulhas para efetuar a sucção da fase leve.

Figura 25 - Desenho de um densímetro para soluções alcoólicas

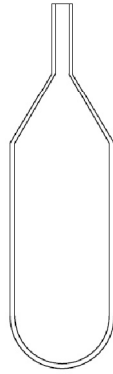


FONTE: INPM, 1966.

A boia deve possuir o lastro, o bulbo e apenas uma pequena haste. O lastro é responsável por manter a boia na posição vertical e para ajustar a densidade total da boia. O material do lastro pode ser metal ou outro material menos denso, de acordo com a necessidade. O bulbo de um densímetro, por exemplo, tem no, máximo, três centímetros de diâmetro (INPM, 1966), dimensão que deve proporcionar espaço suficiente para o ajuste da densidade da boia e facilitar sua construção, visto que, o mesmo profissional que fabrica o densímetro pode produzir essa parte da boia.

A haste de um densímetro possui diâmetro variando entre 5,0 mm e 6,5 mm, devido à existência de fornecedores de tubos de vidro de 6,0 mm (LABORGLAS), esse diâmetro foi escolhido. Como não há uma referência para a altura da haste da boia, inicialmente, foi adotado o comprimento de 2,0 cm, no entanto, esse comprimento pode ser ajustado posteriormente. Um desenho da peça de vidro, sem o lastro, pode ser visto na Figura 26. O fundo do bulbo pode ser no formato de calota, como ilustrado na Figura 26 ou mais cônico, como na Figura 25. Essa característica pode ser ajustada de acordo com o hialotécnico contratado.

Figura 26 – Desenho da peça de vidro para a construção da boia

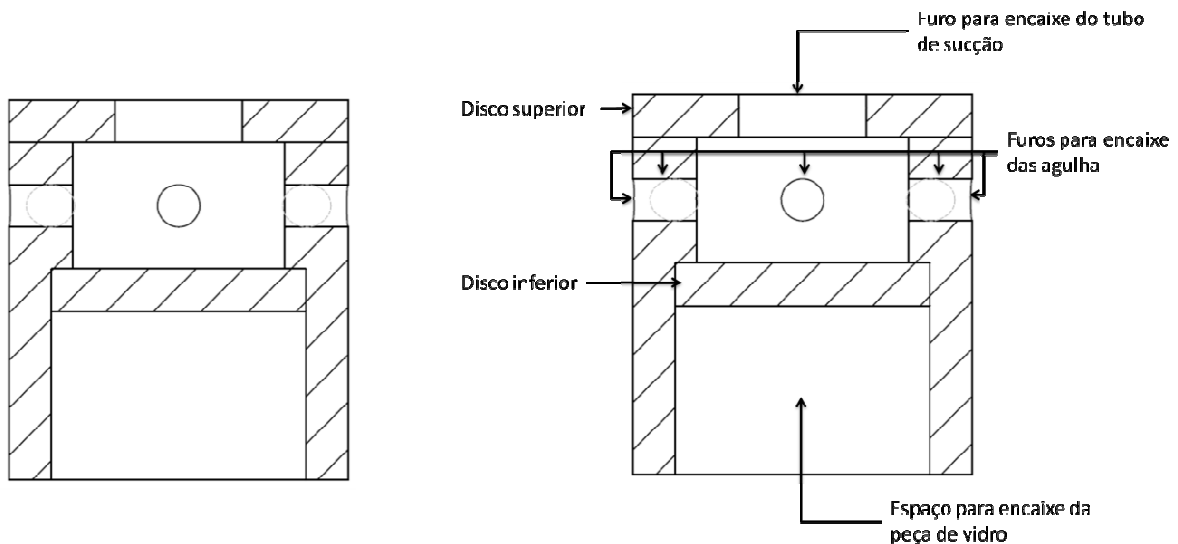


FONTE: Elaborada pelo autor.

Maiores detalhes sobre a peça podem ser encontrados no APÊNDICE E, na folha 3 dos desenhos técnicos referentes ao projeto da boia.

A tampa da boia foi projetada em aço inoxidável, mas com os devidos ajustes de espessura pode ser adaptada para construção em teflon. A estrutura da tampa é constituída por três peças menores: o disco superior onde se pode encaixar um tubo para conectar a boia a uma bomba; o corpo da tampa que suporta as agulhas e, finalmente, o disco inferior que separa a câmara por onde a fase leve passa do espaço presente na peça de vidro, onde estará o lastro. Na Figura 27 é mostrado o desenho da peça de aço onde encaixam as agulhas e a peça de vidro.

Figura 27 – Desenho da peça de aço inox que serve como tampa para a peça de vidro e suporte para as agulhas

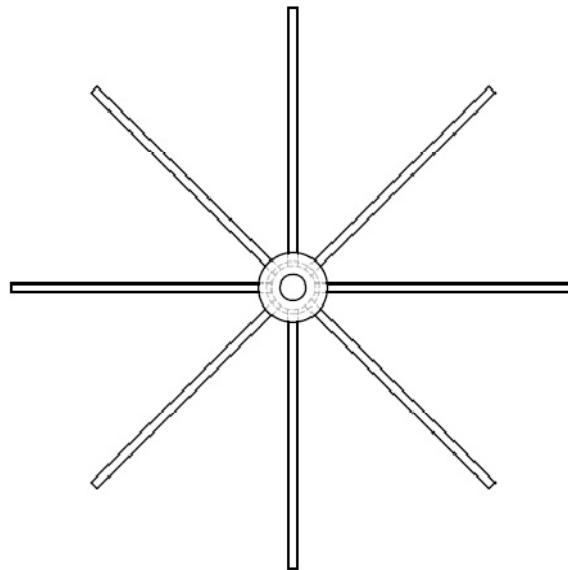


FONTE: Elaborada pelo autor.

Mais detalhes sobre essa peça, como dimensões e vistas, podem ser encontradas no APÊNDICE E, na folha 1 dos desenhos técnicos referentes ao projeto da boia.

Para fazer a sucção, oito agulhas em posição radial são utilizadas como bicos, de forma a proporcionar uma estabilidade maior para a boia, conforme mostrado na Figura 28.

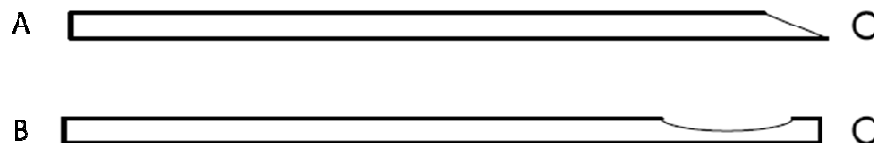
Figura 28 – Desenho da tampa da boia com as agulhas (vista superior)



FONTE: Elaborada pelo autor.

Há duas possibilidades para o tipo de agulha a ser utilizado. A primeira opção é uma agulha do mesmo tipo utilizado em seringas, em que o orifício da ponta é feito no fim do comprimento em um corte na diagonal. A segunda opção consiste na utilização de uma agulha tipo pito para bombas de bolas de vôlei, em que o furo é feito na lateral da porção final da agulha, mas não atinge a ponta. Os desenhos dos dois tipos de agulha podem ser observados na Figura 29.

Figura 29 – Desenho dos tipos de agulha que podem ser utilizados. (A) tipo de agulha usado em seringas e (B) Tipo de agulha utilizado em bombas para bolas de vôlei



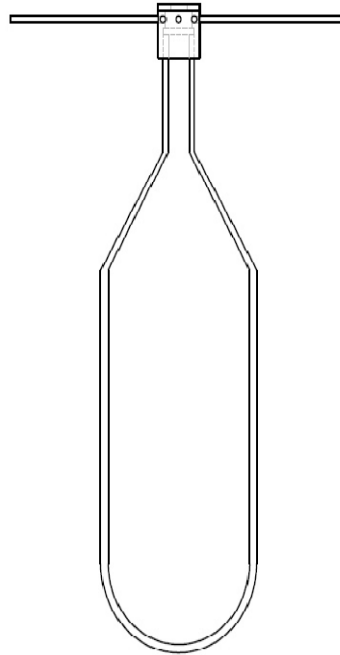
FONTE: Elaborada pelo autor.

A escolha do tipo de agulha utilizado para a construção da boia está ligada à distância em que a sucção pode ser efetuada mantendo o efeito de redução de pressão na interface. Enquanto a agulha do tipo utilizado em seringas promove uma sucção mais próxima à interface, a agulha do tipo pito para bombas de bola de vôlei promove uma maior estabilidade, diminuindo o risco de sucção da fase pesada. O ideal seria a construção de duas tampas para a avaliação do melhor *design* das agulhas.

A boia, composta pela parte de vidro e pela tampa, apresentada na Figura 30, deve possuir densidade inferior à da fase pesada de forma a possibilitar o ajuste de sua posição com a

utilização do lastro. Para verificar a viabilidade do modelo proposto, foram levantados dados dos tubos de vidro adequados à construção, assim como do aço inoxidável.

Figura 30 – Desenho da boia sem o lastro



FONTE: Elaborada pelo autor.

Considerando a densidade do vidro de $2,23 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ a 25°C ; a espessura do tubo de vidro de diâmetro 6,0 mm igual a 0,8 mm; a espessura do tubo de vidro de diâmetro 30 mm igual a 1,0 mm (LABORGLAS); o fechamento do bulbo feito no formato de calota com a mesma espessura do tubo de diâmetro 30 mm; a densidade do aço inoxidável igual a $7,85 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ (EURO AKTION); desprezando a presença do furo das agulhas e utilizando as dimensões presentes nos desenhos do APÊNDICE E foi encontrada a densidade de $0,497 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ para a boia vazia, sem o lastro.

Como a densidade do EscaidTM110 é $0,798 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ (EXXONMOBIL, 2013), a densidade da boia deve ser ajustada com um lastro de maneira a determinar sua posição pelo ajuste da densidade. Essa densidade e uma massa da peça de vidro 10 vezes maior que a massa da tampa, endossam a viabilidade do equipamento. Sendo relevante lembrar que esses valores possibilitam o ajuste de algumas dimensões de acordo com a necessidade do profissional utilizado para construir o equipamento.

5 CONCLUSÕES

Durante a execução desse estudo, um método analítico para a quantificação de iodo em querosene foi desenvolvido e validado, atendendo aos requisitos estipulados pelos órgãos reguladores, Inmetro e ANVISA.

Foram construídas curvas de equilíbrio para separação por gravidade e com sucção da fase leve. A partir dessas curvas, foram calculados os números de estágios teóricos de sete para a separação por gravidade e três para separação com sucção, considerando uma saturação de 60% do solvente pelo método de separação por gravidade.

Pelos resultados apresentados nesse trabalho, há indícios de que a sucção da fase orgânica pode gerar um deslocamento puntual no equilíbrio, proporcionando uma extração de iodo superior à obtida com o método tradicional, em que o equilíbrio é o limite para a remoção. Porém, não foi possível a reprodução das condições obtidas na primeira etapa dos experimentos, o que indica uma necessidade de prosseguimento nos estudos antes de descartar ou tomar como verdade o efeito observado na construção das primeiras curvas de equilíbrio.

O estudo atual não permite modelar esse efeito ou prever sua aplicabilidade para outros sistemas, mas leva à conclusão de que há possibilidade de um incremento no desempenho da extração, justificando maiores aprofundamentos nessa técnica.

Devido à necessidade de maiores aprofundamentos no tema abordado, esse estudo, traz ainda, um projeto inicial para um equipamento que possibilite a execução de experimentos com maior reprodutibilidade, além de proporcionar a coleta de propriedades, como a pressão na interface quando aplicada a sucção.

Finalmente, esse estudo possibilitou a familiarização com a rotina de um pesquisador e o vislumbre que algumas das dificuldades relacionadas ao desenvolvimento de um estudo acadêmico, como a adequação à estrutura disponível e a necessidade de adaptações devido ao aparecimento de imprevistos, proporcionando um ganho pessoal elevado.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

O trabalho aqui apresentado apenas inicia a discussão acerca da influência da redução de pressão na interface. O prosseguimento desse trabalho pode incluir os seguintes passos:

- a) estabelecimento de um método analítico para a fase aquosa ou revisão do método proposto com a determinação da precisão do mesmo;
- b) construção do equipamento para efetuar a sucção compatível com uma planta piloto;
- c) execução de experimentos em contracorrente para determinação das condições operacionais adequadas e ajuste do equipamento;
- d) modelagem matemática do efeito observado para a redução de pressão;
- e) busca por outros sistemas, a partir da modelagem matemática, que possam se beneficiar desse efeito;
- f) execução de testes com outros sistemas de forma a proporcionar a generalização da modelagem matemática obtida para o efeito.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADAMSON, A. W.; GAST, A. P. **Physical Chemistry of Surfaces**. 6ª Edição. ed. New York / Chichester / Weinheim / Brisbane / Singapore / Toronto: John Wiley & Sons, Inc., 1997.
- ANDRIOTTI, J. L. S. **Técnicas estatísticas aplicáveis a tratamento de informações oriundas de procedimentos laboratoriais**. Porto Alegre. 2005.
- AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. **Resolução RE nº 899**, de 29 de maio de 2003. Diário Oficial da União; Poder Executivo, de 02 de junho de 2003.
- BACCAN, Nivaldo; et al. **Química analítica quantitativa elementar**. São Paulo: Edgard Blücher; Campinas: Universidade Estadual de Campinas, 1979.
- BAYSINGER, G. et al. **CRC Handbook of Chemistry and Physics**. 85. ed. CRC Press, 2001.
- CUSTER, J. J.; NATELSOK, S. **Analytical Chemistry**. v. 21, 1949. 1005-1009 p. ISBN 8.
- DEKKER, M. **Principles and Practices of Solvent Extraction**. 1992.
- DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL. **Anuário Mineral Brasileiro**. 2010.
- DUNN, J. S. J. T. **Answers**. Disponível em: <<http://www.answers.com/topic/iodine>>. Acesso em: 12 set. 2013.
- EDMONDS, J. S.; MORITA, M. **The Determination of Iodine species in Environmental and Biological Samples**. 1998.
- EURO AKTION. Disponível em: <www.euroaktion.com.br>. Acesso em: 18 nov. 2014.
- EXXONMOBIL. **Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos (FISPQ) - Escaid 110**. 2013.
- FECHER, P. A.; GOLDMANN, I.; NAGENGAST, A. **Determination of iodine in food samples by inductively coupled plasma mass spectrometry after alkaline extraction**. v. 13, 1998. 977–982 p.
- GEORGE FOWNES, F. R. S. **A Manual of Elementary Chemistry**. Londres: John Churchill and Sons, 1863.
- GONZÁLEZ, A. **Riquezas Minerales de Chile a Nivel Mundial**. 2000.
- GREENWOOD, N. N.; EARNSHAW, A. **Chemistry of the Elements**. Oxford. 1997.
- GROSS, W. G.; WOOD, L. K.; MCHARGUE, J. S. **Spectrophotometric Determination of Iodine**. Analytical Chemistry, 20, outubro 1948.
- GUPTA, C. K.; MUKHERJEE, T. K. **Hydrometallurgy in extraction processes**. Boca Raton: CRC Press, 1990.
- GUPTA, M. et al. **Salt-assisted liquid–liquid microextraction for the determination of iodine in table salt by high-performance liquid chromatography-diode array detection**. v. 124, 2011. 1741–1746 p.

INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, QUALIDADE E TECNOLOGIA. **Orientação Sobre Validação de Métodos Analíticos**. 2010.

Brasil. Ministério da Indústria e Comércio. Instituto Nacional de Pesos e Medidas. **Portaria MIC nº. 192**, de 13 de julho de 1966. 1966.

LABORGLAS. **Tubos, capilares e bastões Duran®**: Tubo de Vidro Borossilicato.

MAURO, R. M. **Equilíbrio Líquido-Líquido em Sistemas Nicotina + Água + Extratante**. Tese de Mestrado. FEQ/UNICAMP, 2005.

MILLAS, I. G. **La Industria del Yodo en Chile**. Univ. de Antofagasta, 2000.

MONTGOMERY, D. C.; RUNGER, G. C. **Estatística Aplicada e Probabilidade para Engenharia**. Tradução de Verônica Calado. Rio de Janeiro: LTC, 2012.

MOTTA, G. P. G. **Controle de Qualidade Analítica (C.Q.A) Aplicado a Laboratórios de Controle de Qualidade de Água**. 1997. Trabalho apresentado no XIX Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. Foz do Iguaçu, 1997.

NA, L. et al. **Experimental Study of Closed System in the Chlorine Dioxide-Iodide-Sulfuric Acid Reaction by UV-Vis Spectrophotometric Method**. Jinan, 2011.

PERSON, L. **Process for extraction of iodine**. US4388231 A, 14 June 1983.

PIZZO, S. M.; FERNANDES, F. A. N.; MORAES JR., D. **Termodinâmica Química**. 1ª. ed, 2006.

RITCEY, G. M.; ASHBROOK, A. W. **Solvent extraction: principles and applications to process metallurgy**, Volume 1, Parte 1. Universidade de Michigan. Elsevier Scientific Pub. Co., 1979.

ROSKILL. **Iodine: Global Industry Markets and Outlook**. 11. ed, 2013.

SANTOS, G. R. **Equilíbrio Líquido-Líquido em Sistemas Eletrolíticos Aquosos**. Dissertação de Mestrado, FEQ/UNICAMP, 1999.

SHAHROKH, B. K.; CHESBRO, R. M. **Microdetermination of Iodine in Materials with High Organic Content**. Analytical Chemistry, 21, Agosto 1949. 1003-1005.

SKOOG et al. **Fundamentos de Química Analítica**. São Paulo: Editora Thomson, v. Tradução da 8ª Edição norte-americana, 2006.

TREYBAL, R. E. **Liquid Extraction**. 1ª. ed. McGraw-Hill Book Company, INC., 1951.

TREYBAL, R. E. **Mass-transfer operations**. Third Edition. ed. Tokyo: Tosho Printing Co. LTD., 1980.

U. S. GEOLOGICAL SURVEY. **Mineral Commodity Summaries**. Virgínia. 2012.

U.S. GEOLOGICAL SURVEY. **Minerals Yearbook**. Reston, Virginia. 2010.

APÊNDICE A – Procedimentos laboratoriais detalhados

Neste anexo são descritos detalhadamente os procedimentos utilizados para a obtenção das soluções utilizadas no estudo e para a execução dos ensaios de extração:

- a) *preparo da solução aquosa de iodo – ETAPA 1:* para a obtenção da solução de iodo, inicialmente foi feita uma solução concentrada de Iodeto de potássio (KI). Esta solução de iodeto foi obtida pela dissolução de aproximadamente 10 g de KI em um pequeno volume de água, suficiente para solubilização do sal. A solução concentrada foi transferida para um balão volumétrico de 1000 mL, em seguida, aproximadamente 0,1 g de iodo (I_2) foram adicionados ao balão. O balão foi agitado, manualmente, até que todo o iodo fosse dissolvido. Após a dissolução do I_2 foi adicionada água destilada suficiente para completar o volume do balão volumétrico. A solução foi transferida para um frasco de vidro, com tampa de vidro esmerilhada, e mantida em estoque.

As soluções de iodo utilizadas na primeira etapa dos experimentos foram sempre preparadas nessas proporções e, quando necessário, novas soluções com volume final de 1000 mL foram preparadas e adicionadas ao frasco de estoque. Todo o naseio da solução foi feito de forma a manter o menor de tempo de exposição da solução ao ar;

- b) *preparo da solução aquosa de iodo – ETAPA 2:* para a obtenção da solução de iodo, inicialmente foi feita uma solução concentrada de Iodeto de potássio (KI). Esta solução de iodeto foi obtida pela dissolução de aproximadamente 20 g de KI em um pequeno volume de água, suficiente para solubilização do sal, em um béquer, em seguida, aproximadamente 0,2 g de iodo (I_2) foram adicionados ao béquer e agitados com bastão de vidro até que todo o iodo solubilizasse. A solução concentrada foi transferida para um balão volumétrico de 2000 mL, O balão foi agitado, manualmente, foi adicionada água destilada suficiente para completar o volume do balão volumétrico, e solução foi transferida para um frasco de vidro, com tampa de vidro esmerilhada, e mantida em estoque.

As soluções de iodo utilizadas na segunda etapa dos experimentos foram sempre preparadas nessas proporções e, quando necessário, novas soluções com volume final de 2000 mL foram preparadas e adicionadas ao frasco de estoque. Todo o naseio da solução foi feito de forma a manter o menor de tempo de exposição da solução ao ar;

c) *preparo da solução de tiosulfato de sódio*: inicialmente foi necessário efetuar a remoção da água de hidratação do Tiosulfato de sódio. Para tal propósito, cerca de 1g de tiosulfato de sódio foi levado à estufa a 120°C por 2 horas. Em seguida o pó foi transferido para um frasco que permaneceu em dessecador. O preparar a solução padrão de tiosulfato de sódio foi feito a partir da mistura de massas muito próximas a 0,07g do sal com água destilada recentemente fervida em um balão volumétrico de 1000 mL. Com o balão volumétrico aferido, 0,1g de carbonato de sódio foi adicionado à solução¹⁶. A solução foi transferida para um frasco de vidro âmbar e permaneceu em repouso por 24 horas antes de efetuar sua diluição.

As soluções de tiosulfato de sódio utilizada nas titulações das fases aquosa foram obtidas pela diluição de 100 mL da solução descrita anteriormente em água destilada recentemente fervida num balão volumétrico de 1000 mL.

Não houve diferença na preparação das soluções utilizadas na primeira e segunda etapa de experimentos, porém uma nova massa de tiosulfato de sódio foi levada à estufa no início da segunda etapa de experimentos.

d) *ensaio de extração de iodo com querosene com separação por gravidade - ETAPA 1-enriquecimento*: o ensaio de extração de iodo com querosene com finalidade de saturar o solvente iniciou-se com a titulação da solução aquosa de iodo com tiosulfato de sódio. Em seguida, foi feita a adição de 60 mL de querosene novo, sem presença de iodo, ao reator, e foram adicionados 180 mL de solução aquosa de iodo. Foi feita a agitação mecânica, 522 rpm, por cinco minutos e em seguida o sistema foi deixado em repouso até que houvesse a coalescência. A fase aquosa foi então esgotada em um béquer, pelo registro situado na parte inferior do reator, e uma amostra de 3 mL foi titulada, sendo o restante descartado. A fase orgânica foi transferida a uma proveta, seu volume foi mensurado, e o querosene com certa quantidade de iodo foi novamente levado ao reator. Foi adicionado ao reator um volume de fase aquosa equivalente a três vezes o volume de querosene com iodo. O sistema foi novamente submetido à agitação mecânica, 522 rpm, por cinco minutos e deixado em repouso até a coalescência. Após a separação de fases, a fase aquosa foi removida do reator pelo registro situado na parte inferior e uma alíquota de

¹⁶ Apenas a primeira solução de tiosulfato de sódio obtida foi padronizada com dicromato de potássio. Os valores encontrados na padronização levaram a crer que a desidratação do tiosulfato resultou em um bom padrão primário.

3 mL foi titulada, de forma a quantificar quanto iodo foi transferido para o querosene e o restante foi descartado. O querosene, com iodo, foi transferido para uma proveta e novamente adicionado ao reator e foi feita uma nova contatação com um volume de solução aquosa equivalente a três vezes o volume de querosene presente no reator. Esse procedimento foi repetido até que não houvesse uma diferença entre a quantidade de iodo presente na solução aquosa antes e depois da extração maior que 7%;

- e) *ensaio de extração de iodo com querosene com separação por gravidade - ETAPA 1-esgotamento*: inicialmente a solução aquosa de iodo foi titulada com tiosulfato de sódio e 180 mL dessa solução foram adicionados ao reator juntamente com 60 mL de querosene. O sistema foi submetido à agitação mecânica, 522 rpm, por cinco minutos e permaneceu em repouso até a coalescência. A fase aquosa foi removida do reator pelo registro situado na parte inferior, uma alíquota de 3 mL foi titulada e o restante foi transferido para uma proveta com intenção de mensurar o volume após a contatação e remoção da alíquota. A fase orgânica foi descartada e o restante da fase aquosa foi novamente adicionado ao reator com um volume de querosene novo, sem presença de iodo, equivalente a um terço do volume de fase aquosa. O sistema foi mantido sob agitação mecânica, 522 rpm, por cinco minutos e foi deixado em repouso até que houvesse a separação das fases. A fase aquosa foi então removida do reator pelo registro situado na parte inferior e uma alíquota de 3 mL foi titulada, o restante da solução aquosa foi transferido para uma proveta e teve seu volume mensurado. A fase orgânica foi descartada. O restante da fase aquosa foi novamente levado ao reator juntamente com um volume de querosene novo equivalente a um terço do volume de fase aquosa. Esse procedimento foi repetido até que não fosse possível titular a fase aquosa devido à baixa concentração de iodo solubilizada;
- f) *ensaio de extração de iodo com querosene com separação por gravidade - ETAPA 2-enriquecimento*: o ensaio de extração de iodo com querosene com finalidade de saturar o solvente iniciou-se com a titulação da solução aquosa de iodo. Em seguida, foi feita a adição de 60 mL de querosene novo, sem presença de iodo, ao reator, e foram adicionados 180 mL de solução aquosa de iodo. Foi feita a agitação mecânica, com frequência variando em torno de 400 rpm, por cinco minutos e em seguida o sistema foi deixado em repouso até que houvesse a coalescência. A fase aquosa foi então esgotada em um béquer, pelo registro situado na parte inferior do reator, e uma amostra de 3 mL foi titulada, sendo o restante descartado. Uma alíquota de 1 mL da fase orgânica foi transferida para um balão volumétrico de 10 mL e diluído com querosene novo, aproximadamente 3 mL da fase orgânica diluída foi transferido para um tubo de vidro

com tampa esmerilhada de vidro para efetuar análise por espectrofotometria na região do visível, 521 nm. O restante da fase orgânica foi direcionado a uma proveta, seu volume foi mensurado, e o querosene com certa quantidade de iodo foi novamente levado ao reator. Foi adicionado ao reator um volume equivalente a três vezes o volume de querosene com iodo. O sistema foi novamente submetido à agitação mecânica, com frequência variando em torno de 400 rpm, por cinco minutos e deixado em repouso até a coalescência. Após a separação de fases, a fase aquosa foi removida do reator pelo registro situado na parte inferior e uma alíquota de 3 mL foi titulada, de forma a quantificar quanto iodo foi transferido para o querosene e o restante foi descartado. Uma alíquota de 1 mL da fase orgânica foi diluído com querosene novo em um balão volumétrico de 10 mL e aproximadamente 3 mL da fase orgânica já diluída foi transferida para um tubo de vidro com tampa de vidro esmerilhada, essa amostra foi analisada por espectrofotometria na região do visível, 521 nm. O restante do querosene, com iodo, foi transferido para uma proveta e novamente adicionado ao reator e foi feita uma nova contatação com um volume de solução aquosa equivalente a três vezes o volume de querosene presente no reator. Esse procedimento foi repetido até que não houvesse três volumes iguais e consecutivos de tiosulfato consumidos na análise da fase aquosa;

- g) *ensaio de extração de iodo com querosene com separação por gravidade ETAPA 2- esgotamento*: inicialmente a solução aquosa de iodo foi titulada com tiosulfato de sódio e 180 mL dessa solução foram adicionados ao reator juntamente com 60 mL de querosene novo. O sistema foi submetido à agitação mecânica, com frequência variando em torno de 400 rpm, por cinco minutos e permaneceu em repouso até a coalescência. A fase aquosa foi removida do reator pelo registro situado na parte inferior, uma alíquota de 3 mL foi titulada e o restante foi transferido para uma proveta com intenção de mensurar o volume após a contatação e remoção da alíquota. Uma alíquota de 1 mL da fase orgânica foi diluído com querosene novo em um balão volumétrico de 10 mL e aproximadamente 3 mL da fase orgânica já diluída foi transferida para um tubo de vidro com tampa de vidro esmerilhada, essa amostra foi analisada por espectrofotometria na região do visível, 521 nm. O restante da fase orgânica foi estocado para uso em outros experimentos. O restante da fase aquosa foi novamente adicionado ao reator com um volume de querosene novo, sem presença de iodo, equivalente a um terço do volume de fase aquosa residual. O sistema foi mantido sob agitação mecânica, com frequência variando em torno de 400 rpm, por cinco minutos e foi deixado em repouso até que houvesse a separação das fases. A fase aquosa foi então removida do reator pelo registro

situado na parte inferior do mesmo e uma alíquota de 3 mL foi titulada, o restante da solução aquosa foi transferido para uma proveta e teve seu volume mensurado. Aproximadamente 3 mL da fase orgânica foram transferidos para um tubo de vidro com tampa de vidro esmerilhada, essa amostra foi analisada por espectrofotometria na região do visível, 521 nm, o restante da fase orgânica foi descartado. O restante da fase aquosa foi novamente levado ao reator juntamente com um volume de querosene novo equivalente a um terço do volume de fase aquosa. Esse procedimento foi repetido até que não fosse possível titular a fase aquosa devido à baixa concentração de iodo solubilizada;

- h) *ensaio de extração de iodo com querosene com separação por sucção da fase leve - ETAPA 1- enriquecimento*: o ensaio de extração de iodo com querosene com finalidade de saturar o solvente iniciou-se com a titulação da solução aquosa de iodo com tiosulfato de sódio. Em seguida, foi feita a adição de 60 mL de querosene novo, sem presença de iodo, ao reator, e foram adicionados 180 mL de solução aquosa de iodo. Foi feita a agitação mecânica, 522 rpm, por cinco minutos e em seguida o sistema foi deixado em repouso até que houvesse a coalescência. A fase orgânica foi então removida por sucção nas proximidades da interface com o auxílio da montagem apresentada na Figura 6. A fase aquosa foi então esgotada em um béquer, pelo registro situado na parte inferior do reator, e uma amostra de 3 mL foi titulada, sendo o restante descartado. A fase orgânica foi transferida da montagem para uma proveta, seu volume foi mensurado, e o querosene com certa quantidade de iodo foi novamente levado ao reator. Foi adicionado ao reator um volume de solução aquosa equivalente a três vezes o volume de querosene com iodo. O sistema foi novamente submetido à agitação mecânica, 522 rpm, por cinco minutos e deixado em repouso até a coalescência. Após a separação de fases, a fase orgânica foi então removida por sucção nas proximidades da interface com o auxílio da montagem apresentada na Figura 6. A fase aquosa foi removida do reator pelo registro situado na parte inferior e uma alíquota de 3 mL foi titulada, de forma a quantificar quanto iodo foi transferido para o querosene e o restante foi descartado. O querosene, com iodo, foi transferido da montagem para uma proveta e novamente adicionado ao reator e foi feita uma nova contatação com um volume de solução aquosa equivalente a três vezes o volume de querosene presente no reator. Esse procedimento foi repetido até que não houvesse uma diferença entre a quantidade de iodo presente na solução aquosa antes e depois da extração maior que 7%;
- i) *ensaio de extração de iodo com querosene com separação por sucção da fase leve - ETAPA 1- esgotamento*: inicialmente a solução aquosa de iodo foi titulada com tiosulfato de sódio e 180 mL dessa solução foram adicionados ao reator juntamente com

60 mL de querosene. O sistema foi submetido à agitação mecânica, 522 rpm, por cinco minutos e permaneceu em repouso até a coalescência. A fase orgânica foi então removida por sucção nas proximidades da interface com o auxílio da montagem apresentada na Figura 6. A fase aquosa foi removida do reator pelo registro situado na parte inferior, uma alíquota de 3 mL foi titulada e o restante foi transferido para uma proveta com intenção de mensurar o volume após a contatação e remoção da alíquota. A fase orgânica foi descartada e o restante da fase aquosa foi novamente adicionado ao reator com um volume de querosene novo, sem presença de iodo, equivalente a um terço do volume de fase aquosa. O sistema foi mantido sob agitação mecânica, 522 rpm, por cinco minutos e foi deixado em repouso até que houvesse a separação das fases. A fase orgânica foi então removida por sucção nas proximidades da interface com o auxílio da montagem apresentada na Figura 6. A fase aquosa foi então removida do reator pelo registro situado na parte inferior e uma alíquota de 3 mL foi titulada, o restante da solução aquosa foi transferido para uma proveta e teve seu volume mensurado. A fase orgânica foi descartada. O restante da fase aquosa foi novamente levado ao reator juntamente com um volume de querosene novo equivalente a um terço do volume de fase aquosa. Esse procedimento foi repetido até que não fosse possível titular a fase aquosa devido à baixa concentração de iodo solubilizada;

- j) *ensaio de extração de iodo com querosene com separação por sucção da fase leve - ETAPA 2- enriquecimento*: o ensaio de extração de iodo com querosene com finalidade de saturar o solvente iniciou-se com a titulação da solução aquosa de iodo. Em seguida, foi feita a adição de 60 mL de querosene novo, sem presença de iodo, ao reator, e foram adicionados 180 mL de solução aquosa de iodo. Foi feita a agitação mecânica, com frequência variando em torno de 400 rpm, por cinco minutos e em seguida o sistema foi deixado em repouso até que houvesse a coalescência. A fase orgânica foi então removida por sucção nas proximidades da interface com o auxílio da montagem apresentada na Figura 7. A fase aquosa foi então esgotada em um béquer, pelo registro situado na parte inferior do reator, e uma amostra de 3 mL foi titulada, sendo o restante descartado. Uma alíquota de 1mL da fase orgânica foi transferida para um balão volumétrico de 10 mL e diluído com querosene novo, aproximadamente 3 mL da fase orgânica diluída foi transferido para um tubo de vidro com tampa esmerilhada de vidro para efetuar análise por espectrofotometria na região do visível, 521 nm. O restante da fase orgânica foi direcionado a uma proveta, seu volume foi mensurado, e o querosene com certa quantidade de iodo foi novamente levado ao reator. Foi adicionado ao reator um volume de fase aquosa nova equivalente a três vezes o volume de querosene com iodo. O sistema

foi novamente submetido à agitação mecânica, com frequência variando em torno de 400 rpm, por cinco minutos e deixado em repouso até a coalescência. Após a separação de fases, a fase orgânica foi então removida por sucção nas proximidades da interface com o auxílio da montagem apresentada na Figura 7. A fase aquosa foi removida do reator pelo registro situado na parte inferior e uma alíquota de 3 mL foi titulada, de forma a quantificar quanto iodo foi transferido para o querosene e o restante foi descartado. Uma alíquota de 1 mL da fase orgânica foi diluído com querosene novo em um balão volumétrico de 10 mL e aproximadamente 3 mL da fase orgânica já diluída foi transferida para um tubo de vidro com tampa de vidro esmerilhada, essa amostra foi analisada por espectrofotometria na região do visível, 521 nm. O restante do querosene, com iodo, foi transferido para uma proveta e novamente adicionado ao reator e foi feita uma nova contatação com um volume de solução aquosa equivalente a três vezes o volume de querosene presente no reator. Esse procedimento foi repetido até que não houvesse três volumes iguais e consecutivos de tiossulfato consumidos na análise da fase aquosa;

- k) *ensaio de extração de iodo com querosene com separação por sucção da fase leve - ETAPA 2- esgotamento:* inicialmente a solução aquosa de iodo foi titulada com tiossulfato de sódio e 180 mL dessa solução foram adicionados ao reator juntamente com 60 mL de querosene novo. O sistema foi submetido à agitação mecânica, com frequência variando em torno de 400 rpm, por cinco minutos e permaneceu em repouso até a coalescência. Após a separação de fases, a fase orgânica foi então removida por sucção nas proximidades da interface com o auxílio da montagem apresentada na Figura 7. A fase aquosa foi removida do reator pelo registro situado na parte inferior, uma alíquota de 3 mL foi titulada e o restante foi transferido para uma proveta com intenção de mensurar o volume após a contatação e remoção da alíquota. Uma alíquota de 1 mL da fase orgânica foi diluído com querosene novo em um balão volumétrico de 10 mL e aproximadamente 3 mL da fase orgânica já diluída foi transferida para um tubo de vidro com tampa de vidro esmerilhada, essa amostra foi analisada por espectrofotometria na região do visível, 521 nm. O restante da fase orgânica foi estocado para uso em outros experimentos. O restante da fase aquosa foi novamente adicionado ao reator com um volume de querosene novo, sem presença de iodo, equivalente a um terço do volume de fase aquosa residual. O sistema foi mantido sob agitação mecânica, com frequência variando em torno de 400 rpm, por cinco minutos e foi deixado em repouso até que houvesse a separação das fases. A fase orgânica foi então removida por sucção nas proximidades da interface com o auxílio da montagem apresentada na Figura 7. A fase

aquosa foi então removida do reator pelo registro situado na parte inferior do mesmo e uma alíquota de 3 mL foi titulada, o restante da solução aquosa foi transferido para uma proveta e teve seu volume mensurado. Aproximadamente 3 mL da fase orgânica foram transferidos para um tubo de vidro com tampa de vidro esmerilhada, essa amostra foi analisada por espectrofotometria na região do visível, 521 nm, diferentemente da primeira contatação, o restante da fase orgânica foi descartado. O restante da fase aquosa foi novamente levado ao reator juntamente com um volume de querosene novo equivalente a um terço do volume de fase aquosa. Esse procedimento foi repetido até que não fosse possível titular a fase aquosa devido à baixa concentração de iodo solubilizada.

APÊNDICE B – Dados empíricos obtidos para determinação do tempo de contatação

Tabela 19 – Tempo de contatação para a razão 1:1, volumes de tiosulfato consumidos na titulação e concentração de I_2

Tempo de contatação (min)	Volume de solução de tiosulfato (ml)				Concentração de I_2 $g \cdot L^{-1}$
	1 ^a	2 ^a	3 ^a	Média	
0	14	14,6	13,9	14,2	0,05
2	3,4	3,5	3,6	3,5	0,01
5	3,6	3,7	3,1	3,5	0,01
10	3,7	3,8	3,7	3,7	0,01
20	3,5	3,5	3,6	3,5	0,01

Tabela 20 – Tempo de contatação para a razão 2:1, volumes de tiosulfato consumidos na titulação e concentração de I_2

Tempo de contatação (min)	Volume de solução de tiosulfato (ml)				% de extração de I_2
	1 ^a	2 ^a	3 ^a	Média	
0	17,6	17,6	17,7	17,6	0%
2	5,7	5,8	5,8	5,8	67%
5	5,5	5,6	5,7	5,6	68%
10	6,3	5,2	5,5	5,7	70%
20	5,7	5,6	5,2	5,5	71%

Tabela 21 – Tempo de contatação para a razão 3:1, volumes de tiosulfato consumidos na titulação e concentração de I_2

Tempo de contatação (min)	Volume de solução de tiosulfato (ml)				% de extração de I_2
	1 ^a	2 ^a	3 ^a	Média	
0	18,8	18,8	18,5	18,7	0%
2	7,3	7,5	7,5	7,4	60%
5	6,7	7,5	6,1	6,8	64%
10	7,1	6,4	6,1	6,5	65%
20	6,3	6,2	6,2	6,2	67%

Tabela 22 – Tempo de contatação para a razão 1:2, volumes de tiosulfato consumidos na titulação e concentração de I_2

Tempo de contatação (min)	Volume de solução de tiosulfato (ml)				% de extração de I_2
	1 ^a	2 ^a	3 ^a	Média	
0	19	19,1	19,2	19,1	0%
2	1,8	1,7	1,7	1,7	91%
5	1,8	1,7	1,6	1,7	91%
10	1,7	1,6	1,6	1,6	91%
20	1,8	1,7	1,7	1,7	91%

APENDICE C - Dados empíricos e/ou calculados durante a primeira etapa de experimentos

Tabela 23 - Resultados obtidos para a primeira série de experimentos da segunda etapa para extração de iodo com querosene, com separação por sucção

	Fase aquosa (mL)	Fase orgânica (mL)	Volume titulado (mL)	Concentração de I ₂ na fase aquosa (mol·L ⁻¹)	Concentração de I ₂ na fase aquosa (g·L ⁻¹)	Absorvância	Concentração de I ₂ na fase orgânica (g·L ⁻¹)
Esgotamento	Licor novo		21,15	3,1E-04	0,079		
	180	60	7,3	1,1E-04	0,027	0,0668	0,184
	174	58	3,3	4,9E-05	0,012	0,2134	0,059
	170	57	1,9	2,8E-05	0,007	0,0829	0,023
	166	55	1,1	1,6E-05	0,004	0,0561	0,015
	160	53	1,1	1,6E-05	0,004	0,0487	0,013
Enriquecimento	Licor novo		20,9	3,1E-04	0,078		
	174	58	12,1	1,8E-04	0,045	0,1283	0,353
	170	57	15,4	2,3E-04	0,058	0,1526	0,420
	166	55	18,4	2,7E-04	0,069	0,1914	0,527
	160	53	19,9	2,9E-04	0,075	0,1922	0,529
	156	52	19,7	2,9E-04	0,074	0,1930	0,531
Reextração	147	49	7,4	1,1E-03	0,277	0,0606	0,017

Tabela 24 - Resultados obtidos para a segunda série de experimentos da segunda etapa para extração de iodo com querosene, com separação por sucção

	Fase aquosa (mL)	Fase orgânica (mL)	Volume titulado (mL)	Concentração de I ₂ na fase aquosa (mol·L ⁻¹)	Concentração de I ₂ na fase aquosa (g·L ⁻¹)	Absorvância	Concentração de I ₂ na fase orgânica (g·L ⁻¹)
Esgotamento	Licor novo		20,9	3,1E-04	0,078		
	180	60	9,2	1,4E-04	0,034	0,0635	0,175
	176	59	3,2	4,7E-05	0,012	0,2038	0,056
	172	57	2,6	3,8E-05	0,010	0,0773	0,021
	158	53	1,5	2,2E-05	0,006	0,0693	0,019
	154	51	1,4	2,1E-05	0,005	0,0463	0,013
Enriquecimento	Licor novo		2,63	3,9E-04	0,099		
	180	60	9,8	1,4E-04	0,037	0,0675	0,186
	174	58	13,7	2,0E-04	0,051	0,1194	0,329
	168	56	16,1	2,4E-04	0,060	0,1597	0,440
	165	55	19,8	2,9E-04	0,074	0,1976	0,544
	159	53	21,3	3,1E-04	0,080	0,2097	0,577
	156	52	22,8	3,4E-04	0,085	0,2048	0,564
	150	50	23,7	3,5E-04	0,089	0,2164	0,596
	147	49	24,6	3,6E-04	0,092	0,2208	0,608
141	47	24,3	3,6E-04	0,091	0,2363	0,651	
Reextração	132	44	7,5	1,1E-03	0,281	0,0685	0,019

Tabela 25 - Resultados obtidos para a primeira série de experimentos da segunda etapa para extração de iodo com querosene, com separação por gravidade

	Fase aquosa (mL)	Fase orgânica (mL)	Volume titulado (mL)	Concentração de I ₂ na fase aquosa (mol·L ⁻¹)	Concentração de I ₂ na fase aquosa (g·L ⁻¹)	Absorvância	Concentração de I ₂ na fase orgânica (g·L ⁻¹)
Esgotamento	Licor novo		21,15	3,1E-04	0,079	0,0005	0,000
	160	60	6,6	9,7E-05	0,025	0,6527	0,180
	154	51	1,6	2,4E-05	0,006	0,1868	0,051
	150	50	1,2	1,8E-05	0,004	0,0703	0,019
	146	49	0,7	1,0E-05	0,003	0,0399	0,011
	142	47	1	1,5E-05	0,004	0,0397	0,011
Enriquecimento	162	54	10,7	1,6E-04	0,040	0,1059	0,292
	156	52	13,9	2,1E-04	0,052	0,1281	0,353
	153	51	16,5	2,4E-04	0,062	0,1621	0,446
	150	50	17,9	2,6E-04	0,067	0,1755	0,483
	144	48	18,8	2,8E-04	0,070	0,1978	0,545
	135	45	19,2	2,8E-04	0,072	0,2019	0,556
	132	44	20,1	3,0E-04	0,075	0,2111	0,581
129	43	20,7	3,1E-04	0,078	0,2047	0,564	

Tabela 26 - Resultados obtidos para a segunda série de experimentos da segunda etapa para extração de iodo com querosene, com separação por sucção

	Fase aquosa (mL)	Fase orgânica (mL)	Volume titulado (mL)	Concentração de I ₂ na fase aquosa (mol·L ⁻¹)	Concentração de I ₂ na fase aquosa (g·L ⁻¹)	Absorvância	Concentração de I ₂ na fase orgânica (g·L ⁻¹)
Esgotamento	Licor novo		20,9	3,1E-04	0,078		
	180	60	8,4	1,2E-04	0,031	0,0511	0,141
	174	58	2,4	3,5E-05	0,009	0,1629	0,045
	171	57	1,4	2,1E-05	0,005	0,0583	0,016
	166	55	1,4	2,1E-05	0,005	0,0348	0,010
	162	54	1,4	2,1E-05	0,005	0,0350	0,010
Enriquecimento	174	58	13,5	2,0E-04	0,051	0,1131	0,311
	171	57	18	2,7E-04	0,067	0,1391	0,383
	165	55	18,3	2,7E-04	0,069	0,1457	0,401
	162	54	18,2	2,7E-04	0,068	0,1681	0,463
Reextração	150	50	7,4	1,1E-03	0,277	0,0682	0,019

APÊNDICE D – Dados empíricos e/ou calculados durante a segunda etapa de experimentos

Tabela 27 – Concentração de iodo inicial e no equilíbrio para cada contatação efetuada durante os experimentos da Etapa 2, assim como os volumes de fases utilizados e os valores de remoção de iodo.

Ensaio	Concentração I ₂ - fase aquosa (g·L ⁻¹)		Concentração I ₂ - fase orgânica (g·L ⁻¹)		Volume fase (mL)		Balanço de massa de I ₂ (g)			
	início	equilíbrio	início	equilíbrio	Aqu.	Org.	Aqu.	Org.	removido	perdas
teste_02	0,079	0,027	0,00	0,184	180	60	0,0143	0,0049	0,0110	-12%
teste_02	0,027	0,012	0,00	0,059	174	58	0,0048	0,0022	0,0034	-17%
teste_02	0,012	0,007	0,00	0,023	170	57	0,0021	0,0012	0,0013	-19%
teste_02	0,007	0,004	0,00	0,015	166	55	0,0012	0,0007	0,0008	-30%
teste_02	0,004	0,004	0,00	0,013	160	53	0,0007	0,0007	0,0007	-108%
teste_02	0,078	0,045	0,184	0,353	174	58	0,0136	0,0079	0,0098	-30%
teste_02	0,078	0,058	0,353	0,420	170	57	0,0133	0,0098	0,0038	-2%
teste_02	0,078	0,069	0,420	0,527	166	55	0,0130	0,0114	0,0059	-33%
teste_02	0,078	0,075	0,527	0,529	160	53	0,0125	0,0119	0,0001	4%
teste_02	0,078	0,074	0,529	0,531	156	52	0,0122	0,0115	0,0001	5%
teste_04	0,078	0,034	0,00	0,175	180	60	0,0141	0,0062	0,0105	-18%
teste_04	0,034	0,012	0,00	0,056	176	59	0,0061	0,0021	0,0033	11%
teste_04	0,012	0,010	0,00	0,021	172	57	0,0021	0,0017	0,0012	-40%
teste_04	0,010	0,006	0,00	0,019	158	53	0,0015	0,0009	0,0010	-23%
teste_04	0,006	0,005	0,00	0,013	154	51	0,0009	0,0008	0,0007	-68%
teste_04	0,099	0,037	0,175	0,186	180	60	0,0178	0,0066	0,0112	0%
teste_04	0,099	0,051	0,19	0,329	174	58	0,0172	0,0089	0,0083	0%
teste_04	0,099	0,060	0,33	0,440	168	56	0,0166	0,0101	0,0062	1%
teste_04	0,099	0,074	0,44	0,544	165	55	0,0163	0,0122	0,0057	-10%
teste_04	0,099	0,080	0,54	0,577	159	53	0,0157	0,0127	0,0018	8%
teste_04	0,099	0,085	0,58	0,564	156	52	0,0154	0,0133	-0,0007	18%
teste_04	0,099	0,089	0,56	0,596	150	50	0,0148	0,0133	0,0016	-1%
teste_04	0,099	0,092	0,60	0,608	147	49	0,0145	0,0135	0,0006	2%
teste_04	0,099	0,091	0,61	0,651	141	47	0,0139	0,0128	0,0020	-7%
teste_01	0,079	0,025	0,00	0,180	160	60	0,0127	0,0044	0,0108	-20%
teste_01	0,025	0,006	0,00	0,051	154	51	0,0038	0,0009	0,0026	7%
teste_01	0,006	0,004	0,00	0,019	150	50	0,0009	0,0007	0,0010	-83%
teste_01	0,004	0,003	0,00	0,011	146	49	0,0007	0,0004	0,0005	-40%
teste_01	0,003	0,004	0,00	0,011	142	47	0,0004	0,0005	0,0005	-181%

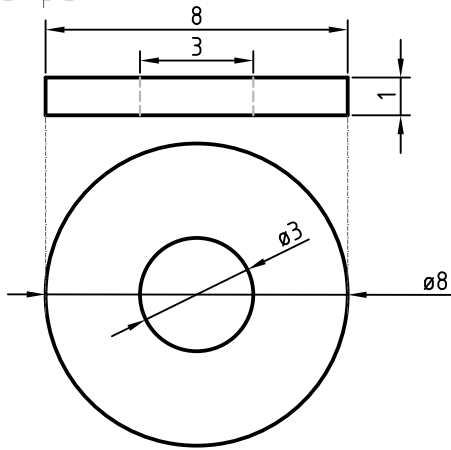
Continuação: Tabela 27 – Concentração de iodo inicial e no equilíbrio para cada contatação efetuada durante os experimentos da Etapa 2, assim como os volumes de fases utilizados e os valores de remoção de iodo.

Ensaio	Concentração I ₂ - fase aquosa (g·L ⁻¹)		Concentração I ₂ - fase orgânica (g·L ⁻¹)		Volume fase (mL)		Balanço de massa de I ₂ (g)			
	início	equilíbrio	início	equilíbrio	Aqu.	Org.	Aqu.	Org.	removido	perdas
teste_01	0,079	0,040	0,180	0,292	162	54	0,0128	0,0065	0,0060	2%
teste_01	0,079	0,052	0,292	0,353	156	52	0,0124	0,0081	0,0032	9%
teste_01	0,079	0,062	0,353	0,446	153	51	0,0121	0,0095	0,0048	-17%
teste_01	0,079	0,067	0,446	0,483	150	50	0,0119	0,0101	0,0018	0%
teste_01	0,079	0,070	0,483	0,545	144	48	0,0114	0,0101	0,0029	-15%
teste_01	0,079	0,072	0,545	0,5559	135	45	0,0107	0,0097	0,0005	4%
teste_01	0,079	0,075	0,556	0,58	132	44	0,0105	0,0099	0,0011	-6%
teste_01	0,079	0,078	0,581	0,56	129	43	0,0102	0,0100	-0,0008	10%
teste_03	0,078	0,031	0,00	0,14	180	60	0,0141	0,0057	0,0084	0%
teste_03	0,03	0,009	0,00	0,04	174	58	0,0055	0,0016	0,0026	24%
teste_03	0,01	0,005	0,00	0,02	171	57	0,0015	0,0009	0,0009	-18%
teste_03	0,01	0,005	0,00	0,01	166	55	0,0009	0,0009	0,0005	-61%
teste_03	0,01	0,005	0,00	0,01	162	54	0,0008	0,0008	0,0005	-61%
teste_03	0,078	0,051	0,14	0,31	174	58	0,0136	0,0088	0,0099	-37%
teste_03	0,078	0,067	0,31	0,38	171	57	0,0134	0,0115	0,0041	-17%
teste_03	0,078	0,069	0,38	0,40	165	55	0,0129	0,0113	0,0010	5%
teste_03	0,078	0,068	0,40	0,46	162	54	0,0127	0,0110	0,0033	-13%

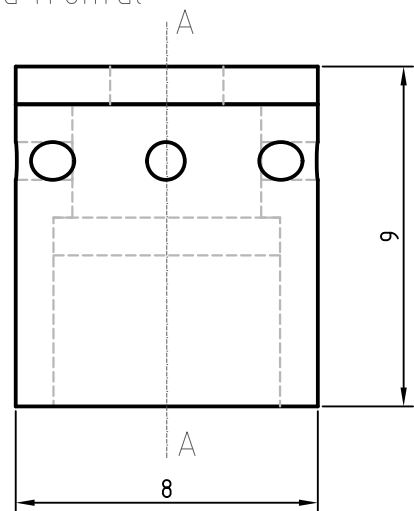
APÊNDICE E – Desenhos técnicos

Desenhos técnicos para construção da boia.

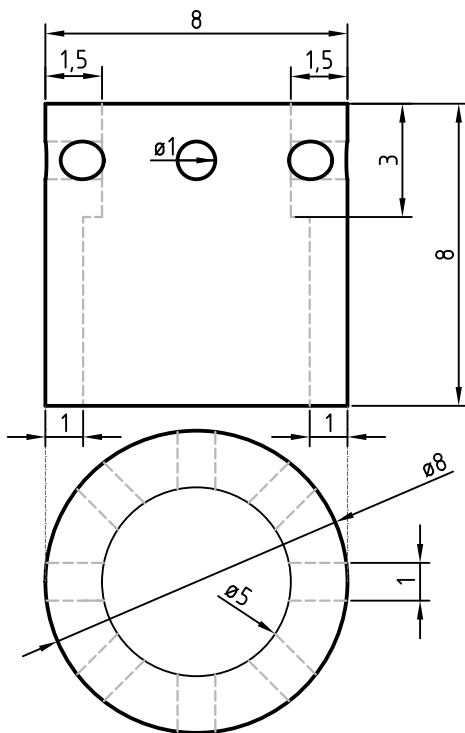
Tampa



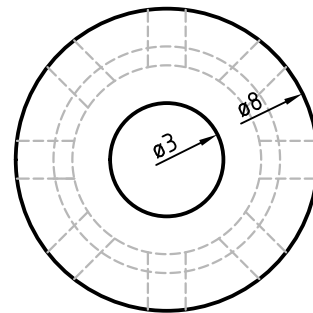
Vista frontal



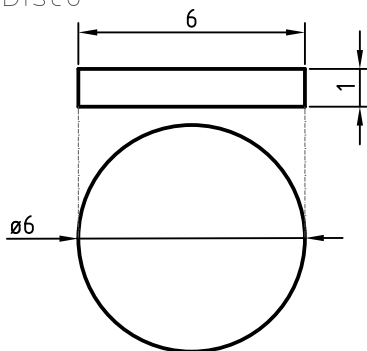
Peça do meio



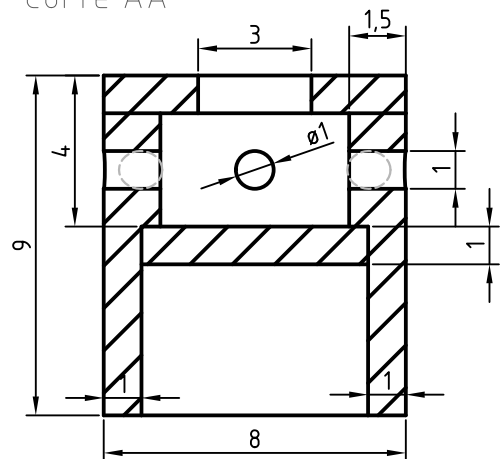
Vista superior



Disco



Corte AA



Estudo da Influência da Redução de Pressão na Interface
para Extração de lodo com Querosene
Peça de metal para boia

Data: 02/2015

Unidade: mm

Escala: 5:1



Instituição: UFMG

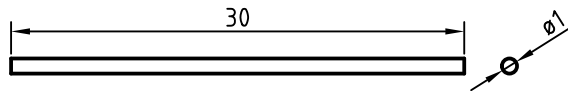
Departamento: Engenharia Química

Desenhista: Cissara Brito

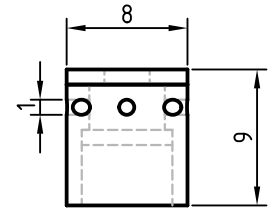


Folha: 01/04

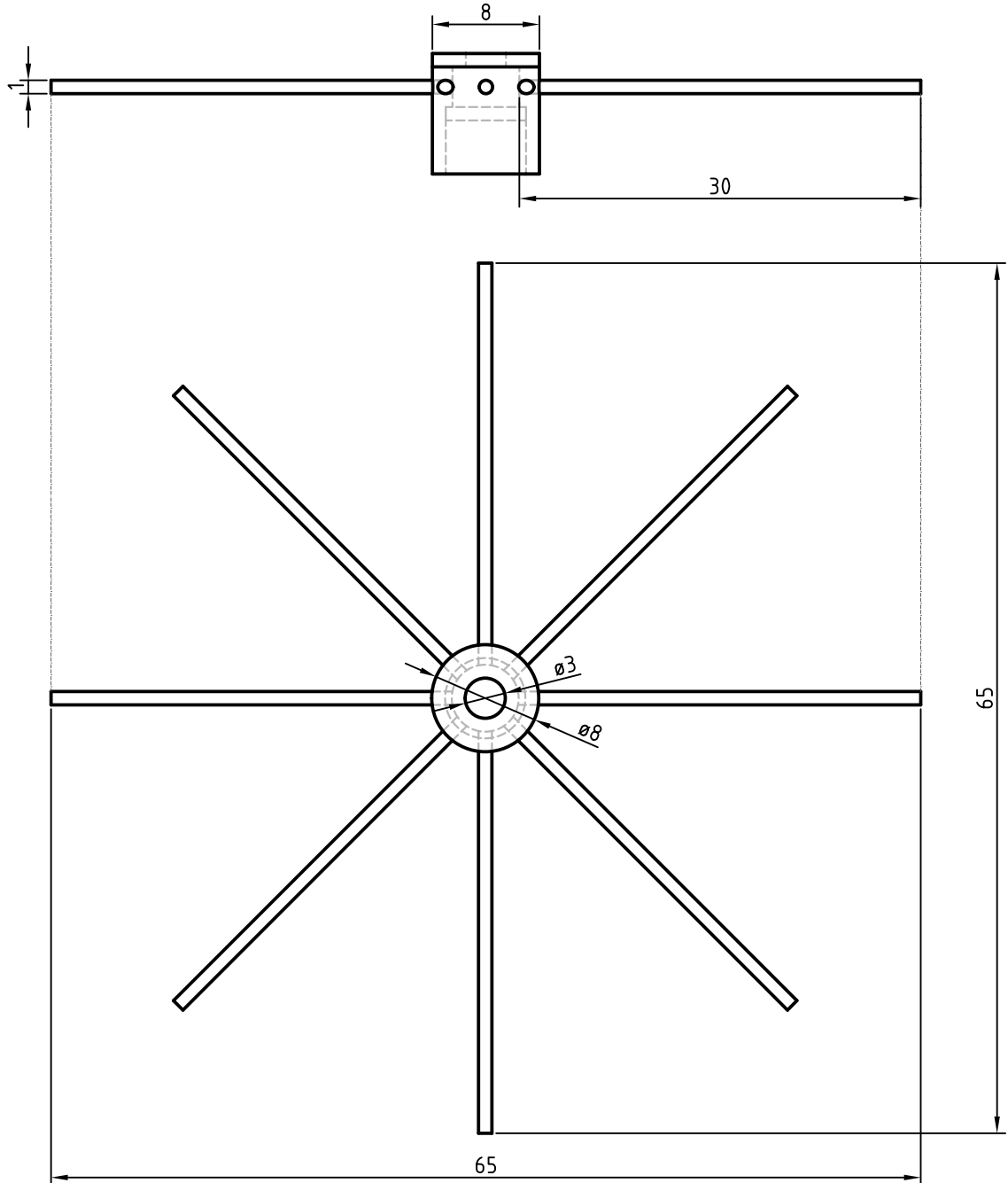
Agulha



Peça de metal



Tampa da boia



Estudo da Influência da Redução de Pressão na Interface
para Extração de lodo com Querosene
Tampa da boia

Data: 02/2015

Unidade: mm

Escala: 2:1



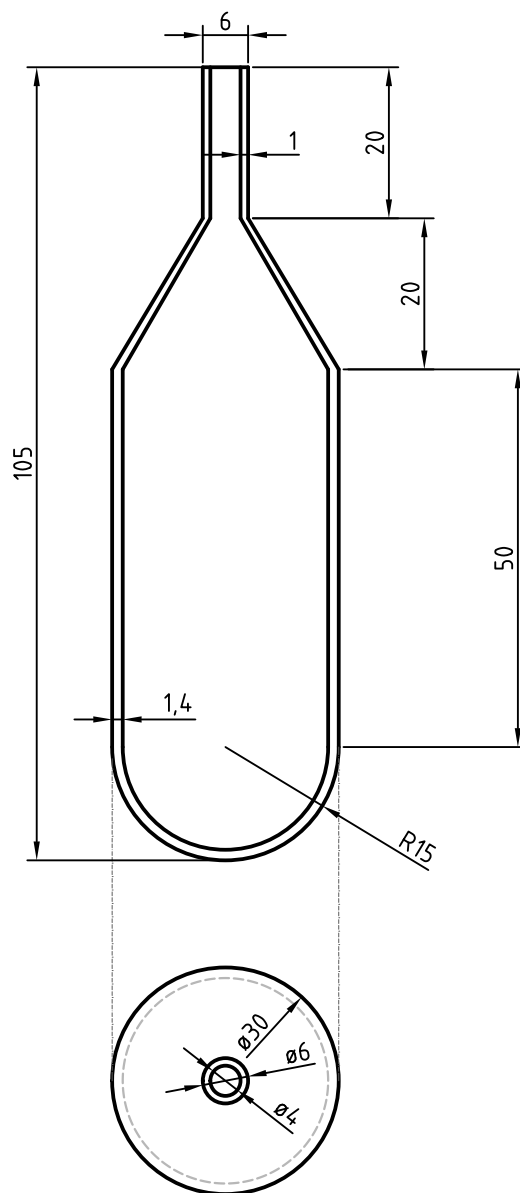
Instituição: UFMG

Departamento: Engenharia Química

Desenhista: Cissara Brito



Folha: 02/04



Estudo da Influência da Redução de Pressão na Interface
para Extração de lodo com Querosene
Peça de vidro para boia

Data: 02/2015

Unidade: mm

Escala: 1:1



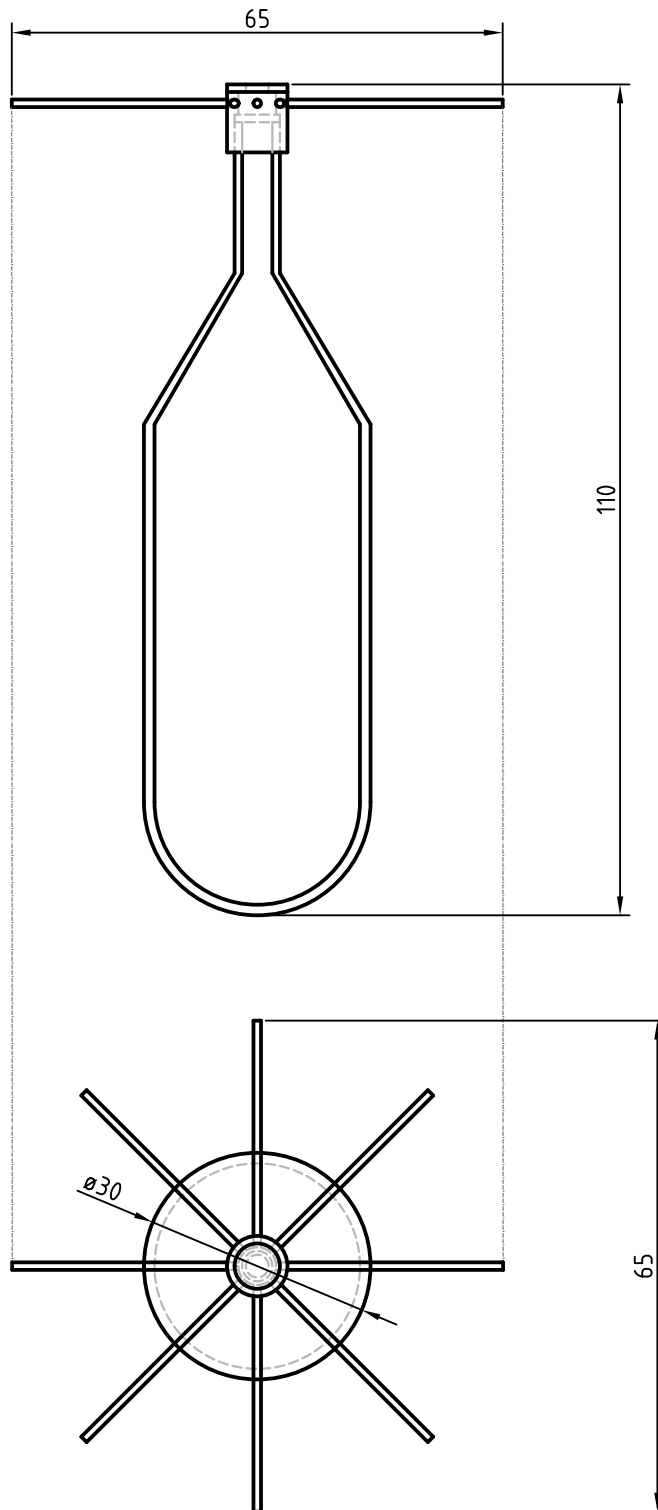
Instituição: UFMG

Departamento: Engenharia Química

Desenhista: Cissara Brito



Folha: 03/04



Estudo da Influência da Redução de Pressão na Interface
para Extração de lodo com Querosene
Boia

Data: 02/2015

Unidade: mm

Escala: 1:1



Instituição: UFMG

Departamento: Engenharia Química

Desenhista: Cissara Brito



Folha: 04/04

ANEXO A – Tabela dos valores críticos da estatística C para o teste de Cochran¹⁷

Nº grupos	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	15	20	24	30	40	60	120
GL																	
1	9985	9669	9065	8412	7808	7271	6798	6385	6020	5410	4709	3894	3434	2929	2370	1737	0998
2	9750	8709	7679	6838	6161	5612	5157	4775	4450	3924	3346	2705	2354	1980	1567	1131	0632
3	9392	7977	6841	5981	5321	4800	4377	4027	3733	3264	2758	2205	1907	1593	1259	0895	0495
4	9057	7457	6287	5441	4803	4307	3910	3584	3311	2880	2419	1921	1656	1377	1082	0765	0419
5	8772	7071	5895	5065	4447	3974	3595	3286	3029	2624	2195	1735	1493	1237	0968	0682	0371
6	8534	6771	5598	4783	4184	3726	3362	3067	2823	2439	2034	1602	1374	1137	0887	0623	0337
7	8332	6530	5365	4564	3980	3535	3185	2901	2666	2299	1911	1501	1286	1061	0827	0583	0312
8	8159	6333	5175	4387	3817	3384	3043	2768	2541	2187	1815	1422	1216	1002	0780	0552	0292
9	8010	6167	5017	4241	3682	3259	2926	2659	2439	2098	1736	1357	1160	0958	0745	0520	0279
10	7880	6025	4884	4118	3568	3154	2829	2568	2353	2020	1671	1303	1113	0921	0713	0497	0266
16	7341	5466	4366	3645	3135	2756	2462	2226	2032	1737	1429	1108	0942	0771	0595	0411	0218
36	6602	4748	3720	3066	2612	2278	2022	1820	1655	1403	1144	0879	0743	0604	0462	0316	0165

FONTE: (ANDRIOTTI, 2005).

¹⁷ Os valores apresentados devem ser divididos por 10.000, ou seja, são mostrados na tabela, apenas, os valores decimais.