



UNICAMP

INSTITUTO DE QUÍMICA

EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO POR FASE ÚNICA.

ESTUDO DO COMPORTAMENTO DE Cr, Mn, Fe, Co,
Ni, e Cu NO SISTEMA ÁGUA-ACETONA-BENZENO,
COM ACETILACETONA.

MARIA FÁTIMA FROTA LEITE MANZANO

TESE DE MESTRADO

ORIENTADOR: Prof. Dr. José Walter Martins

CAMPINAS

1978

EXEMPLAR
DEPOSITADO EM

A vida é muita curta para que a gente possa interessar-se por tudo, mas é bom que a gente se interesse por tantas coisas quantas sejam necessárias para encher os nossos dias.

Bertrand Russell

À memória dos
meus queridos e
inesquecíveis pais.

Ao Airton, meu esposo e
ao meu filho Emilio Neto.

ÍNDICE

	Página
RESUMO.....	xiii
SUMMARY.....	xiv
NOTAÇÃO E DEFINIÇÃO DE TERMOS.....	xv
 CAPÍTULO I	
INTRODUÇÃO E OBJETIVOS.....	1
 CAPÍTULO II	
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
II.1. Extração líquido-líquido convencional.....	4
II.1.1. Variáveis importantes nos sistemas quelan- tes.....	5
II.2. Extração por separação de fases.. ..	7
II.2.1. Extração homogênea.....	7
II.2.2. Extração por fase única.....	8
II.3. Propriedades de acetilacetona.....	9
II.4. Aplicações da acetilacetona.....	11
II.4.1. Acetilacetona em absorção atômica.....	11
II.4.2. Uso de acetilacetona em cromatografia ga- sosa.....	11
II.5. Estudos inorgânicos e analíticos de acetilacetona...	12

	Página
II.5.1. Comportamento inorgânico.....	12
II.5.2. Comportamento analítico.....	15
CAPÍTULO III	
PARTE EXPERIMENTAL.....	20
III.1. Material.....	20
III.2. Metodologia.....	23
CAPÍTULO IV	
RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	27
IV.1. Cobre.....	27
IV.1.1. Extração de Cu(II) em meio nítrico variando o pH_{fu} e usando como quelante uma solução 1M de ACAC em benzeno.....	27
IV.1.2. Extração de Cu(II) com solução de separação alcalina.....	29
IV.1.3. Extração de Cu(II) em meio clorídrico.....	30
IV.2. Níquel.....	32
IV.2.1. Extração de Ni(II) em meio nítrico variando pH_{fu} e usando como quelante uma solução 1M de ACAC em benzeno.....	32
IV.2.2. Extração de Ni(II) com solução de separação alcalina.....	33
IV.3. Crômio.....	35
IV.3.1. Extração de Cr(III) em meio nítrico, variando o pH_{fu} e usando como quelante uma solução 1M de ACAC em benzeno.....	36

	Página
IV.3.2. Ensaio diversos com Cr(VI).....	36
IV.4. Cobalto	42
IV.4.1. Extração de Co(II) em meio nítrico, variando o pH_{fu} e usando como quelante uma solução 1M de ACAC em benzeno.....	42
IV.4.2. Extração de Co(II) com solução de separação alcalina.....	43
IV.4.3. Ensaio diversos com Co(III).....	44
IV.5. Manganês.....	46
IV.5.1. Extração de Mn(II) em meio nítrico, variando o pH_{fu} e usando como quelante uma solução 1M de ACAC em benzeno.....	46
IV.5.2. Extração de Mn(II) com solução de separação alcalina.....	46
IV.6. Ferro.....	48
IV.6.1. Extração de Fe(III) em meio nítrico, variando o pH_{fu} e usando como quelante uma solução 1M de ACAC em benzeno.....	48
IV.6.2. Extração de Fe(III) com solução de separação alcalina.....	49
IV.6.3. Extração de Fe(III) em meio nítrico usando um sistema modificado.....	49
IV.6.4. Estudo do comportamento de complexação de Fe(III) - acetilacetona em fase única.....	51
IV.6.5. Espectros de absorção óptica em fase orgânica após a extração.....	54
IV.6.6. Espectros de absorção óptica em fase única.....	61

CAPÍTULO V

CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE O SISTEMA ÁGUA-ACETONA-BENZENO E ACETILACETONA.....	72
--	----

CAPÍTULO VI

CONCLUSÕES.....	74
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	75

FIGURAS

	Página	
Fig. 1	Diagramas de blocos. Extração convencional e extração por fase única.....	3
Fig. 2	Tautomerismo ceto-enol de β -dicetonas.....	10
Fig. 3	Complexo metálico de β -dicetonas.....	10
Fig. 4	Estruturas ressonantes de acetilacetatos de cobre.....	12
Fig. 5	Tautomerismo e complexos metálicos de β -dicetonas.....	14
Fig. 6	Extração por fase única - Método Analítico Padrão.....	24
Fig. 7	Extração FU: esquema de uma separação de fases	26
Fig. 8	Molécula trímica de bi-acetilacetato de Ni(II).....	33
Fig. 9	Marcha analítica para o íon crômio.....	38
Fig. 10	Espectros de absorção óptica de Fe(III) em fase orgânica após extração $\text{pH}_{f_u}: 8,0$	55
Fig. 11	Espectros de absorção óptica de Fe(III) em fase orgânica após extração, variando ACAC/Fe(III) em $\text{pH}_{f_u}: 8,0$	57
Fig. 12	Espectros de absorção óptica de Fe(III) em fase orgânica após a extração, variando a concentração do quelante em pH_{f_u} aproximadamente igual a 6,7.....	58
Fig. 13	Espectros de absorção óptica de Fe(III) em fase orgânica após a extração, variando o tempo de repouso em pH_{f_u} inicial: 8,0.....	60

Fig. 14	Espectros de absorção óptica de Fe(III) em fase única com ACAC, em diferentes sistemas e pH_{fU}	62
Fig. 15	Espectros de absorção óptica de Fe(III) em fase única com ACAC, em diferentes sistemas e pH_{fU}	64
Fig. 16	Espectros de absorbância óptica de Fe(III) em fase única com ACAC, variando a concentração do quelante em pH_{fU} aproximadamente igual 6,7	65
Fig. 17	Espectros de absorção óptica de Fe(III) em fase única com ACAC, variando a concentração do quelante em pH_{fU} aproximadamente igual 2,0...	68
Fig. 18	Espectros de absorção óptica de Fe(III) em fase única com ACAC, variando o tempo de repouso em pH_{fU} inicial:8,6.....	70

TABELAS

		Página
Tabela 1	Extração de Cu(II) com ACAC, em FU, em função do pH_{fu}	28
Tabela 2	Extração de Cu(II) com ACAC, em FU, separando as fases com soluções hidróxido de amônio....	30
Tabela 3	Extração de Cr(III) com ACAC, em FU, em função do pH_{fu}	35
Tabela 4	Extração de Cr(VI) com ACAC, em FU, em função da quantidade do metal	40
Tabela 5	Extração de Cr(VI) com ACAC, TBP em FU, em função do pH_{fu}	41
Tabela 6	Extração de Co(II) com ACAC, em FU, em função do pH_{fu}	42
Tabela 7	Extração de Co(II) com ACAC, em FU, separando as fases com soluções de hidróxido de amônio.....	43
Tabela 8	Extração de Mn(II) com ACAC, em FU, separando as fases com soluções de hidróxido de amônio.....	47
Tabela 9	Extração de Fe(III) com ACAC, em FU, em função do pH_{fu}	48
Tabela 10	Extração de Fe(III) com ACAC, em FU, separando as fases com soluções de hidróxido de amônio.....	49
Tabela 11	Valores correspondentes aos espectros de acetilacetatos de ferro	52
Tabela 12	Valores dos comprimentos de onda máximo e absorvância de Fe(III) em fase orgânica após a extração.....	53

Tabela 13	Valores dos comprimentos de onda máximo e absorbância de Fe(III) em fase orgânica após a extração, em função da ACAC/Fe(III) em pH_{fu} : 8,0.....	56
Tabela 14	Valores dos comprimentos de onda máximo e absorbância de Fe(III) em fase orgânica após a extração, em função de moles de ACAC no pH_{fu} : 6,7.....	59
Tabela 15	Valores dos comprimentos de onda máximo e absorbância de Fe(III) em fase orgânica após a extração, em função do tempo de repouso.....	61
Tabela 16	Valores dos comprimentos de onda máximo e absorbância de Fe(III) com ACAC, em FU, contendo 1000 μg de ferro, em função do pH_{fu}	63
Tabela 17	Valores dos comprimentos de onda máximo e absorbância de Fe(III) com ACAC, em FU, contendo 250 μg de ferro, em função do pH_{fu}	66
Tabela 18	Valores dos comprimentos de onda máximo e absorbância de Fe(III) em FU, em função da ACAC/Fe(III) no pH_{fu} :6,7.....	66
Tabela 19	Valores dos comprimentos de onda máximo e absorbância de Fe(III) em FU, em função da ACAC/Fe(III) no pH_{fu} :2,0.....	67
Tabela 20	Valores dos comprimentos de onda máximo e absorbância de Fe(III) com ACAC, em FU, em função do tempo de repouso.....	69

RESUMO

Nesse trabalho foram estudadas extrações por fase única (FU) em meio nítrico no sistema água-acetona-benzeno e acetilacetona (ACAC) como agente quelante, para os seguintes metais Cr, Mn, Fe, Co, Ni e Cu. Fe apresenta rendimentos de extração em torno de 98%. Cu, Ni e Co não são extraídos quantitativamente pela técnica de FU. Entretanto Mn que não é extraído convencionalmente por acetilacetona apresentou alguma extração. O estudo espectroscópico (320-600 nm) de Fe-ACAC em fase orgânica em diferentes concentrações e também em fase única, indicou a formação do complexo bem como de complexos inferiores. Em relação ao tempo de repouso, houve modificações nos espectros somente a partir de 5 horas.

SUMMARY

Liquid-liquid Single-Phase extractions, in the system water-acetone-benzene, in nitric acid media, were studied with acetyl-acetone (ACAC) for the metals Cr, Mn, Fe, Co, Ni and Cu. Fe showed extraction yields near 98%. Cu, Ni and Co are not well extracted by this technique. However Mn, which is not extracted by the conventional (two phases) extraction technique, can be extracted by the Single-Phase system. The spectroscopic study (320 - 600 nm) of the Fe-ACAC chelate in the Single-Phase extraction solution and also in the organic phase, at several concentrations of the chelate, showed that lower complexes are also present. The spectra were stable for up to 5 hours.

NOTAÇÃO E DEFINIÇÃO DE TERMOS

solução em fase única (FU):

por definição, neste trabalho, uma solução líquida ternária em uma só fase líquida, composta de uma solução aquosa, um solvente orgânico imiscível em água e um terceiro solvente orgânico mutuamente miscível em água e no primeiro solvente orgânico.

consoluto:

por definição, neste trabalho, qualquer solvente que, sendo miscível com dois outros, imiscíveis entre si, adicionado em excesso leva o sistema líquido ternário a uma só fase líquida.

pH_{fu} :

por definição, neste trabalho, a escala arbitrária de leitura em pHmetro, com eletrodos de vidro e de calomelano, relativa às soluções em fase única.

água (ou solução) de separação:

refere-se sempre à solução (ou simplesmente água pura), usada para romper o equilíbrio de uma solução FU, separando-a em duas fases líquidas.

fase orgânica:

após separação de fases, é a fase contendo o solvente orgânico extrator (o solvente orgânico não miscível em água).

fase "aquosa":

após a separação de fases, é a fase não-orgânica; ela não contém apenas água, mas a maior parte do consoluto e provavelmente quantidades pequenas do solvente orgânico extrator; o termo será empregado em analogia ao termo fase aquosa da extração convencional.

Introdução e Objetivos

O presente trabalho tem em vista o estudo do comportamento da acetilacetona (ACAC), no sistema fase única água-acetona-benzeno. Um outro complexante, tetrakis(trifluoroacetato) de titânio (TTA) já foi estudado nesse mesmo sistema /25/, e há o interesse em se comparar o comportamento dos dois, ACAC e TTA, com relação à técnica de extração por fase única, bem como em relação à técnica de extração convencional.

A extração por fase única difere fundamentalmente da extração líquido-líquido convencional pelo fato do sistema apresentar-se com uma só fase líquida até o momento da separação de fases, quando dá-se a extração. As possíveis reações, de complexação, de dissociação, de hidrólise, etc., dão-se todas na solução fase única, contrariamente ao que acontece na extração convencional, onde as reações ocorrem essencialmente na fase aquosa.

O esquema da Figura 1 facilita a visualização do procedimento para se obter a extração pelas duas técnicas mencionadas.

Para o estudo a ser feito, selecionamos um grupo de metais que deveriam ser representativos para uma comparação entre a técnica de FU e a extração convencional, bem como para uma comparação com os sistema FU com o emprego de outro agente quelante (o TTA).

Os metais foram Cr, Mn, Fe, Co, Ni e Cu; Fe extrai bem pela técnica convencional /31, 32, 46, 53/ mas não os demais, embora Cr possa ser extraído com tratamento especial /32/, como veremos adiante na parte da revisão bibliográfica. Por outro lado, nesse mesmo sistema água-acetona-benzeno, com o emprego de TTA, já foram estudados Fe, Cu e Co /29/.

A tese obedece à seguinte apresentação:

No Capítulo I, estão relatados a introdução e os objetivos.

A seguir, apresentamos a revisão bibliográfica

no Capítulo II que abrange extração líquido-líquido convencional, extração por separação de fases e propriedades, aplicações, estudos inorgânicos e analíticos de acetilacetona.

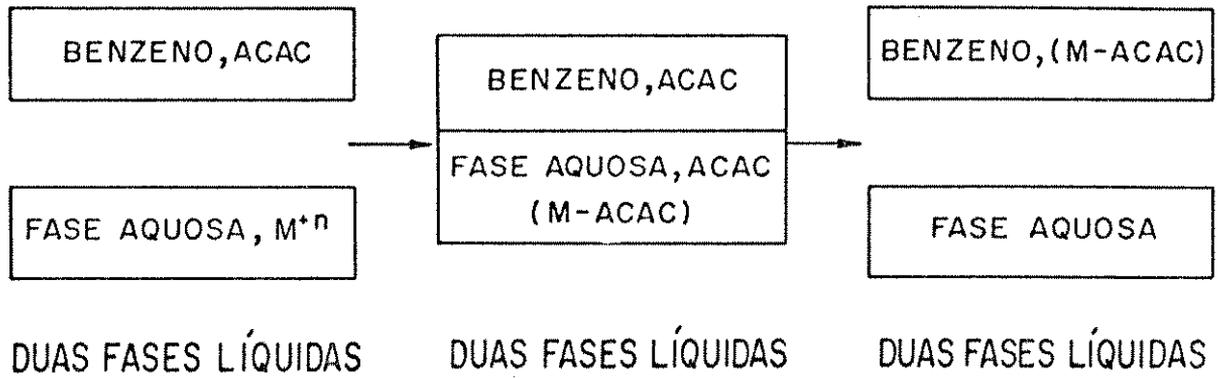
Os resultados experimentais obtidos pelas diversas extrações, os espectros de absorção óptica do ferro e as discussões encontram-se no Capítulo IV.

Algumas considerações gerais sobre o sistema água-acetona-benzeno- e acetilacetona estão contidos no Capítulo V.

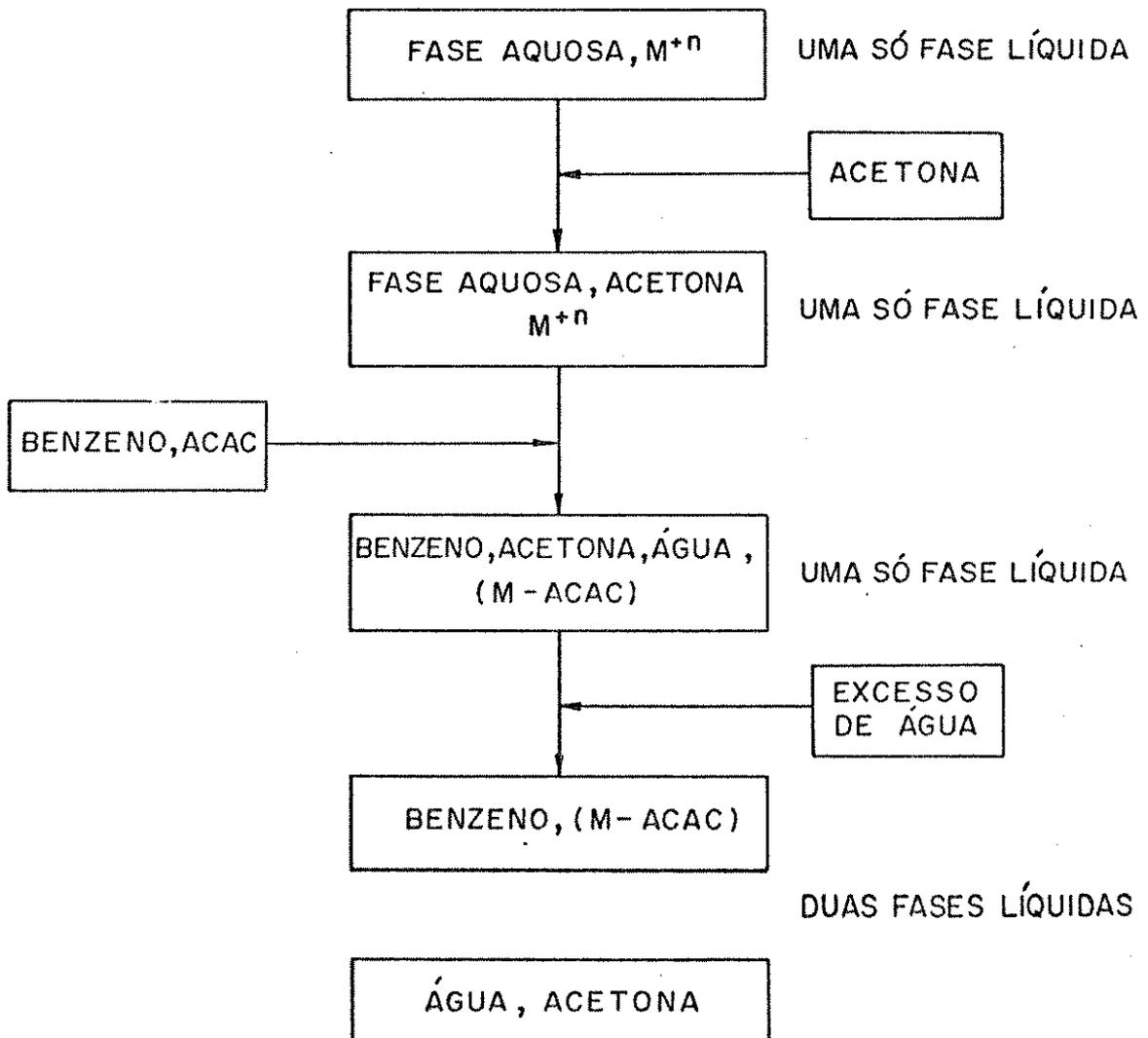
Finalmente, no Capítulo VI encontram-se mencionadas as conclusões.

FIGURA 1 — DIAGRAMA DE BLOCOS
EXTRAÇÃO CONVENCIONAL E EXTRAÇÃO
POR FASE ÚNICA

ESQUEMA I : EXTRAÇÃO LÍQUIDO - LÍQUIDO CONVENCIONAL



ESQUEMA II : EXTRAÇÃO LÍQUIDO - LÍQUIDO POR FASE ÚNICA



CAPÍTULO II

Revisão Bibliográfica

II.1. Extração Líquido-Líquido Convencional

A descrição geral do processo de extração líquido-líquido convencional e os princípios que se baseia podem ser encontrados na literatura especializada /18, 24, 35, 52/.

As seguintes propriedades podem ser consideradas ideais para um quelante ser um bom agente extrator /56/:

1. Formar quelatos bem definidos com vários metais
2. Quelatos solúveis em solventes orgânicos, facilitam as separações macro-analíticas
3. Seletividade em relação às mesmas espécies
4. Facilidade de recuperação (reextração) das espécies pelo solvente
5. Alta resistência contra radiação
6. Alta resistência contra ácidos, trabalhando também em altas temperaturas
7. Separação rápida das fases após a agitação
8. Baixas volatilidade e inflamabilidade
9. Disponibilidade a preços razoavelmente baixos nos casos de aplicações industriais.

Quanto à avaliação prática, a extração de um metal M costuma ser expressa de duas maneiras /36/:

1. Pelo coeficiente de distribuição, D, que indica a relação entre a concentração total de M, na fase orgânica e a sua concentração total na fase aquosa. Por concentração total subentende-se a concentração estequiométrica ou analítica, não importando a forma em que o metal esteja pre

sente. Assim, após a extração:

$$D = \frac{\text{Concentração total de M na fase orgânica}}{\text{Concentração total de M na fase aquosa}}$$

2. Pela porcentagem de extração, E ou %E, que indica a relação percentual do metal na fase orgânica em relação à quantidade total inicial na fase aquosa. Assim, após a extração:

$$\%E = \frac{|M|_{\text{org}}}{|M|_{\text{aq}} + |M|_{\text{org}}} \times 100$$

O coeficiente de distribuição (D) e a porcentagem de extração (%E) estão relacionados pela expressão:

$$\%E = \frac{100 \times D}{D + (V_a/V_o)}$$

onde V_a indica o volume da fase aquosa e V_o o volume da fase orgânica.

II.1.1. Variáveis importantes nos sistemas quelantes

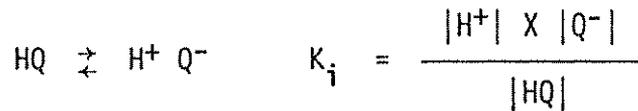
As variáveis no sistema são os fatores que de alguma forma influem nos diversos equilíbrios do processo. Agentes quelantes mais comuns são complexantes fracamente acídicos, que designaremos HQ, e que apresentem os seguintes equilíbrios na extração /37/.

(|| significando a concentração total de espécie e os subscritos o = orgânico e a = aquoso).

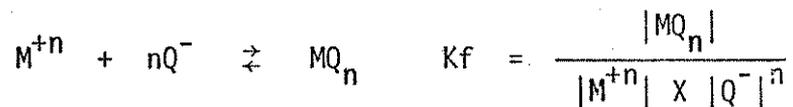
1. distribuição, ou participação do quelante nas duas fases

$$K_{\text{HQ}} = \frac{|HQ|_o}{|HQ|_a}$$

2. dissociação do quelante na fase aquosa



3. formação do quelato pela reação com o ion metálico. Como na formação de outros complexos a quelação pode dar-se também por etapas. Considera-se uma constante de formação total, K_f , definida como:



4. Distribuição ou participação, do quelato entre as duas fases

$$K_{\text{MQ}_n} = \frac{|\text{MQ}_n|_o}{|\text{MQ}_n|_a}$$

Dessa forma, qualquer outra substância presente que reage com o quelante ou com o ion metálico competirá, pela formação de outras espécies, nos equilíbrios formulados.

As seguintes variáveis podem ser usadas para extrações com agentes quelantes /34/:

- . modificações de pH
- . uso de outros agentes complexantes
- . variação do estado de oxidação do ion metálico
- . variação do solvente
- . concentração do quelante
- . uso de aditivos orgânicos à fase aquosa
- . agentes salificadores

- efeitos sinérgicos pela adição de outros complexantes.

Na extração convencional são usadas as seguintes técnicas:

a) extração em várias etapas: se o coeficiente de distribuição para uma dada espécie não é favorável pode-se repetir a extração com a fase aquosa original, empregando-se uma nova fase orgânica. A operação poderá ser repetida várias vezes, combinando-se depois as fases orgânicas dos diversos estágios.

b) reextração: é a remoção, da fase orgânica, das espécies extraídas, com vista a etapa seguinte da marcha analítica. Um dos métodos mais usados consiste na agitação da fase orgânica com um volume de água contendo ácidos ou outros reagentes, com os quais os complexos são destruídos e os íons metálicos voltam à fase aquosa /38/.

c) extrações descontínuas: é usado a lavagem da fase orgânica "backwashing", visando separações quantitativas de elementos. As várias fases orgânicas são combinadas, agitadas com uma nova fase aquosa, contendo a concentração ótima de reagentes, agentes salificadores, etc, havendo uma redistribuição das impurezas, bem como dos constituintes de interesse entre as duas fases. Em condições otimizadas a maior parte dos elementos de interesse permanecerá na fase orgânica e as impurezas passarão à fase aquosa /38/.

II.2. Extração por Separação de Fases:

II.2.1. Extração homogênea

Murata e colab. /39/ investigaram um processo que denominaram de extração homogênea líquido-líquido, na qual uma mistura de água e carbonato de propileno imiscíveis à temperatura ambiente, passam a uma só fase líquida quando aquecidas a 70°C. A solução é novamente resfriada à temperatura ambiente e centrifugada para se obter a total separação das fases. Os autores obtiveram a extração de molibidênio tanto por extração líquido-líquido convencional como por

sua técnica de extração homogênea.

II.2.2. Extração por fase única

a) preparativas: alguns autores já empregaram a técnica de separar uma solução líquida em duas fase líquidas imiscíveis /2/, com o objetivo de obter extração de alguma espécie por meio dessa separação de fases. Nesses trabalhos, contudo não havia o interesse analítico de se obter separações.

b) analíticas: foi já demonstrado /25/ que esse processo de extração pode ser usado como uma técnica analítica para a separação de ions metálicos. O sistema empregado consistia de uma mistura de água-acetona-benzeno (ou ciclohexano), sendo a acetona adicionada em excesso para que o sistema fosse levado a uma única fase líquida. Nessa solução em fase única (solução FU) podem dar-se reações de complexação, como de um agente quelante e um ion metálico. No caso foi empregado tenoiltrifluoacetona (TTA) como agente quelante e as extrações estudadas com ferro, cobre e cobalto. A complexação é função da concentração hidrogeniônica de solução FU, podendo-se com a adição de ácido ou de base a solução complexar ou evitar a complexação dos ions metálicos.

A medida da concentração hidrogeniônica apresentou-se como problema, já que medidas eletrométricas, com eletrodos de vidro e calomelano são indicam o pH para soluções aquosas. Foi usado uma escala arbitrária, com medida eletrométrica para a medida de acidez. A escala consistia em acertar-se o pHmetro diretamente com dois padrões, em fase aquosa. A leitura da solução FU foi tomada como uma avaliação da concentração hidrogeniônica e denominada pH_{FU} . Várias soluções FU 0,10N de ácido clorídrico, perclórico e nítrico foram tituladas com solução FU 0,10N de NH_4OH . As curvas obtidas não diferiram quanto ao ácido empregado, indicando que o eletrodo de vidro está respondendo apenas ao ion H^+ ou H_3O^+ , e não aos ânions dos ácidos, demonstrando assim a validade da escala usada.

Uma vez complexados os ions, a adição de excesso de água rompe o equilíbrio da solução FU, promovendo a separação dessa em duas fases líquidas, uma essencialmente orgânica (benze-

no ou ciclohexano) e outra contendo água e acetona. Ao separarem-se as fases, os quelatos metálicos formados são arrastados para a fase essencialmente orgânica, promovendo dessa forma a extração. Os ions metálicos não complexados ficam na fase aquosa, realizando-se a separação.

Os estudos dos quelatos metálicos formados, foram feitos através de curvas de complexação, absorvância (A) versus pH_{fu} . No caso das curvas de complexação de Fe elas sofreram um deslocamento para valores menores de pH_{fu} quando a concentração do quelante aumentava. As reações foram rápidas, em vista disso, após a complexação a solução foi titulada com ácido, obtendo-se também a curva de dissociação. Foi concluído através dessas curvas que cloreto compete com TTA na complexação de ferro.

Foram observados também nessas curvas de titulação, efeitos cinéticos: as curvas variavam com o tempo, a variação diferindo de acordo com a base que se neutralizava a solução. Fu.

O autor estudou curvas de complexação e extração para Cu e Co em meio perclórico devido uma maior facilidade na complexação. Efeitos cinéticos também foram observados.

O Fe em fase única em presença de TTA foi determinado colorimetricamente em 460 nm, apresentando uma absorvância média de $76,41 \times \text{g}^{-1} \times \text{cm}^{-1}$.

Uma vez investigada a complexação em fase única, foi estudada a extração pela técnica de separação de fases. Os volumes empregados nesse estudo foram de 4 ml de solução aquosa, 40 ml de consoluta (acetona) e 10 ml de solvente extrator (benzeno ou ciclohexano). As soluções foram separadas com 150 ml de água a 40°C .

O autor apresentou várias possibilidades e sugestões da aplicação de técnica de Extração por Fase Única:

- possibilidades de extração com quantidade bem menores de agente quelante, foram sugeridas como de importância econômica, nos casos da utilização de complexantes de preços ele

- vados em separações industriais;
 . sendo rápidas as extrações FU podem ser usadas com bastante interesse em separações radioquímicas.

Silva /47/ estudou a complexação dos seguintes ions metálicos Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II) e Pb(II) no sistema fase única água - metilisobutilcetona (MIC) - etanol, usando tenoiltrifluoroacetona (TTA) como quelante. Todos esses metais foram extraídos quantitativamente em meio alcalino e concentrações de TTA na fase única da ordem de 10^{-2} M. Em meio moderadamente ácido apenas Fe(III) extraiu completamente; Cu(II) extraiu parcialmente e os demais metais não foram extraídos. O autor conseguiu separar por esta técnica, Fe(III) de quantidades razoáveis de cobalto, níquel e chumbo (da ordem de mil vezes mais), o que não ocorre quando se usa TTA na extração convencional.

Da Silva /7/ efetuou extrações por fase única no sistema água-acetona-benzeno com tenoiltrifluoroacetona (TTA) e fosfato de tri-n-butila (TBP) como complexantes, para os metais Fe(III), Cu(II), Co(II), Ni(II), Zn(II) e U(VI). Os metais Fe(III) e Cu(II) apresentaram percentuais de extração superiores a 99%. Para Co(II), Ni(II), Zn(II) e U(VI) em extrações por fase única com misturas de TTA e TBP, não foi evidenciada a presença de sinergismo.

II.3. Propriedades de Acetilacetona

Acetilacetona (ACAC), /8/ possui peso molecular igual a 100,11, ponto de ebulição 135 - 137°C, é um líquido incolor, solúvel em clorofórmio, benzeno, éter, álcool e outros solventes orgânicos. A solubilidade em água é de 20 g/l a 20°C. Acetilacetona é um ácido fraco (pK_a 8,9) em solução aquosa. Em solução alcalina se decompõe em acetona e ácido acético. As β -dicetonas formam quelatos bem definidos com mais de 50 metais. Funciona como agente quelante e solvente extrator. Tetracloreto de carbono, clorofórmio, benzeno, xileno, etc., podem ser usados como solventes. O uso direto do reagente é frequentemente preferível, devido à sua alta concentração a extração pode ser efetuada em soluções ácidas. ACAC é frequentemente o melhor

solvente para seus quelatos. Os acetilacetatos metálicos são estáveis, um pouco voláteis e altamente solúveis em solventes orgânicos, permitindo separações em escalas micro e macro. Com acetilacetona pura o equilíbrio é atingido instantaneamente, o que não ocorre com outros solventes. Muitos acetilacetatos apresentam coloração características na fase orgânica e determinações espectrofotométricas diretas do metal podem ser feitas /9, 10/.

Acetilacetona /63/ também apresenta conversões tautoméricas ceto-enol, conforme Figura 2.

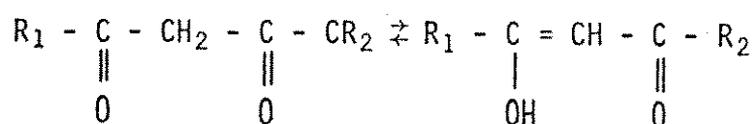


Figura 2 - Tautomerismo ceto-enol de β -dicetonas.

Complexos metálicos são produzidos pela forma enol do reagente, como mostra a Figura 3.

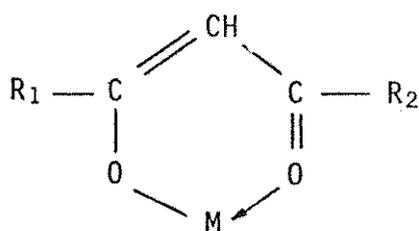


Figura 3 - Complexo metálico de β -dicetona.

Um sistema de extração pode conter complexos não hidratados e hidratados. Se solventes orgânicos inertes são usados, apenas os complexos não hidratados são extraídos em maior número de casos. A maioria dos elementos reage com acetilacetona para dar complexos anidros, exceto Co(II) e Ni(II) que formam dihidratos os quais não são facilmente extraídos com benzeno. Por esta razão ferro fêrrico e outros elementos são facilmente separados de cobalto e níquel mesmo em valor de pH e concentração do reagente no qual estes dois elementos reagem com acetilacetona /68/.

II.4. Aplicações da Acetilacetona

II.4.1. Acetilacetatos em absorção atômica

Os complexos de vários metais /15/ foram estudados com os seguintes quelantes; pirrolideneditiocarbonato, 8-hidroxiquinolina, ditizona, cupferron e acetilacetona. Os solventes orgânicos empregados foram clorofórmio, tetracloreto de carbono, tolueno, acetato de etila e iso-butil-metil-cetona. Experimentos mostraram que a sensibilidade das determinações foram aumentadas pela atomização direta dos extratos em chama de hidrogênio-oxigênio. A técnica tornou-se simplificada desde que, como em fotometria de chama não há necessidade para uma evaporação preliminar da solução e decomposição dos extratos.

II.4.2. Uso de acetilacetona em cromatografia gasosa

Vários β -dicetonatos apresentam resistência ao calor e volatilidade por isso podem ser usados em experimentos de cromatografia gasosa, geralmente acetilacetatos são usados /69/.

Procedimentos cromatográfico para separação e determinações são algumas vezes combinado com uma preliminar extração de complexo. Esta técnica foi provavelmente aplicada pela primeira vez na determinação de traços de crômio (III) com acetilacetona /3/.

A solubilidade de acetilacetona em água é de 1,7 m/l sendo miscível em clorofórmio, benzeno e tetracloreto de carbono /64/.

Devido a sua estabilidade os acetilacetatos possuem várias aplicações. Essa estabilidade é relacionada com a própria estrutura do quelato que apresenta os efeitos de ressonância e estereoquímico.

Calvin e Wilson /5/ estudando efeito de ressonância em quelatos de β -dicetonas e salicilaldeidos, demonstraram que os β -dicetonatos têm maior estabilidade, que é resultante da estrutura ressonante do quelato. Como exemplo, temos o acetilacetato

de cobre, cuja ligação C-O tem caráter de dupla ligação, resultando em um anel de seis membros completamente conjugado, semelhante ao benzeno como mostra a Figura 4.

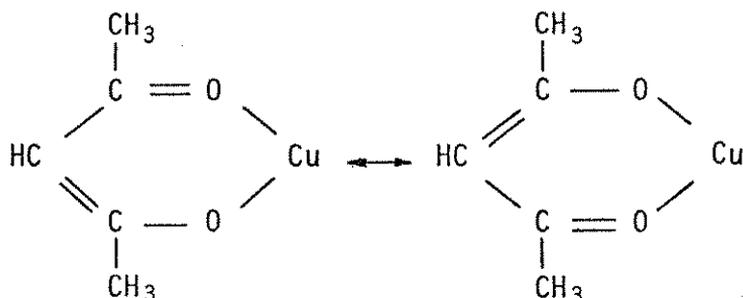


Figura 4 - Estruturas ressonantes de acetilacetona-
tos de cobre

II.5. Estudos Inorgânicos e Analíticos de Acetilacetona- tonas

II.5.1. Comportamento Inorgânico

Consultando a literatura, verificamos que é vasto o estudo inorgânico dos acetilacetona-
tos. Como ilustração mostraremos alguns estudos.

Roof /40/ estudando tri-acetilacetona-
tos de Fe(III), determinou que a distância inter-atômica apresentava um erro de $\pm 0,02\text{\AA}$. Esses resultados permitiram as seguintes conclusões:

- a) que os seis membros do anel quelato são planares;
- b) o anel individual tem simetria C_{2v} , as distâncias M-O, O-C e C-C têm o mesmo comprimento dentro do erro experimental;
- c) a distância C-C- do anel é de $1,39\text{\AA}$, intermediária entre uma distância de simples e dupla ligação e a distân-

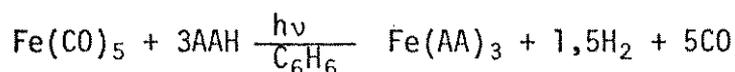
cia C-C é de 1,28Å, também intermediária entre simples e dupla ligação.

Investigações espectrais de acetilacetatos diamagnético foram feitas /19/ através de ressonância e ultravioleta. Neste estudo os autores obtiveram uma tabela completa de dados de vários complexos de acetilacetona. Os acetilacetatos diamagnéticos foram estudados por meio de ressonância nuclear magnética. Outros estudos também foram feitos correlacionando as propriedades magnética e espectros do campo ligante de acetilacetatos de metais de transição.

Charles e Barnartt /6/ estudando a reação de acetilacetona com ferro metálico na presença de oxigênio, obtiveram uma solução de acetilacetato de Fe(III). A solução também continha sub-produtos ácidos formados simultaneamente, que são ácido acético em pequenas quantidades e um ácido mais forte, que parece ser ácido pirúvico. O acetilacetato de Fe(III) foi identificado pelo seu espectro de absorção do visível na faixa de 400 a 500 nm.

Jorgensen /21/ em seu trabalho "Nova teoria para espectros de transferência de eletrons de complexos de acetilacetatos" mostra que existe uma forte dependência do número de ondas de transferência de eletrons em haletos complexos sobre o número q de eletrons do nível parcialmente cheio, sugerindo interpretações de fortes bandas de absorção de acetilacetatos $M(ACAC)_3$. A posição da banda está de acordo com a mesma teoria para complexos de transição, supondo que toda transição possível ocorre entre π , subníveis γ_5 e γ_3 e os orbitais vazios π^* . A eletronegatividade ótica das orbitais π de $(ACAC^-)$ é de 2,7. A banda em 26kK de $Cu(ACAC)_2$ é principalmente $\pi \rightarrow (x^2-y^2)$.

Goan e colab. /14/ em "Reação fotoquímica de carbonílicos metálicos com 1,3-dicetonas", estudaram o tratamento de certos carbonílicos metálicos com 1,3 dicetonas enolizáveis em condições fotoquímicas. Essas reações produziram geralmente alto teor do quelato metálico correspondente com despreendimento de quantidades estequiométrica de H_2 e CO . Para o pentacarbonil de ferro e acetilacetona em solução de benzeno a seguinte estequiometria foi obtida.



Esses autores, obtiveram para acetilacetato f \bar{e} rrico um teor de 84% e ponto de fus \bar{a} o 185-186 $^{\circ}$ C.

Nesse trabalho foi concluido que em geral as rea \bar{c} oes s \bar{a} o facilitadas pela irradia \bar{c} ao ultravioleta, particularmente em temperatura moderada.

Graddon /16/ estudou complexos β -ceto-en \bar{o} licos de metais de transi \bar{c} ao divalentes como \bar{a} cido de Lewis, verificando que β -dicetonas s \bar{a} o compostos capazes de apresentar tautomerismo ceto-enol (I e II) que reage com cations met \bar{a} licos formando complexos. O metal desloca o hidrog \bar{e} nio en \bar{o} lico e um anel de seis membros \bar{e} formado (III), como mostra a Figura 5.

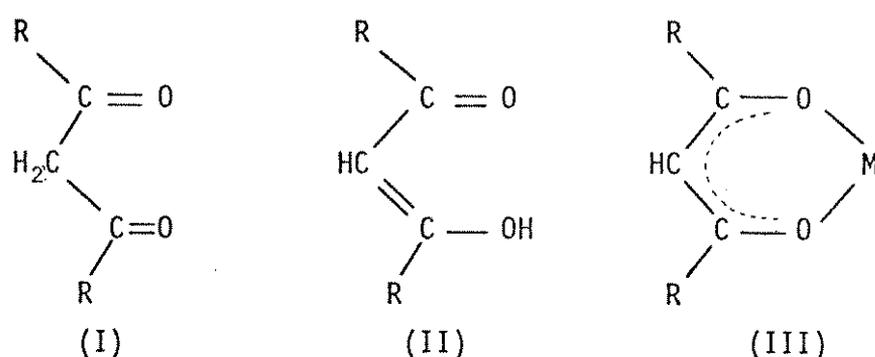


Figura 5 - Tautomerismo e complexos met \bar{a} licos de β -di-cetona.

Desde que o ion enolato possui uma carga negativa, \bar{a} tomos de metal divalente reage com dois desses ions para formar mol \bar{e} culas neutras ML_2 (LH- β -dicetona), que possui quatro \bar{a} tomos de oxig \bar{e} nio para cada metal. Se o n \bar{u} mero de coordena \bar{c} ao do metal para o \bar{a} tomos de oxig \bar{e} nio for quatro, o resultado \bar{e} um complexo inerte ou mol \bar{e} cula neutra. Os ions divalentes maiores de metais de transi \bar{c} ao usualmente tem n \bar{u} mero de coordena \bar{c} ao para o \bar{a} tomos de oxig \bar{e} nio maior do que quatro. As mol \bar{e} culas neutras, ML_2 ent \bar{a} o comportam-se como \bar{a} cido de Lewis, formando compostos de adi \bar{c} ao com bases tais como \bar{a} gua, am \bar{o} nia, piridina ou ions enolato adicional. Nestes casos os m \bar{e} todos de prepara \bar{c} ao normal de complexos β -ceto-enol formam hidratos, como por exemplo complexos de β di-cetonas de Co(II) e Ni(II) que s \bar{a} o usualmente obtidos como dihidratos $\text{ML}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ no qual o n \bar{u} mero de coordena \bar{c} ao do \bar{a} tomos met \bar{a} .

lico é seis. O trabalho se restringiu a pesquisar o comportamento dos complexos de metais de transição ML_2 do manganês ao zinco como ácido de Lewis e verificou que a variação do metal e a estrutura de β -dicetonas afetam este comportamento.

Gray e Swanson /17/ estudaram o comportamento de $Cr(ACAC)_3$ e $Co(ACAC)_3$ através de suas estruturas eletrônicas. O átomo de cromo livre tem a seguinte estrutura eletrônica $[Ar](4s)^1(3d)^5$, e quando os três elétrons são removidos para formar o ion $Cr(III)$ sua estrutura passa a ser $[Ar](3d)^3$. O modelo estrutural eletrônico pode ser estudado por meio de espectroscopia eletrônica. Muitas moléculas absorvem foton na região no visível e ultravioleta do espectro. Em $Cr(ACAC)_3$ e $Co(ACAC)_3$ as transições eletrônicas são possíveis envolvendo a transferência de um elétron de um nível ocupado T_{2g} para um nível vazio e_g . Estas transições podem ser estudadas nos espectros visível e ultravioleta.

II.5.2. Comportamento analítico

Estudo sistemático da extração de trinta metais (Be, Mg, Co, Sr, Ba, Se, La, Ti, Zr, Th, Cr, Mo, U, Mn, Co, Fe, Ni, Pb, Cu, Ag, Cd, Hg, Al, Ge, In, Tl, Sn, Pd e Bi) por soluções de acetilacetona, benzoilacetona e dibenzoilmetano em benzeno com relação aos valores de pH para extração foi feito por Stary e Hladky /53/. Nesse trabalho foram calculadas as constantes de extração e de estabilidade das duas fases de β -dicetonatos, que podem ser usados para determinar as condições ótimas e separação de vários metais. Os autores verificaram que de todos β -dicetonatos pesquisados, apenas os complexos de $Fe(III)$ e $U(VI)$ absorvem fortemente na região visível, sendo portanto possível usar métodos espectrofotométricos para determinações deste metais. Foi feito também uma determinação seletiva de $Fe(III)$ a partir de uma fase aquosa em pH 2,5 extraído com acetilacetona 0,1M, benzoilacetona e dibenzoilmetano em benzeno, medindo a absorbância em 430, 450 ou 420 nm, respectivamente. Em pH < 2,5 o $U(VI)$ não é praticamente extraído por estas soluções.

Um outro estudo /57/ de extração por solvente de $Fe(III)$ como acetilacetonato foi realizado, tendo como objetivo separar o ferro dos seguintes elementos: níquel, cobalto e manganês. Neste trabalho, a extração por solvente de acetilacetonato fêrri-

co foi feito com clorofórmio. O autor também estudou o efeito da concentração de acetilacetona e concluiu que, acetilacetato férrico era fácil e quantitativamente extraído quando a concentração do reagente era maior que 0,5% e o pH entre 4,8 e 9,0.

Continuando o estudo de extração de acetilacetatos metálicos Shigematsu e Tabushi /46/ fizeram extrações com clorofórmio obtendo curvas de extração para os seguintes elementos: Al, Be, Cd, Ce, Co, Cu, Fe(III), Ga, Hf, In, Pb, Mg, Mn, Ni, Sr, U, Y e Zn. Nesse trabalho foram feitas algumas considerações sobre a relação entre as propriedades do íon metálico central e a extratibilidade dos quelatos. A máxima extração obtida foi correlacionada com o potencial iônico e o potencial de ionização do metal, sendo observado que o valor do pH para a reação de distribuição unitária decresce linearmente com o aumento do potencial iônico. O aumento dos potenciais resulta numa maior energia de ligação e propriedades covalente da ligação oxigênio que é essencialmente iônica, resultando assim, um aumento da estabilidade do quelato e na solubilidade no solvente orgânico.

Acetilacetona atua como agente quelante e solvente /22/ e por isso tem sido bastante empregada em estudos de extração. Em vista desse fato, Krishen e Freiser estudaram a possibilidade de melhorar a utilidade e versatilidade desse reagente, introduzindo um outro agente complexante no sistema. Os estudos foram feitos com os seguintes acetilacetatos: urânio, cobre (II), chumbo (II) e bismuto(III). A seletividade de separações foi melhorada quando usaram ácido etileno-diamino tetra-acético (EDTA) como agente complexante competitivo, obtendo a separação de urânio do bismuto. Os mesmos autores /23/ dando prosseguimento ao estudo de acetilacetona como reagente analítico em extrações, determinaram a constante de formação de sete acetilacetatos. Foi considerada a presença de cargas intermediárias e as constantes de formação foram calculadas mostrando um valor próximo dos obtidos potenciometricamente. No caso de acetilacetato de Cu(II), o cálculo teórico da curva de extração com variação de pH 0 a 5 produziu uma curva igual a obtida experimentalmente.

Irving e Niimi /20/ estudaram extração por solventes de Cu(II) por soluções de acetilacetona (HX) em benzeno contendo diferentes quantidades de 4 metilpiridina (B) em várias condições. Quando $[B] \gg [HX]$ há um efeito anti-sinérgico, isto é, uma

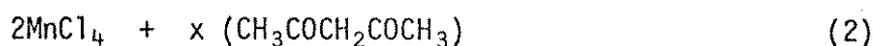
diminuição na porcentagem de extração, mas há um efeito sinérgico em outros casos devido a extração das espécies CuX_2B tão bem como CuX_2 . A variação esperada no "fator sinérgico" (S) com $\log |X^-|$ ou $\log |B|$ é deduzido matematicamente e comparado com resultados experimentais.

Hellwege e Schweitzer /18/ estudaram a cinética de extração de Cr(III) de uma fase aquosa contendo acetilacetona. A velocidade de extração de um quelato metálico da fase aquosa para uma fase orgânica pode ser considerada como dependente da velocidade de formação do quelato e da velocidade da transferência do quelato da fase aquosa para a fase orgânica. A inércia relativa do sistema de cromo é geralmente esperada. Todos os tipos de compostos de Cr(III) observados apresentaram relativamente pouca habilidade de reação.

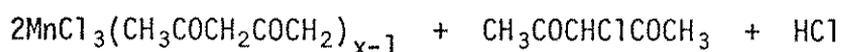
Mckaveney e Freiser /31/ extraíram molibdênio de materiais ferrosos usando acetilacetona como reagente. Molibdênio (VI) é extraído de uma solução de ácido sulfúrico 6N, enquanto cobre, tungstênio e cromo, que normalmente interferem no procedimento colorimétrico para molibdênio, não são extraídos nessa solução ácida. O molibdênio é determinado com tiocianato depois da extração. Os mesmos autores partindo do fato que Cr(III) hidratado é inerte a formação do quelato, usaram a extração por solvente nas condições normais para separar cromo de alumínio, ferro, vanádio, molibdênio e titânio. Os dois últimos metais são separados de uma solução aquosa em pH 2,0 por extração com uma mistura de acetilacetona/ $CHCl_3$ 1:1. Depois da extração dos íons interferentes, a fase aquosa foi refluxada com acetilacetona para converter o íon Cr(III) hidratado em forma de quelato. O acetilacetonato de cromo foi então extraído com uma mistura acetilacetona/ $CHCl_3$ 1:1.

Fyfe /13/ determinou manganês di e tri-valente usando acetilacetona. Com este quelante, o íon mangânico forma um complexo estável que não possui ação oxidante sobre iodeto de potássio acidificado. Na presença de acetilacetona, o tetracloreto de manganês perde cloro e forma o tri-haleto estabilizado. O cloro desprendido nesta redução reage com acetilacetona. Esta cloração pode ser anulada na presença de iodeto de potássio acidificado onde iodo é liberado. Então, por estimativa do iodo liberado é possível determinar o tetrahaleto na presença de tri-haleto.

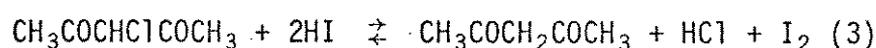
Reação que ocorre na solução de dióxido de manganês na presença de acetilacetona



↑↑



e com iodeto de potássio acidificado:

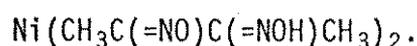
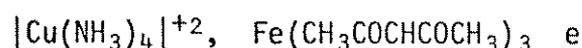


A equação (3) envolve uma descloração e o cloro despreendido libera iodo que combina com iodeto de potássio para formar poli-iodetos.

Os complexos formados na equação (2) não têm ação oxidante e a quantidade de iodo liberada é a metade da que normalmente é obtida a partir da reação de tetracloreto de manganês com iodeto de potássio. A acetilacetona é rapidamente clorada por tetracloreto de manganês, devido estar normalmente na forma enólica. Usando acetilacetona é então possível estimar o manganês tetravalente na presença de manganês trivalente. A quantidade total do manganês tetravalente pode ser determinada a partir da propriedade oxidante do material sobre o iodeto de potássio e na ausência de acetilacetona. Tendo os dois resultados, a quantidade do manganês trivalente pode ser obtida por diferença.

Schweitzer e Benson /45/ extraíram Co(III) a partir de uma fase aquosa contendo o complexo trisoxalato de cobalto (III) para uma fase clorofórmica contendo acetilacetona. A maioria das reações de substituição em complexo de Co(III) são lentas, devido o caráter inerte do íon Co(III) em muitos complexos.

Emeleus e Sharpe /11/ estudaram a constante de formação de complexos em solução aquosa das seguintes espécies:



A formação de um complexo pode ser reconhecida por medidas de propriedades coligativas, espectro (eletrônico ou vibracional), solubilidade, condutividade ou por métodos químicos. Complexos neutros são poucos solúveis em água, mas solúveis em solventes orgânicos. Acetilacetonato de Fe(III) é um sólido vermelho (p.f. 179⁰) sendo facilmente extraído do meio aquoso por benzeno ou cloroformio.

CAPÍTULO III

Parte ExperimentalIII.1. Material

a) Instrumental

1. medidas de pH ou pH_{fu} foram feitas em pHmetro Metrohm, como eletrodo conjugado vidro-calomelano.

2. medidas espectrofotométricas:

Espectrofotômetro Zeiss PQM II, usado em leituras de absorbância em comprimento de onda fixo. As celas usadas foram sempre aferidas entre si e na maioria das determinações de vidro e de 1 cm. Em quantidades de Fe(III) acima de $250\mu\text{g}$ foram usadas celas de 0,2 cm também de vidro e aferidas entre si.

Espectrofotômetro Zeiss DMR - 21, usado na obtenção de espectros na faixa do Visível - Ultravioleta (600 - 320 nm).

3. medidas de absorção atômica

Espectrofotômetro de absorção atômica Zeiss, modelo FMD 3, empregado na determinação de íons metálicos.

4. medidas de volume das soluções padrões foram feitas com uma microbureta Metrohm, dispunhamos de ponteiros de 0,5000 ml e de 5,000 ml. Os volumes tomados com a ponteira de 0,5000 ml nunca foram inferiores a 0,1000 ml, a não ser para alguns pontos das curvas de calibração.

b) Material de vidro

Pipetas de transferência e balões volumétricos foram todos aferidos, numa dada temperatura entre 20°C e 25°C .

Empregamos frascos de separação, para a técnica de fase única, com capacidade para cerca de 150 ou 250 ml, com torneira de teflon.

c) Reagentes e soluções

Ácidos, bases e sais usados nas experiências foram todos de grau analítico. Acetilacetona usada foi da Carlo Erba, P.A., sem maior purificação. Benzeno Fisher ou Baker. Acetona Rhodia denominada P.A., sem purificação ulterior, os brancos por nós realizados mostraram sempre que não havia contaminação dos íons metálicos com que trabalhávamos.

Solução estoque de ferro

- em meio nítrico: ferro Fisher em fio (4,000g) foi atacado com 30 ml de HNO_3 concentrado e 15 ml de água, aquecido até dissolução total, o volume foi elevado a 2.000 ml depois da adição de mais 13 ml de HNO_3 para manter o meio ácido (aproximadamente 0,10N). A concentração final foi de 2.000 microgramas de ferro por mililitro.

Solução estoque de cobre

- em meio nítrico: cobre em lâminas Fisher (4,000 g) foi atacado diretamente com 20 ml de HNO_3 concentrado e 10 ml de água até dissolução total, foram adicionados mais 13 ml de HNO_3 concentrado, para manter o meio ácido (aproximadamente 0,10N). A concentração final foi de 2.000 microgramas de cobre por mililitro.

- em meio clorídrico: cobre em lâminas Fisher (4,000g) foi atacado diretamente com 20 ml de HNO_3 concentrado, em seguida foi evaporado em banho-maria; foram adicionado 10 ml de HCl concentrado, evaporado e novamente foram adicionado 10 ml de HCl concentrado. A concentração final foi de 2.000 microgramas de cobre por mililitro.

Solução estoque de cobalto

- em meio nítrico: preparado a partir do sal $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Baker). Foram tomados 19,753g do sal aos quais foram adicionados 13 ml de HNO_3 concentrado e o volume elevado a 2.000 ml com pH aproximadamente igual a 1 (hum).

A solução estoque de cobalto foi padronizada com EDTA¹, usando um excesso do reagente e titulando-se com solução padrão de chumbo. A concentração final foi de 2.033 microgramas de cobalto por mililitro.

Solução estoque de crômio

- em meio nítrico: preparada a partir do sal $K_2Cr_2O_7$. Foram tomados 11,3166g do sal ao qual foram adicionados 13 ml de HNO_3 , para manter o pH em torno de 1 (hum). O volume foi completado para 2.000 ml e a concentração final da solução foi de 2.000 microgramas de crômio por mililitro.

Solução estoque de manganês

- em meio nítrico: preparada a partir do sal $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$. Foram tomados 18,2866g do sal ao qual foram adicionados 13 ml de HNO_3 , para manter o pH aproximadamente igual 1 (hum). O volume foi elevado a 2.000 ml e a concentração final foi de 1.968 microgramas por mililitro. Padronização foi feita com solução 0,10N de EDTA /12/.

Solução estoque de níquel

- em meio nítrico: preparada a partir do sal $Ni(NO_3)_2 \cdot H_2O$ (Merck). Foram tomados 19,8160g do sal ao qual adicionamos 13 ml de HNO_3 concentrado para manter o pH aproximadamente igual a 1 (hum). O volume foi elevado a 2.000 ml e a concentração final foi de 1.949 microgramas de níquel por mililitro. A solução foi padronizada com EDTA 0,10N /12/.

1. Essa solução de EDTA foi preparada e padronizada em nosso laboratório pelo Sr. José da Silva - Ref. Flaschka, H. A. e Schwarzenbach, G. - Complexometric Titrations. London, Methuen, 1969.

III.2. Metodologia

a) Soluções em fase única

Foram sempre preparada na relação 10/25/100 em volume, respectivamente para fase aquosa, benzeno e acetona.

b) Medidas de pH_{fu}

O eletrodo de calomelano foi sempre cheio com solução saturada de KCl. O pHmetro era calibrado em pH igual a 4,00 com solução de biftalato de potássio e em pH igual a 9,18 com solução de bórax.

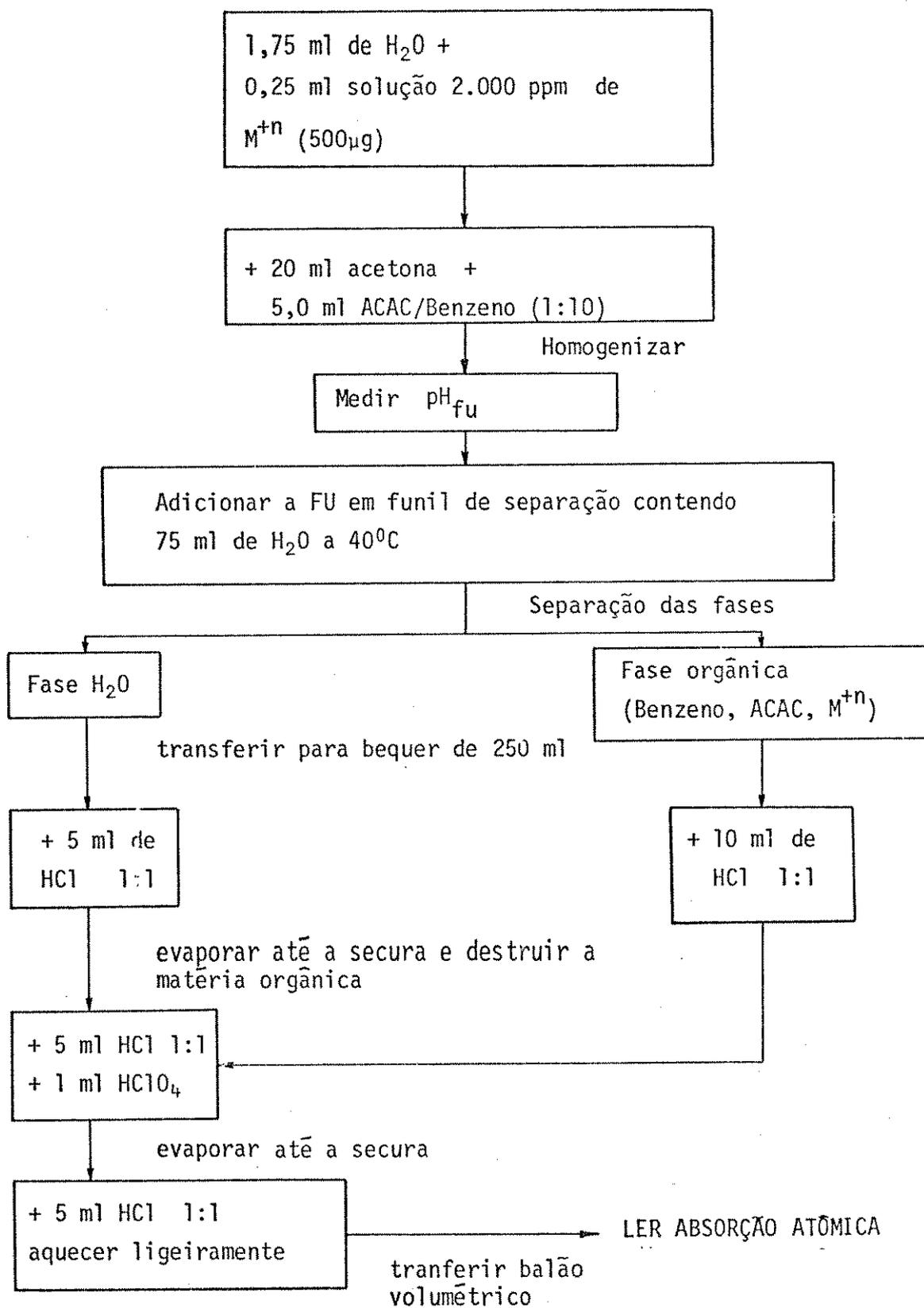
c) Métodos analíticos

Foram feitas determinações de ferro, cobre, crômio, cobalto, manganês e níquel. Foi seguido o esquema da Figura 6; quando formada a fase única, ajustamos o pH_{fu} no ponto desejado, em seguida fizemos a adição da fase única através de um funil de filtração de haste longa imerso em 75 ml de água a 40°C, efetuando a separação de fases. A partir desse ponto temos o sistema de duas fases líquidas, uma orgânica na qual está o íon metálico extraído, o solvente extrator e parte do consoluto e uma aquosa, onde está a água de separação e a água inicial, na qual estava dissolvido o íon metálico, o consoluto e algum metal que não foi extraído. Geralmente as fases orgânicas e aquosas têm o seguinte tratamento: são acidificadas com 5 ml de HCl 1:1 e levada em banho maria até secagem. Em seguida são adicionados alguns mililitros de $HClO_4$ e HNO_3 concentrados para a destruição da matéria orgânica e as soluções são levadas à secura em chapa quente, finalmente são adicionados 5 ml de HCl 1:1 e completado os volumes em balões volumétricos.

Este processamento analítico sofrerá modificações apenas no tratamento das fases quando se determina crômio (VI) e se usa tributilfosfato (TBP) também na extração.

Sistema modificado usado na extração de ferro (III) em meio nítrico constou de: 0,125 ml de solução de 2.000ppm de Fe(III) - 4,0 ml de água - 0,25 ml de ácido nítrico 6M - 40 ml de

FIGURA 6 - Extração por fase única - Método Analítico Padrão



acetona - 10 ml ACAC/Benzeno 1M. A separação foi feita com 150 ml de água a 40°C.

Nas determinações por espectrofotometria de absorção atômica, foi usado como referência um padrão de cada metal, com as condições do aparelho acertadas de acordo com o manual do instrumento.

Nas determinações colorimétricas, /41/ após a eliminação da matéria orgânica foi usado um método colorimétrico apropriado ao metal /42, 43, 44, 59/.

d) Extração e separação de fases

As separações de fases foram feitas em funil aberto e dois procedimentos foram testados: adicionando a fase única em água ($FU \rightarrow H_2O$) ou adicionando água a fase única ($H_2O \rightarrow FU$). No primeiro procedimento foi obtido melhor resultado, sendo então usado durante todo nosso trabalho; sendo as separações feitas em funil de separação de 250 ml, que teve sua parte superior cortada e que passamos a designar Funil de Extração (Figura 7). Por este método a adição da fase única à água foi feita através de um funil de filtração de haste longa com a ponta ligeiramente estreitada, estando sempre a ponta da haste mergulhada na água contida no funil de separação. Em seguida faz-se a separação das fases em bequer de 250 ml; lavava-se o funil de extração com 5 ml de acetona, com um auxílio de uma pisseta. As fases não foram agitadas, fazendo com que a agitação se processasse devido apenas à separação de fases.

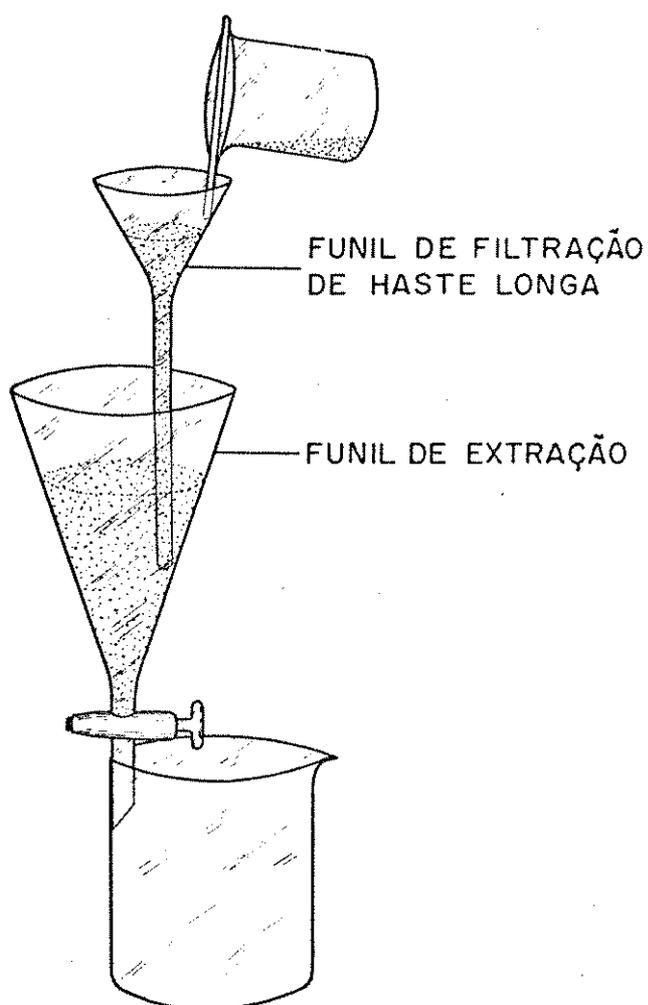


FIGURA 7 - Extração FU: esquema de uma separação de fases.

CAPÍTULO IV

Resultados e Discussão

Nos itens seguintes são apresentados os resultados de extração FU com Cu, Co, Ni, Cr, Mn e Fe. Dentro da mesma linha seguida nos trabalhos anteriores /7, 25, 47/, uma série de determinações exploratórias foram realizadas, com o objetivo de se avaliar o comportamento de diversos tipos de reações quando em presença da fase única.

Quanto à separação de fases duas técnicas foram testadas: adição de água à fase única e a adição da fase única em água. Tanto por um como por outro processo, pudemos verificar que um volume de água da ordem de três vezes o volume da fase única, promove uma boa separação de fases. O segundo processo, mostrou-se superior quanto a uma melhor clareza das fases, já que no primeiro caso a fase orgânica mostrava-se ligeiramente turva em alguns casos. A solução fase única é separada entrando em contato contínuo com a água de separação. A técnica Fase Única \rightarrow H₂O foi portanto, a que empregamos em todo nosso trabalho. Foi empregado um funil de separação da haste longa cuja ponta foi estreitada ao fogo, dando maior reprodutibilidade no processo.

IV.1. CobreIV.1.1. Extração de Cu(II) em meio nítrico variando o pH_{fu} e usando como quelante uma solução 1M de ACAC em benzeno.

As extrações de Cu em fase única, na presença de acetilacetona, não foram quantitativas. Na Tabela a seguir temos os diversos valores de extração encontrados, com a variação de pH_{fu}.

Como não sabíamos ainda em que valores de pH_{fu} a acetilacetona começava a decompor-se (por ruptura) em fase única, evitamos realizar extrações em pH_{fu} próximo de 9,0. Outro pro

TABELA 1 - Extração de Cu(II) com ACAC, em FU, em função do pH_{fu}
 Cu(II): 500 μg ACAC/benzeno 1M: 5 ml
 Volume Total da FU: 27 ml

pH_{fu}	%E
0,0	2,3
0,5	2,7
1,7	30
8,0	52

blema seria a possível precipitação, quando não um início de hidrólise, com respeito ao íon metálico. Trabalhando com o mesmo FU, e empregando TTA como complexante, que forma um forte complexo com Fe(III), Martins /26/ observou a precipitação do íon metálico quando a solução tornava-se alcalina.

Por extração convencional, Stary e Hladky /53/ obtiveram um rendimento máximo de 80% na extração de Cu com ACAC trabalhando na faixa de pH entre 2 e 5, e empregando uma concentração do quelante de 0,1M em benzeno. Shigematsu e Tabushi /46/ usando acetilacetona 0,1M em clorofórmio obtiveram 90% na extração do cobre.

Krishen e Freiser /23/ estudando constante de equilíbrio de vários acetilacetatos obtiveram aproximadamente 90% de eficiência de extração de $\text{Cu}(\text{ACAC})_2$ em pH 3 a 5, usando o seguinte procedimento: a fase orgânica foi preparada dissolvendo quantidades precisas de acetilacetatos de Cu(II), Fe(III), Pb(II) e Zn(II) em acetilacetona saturada com água, obtendo uma solução 10^{-3}M em cada caso. A fase aquosa foi preparada ajustando o pH com ácido sulfúrico e hidróxido de sódio e saturando com acetilacetona. Em seguida foi feita uma agitação mecânica por duas horas a 25°C .

Comparando os nossos resultados com os de Martins /30/ na extração fase única (água/benzeno/acetona), contendo 1,000 mg de Cu e 10 ml TTA 0,10M em pH_{fu} igual a 5, verifica

mos que o autor obteve aproximadamente 99% de extração. Este fato pode ser explicado pelo TTA apresentar um grupo trifluorometílico que aumenta a acidez da forma enólica, podendo-se então efetuar extrações em pH bastante baixos e o grupo tenoil, por outro lado, serve para diminuir a sua solubilidade em água /34/. Esses fatores contribuíram para uma melhor extração em fase única.

Silva /49/ na extração de cobre com TTA 0,10M por fase única (água/etanol/metilisobutilcetona), conseguiu extrair 100% em pH_{fu} aproximadamente igual a 6,0.

IV.1.2. Extração de Cu(II) com solução de separação alcalina.

Em nosso trabalho com a técnica de FU, introduzimos uma modificação no estudo, que é o de se separar a solução FU não com água, mas com uma solução alcalina. Já que no caso de acetilacetona os rendimentos para os vários metais estudados foram sempre baixos, seria oportuno investigar-se o efeito de uma solução de separação básica.

O possível efeito seria o seguinte: se o rendimento da extração é baixo, uma das causas poderia ser a possível decomposição dos quelatos formados, no momento da separação de fases com água, em virtude da diminuição da concentração hidrogeniônica.

Empregamos nestes testes soluções de NH_4OH de três concentrações diferentes, 0,50, 0,10 e 0,50M. Evitamos o emprego de NaOH por ser uma base forte, que poderia causar a ruptura do quelante (ou mesmo dos quelatos formados).

As extrações com Cu foram realizadas em um pH_{fu} intermediário, onde seria fácil verificar a possível diferença nas extrações, e onde o efeito da base pudesse se fazer presente.

Os resultados foram exatamente opostos aos esperados; podíamos imaginar uma não influência, ou uma influência positiva, mas o aumento da concentração de amônia reduziu drasticamente a percentagem das extrações, como mostra a Tabela 2.

TABELA 2 - Extração de Cu(II) com ACAC, em FU, separando as fases com soluções de hidróxido de amônio
 $\text{pH}_{\text{FU}}: 6,0$ Cu: $500\mu\text{g}$ ACAC/benzeno 1M: 5 ml
 Volume Total de FU: 27 ml

NH_4OH M	%E
0,05	48
0,10	39
0,50	15

Esses resultados sugerem uma reação entre o Cu(II) e o hidróxido de amônio usado na separação das fases, contribuindo assim, para uma redução da eficiência de extração. Esta sugestão é baseada nas constantes de instabilidade dos complexos envolvidos nestes processos.

Complexos	Constantes de instabilidade /60/
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{++}$	$2,14 \times 10^{-13}$
$\text{Cu}(\text{ACAC})_2$	$6,90 \times 10^{-16}$
$\text{Cu}(\text{ACAC})^+$	$4,90 \times 10^{-9}$

Nestas condições é possível que espécies presentes na forma de $\text{Cu}(\text{ACAC})^+$ sejam destruídas, favorecendo a formação de espécies $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{++}$ de maior estabilidade.

IV.1.3. Extração de Cu(II) em meio clorídrico

Apenas para Cu fizemos algumas determinações em meio clorídrico, para verificar se o mesmo efeito obtido quando a complexação era feita com TTA /28/ também se apresentaria com o emprego de ACAC: uma diminuição na porcentagem de extração. Empregando o mesmo sistema FU (benzeno e acetona) mas tendo TTA como complexan-

te, Martins /28/ notou que cloreto parecia competir notavelmente na complexação do íon metálico. Nossos resultados, para duas extrações em pH_{fu} 1,5 e 8,0 apresentaram 41 e 59% de extração respectivamente. O meio clorídrico parece favorecer a complexação de Cu, quando usamos solução ACAC 1M em benzeno.

IV.2. Níquel

IV.2.1. Extração de Ni(II) em meio nítrico variando o pH_{fu} e usando como quelante uma solução 1M de ACAC em benzeno.

Níquel não foi extraído por nosso sistema em fase única. As extrações em três pH_{fu} diferentes, 1,5, 4,5 e 7,3 apresentaram os mesmos resultados: 0,0 por cento de extração. As condições foram: 500 μg de Ni(II), solução 1M de ACAC em benzeno e 27 ml o volume total de FU.

Os resultados da extração de Ni pela técnica convencional são um tanto desconcertantes, embora apresente uma clara indicação da pouca extratibilidade desse metal.

Embora Mckaveney e Freiser /31/ tenham mostrado em seu trabalho que Co(II) e Ni(II) não formam acetilacetatos extraíveis, outros autores obtiveram algumas extrações.

Sary e Hladky /53/ depois de três dias de agitação obtiveram 20% de Ni(II) extraído em pH 5,0 - 6,0 com solução 0,1M de ACAC em benzeno.

Shigematsu e Tabushi /46/, quando estudaram acetilacetatos de Ni(II) extraído com ACAC 0,1M em clorofórmio, verificaram a não extratibilidade do quelato. Os autores afirmaram que na extração por solventes de quelatos metálicos, a extratibilidade é determinada pela constante de formação e pelo coeficiente de distribuição dos quelatos. Sendo acetilacetona capaz de formar ligação oxigênio-oxigênio, têm tendência a formar ligação iônica que é confirmado pelo fato de que acetilacetatos de níquel e cobalto não possuem configuração planar, mas tetraédrica, como é confirmada pelas propriedades magnéticas e espectros de absorção.

Outros estudos abordando o paramagnetismo do composto (bi-acetilacetato de Ni(II)) foi feito por Graddon /16/ que através da determinação da estrutura do cristal, revelou ser uma molécula trímica, como é mostrada na Figura 8.

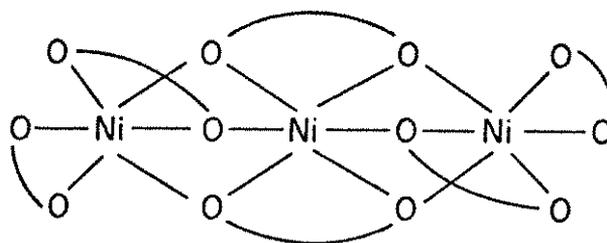


Figura 8 - Molécula trímica de bi-acetilacetato de Ni(II).

Buller e colab. /4/ verificaram que a análise tri-dimensional da estrutura do cristal bi-acetilacetato de Ni(II) mostrou que a molécula é trímica com coordenação octaédrica em cada íon níquel. As distâncias Ni-Ni são 2,882 e 2,896Å, o comprimento da ligação N-O sendo de dois tipos, a média é de 2,12 e 2,01Å.

Comparando os trabalhos /46, 4/, e tendo em consideração a técnica usada por este último que é bem mais moderna e precisa, podemos aceitar a molécula de Ni(ACAC)₂ como trímica, sendo provavelmente por isso impossível a sua extração quantitativa, justificando assim os nossos resultados.

Foram realizadas separações de ferro /57/ a partir de soluções contendo os seguintes íons: Co-60, Ni-63 e Mn com aproximadamente 1µg de ferro. Para os seguintes pH: 5, 7, 8 e 9 foram obtidos 0,0%, 0,07%, 0,07% e 0,15% de extração respectivamente. Foi usado acetilacetona 0,5M como solvente extrator.

IV.2.2. Extração de Ni(II) com solução de separação alcalina.

Também com Ni fizemos extrações empregando soluções de separação alcalinas. Separamos as fases com hidróxi-

do de amônio em três concentrações (0,05M; 0,10M; 0,50M) em pH_{fu} aproximadamente igual a 6,0. Usamos 500 μg de Ni(II) e 5 ml de ACAC/benzeno 1M. O volume total de fase única foi de 27 ml e obtivemos 0,0% de eficiência.

Níquel, no entanto, pode ser bem extraído por fase única, como demonstrou Silva /50/, estudando extração de Ni(II) no sistema água/etanol/metilsobutilcetona (MIC), usando como quelante TTA 0,1M, obtendo 100% de extração em pH_{fu} aproximadamente igual a 6,0. O autor quando utilizou TTA 0,01M, isto é, em quantidades quase estequiométrica, conseguiu 82% de extração.

IV.3. Crômio

IV.3.1. Extração de Cr(III) em meio nítrico variando o pH_{fu} e usando como quelante uma solução 1M de ACAC em benzeno.

A extração de crômio é bastante reduzida, com o emprego de acetilacetona, como indica a Tabela a seguir.

TABELA 3 - Extração de Cr(III) com ACAC, em FU, em função do pH_{fu} .
Cr(III): 500 μ g ACAC/benzeno 1M: 5 ml
Volume Total de FU = 27 ml
Elevação do pH_{fu} com solução 1% de $NaHCO_3$

pH_{fu}	%E
1,70	0,0
6,10	9,2

Pelos resultados obtidos, observamos que em fase única Cr(III) apresenta o mesmo comportamento da extração convencional. A baixa eficiência da extração pode ser devida a que Cr(III) não tenha reagido completamente com acetilacetona em temperatura ambiente, ou que tenha formado o complexo altamente inerte $Cr(H_2O)_6^{+3}$ não sendo portanto extraído com acetilacetona.

Para este metal, também efetuamos extrações com soluções de separação alcalinas, usamos soluções de hidróxido de amônio em três concentrações (0,05M, 0,10M e 0,50M). Não notamos variações apreciáveis na porcentagem encontrada que foi em torno de 6,0. Esses valores foram bem próximos aos obtidos em pH_{fu} igual a 6,0, sem NH_4OH .

Steinbach /55/ no método de extração

convencional, usando acetilacetona pura extraiu Cr(III) como acetilacetato em solução de ácido sulfúrico variando o pH de 0,30 a 2,0 obtendo 99 a 99,5% de extração. Usando estas mesmas condições, sendo que o quelante foi ACAC/CHCl₃ na proporção 1:1, Mckaveney e Freiser /32/ obtiveram 0% de extração de Cr(III) hidratado.

Stary e Hladky /53/ estudando o comportamento de Cr(III) com solução 0,1M de acetilacetona e benzeno, no método convencional, verificaram que não ocorreu reação em temperatura ambiente e que Cr(III) permaneceu quantitativamente na fase aquosa. A faixa de pH usada na extração variou de 0 a 8.

Mckaveney e Freiser /32/ obtiveram o complexo de Cr(III) hidratado com acetilacetona em ebulição no pH 6 e extraiu convencionalmente em pH 0,8 - 6. O estudo da cinética /18/ de extração em clorofórmio mostrou que redução inicial a Cr(II) na fase aquosa, aumenta a velocidade na formação do complexo e melhora a extração em pH 5.

Extração do complexo inerte /18/ acetilacetato de crômio pode ser melhorado convertendo o crômio na presença do agente quelante a um estado de valência que forma complexo lábil. O crômio (III) foi reduzido com redutor de Jones ao complexo hidratado de Cr(II) que é menos inerte e então re-oxidado na presença de acetilacetona. Nestas condições acetilacetato de Cr(III) foi obtido.

Shigematsu e Tabushi /46/ estudando a relação entre a máxima extração obtida pelo processo convencional de acetilacetato de crômio com o potencial iônico do metal (4,85), verificaram a não extratibilidade do quelato, embora possuindo um alto potencial iônico. Os autores explicaram este comportamento devido a formação lenta do complexo inerte, por esta razão um aquecimento poderia favorecer a extração.

IV.3.2. Ensaios diversos com Cr(VI)

Se uma das dificuldades na complexação do íon Cr(III) é o fato dele encontrar-se fortemente hidratado,

ocorreu-nos que a redução de Cr(VI), em presença do quelante poderia facilitar a complexação.

Partimos de 0,5 ml de uma solução 0,01M de dicromato de potássio em fase única com ACAC/Benzeno 1M, reduzindo com hidroxilamina. Inicialmente, realizamos a extração em pH_{fu} igual 1,5 e 8,9, onde a FU apresentava coloração amarela antes de se adicionar hidroxilamina e em seguida ficava incolor, indicação de que Cr(VI) foi reduzido a Cr(III). Separamos as fases com 75 ml de água a 40°C. A determinação do cromo foi feita por absorção atômica, encontrando-se em torno de 5% e 9% de eficiência para pH_{fu} de 1,5 e 8,9 respectivamente. Repetimos o ensaio sem reduzir com hidroxilamina em pH_{fu} aproximadamente 8,5 encontrando-se o mesmo valor obtido anteriormente para pH_{fu} igual a 8,9. Estes ensaios foram realizados usando solução 0,1M de ACAC em benzeno.

Prosseguindo o ensaio usando nitrito de sódio como redutor, houve formação de uma suspensão impedindo a separação das fases.

Dado que Cr(VI) apresentou alguma extração, resolvemos investigar seu comportamento, usando diversos esquemas de extração, seguindo a marcha analítica da Figura 9.

O tratamento da matéria orgânica foi modificado, constando de: adição de 1,0 ml de ácido sulfúrico em seguida 0,5 ml de água oxigenada. Para oxidação mais eficiente /42/, foi usado o tratamento com persulfato de amônio.

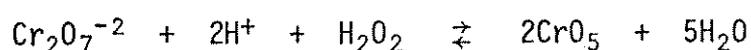
As fases foram submetidas ao mesmo tratamento dos sistemas anteriores. As determinações de Cr(VI) foram feitas no espectrofotometro Zeiss PMQ II em comprimento de onda de 540 nm, usando o método da difenilcarbazida /42/.

Comentários dos resultados obtidos.

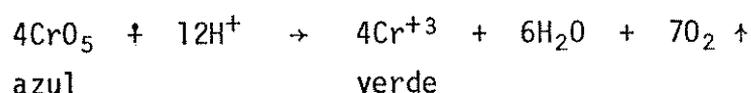
a) Na extração de 500 μg de Cr(VI) com solução 1M de ACAC em benzeno no pH_{fu} igual 1,5, a fase única apresentou uma coloração azul violeta depois da adição de água oxigenada. Separamos as fases adicionando 75 ml de água a 40°C, obtendo uma ótima sepa-

No sistema fase única a coloração era azul violeta que persistia na fase orgânica, indicando assim, a presença dos ácidos percrômicos, que são obtidos a partir dessas reações.

Quando se adiciona água oxigenada ao cromato ou a solução de dicromato contendo pequenas quantidades de ácido sulfúrico ou ácido nítrico, se obtém uma coloração azul intensa, que pode ser extraído e estabilizado por solventes imiscíveis tal como éter etílico ou álcool amílico. O material azul é aparentemente um peróxido de crômio (CrO₅)/33/.



Embora seja comparativamente estável em baixas temperaturas e em solventes aquosos, este composto se decompõe em temperatura ambiente como:



O excesso de ácido e peróxido favorece esta decomposição.

b) Seguindo as condições do item a, variando somente a separação das fases, em que usamos solução de ácido sulfúrico em pH_{fu} igual a 3,5, obtivemos 7% de extração de Cr(VI). Este meio de separação foi usado com o objetivo de verificar se o pH do meio influenciava na separação, já que Cr(VI) foi melhor extraído em pH_{fu} mais baixo.

c) Como o benzeno não é um solvente ideal para extração de ácido percrômico, realizamos algumas extrações com quantidades menores de crômio mantendo a concentração de ACAC 1M e as demais condições. Os resultados estão expressos na Tabela 4.

Os dados por nós obtidos mostraram que houve maior eficiência de extração quando utilizamos 10 μg de Cr(VI). Este fato é explicado por Zolotov /65/ quando afirma que o tempo para se atingir o equilíbrio na formação do complexo está diretamente rela-

TABELA 4 - Extração de Cr(VI) com ACAC, em FU, em função da quantidade do metal.

pH_{FU}: 2,7

ACAC/benzeno 1M: 5 ml

Volume Total de FU: 27 ml

Cr ⁺⁶ (µg)	%E
200	12
100	18
50	25
15	30
10	32

cionado com a concentração do reagente. No nosso estudo, a medida que fomos diminuindo a quantidade de Cr(VI) a relação ACAC/Crômio foi aumentando e conseqüentemente uma maior eficiência de extração foi obtida.

d) Extração de Cr(VI) usando como quelante uma solução ACAC 1M em benzeno contendo mais 20% de tributilfosfato (TBP).

Foi usado o procedimento da Figura 4, mudando somente o tratamento da matéria orgânica que constou do seguinte: adição de 1 ml de ácido sulfúrico concentrado mais 0,5 ml de água oxigenada (30 V) com aquecimento até a secura, obtendo-se um resíduo preto. Foi adicionado um excesso de ácido sulfúrico e água oxigenada, continuando o resíduo preto. Em seguida foram feitas várias adições de ácido nítrico concentrado e ácido perclórico (5:1 V/V) até completo ataque da matéria orgânica. Os resultados obtidos encontram-se na Tabela 5.

Nós usamos (TBP) como "aditivo doador" para aumentar a acidez da acetilacetona e facilitar a extração do

TABELA 5 - Extração de Cr(VI) com ACAC, TBP em FU, em função do pH_{fu} .
ACAC: 1M TBP: 20%
Cr(VI): 50 μg ACAC/benzeno/TBP: 5 ml
Volume Total da FU: 27 ml

pH_{fu}	%E
2,6	30
1,5	52

complexo formado. Os resultados mostraram que em pH_{fu} igual a 1,5 a eficiência foi de 52%, enquanto que com solução ACAC/Benzeno 1M foi de 0%.

IV.4. Cobalto

IV.4.1. Extração de Co(II) em meio nítrico, variando pH_{fu} e usando como quelante uma solução 1M de ACAC em Benzeno.

A extração do cobalto em fase única com o emprego de acetilacetona é bastante reduzida, como indica a Tabela 6.

TABELA 6 - Extração de Co(II) com ACAC, em FU, em função do pH_{fu}
Co(II): 500 μ g ACAC/benzeno 1M: 5 ml
Volume Total de FU: 27 ml

pH_{fu}	%E
1,7	0,0
5,0	6,6

Os resultados mostram que o sistema fase única favoreceu um pouco a extração do íon Co em relação ao sistema convencional, como mostram os trabalhos de alguns autores relatados a seguir. Steinbach /56/, quando usou uma solução de ácido sulfúrico na faixa de pH 0,0-6,0, obteve 0,0% de extração com acetilacetona pura. Sary e Hladky /53/ obtiveram menos de 30% de extração de Co(II) em pH 7,0-10,0 usando solução 0,1M de ACAC em benzeno, o tempo necessário para as condições de equilíbrio foi de 10 horas.

Shigematsu e Tabushi, /46/ estudando acetilacetato de Co(II) e extraído com solução 0,1M de ACAC em clorofórmio, afirmaram não ser extraído em nenhum valor de pH. Nesse trabalho os autores complementam o estudo correlacionando a eficiência de extração dos acetilacetatos metálicos com o potencial iônica do íon metálico central. Os complexos metálicos com potencial iônico superior a 4, são extraídos quase completamente; os complexos de potencial iônico inferior a 2,5 não são extraídos e no intervalo 2,5-4 há um aumento regu-

lar na extratibilidade quando o potencial iônico aumenta.

Tabushi /57/ extraíndo cobalto com solução 0,5M de ACAC em clorofórmio como solvente extrator nos pH 5, 7 e 8, obteve 0,02%, 0,12% e 20% de extração respectivamente.

Na extração de Co(II) por fase única (água/acetona/benzeno), realizada por Martins /30/, usando como quelante TTA 0,10M, foi obtido 73% de extração em pH_{fU} aproximadamente igual a 5.

Comparando os nossos resultados com os obtidos nos diversos trabalhos mencionados na revisão, verificamos que o sistema é mais eficiente quando se usa um agente quelante mais efetivo, no caso, o TTA. Silva /51/ na extração do mesmo íon, modificando somente a fase única (água/etanol/metilsobutilcetona) obteve 100% de extração em pH_{fU} igual a 6. Nesse trabalho o autor ressalta o uso de metilsobutilcetona como solvente extrator, que sendo um solvente polar impede a formação do hidrato de Co-TTA, favorecendo deste modo, a extração total e completa do complexo de maneira simples e quantitativa.

IV.4.2. Extrações de Co(II) com solução de separação alcalina

Conforme os resultados da Tabela 7, verificamos que o aumento da alcalinidade também não favore a extração, indicando pelo contrário um ligeiro decréscimo.

TABELA 7 - Extração de Co(II) com ACAC, em FU, separando as fases com soluções de hidróxido de amônio
 pH_{fU} : 6 Co(II): 500 μ g ACAC/benzeno 1M: 5 ml
 Volume Total de FU: 27 ml

(NH ₄ OH) (M)	%E
0,05	4,5
0,10	4,5
0,50	3,6

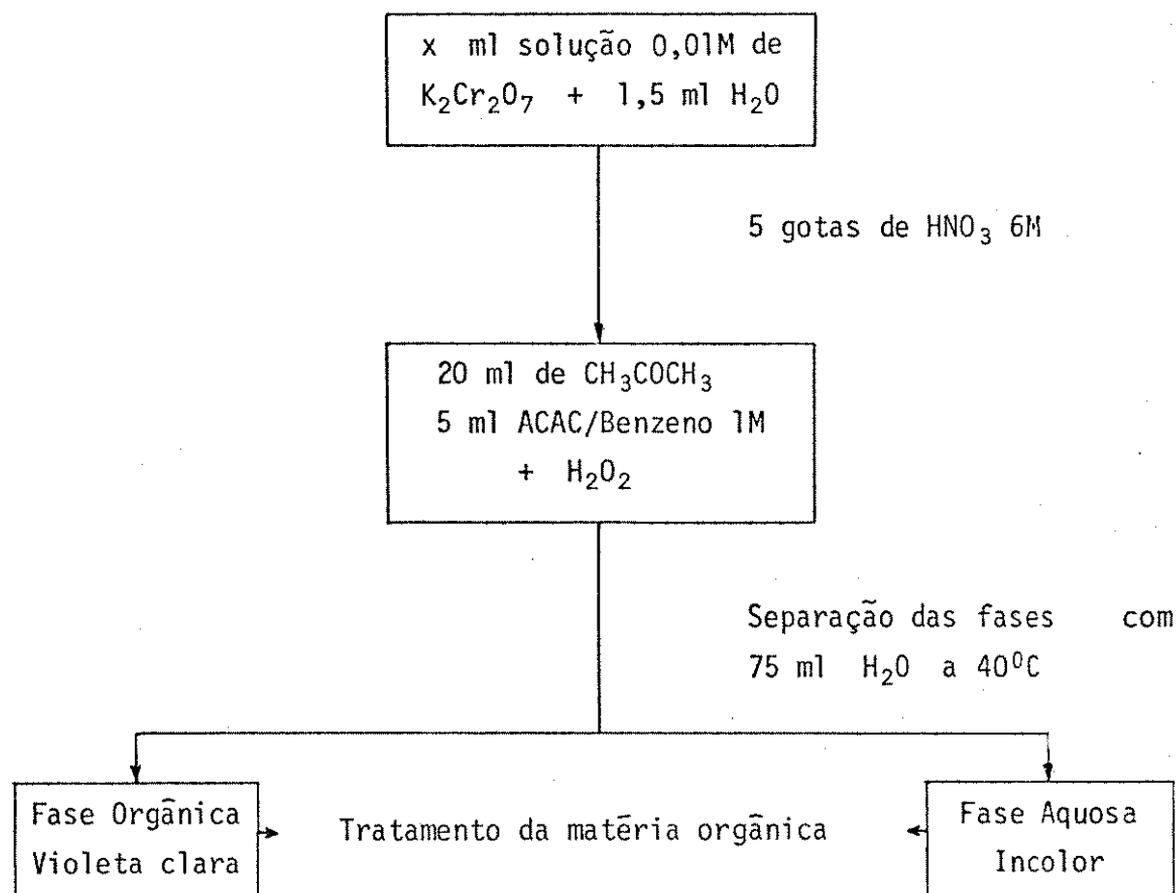
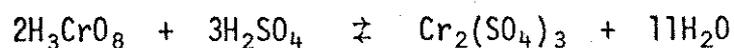
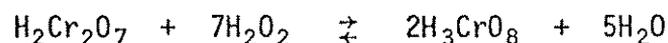


Figura 9 - Marcha Analítica para o íon crômio

ração. A fase aquosa apresentava-se incolor e a fase orgânica violeta claro. A eficiência de extração foi de 19%, sendo melhor extraído do que Cr(III), já que nesse pH_{fu} este íon não sofreu extração.

Segundo Vogel /59/ no tratamento de uma solução ácida de cromato com água oxigenada obtém-se uma solução de coloração azul intensa dos chamados ácidos percrômicos (HCrO_5 , H_3CrO_7 , H_3CrO_8 e $\text{H}_7\text{CrO}_{10}$). A solução azul é muito instável e se decompõem rapidamente produzindo oxigênio e uma solução de sal crômico. O composto azul é solúvel em éter, álcool amílico e acetato de etila podendo ser extraído facilmente da solução por meio desses solventes.



IV.4.3. Ensaio diversos com Co(III)

De acordo com Tabushi /57, 58/ a conversão do estado de valência em outro, modificará as propriedades de extração do elemento e conseqüentemente aumentará a seletividade da extração.

Assim, se o elemento não é extraído no seu estado de valência inicial, sua oxidação ou redução pode possibilitar sua separação por extração. Como exemplo, o autor cita o ion Co(II) que não é extraído como acetilacetato se acetilacetona e benzeno são usados como solventes. Devido a isto, pode-se separar Co(II), em pH 4, de vários elementos, tal como Fe(III), cujos acetilacetatos são facilmente extraídos. Depois desta extração, cobalto pode ser oxidado ao estado trivalente e extraído como acetilacetato, que é facilmente extraído com acetilacetona não diluído, mesmo em meio ácido.

Com o objetivo de verificarmos a influência do estado de oxidação do ion cobalto, oxidamos o ion Co(II) a Co(III), usando o seguinte procedimento: 0,25 ml de uma solução 2.000 ppm Co(II) + 1,25 ml de H₂O + 0,5 ml de solução 1% de Na₂CO₃ até pH aproximadamente igual a 6 em seguida 20 ml de acetona com agitação de 3 minutos + 1 ml de H₂O₂ (30 V) com agitação de 3 minutos e finalmente + 5 ml de quelante ACAC 1M em benzeno com agitação de 3 minutos. Em seguida fizemos a separação com 75 ml de H₂O a 40°C e 24°C com solução 0,5M de NH₄OH. A fase orgânica apresentava coloração esverdeada.

Os resultados obtidos em pH_{fu} aproximadamente igual a 7,5 foram:

- a) Eficiência de 8,8% quando separamos as fases com 75 ml de água a temperatura de 40°C.
- b) Eficiência de 6,9% quando separamos as fases com 75 ml de água a temperatura de 24°C.

Pelos ensaios realizados com Co(III) verificamos que, em nosso sistema FU, o estado de oxidação do ion, não influi na sua extração.

Para se ter certeza da oxidação completa de Co(II) a Co(III), modificamos o sistema anterior, isto é, usamos solução 1% de Na_2CO_3 ; H_2O_2 (120 V) e solução 5M de ACAC em benzeno. A fase orgânica, apresentava coloração esverdeada. A extração máxima de Co(III) obtida nesse ensaio foi de 13,8%, esse aumento da extração deve ter sido devido ao aumento da concentração do quelante como também o agente oxidante ser mais concentrado, em comparação aos ensaios dos itens a e b.

A fim de verificar se o complexo $\text{Co}(\text{ACAC})_3$ quando formado é facilmente extraído com solução 1M de ACAC em benzeno, resolvemos fazer a extração partindo do complexo puro, separando as fases com 75 ml de água à temperatura ambiente. Obtivemos uma eficiência aproximadamente de 94%, concordando com o trabalho de Steinbach /55/ que conseguiu 95-99% de extração com ACAC pura.

Concluimos que na extração por fase única do íon cobalto (II e III) com solução 1M de ACAC em benzeno, não houve formação do complexo. Stary e Hladky /53/ afirmaram que o equilíbrio de extração de magnésio, cobalto, molibdênio e níquel com soluções de acetilacetona requer várias horas para ser atingido.

A extração do Co(III) tem sido estudada por vários pesquisadores, dentre eles podemos destacar Schweitzer e Benson /45/ que fizeram um estudo sobre a cinética da extração de Co(III) com clorofórmio e acetilacetona, partindo de uma fase aquosa contendo o complexo tri-oxalato de Co(III). Neste estudo foi notado que a agitação é que governa o sistema. A inércia relativa do sistema já era esperada de acordo com a teorias de valência e do campo ligante. Os mesmos autores observaram uma acentuada aceleração na velocidade de extração quando Co(III) em solução como complexo inerte de oxalato $(\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3)^{-3}$ foi reduzido por magnésio e facilmente oxidado na presença de acetilacetona com rápida formação do acetilacetonato.

IV.5. Manganês

IV.5.1. Extração de Mn(II) em meio nítrico, variando o pH_{FU} e usando como quelante uma solução 1M de ACAC em benzeno.

As condições utilizadas para extração de Mn(II) foram as seguintes: Mn(II) = 500 μg , ACAC/Benzeno 1M = 5ml e Volume Total de FU = 27 ml.

O manganês também não apresentou extração pela técnica de fase única. Foram utilizados pH_{FU} igual a 1,7 e 4,8, com 0,0% de extração. Com pH_{FU} acima de 5 a fase orgânica apresentou-se turva em soluções mais alcalinas.

Estudos sobre β -dicetonatos feitos por Stary e Hladky /53/ mostraram que Co(II), Ni(II) e Mn(II) não são extraídos com solução 0,1M de acetilacetona em benzeno. Os nossos resultados concordam com os dos autores citados.

Mckaveney e Freiser /31/ em experimentos exploratórios mostraram a vantagem de usar uma mistura de clorofórmio e acetilacetona 1:1 na extração de metais. No caso de Mn(II) foi obtido 10% a 20% de eficiência, sendo usado como fase aquosa uma solução de ácido sulfúrico e o pH ajustado com hidróxido de amônio para valores de 5,5 a 6,5.

IV.5.2. Extração de Mn(II) com solução de separação alcalina.

Como mostram os resultados da Tabela 8 Mn(II) passou a ser extraído, embora em pequenas percentagens. A extração de Mn(II) foi facilitada, devido ao aumento do pH da solução de separação.

Shigematsu e Tabushi /46/ obtiveram cerca de 30% de extração de Mn(II) usando solução 0,1M de ACAC em clorofórmio em uma faixa relativamente alta de pH 9-10. Entretanto, os autores afirmaram ser duvidosa a presença de Mn(II) neste pH.

TABELA 8 - Extração de Mn(II) com ACAC, em FU, separando as fases com soluções de hidróxido de amônio

pH_{FU}: 6,0

Mn(II): 500 μ g ACAC/benzeno 1M: 5 ml

Volume Total da FU: 27 ml

NH ₄ OH (M)	%E
0,05	4,7
0,10	4,7
0,50	6,7

IV.6. Ferro

VI.6.1. Extração de Fe(IV) em meio nítrico, variando o pH_{fu} e usando como quelante uma solução 1M de ACAC em benzeno.

Nessa extração foi observada uma coloração vermelho intensa na fase única em pH_{fu} aproximadamente igual a 0,50, onde obtivemos uma baixa eficiência. Quando elevamos o pH_{fu} para 6 e 9, a fase única apresentou coloração laranja menos intensa e uma maior eficiência de extração. Os resultados por nós obtidos se encontram na Tabela 9.

TABELA 9 - Extração de Fe(III) com ACAC, em FU, em função do pH_{fu}
 Fe(III): 500 μg ACAC/Benzeno 1M: 5ml
 Volume Total de FU: 27 ml

pH_{fu}	%E
0,50	3
1,50	80
6,20	90
9,00	90

Essa relação entre a coloração da fase única e a eficiência de extração, fez com que nós estudássemos as curvas complexométricas do acetilacetato de Fe(III), que mostraremos em discussão posterior.

Trabalhos realizados por Stary e Ruzicka /54/ mostraram eficiência de 100% na extração de acetilacetato de Fe(III) com solução 0,1M de ACAC/Benzeno, usando o método de extra

ção convencional.

IV.6.2. Extração de Fe(III) com solução de separação alcalina.

Com Fe(III) extraía bem em meio alcalino, resolvemos verificar a influência de soluções de hidróxido de amônio quando usadas como meio de separação. Os resultados se encontram na Tabela 10.

TABELA 10 - Extração de Fe(III) com ACAC, em FU, separando as fases com soluções de hidróxido de amônio
 pH_{FU} : 6,0 Fe(III): 500 μg ACAC/Benzeno 1M: 5 ml
 Volume Total da FU: 27 ml

NH_4OH (M)	%E
0,05	80
0,10	80
0,50	80

Comparando os resultados das Tabelas 9 e 10 verificamos que o meio alcalino usado para separar as fases apresentou mais baixa eficiência de extração.

IV.6.3. Extração de Fe(III) em meio nítrico usando um sistema modificado.

O sistema modificado constou de uma redução da concentração do íon metálico e aumento do volume dos outros reagentes. Sendo obtida uma eficiência de 98% em pH_{FU} aproximadamente igual a 8,0. Concluímos que a relação molar $|\text{Fe(III)}|/|\text{ACAC}|$ e pH_{FU} influi na extração de acetilacetato fêrrico. Retornaremos a essa

parte quando discutirmos os espectros de Fe-ACAC.

Verificamos que o nosso trabalho está coerente com o de Tabushi /57/, pois este extraiu 100% de acetilacetato fêrrico, quando a concentração do reagente era de 0,05%. A que-
lação foi obtida em meio aquoso, antes da agitação com o solvente orgânico (CHCl_3) em pH 4,8 a 9,0.

Emeleus e Sharpe /11/ determinaram a constante de formação de acetilacetato de Fe(III), que foi facilmente extraído do meio aquoso por benzeno e clorofórmio.

A formação do composto envolve os dois equilíbrios:



A quantidade do complexo formado depende da concentração do íon hidrogênio, se o meio é muito ácido os íons de hidrogênio competem com íons Fe(III) com ânion de acetilacetona, se o meio é muito alcalino os íons hidroxila precipitam hidróxido de Fe(III) pouco solúvel ($K_{\text{Sp}} \approx 10^{-37}$). Segundo os autores na extração de Fe(III) com clorofórmio e acetilacetona, deve existir uma faixa de pH na qual a eficiência de extração é máxima.

No nosso estudo obtivemos 98% de extração usando o sistema fase única quando o pH_{fu} era mantido em torno de 8,0, confirmando também a existência de uma faixa de pH_{fu} na qual a eficiência da extração é máxima.

É interessante mencionar que as correlações de pH versus eficiência de extração são as mesmas medindo o pH em fase aquosa como fizeram Emeleus e Sharpe ou medindo-se o pH_{fu} como estabelecemos neste trabalho.

Em comparação com outros sistemas utilizados para extração de ferro em fase única, verificamos que o nosso apresentou um rendimento análogo aos estudados por Martins /25/ e Silva /47/. O primeiro utilizando água/cetona/benzeno e TTA 0,1M como

quelatos obteve 97% de extração em pH_{fu} 6,0. O segundo extraiu o ferro totalmente na faixa pH_{fu} 2 a 7, usando água/etanol/MIC e TTA 0,1M.

IV.6.4. Estudo do comportamento de complexação de Fe(III)-acetilacetona em fase única.

Na extração convencional /54/ o ferro é fácil e quantitativamente extraído. Em nosso estudo pela técnica de fase única, obtivemos uma extração de até 98%; entretanto para se obter este rendimento foram necessários vários ensaios e mudanças na técnica analítica. Ao compararmos nossos resultados com os obtidos nos sistemas de fase única empregando TTA como complexante /25, 47/, verificamos que nesses sistemas a extração de ferro é bem mais favorecida e facilitada pela técnica de fase única do que pela convencional. Nos sistemas Fe-TTA com água-acetona-benzeno /27/ e em água-álcool-MIC /47/, os autores obtiveram uma extração acima de 95% para concentrações do quelante da ordem de 10^{-2}M , enquanto que na extração convencional de Fe-TTA é necessário que a concentração do quelante seja em torno de $1,5 \times 10^{-1}\text{M}$, para se obter uma eficiente extração. Dessa forma verificamos que no sistema fase única com TTA a concentração do quelante é cerca de 20 vezes menor, o que demonstra a validade do método.

Ao iniciarmos o estudo do comportamento de ACAC em fase única, supunhamos que também esse quelante fosse apresentar resultados superiores ou mais vantajosos do que os obtidos na extração convencional. Entretanto os resultados referentes aos metais por nós estudados não confirmaram este fato.

No caso específico do ferro, que forma um complexo fortemente colorido, várias anomalias foram observadas durante nossos estudos. Dentre elas podemos citar que somente em pH_{fu} próximo a 8,0 a extração atinge o valor máximo, enquanto que para o complexo com TTA em pH_{fu} próximo a 2,0 a extração é quase completa /27/. Um segundo fato foi observado em nossas extrações, isto é, em pH_{fu} baixo, próximo a 0,50, a fase única apresentava uma coloração vermelha intensa e baixos resultados de extração. Ao elevarmos o pH_{fu} até aproximadamente 6,0 houve uma mudança na coloração, para laranja, menos intensa, apresentando alto rendimento. Esse fenômeno não foi observado nas ex-

trações com o emprego de TTA.

Em vista disso, resolvemos estudar mais de talhadamente o complexo Fe-ACAC, visando esclarecer o que ocorre na fase única. Esse estudo foi feito pela comparação dos espectros de Fe-ACAC em fase orgânica em diferentes concentrações e também em fase única.

Zebroski /61/ estudando os complexos de acetilacetatos de ferro, verificou que os espectros de soluções, medidos em uma faixa de valores de razão R (cetona livre/íon hidrogênio), controla o grau do complexo formado. O comprimento de onda do pico no visível varia em altura e posição quando R aumenta, enquanto que perto do ultravioleta o pico em 364 nm é distintamente resolvido e varia apenas na altura. Os resultados encontram-se na Tabela 11.

TABELA 11 - Valores correspondentes aos espectros de acetilacetatos de ferro.*

Complexos	ACAC (M)	ACAC/Fe	pH	Comprimentos de onda		Absorbância	
				$\lambda_{1\max}$ (nm)	$\lambda_{2\max}$ (nm)	A ₁	A ₂
Fe(ACAC) ⁺⁺	4,00X10 ⁻⁴	0,808	2	492	335	0,15	0,09
	6,94X10 ⁻³	13,880	2	465	335	0,39	0,30
	68,00X10 ⁻³	136,00	2	460	335	0,61	0,63
Fe(ACAC) ₃	30,00X10 ⁻³	100,00	9,89	440	335	0,98	-

* ZEBROSKI, E.L. /61/.

O mesmo autor verificou que para pequenos valores de R o pico visível cresce em proporção a R em um comprimento de onda máximo constante, 492 nm. Em valores maiores de R o pico atinge um limite em comprimento de onda a 440 nm e uma máxima amplitude. Tanto o comprimento de onda como a absorbância do pico variam continuamente.

te para valores intermediários de R. A absorção inicial pode ser precisamente descrita pelo equilíbrio para a formação de $\text{Fe}(\text{ACAC})^{++}$. A absorção numa razão maior parece ser devido à formação de $\text{Fe}(\text{ACAC})_3$, por dois motivos: primeiro por ser o espectro quase idêntico ao do complexo $\text{Fe}(\text{ACAC})_3$ em benzeno ($\lambda = 438 \text{ nm}$), segundo pelo grupo quelante ocupar duas posições na esfera de coordenação.

IV.6.5. Espectros de absorção óptica em fase orgânica após a extração.

Em seguida estudamos os espectros de absorção óptica em fase orgânica após a extração do complexo Fe-ACAC. Estes espectros foram feitos em pH_{fu} aproximadamente igual a 8,0, regulados com hidróxido de amônio e com solução de ácido acético/acetato de sódio (Figura 10). Na tabela a seguir encontram-se os valores relativos a Figura 10.

TABELA 12 - Valores dos comprimentos de onda máximo e absorbância de Fe(III) em fase orgânica após a extração.

Fe(III): $500 \mu\text{g}$ pH_{fu} : 8,0

Ácido acético	NH_4OH	Comprimentos de onda		Absorbância	
		$\lambda_{1\text{max}}$ (nm)	$\lambda_{2\text{max}}$ (nm)	A_1	A_2
Acetato de sódio					
+		430	350	0,98	0,82
	+	430	350	0,81	0,69

Soluções alcalinas usadas para elevar o pH_{fu} não alteraram os comprimentos de onda máximo. A eficiência da extração foi a mesma nas duas condições, cerca de 90%. Comparando os nossos resultados com os de Zebroski /61/ verificamos que houve formação do complexo $\text{Fe}(\text{ACAC})_3$, cujos comprimentos de onda máximo estão em

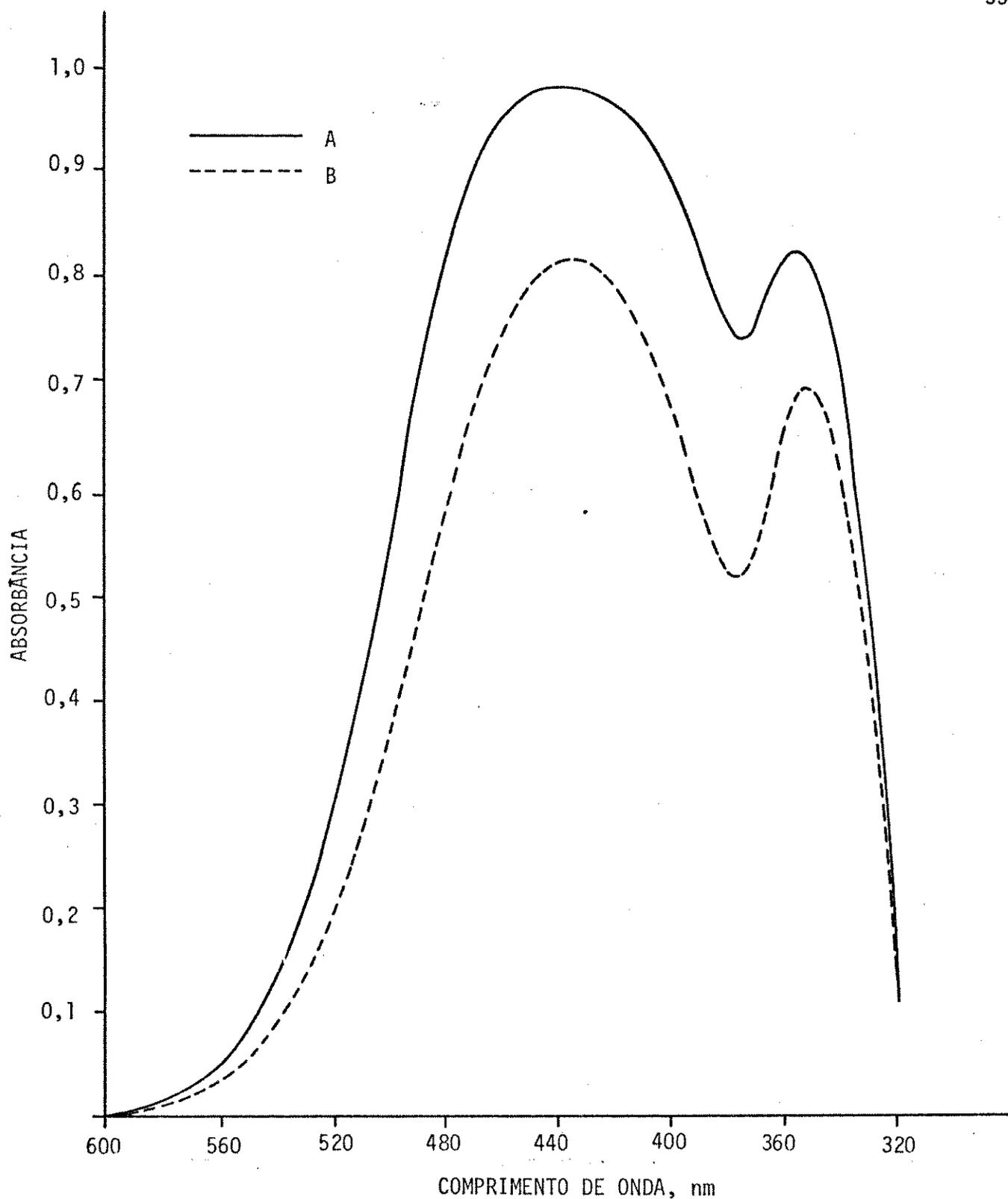


FIGURA 10 - Espectros de absorção óptica de Fe(III) em fase orgânica após extração pH_{fU} : 8,0.

Referência: fase orgânica do branco

A - Fe(III): $500\mu\text{g}$

Elevação do pH_{fU} com AcNa/ CH_3COOH

B - Fe(III): $500\mu\text{g}$

Elevação do pH_{fU} com NH_3

torno de 335 e 440 nm, embora esta comparação não possa ser rigorosa, pois os dados obtidos pelo referido autor foram em meio aquoso.

A Figura 11 apresenta espectros da fase orgânica após a extração do complexo Fe-ACAC em pH_{fu} aproximadamente igual a 8,0. Nesse estudo usamos o mesmo procedimento, variando somente a quantidade de Fe(III) em que usamos 250 e 500 μg . Embora tenhamos usado uma relação ACAC/Fe(III) duas vezes maior, que é um excesso considerável, os espectros não mostraram diferenças quanto aos comprimentos de onda máximo. Nossos resultados estão de acordo com os obtidos por Barnum /1/ quando estudou acetilacetato de Fe(III) encontrando os seguintes valores das bandas de absorção 353 e 434 nm para λ_2 e λ_1 , o que mostra a formação do complexo $\text{Fe}(\text{ACAC})_3$. Os valores correspondentes a Figura 11 encontram-se na Tabela 13.

TABELA 13 - Valores dos comprimentos de onda máximo e absorbância de Fe(III) em fase orgânica após a extração em função de ACAC/Fe(III) em pH_{fu} : 8,0
moles de ACAC: $4,85 \times 10^{-2}$

moles de Fe(III)	ACAC Fe(III)	Comprimentos de onda		Absorbância		Fase Orgânica
		$\lambda_{1\text{max}}$ (nm)	$\lambda_{2\text{max}}$ (nm)	A_1	A_2	
$4,45 \times 10^{-6}$	$1,1 \times 10^4$	430	350	0,47	0,46	amarela
$8,90 \times 10^{-6}$	$2,2 \times 10^4$	430	350	0,81	0,81	amarela - alaranjada

Foi feito também um estudo variando a concentração do quelante ACAC/benzeno para verificar se haveriam modificações na formação do complexo. Os espectros estão ilustrados na Figura 12, e os valores correspondentes estão contidos na Tabela 14.

Os dados obtidos variando a relação ACAC/Fe(III) nos permitiu verificar que não ocorreu mudanças nos compri

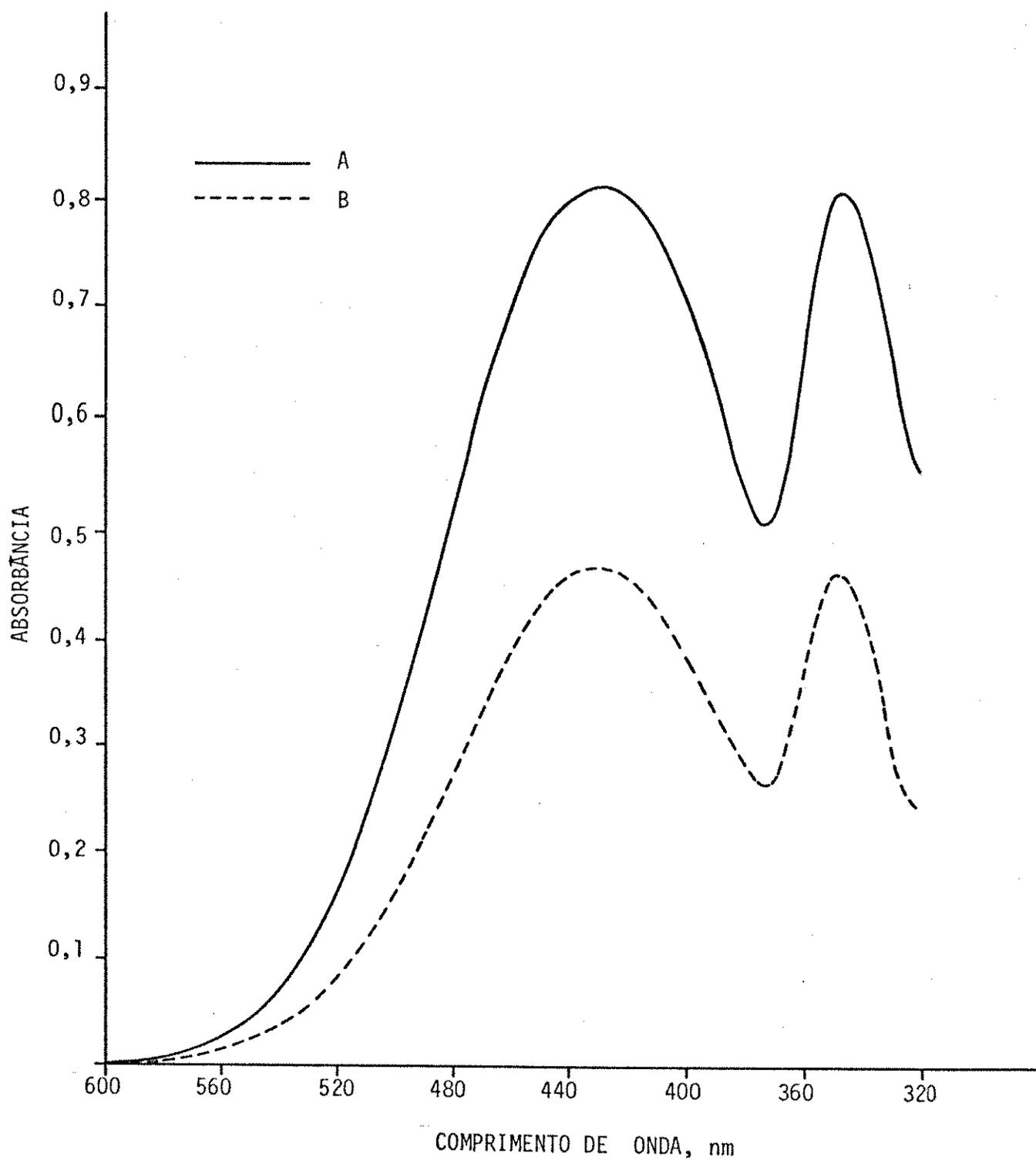


FIGURA 11 - Espectros de absorção óptica de Fe(III) em fase orgânica após a extração, variando ACAC/Fe(III) em $\text{pH}_{fu} = 8,0$
 Referência: fase orgânica do branco

A - Fe(III): $500\mu\text{g}$ ACAC/Fe(III): $2,2 \times 10^4$
 fase orgânica: amarela alaranjada

B - Fe(III): $250\mu\text{g}$ ACAC/Fe(III): $1,1 \times 10^4$
 fase orgânica: amarela

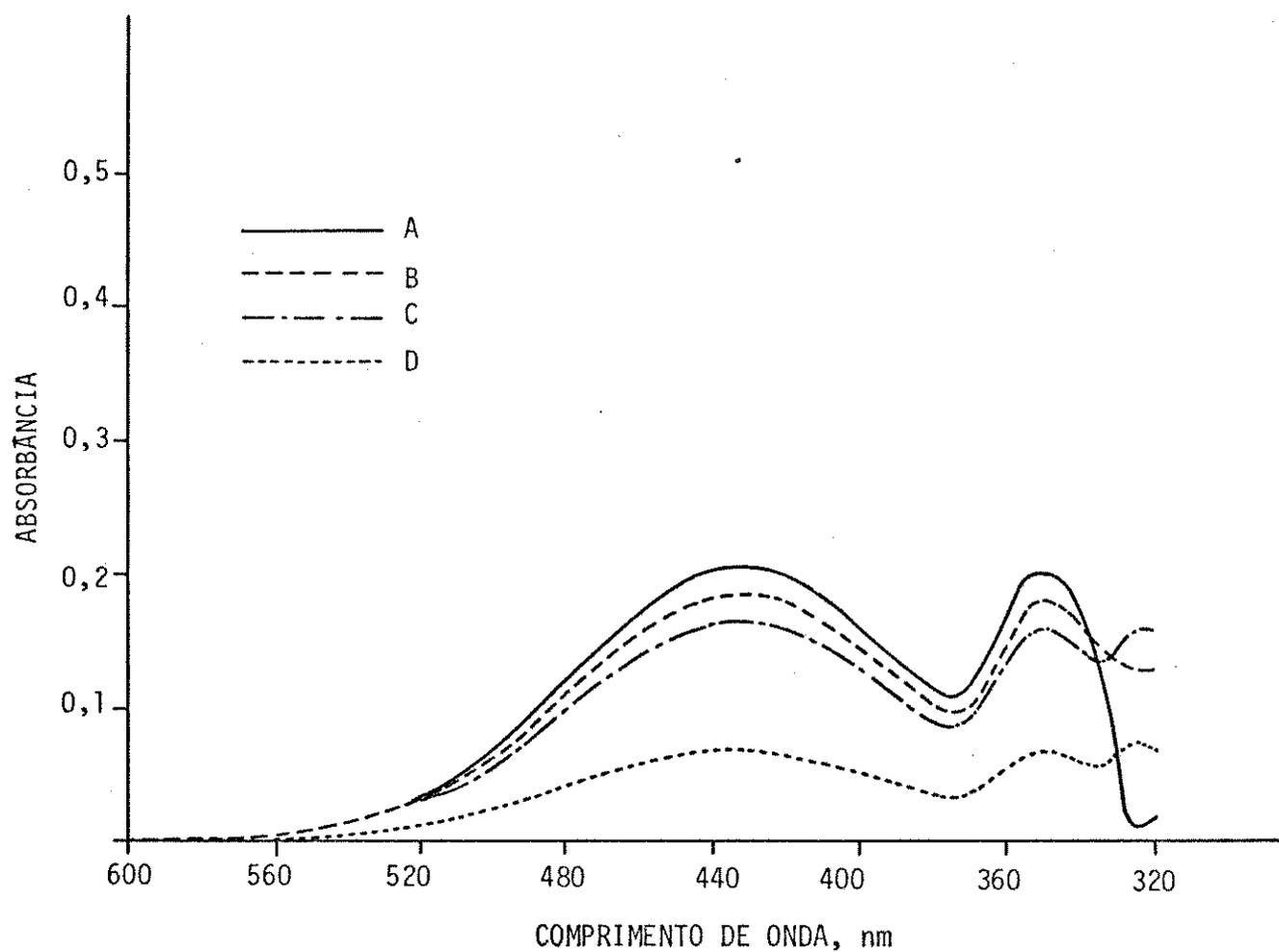


FIGURA 12 - Espectros de absorção óptica de Fe(III) em fase orgânica após a extração, variando a concentração do quelante em pH_{Fu} aproximadamente igual a 6,7.

Referência: fase orgânica após a extração

A - Moles de ACAC: $1,78 \times 10^{-3}$

B - Moles de ACAC: $1,78 \times 10^{-4}$

C - Moles de ACAC: $1,78 \times 10^{-5}$

D - Moles de ACAC: $8,92 \times 10^{-6}$

TABELA 14 - Valores dos comprimentos de onda máximo e absorbância de Fe(III) em fase orgânica após a extração em função de moles de ACAC no pH_{fu} : 6,7
 moles Fe(III): $1,78 \times 10^{-6}$
 Fe(III): $100\mu\text{g}$

ACAC (moles)	ACAC Fe(III)	Comprimentos de onda		Absorbância	
		$\lambda_{1\text{max}}$ (nm)	$\lambda_{2\text{max}}$ (nm)	A_1	A_2
$1,78 \times 10^{-3}$	$10^3:1$	430	350	0,200	0,200
$1,78 \times 10^{-4}$	$10^2:1$	430	350	0,180	0,175
$1,78 \times 10^{-5}$	$10 :1$	430	350	0,165	0,160
$8,92 \times 10^{-6}$	$5 :1$	430	350	0,065	0,060

mentos de onda máximo, havendo portanto a formação do complexo $\text{Fe}(\text{ACAC})_3$ em pH_{fu} 6,7. Esses dados são relevantes pois demonstram que mesmo variando a razão ACAC/Fe(III) a localização dos picos indica que o complexo formado deve ser o mesmo. Quando a razão foi de 5:1, observamos que as absorbâncias foram três vezes menores em relação a maior razão ACAC/Fe(III) por nós utilizada. Provavelmente, houve formação de outros complexos além de $\text{Fe}(\text{ACAC})_3$.

Passamos a seguir a estudar o comportamento do complexo em fase orgânica após a extração imediata em pH_{fu} igual a 8,0 em função do tempo de repouso, conforme a Figura 13 e os seus valores estão apresentados na Tabela 15.

Os espectros até 2 horas não apresentaram modificações, mostrando que durante este tempo poderão ser realizados quaisquer estudos na fase orgânica. Entretanto, com 5 horas de repouso, os espectros se modificaram apresentando um deslocamento do comprimento de onda máximo (λ_2). Devemos ressaltar que embora houvesse variações nas horas de repouso, as soluções permaneceram com a colora-

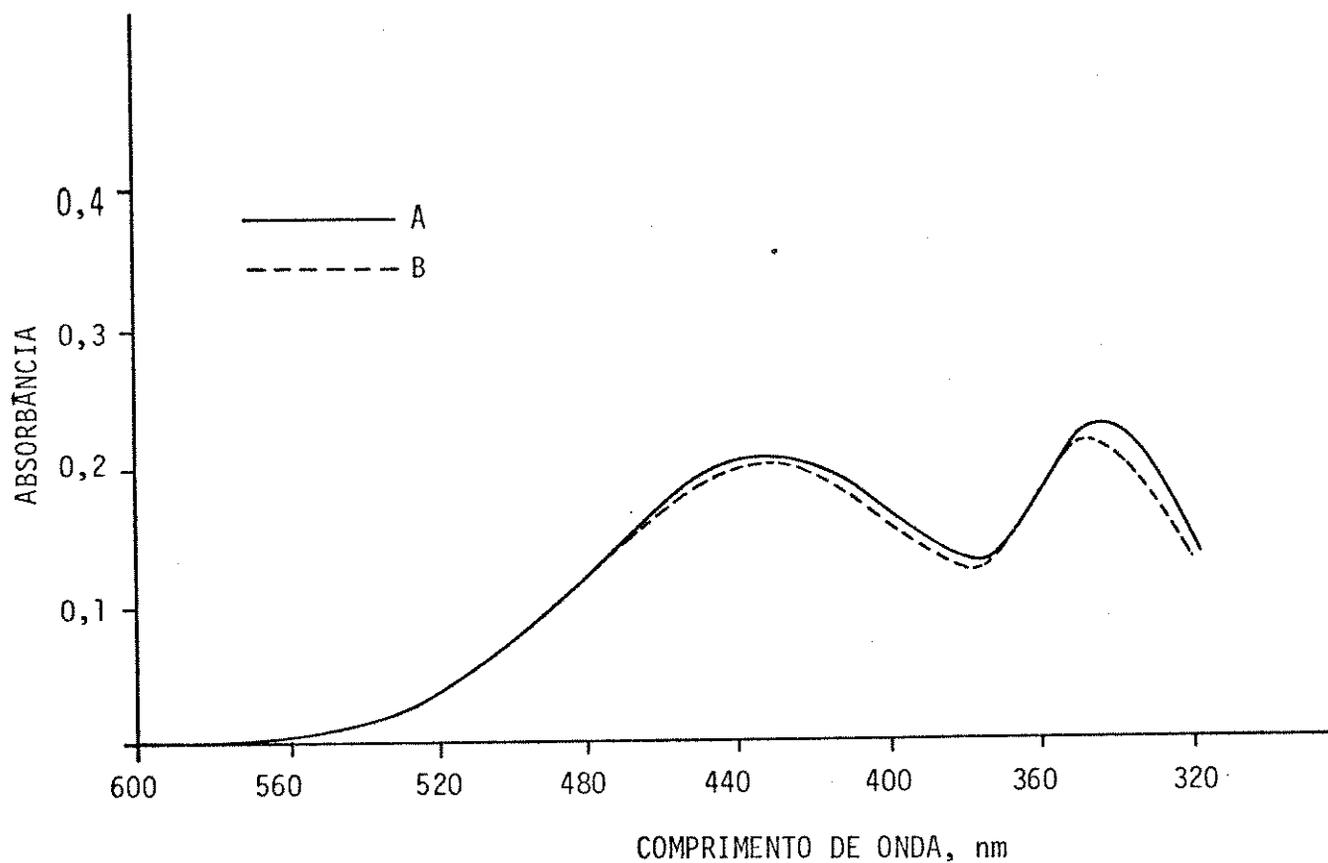


FIGURA 13 - Espectros de absorção óptica de Fe(III) em fase orgânica após a extração variando o tempo de repouso pH_{fu} inicial: 8,0

Referência: fase orgânica do branco

A - Tempo de repouso: 0:00h e 2:00h

B - Tempo de repouso: 5:00h

TABELA 15 - Valores dos comprimentos de onda máximo e absorbância de Fe(III) em fase orgânica após a extração, em função do tempo de repouso.

Fe(III). 100 μ g pH_{fu}: 8,0

Tempo de repouso (h)	Comprimentos de onda		Absorbância	
	λ_{1max}	λ_{2max}	A ₁	A ₂
	(nm)	(nm)		
0	430	350	0,20	0,21
2	430	350	0,20	0,21
5	430	340	0,21	0,23

ção amarelada. Os comprimentos de onda máximo obtidos indicam a formação do complexo Fe(ACAC)₃.

IV.6.6. Espectros de absorção óptica em fase única.

Dado que a fase única apresenta grande afastamento de um comportamento aquoso, pela presença de benzeno e acetona em largas proporções, resolvemos estudar o comportamento de Fe(III) nesse sistema através de espectros de absorção óptica.

A Figura 14 mostra varios espectros em fase única de ACAC com 1000,00 μ g de Fe(III) e em diferentes pH_{fu}, os seus valores estão na Tabela 16.

O comportamento do complexo Fe-ACAC em fase única de coloração vermelha em pH_{fu} igual a 0,5, apresentou um comprimento de onda máximo (λ_1) em torno de 470 nm, indicando provavelmente a formação do complexo Fe(ACAC)⁺⁺, dificultando a extração do íon para a fase orgânica. Zebroski /61/ verificou que em pH igual a 2,0 usando a razão ACAC/Fe de 0,808 os comprimentos de onda máximo fo-

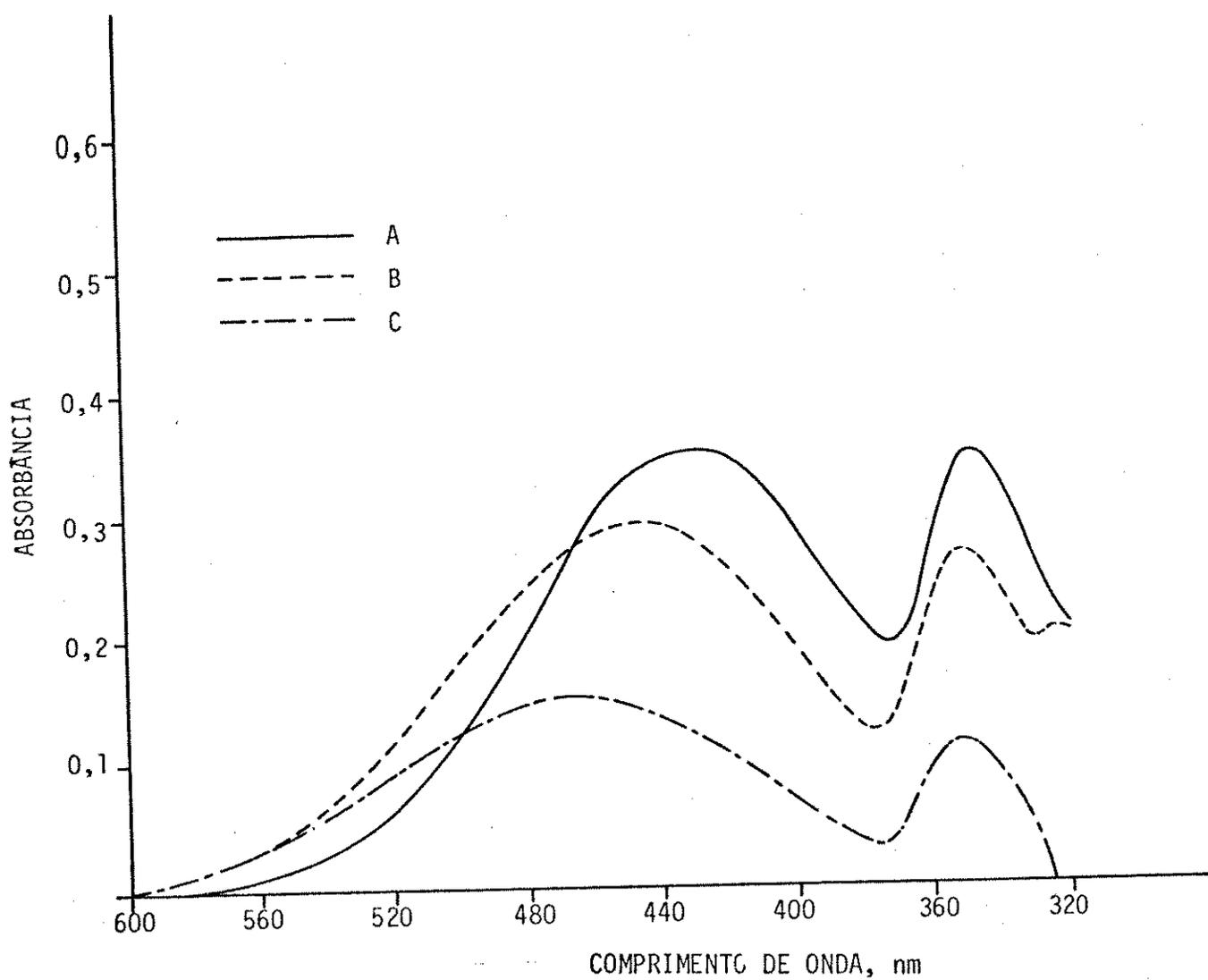


FIGURA 14 - Espectros de absorção óptica de Fe(III) em fase única com ACAC, em diferentes pH_{fu}
Referência: fase única com ACAC
A - pH_{fu} : 0,5
B - pH_{fu} : 1,6
C - pH_{fu} : 7,8

TABELA 16 - Valores dos comprimentos de onda máximo e absorbância de Fe(III) com ACAC, em FU, contendo $1000\mu\text{g}$ de ferro, em função do pH_{FU} .

ACAC/Fe(III): $2,75 \times 10^4$

Volume Total da FU: 27 ml

pH_{FU}	Comprimentos de onda		Absorbância	
	$\lambda_{1\text{max}}$ (nm)	$\lambda_{2\text{max}}$ (nm)	A_1	A_2
0,5	470	350	0,16	0,12
1,6	450	350	0,30	0,27
7,8	430	350	0,35	0,35

ram ($\lambda_1 = 492 \text{ nm}$ e $\lambda_2 = 335 \text{ nm}$), que são bem próximos aos obtidos neste trabalho em pH_{FU} igual a 0,5. A medida em que elevamos o pH_{FU} o comprimento de onda máximo (λ_1) foi decrescendo até 430 nm em pH_{FU} 7,8 formando o complexo $\text{Fe}(\text{ACAC})_3$, facilitando deste modo a extração do íon.

Comparando os dados obtidos em pH_{FU} igual 7,8 com os da fase orgânica (Tabela 15), verificamos que apresentam os mesmos comprimentos de onda máximo, o que indica a formação do complexo $\text{Fe}(\text{ACAC})_3$ em ambas as fases estudadas.

Para uma menor quantidade de Fe(III) em fase única e em diferentes pH_{FU} , observamos que a partir do 2,2 o comprimento de onda máximo (λ_1) é de 430 nm, ocorrendo a formação do complexo $\text{Fe}(\text{ACAC})_3$. Os espectros encontram-se na Figura 15 e os valores correspondentes na Tabela 17.

Continuamos nosso estudo usando várias concentrações do quelante em pH_{FU} igual a 6,7 onde foi obtido uma maior eficiência de extração, cerca de 98%, quando usamos ACAC/benzeno 1M. Este estudo foi feito verificando a formação do complexo Fe-ACAC através de espectros de absorção óptica de Fe(III) em fase única com ACAC (Figura 16). Os valores correspondentes encontram-se na Tabela 18.

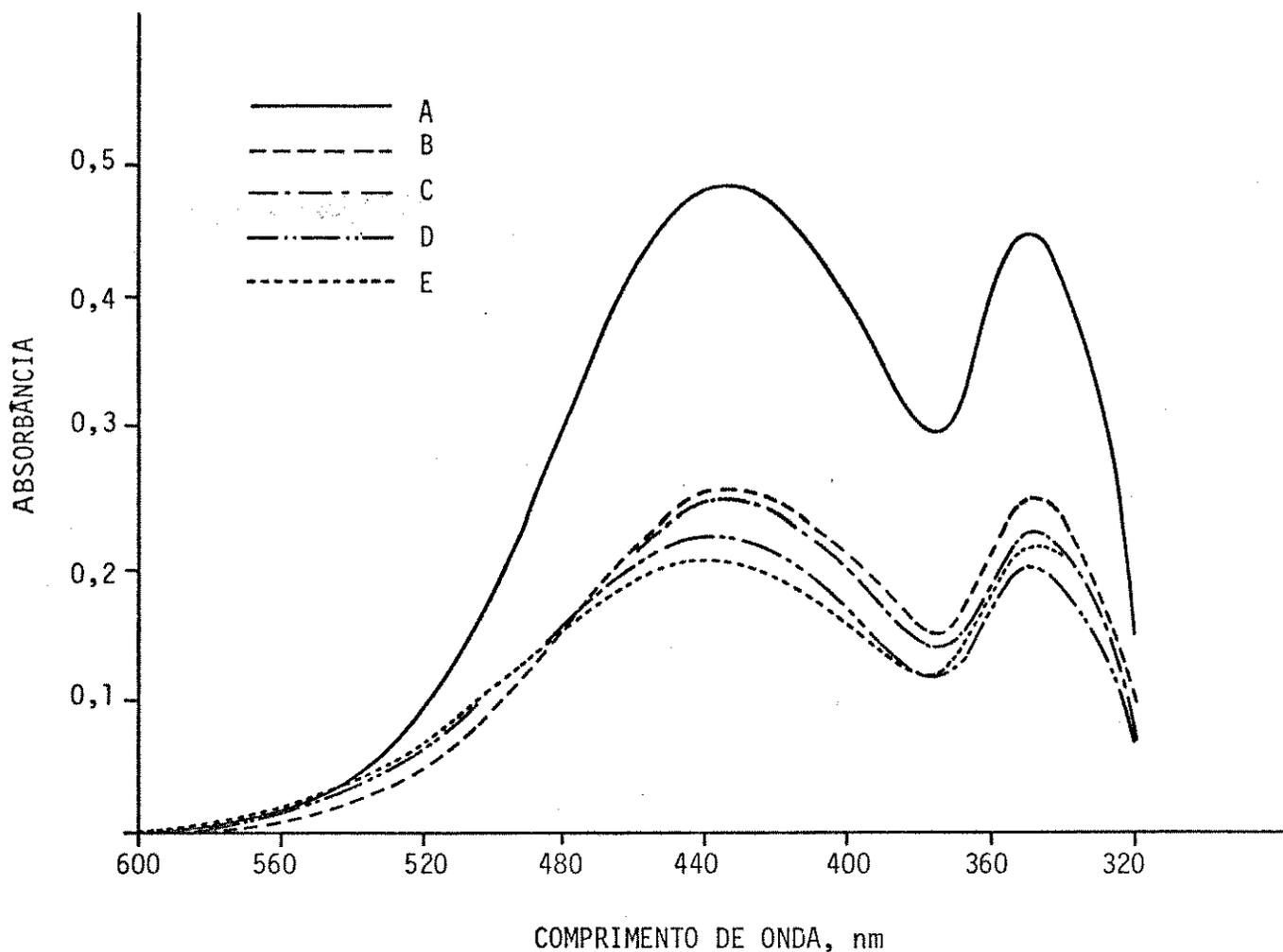


FIGURA 15 - Espectros de absorção óptica de Fe(III) em fase única com ACAC, em diferentes sistemas e pH_{fu}
Referência: fase única com ACAC

A - Sistema I: Fe(III): 250 μg
2,0 ml de água + 20 ml de acetona +
+ 5 ml de ACAC/benzeno (1M)
 pH_{fu} : 8,2

B - Sistema II: Fe(III): 250 μg
4 ml de água + 40 ml de acetona +
+ 10 ml de ACAC/benzeno (1M)
 pH_{fu} : 7,9

C - Mesmo Sistema II
 pH_{fu} : 2,2

D - Mesmo Sistema II
 pH_{fu} : 1,0

E - Mesmo Sistema II
 pH_{fu} : 1,2

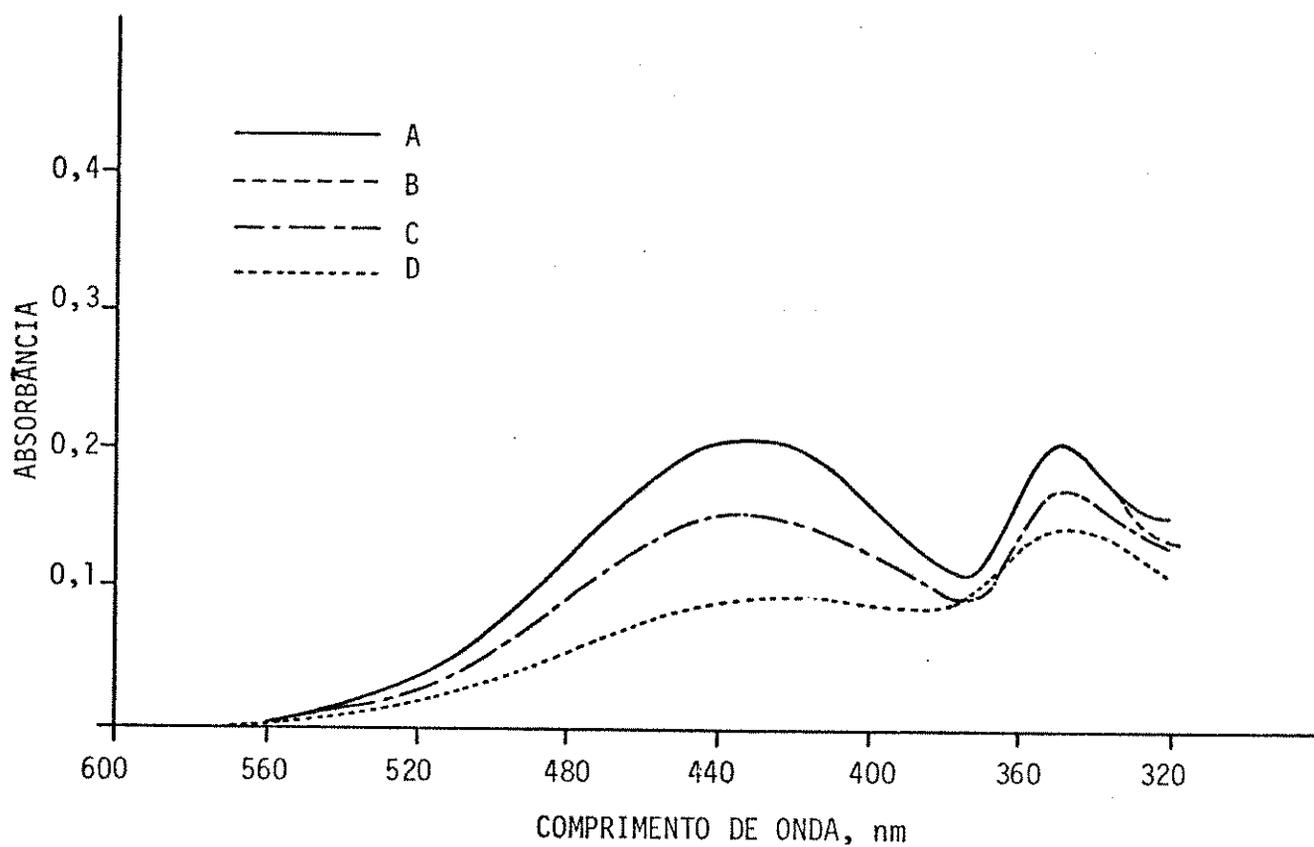


FIGURA 16 - Espectros de absorção óptica de Fe(III) em fase única com ACAC, variando a concentração do quelante em pH_{fu} aproximadamente igual 6,7.

Referência: fase única com ACAC

A - Moles de ACAC: $1,78 \times 10^{-3}$

B - Moles de ACAC: $1,78 \times 10^{-4}$

C - Moles de ACAC: $1,78 \times 10^{-5}$

D - Moles de ACAC: $8,92 \times 10^{-6}$

TABELA 17 - Valores dos comprimentos de onda máximo e absorbância de Fe(III) com ACAC, em FU, contendo 250 μ g de ferro, em função do pH_{FU}.
Volume Total da FU: 54 ml

pH _{FU}	Comprimentos de onda		Absorbância	
	$\lambda_{1\max}$ (nm)	$\lambda_{2\max}$ (nm)	A ₁	A ₂
1,0	440	350	0,220	0,200
1,2	440	350	0,205	0,215
2,2	430	350	0,245	0,225
7,9	430	350	0,250	0,240
8,2*	430	350	0,480	0,440

* volume total da FU: 27 ml

TABELA 18 - Valores dos comprimentos de onda máximo e absorbância de Fe(III) em FU, em função de ACAC/Fe(III) no pH_{FU}: 6,7
moles de Fe(III): 1,78 X 10⁻⁶
Fe(III): 100 μ g

ACAC (moles)	ACAC Fe(III)	Comprimentos de onda		Absorbância	
		$\lambda_{1\max}$ (nm)	$\lambda_{2\max}$ (nm)	A ₁	A ₂
1,78 X 10 ⁻³	10 ³ :1	430	350	0,210	0,210
1,78 X 10 ⁻⁴	10 ² :1	430	350	0,210	0,210
1,78 X 10 ⁻⁵	10 :1	430	350	0,150	0,170
8,92 X 10 ⁻⁶	5 :1	430	350	0,095	0,145

A variação da razão ACAC/Fe(III) usada neste trabalho, não apresentou deslocamento dos comprimentos de onda máximo, indicando assim espectros característicos do complexo $\text{Fe}(\text{ACAC})_3$.

Como o pH_{fu} influi na formação do complexo estudamos a variação de ACAC/Fe(III) em pH_{fu} aproximadamente igual a 2,0. Os espectros encontram-se na Figura 17 e os valores na Tabela 19.

TABELA 19 - Valores dos comprimentos de onda máximo e absorvância de Fe(III) em FU, em função da ACAC/Fe(III) em pH_{fu} : 2,0
moles Fe(III): $1,78 \times 10^{-6}$
Fe(III): $100 \mu\text{g}$

ACAC (moles)	ACAC Fe(III)	Comprimentos de onda		Absorvância	
		$\lambda_{1\text{max}}$ (nm)	$\lambda_{2\text{max}}$ (nm)	A_1	A_2
$1,78 \times 10^{-3}$	$10^3:1$	440	350	0,180	0,170
$1,78 \times 10^{-4}$	$10^2:1$	450	350	0,130	0,120
$1,78 \times 10^{-5}$	10 :1	460	350	0,100	0,080
$5,96 \times 10^{-6}$	3 :1	460	350	0,050	0,075
$3,57 \times 10^{-6}$	2 :1	470	350	0,040	0,055
$1,78 \times 10^{-6*}$	1 :1	-	-	-	-

* O espectro não apresentou picos bem resolvidos.

De acordo com esta tabela, verificamos um deslocamento do primeiro comprimento de onda máximo à medida que se vai diminuindo a relação molar ACAC/Fe(III), ocorrendo provavelmente a formação do complexo $\text{Fe}(\text{ACAC})^{++}$, mesmo em razão molar mais alta, indicando portanto que em pH_{fu} igual a 2,0 há uma mistura de complexos.

Com o objetivo de verificarmos a influência do tempo de repouso na formação do complexo Fe-ACAC em fase

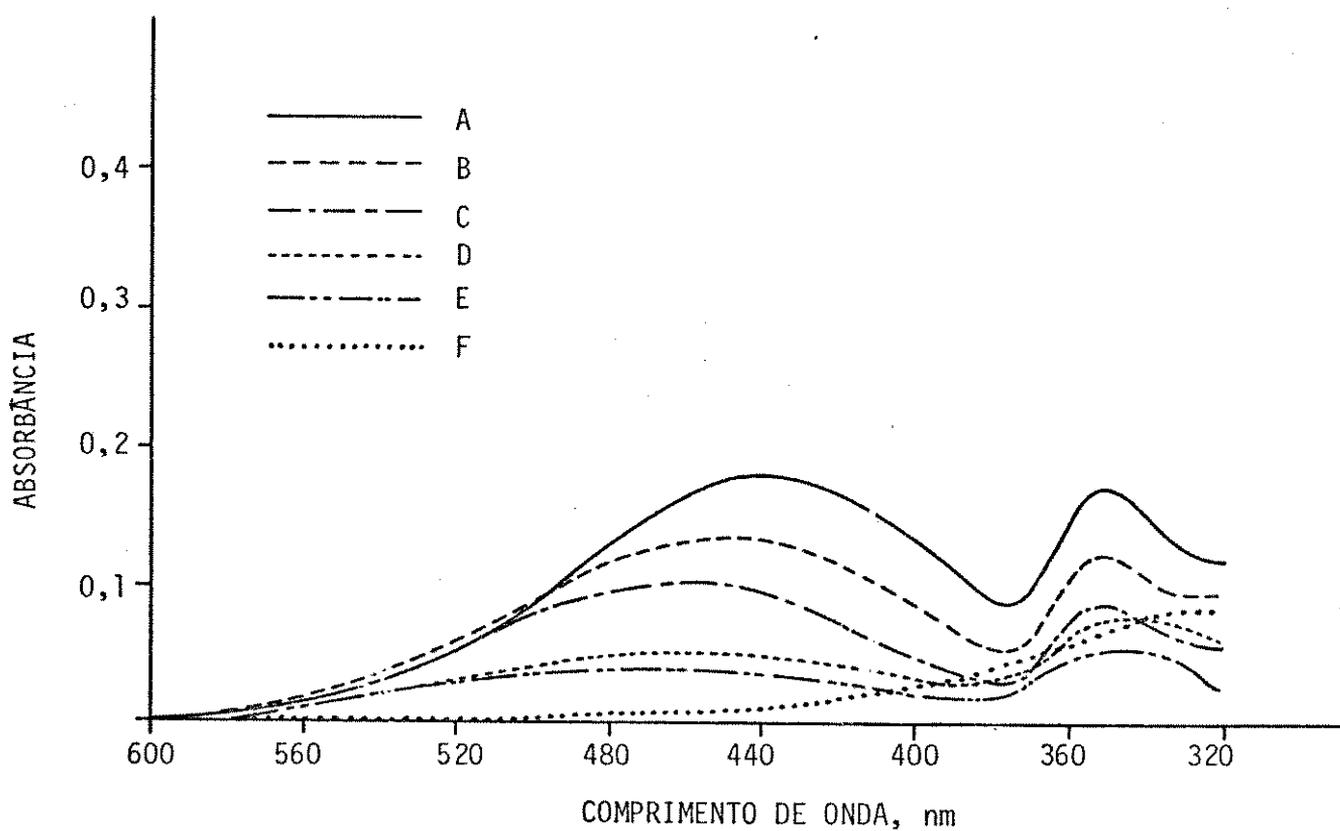


FIGURA 17 - Espectros de absorção óptica de Fe(III) em fase única com ACAC, variando a concentração do quelante em pH_{fu} aproximadamente igual a 2,0.

Referência: fase única com ACAC

A - Moles de ACAC: $1,78 \times 10^{-3}$

B - Moles de ACAC: $1,78 \times 10^{-4}$

C - Moles de ACAC: $1,78 \times 10^{-5}$

D - Moles de ACAC: $5,96 \times 10^{-6}$

E - Moles de ACAC: $3,57 \times 10^{-6}$

F - Moles de ACAC: $1,78 \times 10^{-6}$

única, resolvemos observar este comportamento através de espectros de absorção óptica. Neste estudo usamos 250 μ g de Fe(III) em fase única com ACAC em pH_{fu} inicial de 8,6 e medimos as variações ocorridas com o tempo de repouso (Figura 18), constando na Tabela 20 os valores correspondentes.

TABELA 20 - Valores dos comprimentos de onda máximo e absorbância de Fe(III) com ACAC, em FU, em função do tempo de repouso.
Fe(III): 250 μ g
pH_{fu} inicial: 8,60
Volume Total da FU: 27 ml

Tempo de repouso (h)	pH _{fu} final	Comprimentos de onda		Absorbância	
		λ_{1max} (nm)	λ_{2max} (nm)	A ₁	A ₂
0	8,60	430	350	0,48	0,44
18:00	8,80	410	350	0,61	0,80
21:15	7,70	410	350	0,70	0,80
23:15	7,50	410	350	0,78	0,82
43:15	5,40	400	-	0,98	.

Como mostram os resultados desta tabela, a medida que se aumenta o tempo de repouso, o pH_{fu} vai baixando como também o comprimento de onda máximo (λ_1), ocorrendo desta forma uma mistura de complexos.

O estudo do comportamento do complexo Fe-ACAC através de medidas espectrofotométricas na região do visível permitiu-nos as seguintes conclusões:

- o meio de elevar o pH_{fu} não influi na formação do complexo, quando usamos solução de hidróxido de amônio e uma solução tampão de ácido acético

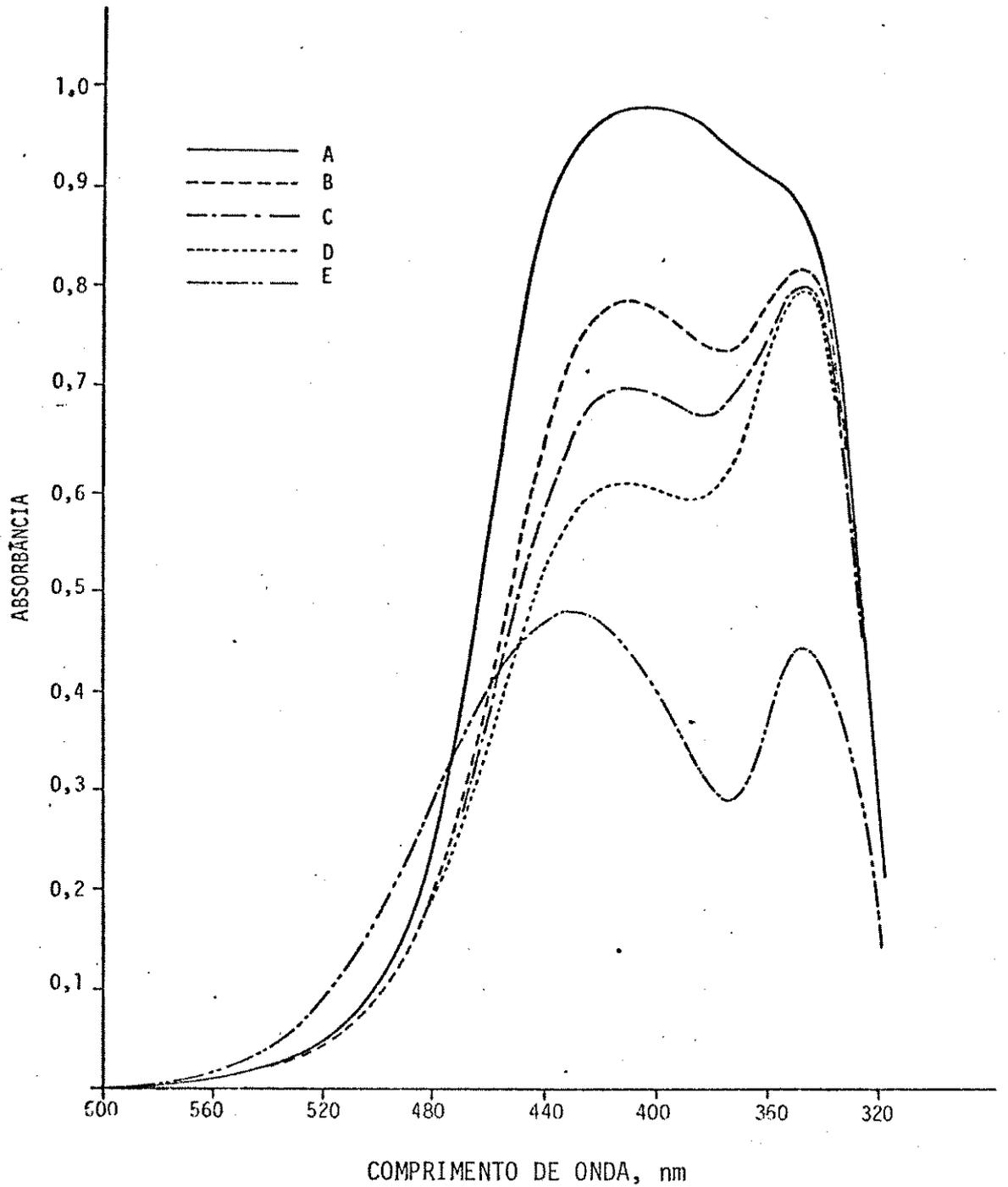


FIGURA 18 - Espectros de absorção óptica de Fe(III) em fase única com ACAC, variando o tempo de repouso em pH_{fu} inicial: 8,6

Referência: fase única com ACAC

A - Tempo de repouso: 43h15min

B - Tempo de repouso: 23h15min

C - Tempo de repouso: 21h15min

D - Tempo de repouso: 18h

E - Tempo de repouso: 0 h

co/ acetato de sódio. Os espectros mostraram picos característicos de $\text{Fe}(\text{ACAC})_3$.

- os espectros em fase orgânica após a extração, variando a concentração do íon metálico e do quelante em pH_{fu} 6,7 e 8,0 indicaram a formação do complexo neutro.
- em relação ao tempo de repouso, verificamos que somente a partir de 5 horas, é que houve modificações nos espectros.
- em pH_{fu} 0,5 e 1,6 em fase única, usando $1000\mu\text{g}$ de $\text{Fe}(\text{III})$ os espectros apresentaram deslocamento nos comprimentos de onda máximo, o que não ocorreu em pH_{fu} igual a 7,8.
- usando $250\mu\text{g}$ de $\text{Fe}(\text{III})$ em fase única nos seguintes pH_{fu} : 1,0, 1,2, 2,2, 7,9 e 8,2, apenas os dois primeiros apresentaram deslocamentos nos comprimentos de onda máximo (λ_1).
- relacionando moles de ACAC com moles de $\text{Fe}(\text{III})$ nas proporções: $10^3:1$; $10^2:1$; $10:1$ e $5:1$ não encontramos modificações nos espectros na fase orgânica e fase única em pH_{fu} aproximadamente igual a 6,7.

CAPÍTULO V

Considerações Gerais sobre o Sistema
Água-acetona-benzeno e acetilacetona.

Os trabalhos anteriores no sistema de extração por fase única /7, 25, 47/ mostraram que é arriscado fazer-se qualquer previsão sobre um possível comportamento dos íons metálicos frente à extração. Diferindo fundamentalmente da extração convencional, no mecanismo de complexação e de extração, a técnica de fase única deixa em aberto uma série de possibilidades nem sempre presentes na extração convencional.

No caso presente, ao empregarmos ACAC como agente quelante, o fato de que Fe(III) apresenta em FU complexos inferiores quando em baixos valores de pH_{FU} , verificamos um comportamento que não havia sido observado nos sistemas FU que empregaram TTA como complexante /7, 25, 47/.

A formação de complexos inferiores de Fe-ACAC, e a sua conseqüente não extração, sugere uma possibilidade interessante para estudos futuros, como mostraremos a seguir.

Um dos recursos largamente empregado na extração convencional, para se obter separações de íons metálicos, consiste no emprego de "agentes sequestradores" /67/ que são complexantes que retêm um íon metálico na fase aquosa, impedindo sua complexação com o quelante, em virtude de possuir, nessa fase aquosa, uma constante de formação mais alta. O exemplo clássico é o do ácido etilenodiaminotetracético (EDTA) /67/, que, dependendo do pH da fase aquosa, complexa uma série de íons metálicos, evitando a extração; daí o nome de "agente sequestrador".

Tanto Martins /25/ como Silva /47/ tentaram investigar o emprego de EDTA na técnica FU, nos sistemas água-acetona-benzeno (ciclohexano) e água-etanol-metilisobutilcetona, respectivamente, mas a baixa solubilidade do EDTA nesses sistemas FU apresentou-se como um entrave. É interessante frisar que, além de EDTA, outros agentes sequestradores comumente empregados, como ácido cítrico, ácido tartárico e ácido fosfórico também apresentaram-se como altamente insolúveis em

fase única /25/.

Ora, em vista do exposto acima, nossos resultados com relação à nossa extração de complexo de Fe-ACAC adquirem um interesse e uma relevância especiais. Em primeiro lugar, evidencia um comportamento totalmente diferente daquele sempre observado na extração convencional, e em segundo lugar sugere que acetilacetona poderá vir a ser empregada em FU não como um quelante extrator, mas como um agente sequestrador.

De fato, um estudo sistemático, frente a vários outros agentes quelantes, poderá indicar que ACAC manteria Fe(III) na fase "aquosa", enquanto outros íons metálicos seriam extraídos com um outro quelante, separando-se, assim, ferro desses outros íons. Isso dependerá dos valores das constantes de formação entre ACAC e esses íons, bem como do outro complexante empregado, em relação a esses mesmos íons.

Uma linha de pesquisa nesse sentido poderá abrir novas e importantes perspectivas em relação à técnica de extração por fase única.

CAPÍTULO VI

Conclusões

Os resultados obtidos no sistema estudado, levam-nos às seguintes conclusões:

- . dos íons metálicos estudados, apenas Fe apresenta rendimentos de extração em torno de 98%;
- . Cu, Cr e Co, não foram extraídos quantitativamente nesse sistema, pela técnica de fase única;
- . Ni, não foi extraído no sistema fase única;
- . Mn, que não é extraído por acetilacetona em extração convencional, apresenta alguma extração por fase única;
- . o comportamento de Fe(III) é anômalo, formando complexos inferiores em acidez moderada, não extraíveis pela separação de fases;
- . a não extração de Fe, complexado com acetilacetona, sugere uma nova e importante aplicação de agentes quelantes na técnica de fase única, qual seja seu emprego como agentes sequestradores, alargando de maneira notável as possibilidades de separações pelo sistema de fase única.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- /1/ BARNUM, D.W.-Electronic Absorption Spectra of Acetylacetonato Complexes-I. Complexes with Trivalent Transition Metal Ions. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 21:221-237, 1961.
- /2/ BELCHER, R; MARTIN, R.J.; STEPHEN, W.I.; HENDERSON, D.E.; KAMALIZAD, A. & UDEN, P.C.-Gas Chromatography of Divalent Transition Metal Chelates. *Anal. Chem.* 45:1197-1203, 1973.
- /3/ BRAND, W.W. & HEVERAN, J.E.-Div. Analyt. Chem., 142nd Meeting, Am. Chem. Soc. Atlantic City, USA, Sept. 1962. In: ZOLOTOV, Y. A.-*Extraction of Chelate Compounds*. London, Ann Arbor-Humphrey Science Publishers. 1970.
- /4/ BULLER, G.J.; MASON, R. & PAULING, P.-The Crystal and Molecular Structure of bis (acetylacetonato) Nickel (II). *Inorg. Chem.* 4(4):456-462, 1965.
- /5/ CALVIN, M. & WILSON, K.W.-Stability of Chelate Compounds. *J. Am. Chem. Soc.* 67:2003-2007, 1945.
- /6/ CHARLES, R.G. & BARNARTT, S.-Reaction of Acetylacetone with Metallic Iron in the Presence of Oxygen. *J. Am. Chem. Soc.* 62:315-319. 1958.
- /7/ DA SILVA, J.-*Extração líquido-líquido por fase única de Fe, Cu e estudo de sinergismo para Co, Ni, Zn e U; sistema água-acetona-benzeno com tenoiltrifluoroacetona e fosfato de tri-n-butila*. Campinas, 1978 (Tese de mestrado, Instituto de Química UNICAMP, mimeografada).
- /8/ DE, A.K., KHOPKAR, S.M. & CHALMERS, R.A.-*Solvent Extraction of Metals*. London, Van Nostrand Reinhold Company, 1970.
- /9/ _____ .ibid., p. 46.
- /10/ _____ .ibid., p. 47.
- /11/ EMELEUS, H.J. & SHARPE, A.G.-*Modern Aspects of Inorganic Chemistry*. 4^a ed., London, Routledge & Kegan Paul, 1973, p. 114-119.

- /12/ FLASCHKA, H.A.-*EDTA Titrations - An Introduction to Theory and Practice*. London, Pergamon Press, 1964.
- /13/ FYFE, W.S.-Determination of Trivalent and Tetravalent Manganese. *Anal. Chem.* 23(1):174-175, 1951
- /14/ GOAN, J.C., HUETHER, C.H. & PODALL, H.E.-The Photochemical reaction of Metal Carbonyls with 1,3-Diketones. *Inorg. Chem.* 2(5):1078-1079. 1963.
- /15/ GOMICHEK, S. & MALISSA, G.-Proc. XX Intern. Congr. Pure and Appl. Chem. Moscow, 12-18 July, 1965. In: ZOLOTOV, Y.A. *Extraction of Chelate Compounds*. London, Ann Arbor-Humphrey Science Publishers, 1970.
- /16/ GRADDON, D.P.-Divalent Transition Metal β -ceto-enolate Complexes as Lewis Acids. *Coordin. Chem. Rev.*, 4:1-28, 1969.
- /17/ GRAY, H.B. & SWANSON, J.G.-*Project ACAC: An Experimental Investigation in Synthesis and Structure*. Bogden and Quigley, Inc. Publishers, 1972.
- /18/ HELLWEGE, H.E. & SCHWEITZER, G.K.-Kinetics of the Extraction of Chromium (III) into Chloroform containing Acetylacetone. *Anal. Chim Acta.* 29:46-51, 1963.
- /19/ Holm, R.H. & COTTON, F.A.-Spectral Investigations of Metal Complexes of β -Diketones. I. Nuclear Magnetic Resonance and Ultraviolet Spectra of Acetylacetonates. *J. Am. Chem. Soc.* 5:5658-5663, 1958.
- /20/ IRVING, H.M.N.H. & AL-NIAIMI, N.S.-Synergic Effects in Solvent Extraction-VI the Solvent Extraction of Copper (II) from Acetate Buffers by Mixtures of Acetylacetone and 4 Methylpyridine. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 27:717-723, 1965.
- /21/ JORGENSEN, C.K.-New Theory for the Electron Transfer Spectra of Acetylacetonate Complexes. *Acta Chem. Scand.* 16(10):2406-2410, 1962.
- /22/ KRISHEN, A. & FREISER, H.-Acetylacetone as Analytical Extraction Reagent. Increase in Selectivity with (Ethylenedinitrilo) Tetraacetic Acid and Analytical Separation of Uranium from Bismuth. *Anal. Chem.*, 29(2):288-292, 1957.

- /23/ _____.-Acetylacetone as Analytical Extraction Reagent. Calculation of Successive Formation Constants from Extraction Data. *Anal. Chem.* 31(5):923-926, 1959.
- /24/ MARTELL, A.E. & CALVIN, M.-*Chemistry of the Metal Chelate Compounds*. New York, Prentice-Hall, Inc., 1952.
- /25/ MARTINS, J.W.-*Extração líquido-líquido por fase única - Estudo de separação no sistema Fe-Cu-Co com tenoiltrifluoroacetona e água-acetona-ciclohexano (ou benzeno)*. Campinas, 1974 (Tese de doutoramento, Instituto de Química, UNICAMP, mimeografado).
- /26/ _____ .ibid., p. 25-60.
- /27/ _____ .ibid., p. 46-49.
- /28/ _____ .ibid., p. 64-70.
- /29/ _____ .ibid., p. 104-105.
- /30/ _____ .ibid., p. 105-106.
- /31/ MCKAVENEY, J.P. & FREISER, H.-Analytical Solvent Extraction of Molybdenum using Acetylacetone. *Anal. Chem.* 29 (2):290-292, 1957.
- /32/ _____.-Solvent Extraction of Chromium with Acetylacetone. *Anal. Chem.* 30(12):1965-1968, 1958.
- /33/ MOELLER, T.-*Qualitative Analysis an Introduction to Equilibrium and Solution Chemistry*. New York, McGraw-Hill, Inc. 1958, p. 247-249.
- /34/ MOORE, F.L.-Metals Analysis with Thenoyltrifluoroacetone. In: Symposium on Solvent Extraction in the Analysis of Metals. Special Technical Publication nº 238, ASTM: 13-26, 1958.
- /35/ MORRISON, G.H. & FREISER, H.-*Solvent Extractions in Analytical Chemistry*. New York, John Willey & Sons, Inc., 1957.
- /36/ _____ .ibid., p. 10-12.
- /37/ _____ .ibid., p. 50.
- /38/ _____ .ibid., p. 107-108.

- /39/ MURATA, K.; YOKOYAMA, Y. & IKEDA, S.-Homogeneous Liquid-Liquid Extraction Method. Extraction of Iron (III) Thenoyltrifluoroacetone by Propylene Carbonate. *Anal. Chem.* 44:805-810, 1972.
- /40/ ROOF, Jr. R.B. *Acta Cryst.*, 9, 781(1956). In: HOLM, R.H. & COTTON, F.A.-Spectral Investigations of Metal Complexes of β -Diketones. I. Nuclear Magnetic Resonance and Ultraviolet Spectra of Acetylacetonates. *Inorg. Chem.* 80:5658-5663, 1958.
- /41/ SANDELL, E.B.-*Colorimetric Determinations of Traces of Metals*. 2^a ed., New York, Interscience Publishers Ltd., 1950.
- /42/ _____ .*ibid.*, p. 257-264.
- /43/ _____ .*ibid.*, p. 271-272.
- /44/ _____ .*ibid.*, p. 279-282.
- /45/ SCHWEITZER, G.K. & BENSON, E.W.-The Solvent Extraction of Cobalt (III) from a Trisoxalatocobaltate (III) Solution into Chloroform Containing Acetylacetone. *Anal. Chim. Acta*, 30:79-83, 1964.
- /46/ SHIGEMATSU, T. & TABUSCHI, M.-Extraction Behavior of Metal Acetylacetonates. *Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ.* 39:35-42, 1961.
- /47/ SILVA, J.F.-*Extração líquido-líquido por fase única. Sistema água-etanol-metilsobutilcetona no estudo da separação de Fe, Co, Ni, Cu e Pb com tenoiltrifluoroacetona*. Campinas, 1978 (Tese de mestrado, Instituto de Química, UNICAMP, mimeografada).
- /48/ _____ .*ibid.*, p. 77-80.
- /49/ _____ .*ibid.*, p. 94-100.
- /50/ _____ .*ibid.*, p. 101-109.
- /51/ _____ .*ibid.*, p. 114-117.
- /52/ STARY, J.-*The Solvent Extraction of Metal Chelates*. London, Pergamon Press Ltd., 1964.
- /53/ STARY, J. & HLADKY, E.-Systematic Study of the Solvent Extraction of Metal β -diketonates. *Anal. Chim. Acta*. 28:227-235, 1963.

- /54/ STARY, J. & RUZICKA, J.-Isotopic Dilution Analysis by Ion-Exchange. I. Determination of Traces of Iron. *Talanta*. 8:775-781, 1961.
- /55/ STEINBACK, J.F.-PhD Thesis, University of Pittsburgh, 1953. Apud MCKAVENEY, J.P. & FREISER, H.-Analytical solvent Extraction of Molybdenum Using Acetylacetone. *Anal. Chem.* 29(2):290-292, 1957.
- /56/ STEINBACK, J.F. & FREISER, H.-Acetylacetone In the Dual Role of Solvent and Reagent in Extraction of Metal Chelates. *Anal. Chem.* 25:881-884, 1953.
- /57/ TABUSHI, M.-Solvent Extraction of Iron with Chloroform as Acetylacetonate. *Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ.*, 37:232-236, 1959.
- /58/ _____.-Solvent Extraction of Metal Acetylacetonates. *Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ.*, 37(4):252-259, 1969.
- /59/ VOGEL, A.I.-*Química Analítica Cuantitativa*. vol. II. Kapelus Editores, 1961. p. 319-323.
- /60/ YATSIMIRSKII, K.B. & VASIL'EV, V.P.-*Instability Constants of Complex Compounds*. Academician I.I. Chernyaev. 1960.
- /61/ ZEBROSKI, E.L.-*Chelate Chemistry of Thenoyltrifluoroacetone and Acetylacetone and Hydrolysis Phenomena of Thenoyltrifluoroacetone*. (Thesis University of California), Report AEC B⁶-63, 1947.
- /62/ ZOLOTOV, Y.A.-*Extraction of Chelate Compounds*. London, Ann Arbor-Humphrey Science Publishers, 1970.
- /63/ _____ .ibid., p. 1-2.
- /64/ _____ .ibid., p. 72.
- /65/ _____ .ibid., p. 86.
- /66/ _____ .ibid., p. 100-103.
- /67/ _____ .ibid., p. 103-106.
- /68/ _____ .ibid., p. 151.
- /69/ _____ .ibid., p. 214.