

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA

10
"SÍNTESE DE DERIVADOS DO ÁCIDO N-PIVALOHIDROXÂMICO.
APLICAÇÕES ANALÍTICAS DO ÁCIDO N-p-Cl-FENILPIVALO-
HIDROXÂMICO COMO REAGENTE COLORIMÉTRICO NA EXTRA-
ÇÃO POR SOLVENTE E SEU EMPREGO NA DETERMINAÇÃO ES-
PECTROFOTOMÉTRICA DE VANÁDIO, TITÂNIO E FERRO"

por

11
NIVALDO BACCAN

Tese de Doutorado

Orientador: Prof. Dr. José Walter Martins

CAMPINAS

1981

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

A meus pais,
José e Luzia

À minha esposa
Soeli
e meus filhos
Melissa e Rodrigo

Dedico

O Ontem me criou.

Eis Hoje.

Eu crio os Amanhãs.

"O Livro dos Mortos do Antigo Egito"

(Cap. 179)

AGRADECIMENTOS

Feitos notáveis raramente constituem-se os resultados dos esforços de um único homem; embora este trabalho apresente uma modesta contribuição à química da extração por solventes, ele é o auge de uma meta que foi para mim mais do que uma pequena realização.

Quero agradecer aqui ao Prof. Dr. JOSÉ WALTER MARTINS, que acreditou no êxito desta meta, por sua orientação, apoio e discussões durante o desenvolvimento deste trabalho.

À Diretoria do Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas, pelas facilidades concedidas.

Ao Dr. DÉCIO MARCHI JUNIOR pelos espectros de Ressonância Magnética Nuclear.

Ao Instituto de Química da Universidade Estadual de São Paulo pela Análise Elementar.

A todos que de algum modo colaboraram e não são citados nominalmente, o autor deseja expressar um profundo agradecimento.

Finalmente, sem a paciência e compreensão da minha esposa e filhos, a perseverança necessária durante o desenrolar deste trabalho poderia não ter existido.

Í N D I C E

	<u>Pág.</u>
RESUMO	XVII
ABSTRACT	XIX
<u>CAPÍTULO I</u>	
CONSIDERAÇÕES GERAIS	1
I.1. Introdução	1
I.2. Aspectos Teóricos da Extração por Solventes	2
I.3. Parâmetros que Intervêm no Processo de Extração por Sol ventes	6
I.4. Composição dos Complexos Extraídos - Descrição dos Méto dos	19
<u>CAPÍTULO II</u>	
APLICAÇÕES ANALÍTICAS DOS ÁCIDOS HIDROXÂMICOS	22
<u>CAPÍTULO III</u>	
OBJETIVOS DO TRABALHO	27
<u>CAPÍTULO IV</u>	
PARTE EXPERIMENTAL	30
IV.1. Material utilizado	30
IV.1.1. Instrumentação	30
IV.1.1.1. Medidas espectrofotométricas	30

	<u>Pág.</u>
IV.1.1.2. Medidas de pH	30
IV.1.1.3. Medidas de volume	31
IV.1.1.4. Medidas diversas	31
IV.1.2. Reagentes	31
IV.1.3. Soluções Padrão	32
IV.2. Tratamento da Amostra para Medida das Eficiências das Extrações - Destruição da Matéria Orgânica	34
IV.3. Métodos Usados para a Avaliação do Vanádio, Titânio, Ferro e Cobre Extraídos	37
IV.3.1. Vanádio	37
IV.3.2. Titânio	37
IV.3.3. Ferro e Cobre	38

CAPÍTULO V

SÍNTESE E PROPRIEDADES FÍSICAS DOS LIGANTES	39
---	----

CAPÍTULO VI

ESTUDO PRELIMINAR DAS REAÇÕES DOS ÁCIDOS N-FENILPIVALOHIDRO- XÂMICOS COM OS ÍONS: Cu(II), Fe(III), Fe(II), Mo(VI), Ti(IV), UO ₂ (II), V(V) e W(VI)	47
---	----

CAPÍTULO VII

ESTUDO DA EXTRAÇÃO E SEPARAÇÃO DE VANÁDIO(V), TITÂNIO(IV) , FERRO(III) E COBRE(II) COM O ÁCIDO N-p-Cl-FENILPIVALOHIDRO- XÂMICO	60
VII. Tempo de Agitação	60

	<u>Pág.</u>
VII.2. Escolha do Solvente	61
VII.3. Extração de Vanádio(V)	63
VII.4. Extração de Titânio(IV)	66
VII.5. Extração de Ferro(III) e Cobre(III)	67
VII.6. Separação e Determinação Espectrofotométrica de vaná dio(V), ferro(III) e cobre(II)	75
VII.7. Método Auxiliar Usado na Medição da Quantidade de Cobre Extraído	77

CAPÍTULO VIII

DETERMINAÇÃO ESPECTROFOTOMÉTRICA DE TITÂNIO(IV), FERRO(III) E VANÁDIO(V) COM O ÁCIDO N-p-Cl-FENILPIVALOHIDROXÂMICO	81
VIII.1. Extração e Determinação Espectrofotométrica de Tita nio(IV)	81
VIII.1.1. Efeito da Concentração do Íon cloreto ...	82
VIII.1.2. Efeito da Concentração do N-p-Cl-FPHA ...	84
VIII.1.3. Efeito do Tempo de Agitação das Fases ...	84
VIII.1.4. Lei de Beer, Intervalo Ótimo de Concentra ção e o Erro Fotométrico	85
VIII.1.5. Procedimento proposto para a determinação espectrofotométrica de Titânio(IV)	90
VIII.1.6. Estudo estatístico do método proposto ...	90
VIII.1.7. Efeito de outros íons	92
VIII.1.8. Natureza e composição das espécies extraí das	93
VIII.1.9. Conclusões	95

VIII.2. Extração e determinação espectrofotométrica de <u>ferro</u> (III)	97
VIII.2.1. Efeito da concentração do N-p-Cl-FPHA e do tempo de agitação	97
VIII.2.2. Lei de Beer e o Intervalo Ótimo da <u>Concen</u> tração de ferro	99
VIII.2.3. Procedimento proposto para a determinação fotométrica do ferro(III)	100
VIII.2.4. Estudo de Interferências	102
VIII.2.5. Aplicação do Método Proposto para a <u>Deter</u> minação de Ferro(III)	103
VIII.2.6. Conclusões	105
VIII.3. Extração e determinação espectrofotométrica de <u>vaná</u> dio(V)	107
VIII.3.1. Diferenças nos espectros de absorção ópti <u>ca</u> do sistema colorido V(V)/N-p-Cl-FPHA em clorofórmio	108
VIII.3.2. Estudo em altas concentrações de <u>ácido</u> clorídrico	109
VIII.3.2.1. Efeito da concentração do N-p-Cl-FPHA e do tempo de agita <u>ção</u>	109
VIII.3.2.2. Lei de Beer e o intervalo <u>óti</u> mo da concentração de vanádio	111
VIII.3.2.3. Procedimento proposto para a análise fotométrica de <u>vaná</u> -dio(V)	114
VIII.3.2.4. Estudo de enriquecimento	115

	<u>Pág.</u>
VIII.3.2.5. Estudo estatístico	115
VIII.3.2.7. Análise de vanádio em um pa- drão do NBS	120
VIII.3.2.8. Estequiometria das espécies extraídas	122
VIII.3.3. Estudo do complexo alaranjado extraído em pH 2	123
VIII.3.4. Comentário sobre a composição dos comple- xos	126
VIII.3.5. Conclusões	127

CAPÍTULO IX

CONCLUSÃO FINAL E PROPOSIÇÃO PARA TRABALHOS FUTUROS	129
APÊNDICE	131
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	135

ÍNDICE DE TABELAS

	<u>Pág.</u>
Tabela V.1. Ponto de Fusão das Hidroxilaminas	42
Tabela V.2. Deslocamentos Químicos dos Compostos em CCl_4	42
Tabela V.3. Propriedades dos Compostos Preparados	43
Tabela VI.1. Características no Espectro de Absorção Óptica, em Relação à Acidez, dos Complexos de N-p-Cl-FPHA com os Ions Metálicos Extraídos em CHCl_3	48
Tabela VI.2. Extração de Vanádio(V). Efeito do ácido nítrico na decomposição do reagente N-p-Cl-FPHA	53
Tabela VII.1. Propriedades físicas de alguns solventes orgânicos	62
Tabela VII.2. Efeito do Solvente. Extração de vanádio(V) com N-p-Cl-FPHA em CHCl_3 e em CCl_4	63
Tabela VII.3. Extração de vanádio(V) com o ácido N-p-Cl-FPHA em função da acidez do meio	65
Tabela VII.4. Extração de titânio(IV) com o ácido N-p-Cl-FPHA em função da acidez do meio	66
Tabela VII.5. Extração de ferro(III) com o ácido N-p-Cl-FPHA em função do pH da fase aquosa. Solvente: CHCl_3	68

Tabela VII.6.	Extração de cobre(II) com o ácido N-p-Cl-FPHA em função do pH da fase aquosa. Solvente: CHCl_3	69
Tabela VII.7.	Extração de ferro(III) com o ácido N-p-Cl-FPHA em função do pH da fase aquosa. Solvente: Ál. iso-amílico	700
Tabela VII.8.	Extração de cobre(II) com o ácido N-p-Cl-FPHA em função do pH da fase aquosa. Solvente: Ál. iso-amílico	70
Tabela VII.9.	Extração e determinação espectrofotométrica simultânea de vanádio(V), ferro(III) e cobre(II) usando o N-p-Cl-FPHA	77
Tabela VII.10.	Curva de calibração para o cobre extraído com N-p-Cl-FPHA e determinado com o Pb-DDTC	79
Tabela VIII.1.	Extração de Ti(IV) com N-p-Cl-FPHA em CHCl_3 . Absorbância da fase orgânica em função da acidez da fase aquosa	82
Tabela VIII.2.	Extração de Ti(IV) com N-p-Cl-FPHA em CHCl_3 . Efeito da concentração do íon cloreto	83
Tabela VIII.3.	Extração de Ti(IV) com N-p-Cl-FPHA em CHCl_3 . Efeito da concentração do reagente	84
Tabela VIII.4.	Extração de Ti(IV) com N-p-Cl-FPHA em CHCl_3 . Efeito do tempo equilíbrio das fases	85
Tabela VIII.5.	Curva de calibração para determinação de Ti(IV) com N-p-Cl-FPHA/ CHCl_3	87

Tabela VIII.6.	Estudo estatístico do método	91
Tabela VIII.7.	Efeito de diversos íons na extração de Ti(IV) com N-p-Cl-FPHA/CHCl ₃	93
Tabela VIII.8.	Absortividade Molar de Complexos de Titânio	95
Tabela VIII.9.	Extração de Fe(III) com N-p-Cl-FPHA em CHCl ₃ . Efeito da concentração do reagente	98
Tabela VIII.10.	Extração de Fe(III) com N-p-Cl-FPHA em CHCl ₃ . Efeito de agitação das fases	99
Tabela VIII.11.	Curva de calibração para determinação de Fe(III) com N-p-Cl-FPHA/CHCl ₃	100
Tabela VIII.12.	Efeito de diversos íons na extração de Fe(III) com N-p-Cl-FPHA/CHCl ₃	103
Tabela VIII.13.	Determinação direta do teor de ferro em piroluzita por espectrofotometria de absorção atômica	104
Tabela VIII.14.	Extração e determinação de ferro em piroluzita com N-p-Cl-FPHA	105
Tabela VIII.15.	Métodos comparativos para a determinação de ferro	106
Tabela VIII.16.	Valores de absorbância para o complexo vermelho de Fe(III) com o N-p-Cl-FPHA em meio água-metanol	107

Tabela VIII.17. Extração de vanádio(V) com N-p-Cl-FPHA em CHCl_3 . Absorções características do complexo	109
Tabela VIII.18. Extração de vanádio(V) com N-p-Cl-FPHA em CHCl_3 . Influência da concentração do reagente	110
Tabela VIII.19. Extração de vanádio(V) com N-p-Cl-FPHA em CHCl_3 . Efeito do tempo de agitação	111
Tabela VIII.20. Curva de calibração para vanádio(V) extraído com N-p-Cl-FPHA em CHCl_3	114
Tabela VIII.21. Variação do volume de fase aquosa na extração de vanádio(V)	115
Tabela VIII.22. Estudo estatístico do método	116
Tabela VIII.23. Efeito de diversos íons na extração de vanádio(V) com N-p-Cl-FPHA em CHCl_3	117
Tabela VIII.24. Extração do vanádio(V) com N-p-Cl-FPHA em CHCl_3 . Interferência do Molibdênio; Extração com acetato de amila	120
Tabela VIII.25. Análise de vanádio em um padrão de NBS	121
Tabela VIII.26. Métodos comparativos para a determinação de vanádio	128

ÍNDICE DE FIGURASPág.

Figura VI.1.	Espectro de absorção óptica dos reagentes orgânicos em CHCl_3 vs CHCl_3	55
Figura VI.2.	Espectro de absorção óptica do produto de reação do N-FPHA com V(V)	56
Figura VI.3.	Espectro de absorção óptica do produto de reação do N-p-FPHA com V(V)	56
Figura VI.4.	Espectro de absorção óptica do produto de reação do N-p-Cl-FPHA com V(V)	56
Figura VI.5.	Espectro de absorção óptica do produto de reação do N-p-Cl-FPHA com Ce(IV) e U(VI).	57
Figura VI.6.	Espectro de absorção óptica do produto de reação do N-p-Cl-FPHA com Ti(IV), Mo(VI) e W(VI)	58
Figura VI.7.	Espectro de absorção óptica do produto de reação do N-p-Cl-FPHA com Fe(III) e Cu(II)	59
Figura VII.1.	Curva de extração de V(V) com o N-p-Cl-FPHA em função da acidez do meio	71
Figura VII.2.	Curva de extração de Ti(IV) com o N-p-Cl-FPHA em função da acidez do meio	72
Figura VII.3.	Curva de extração de Fe(III) com o N-p-Cl-FPHA em função da acidez do meio.	73

Figura VII.4.	Curva de extração de Cu(II) com o N-P-Cl-FPHA em função da acidez do meio	74
Figura VI.5.	Curvas de extrações de metais com N-p-Cl-FPHA	75
Figura VIII.1.	Efeito da concentração do íon cloreto na extração de Ti(IV)/N-p-Cl-FPHA/CHCl ₃	86
Figura VIII.2.	Efeito da concentração de N-p-Cl-FPHA na extração de Ti(IV) com CHCl ₃	86
Figura VIII.3.	Efeito do tempo de agitação das fases na extração de Ti(IV)/N-p-Cl-FPHA/CHCl ₃	86
Figura VIII.4.	Curva de calibração do Ti(IV) extraído com N-p-Cl-FPHA/CHCl ₃	88
Figura VIII.5.	Curva de Ringbom para definir o intervalo ótimo da concentração de Ti(IV)	88
Figura VIII.6.	Curva de Ayres para o erro fotométrico do método	89
Figura VIII.7.	Método da variação contínua para determinar a composição do complexo Ti(IV)/N-p-Cl-FPHA	96
Figura VIII.8.	Composição do complexo Ti(IV)/N-p-Cl-FPHA pelo método da razão das tangentes	96
Figura VIII.9.	Curva de calibração para o Fe(III) extraído com N-p-Cl-FPHA/CHCl ₃	101

Figura VIII.10. Curva de Ringbom para o intervalo ótimo da concentração de Fe(III)	101
Figura VIII.11. Curva da calibração para a extração de V(V) com N-p-Cl-FPHA/CHCl ₃	112
Figura VIII.12. Curva de Ringbom para o intervalo ótimo da concentração de V(V)	113
Figura VIII.13. Determinação da composição do complexo de V(V)/N-p-Cl-FPHA pelo método da variação contínua	124
Figura VIII.14. Determinação da composição do complexo de V(V)/N-p-Cl-FPHA pelo método da razão das tangentes	124
Figura VIII.15. Curva de calibração para a extração do V(V)/ N-p-Cl-FPHA/CHCl ₃	125
Figura VIII.16. Determinação da composição do complexo V(V)/ N-p-Cl-FPHA pelo método da razão das tan- gentes	125
Figura A.1. Curva de calibração de V(V)/PAR	133
Figura A.2. Curva de calibração de Ti(IV)/H ₂ O ₂	133

RESUMO

As sínteses e propriedades de três quelantes derivados do ácido N-pivalohidroxâmico foram estudadas. O reagente N-p-Cl-fenilpivalohidroxilamina foi usado na extração e separação do sistema vanádio(V), ferro(III) e cobre(II). Cobre, após sua extração com o composto mencionado, foi determinado na fase orgânica empregando-se um reagente auxiliar, dietilditilcarbamato de chumbo. O reagente acima mencionado fornece, com ferro(III), um complexo de cor laranja-amarelado, no intervalo de pH de 3 até 10, com um pico de absorbância em 410 nm. A extração deste complexo em clorofórmio foi estudada com alguns detalhes e um método é proposto para a determinação espectrofotométrica de ferro(III). O sistema obedece à lei de Beer no intervalo de concentração de zero a 12 ppm de ferro em 410 nm. Pela curva de Ringbom o intervalo de sensibilidade máxima é de 2 a 10 ppm. A sensibilidade do reagente, definida por Sandell, é 0,014 µg de Fe(III)/cm² em 410 nm e a absortividade molar é de $4,0 \cdot 10^{+3} \text{ l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$. O reagente forma ainda um complexo amarelo com titânio(IV) que pode ser extraído em clorofórmio, a partir de soluções aquosas 7-11M em HCl. Os extratos mostram uma absorbância máxima em 365 nm, mas as medidas foram feitas em 380 nm por conveniência. A absortividade molar em 380 nm é $5,3 \cdot 10^{+3} \text{ l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$. De acordo com a curva de Ringbom a maior sensibilidade é encontrada no intervalo de 2 a 7 ppm de titânio(IV), sendo a lei de Beer obedecida no intervalo de zero a 12 ppm. A sensibilidade é de 0,009 µg de Ti(IV)/cm². Este reagente foi ainda usado para a determinação de microquantidades de vanádio(V). O complexo vermelho-violeta é extraído

do de uma solução aquosa 3-6M em HCl. O quelato extraído obedece à lei de Beer no intervalo de 0,5 a 15 ppm de vanádio(V), sendo o intervalo ótimo de 2 a 10 ppm de vanádio(V) em 480 nm. A sensibilidade é de 0,011 µg de V(V)/cm² e a absortividade molar é de $4,5 \cdot 10^{+3} \text{ l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ em 480 nm. A maioria dos íons associados com Fe(III), Ti(IV) e V(V), não interfere na determinação espectrofotométrica destes metais com o reagente proposto.

ABSTRACT

The syntheses and chelating properties of three N-pyvalohydroxamic acid derivatives have been investigated. One of them, N-p-Cl-phenylpyvalohydroxamic acid was evaluated for use in extraction systems containing vanadium(V), iron(III) and copper(II). Copper, after extraction with the afore mentioned compound, was determined in the organic phase using an auxiliary reagent, lead diethyldithiocarbamate. The hydroxamic acid directly furnishes an orange-yellow colored complex with iron(III) in the pH range 3 to 10 with absorbance peak at 410 nm. The extraction of this complex in chloroform was studied in detail and a method is proposed for the spectrophotometric determination of iron(III). The system obeys Beer's law in the concentration range of 0 to 12 ppm of iron at 410 nm. The photometric sensitivity of the reagent, as defined by Sandell, is $0,014 \mu\text{g of Fe(III)}/\text{cm}^2$ at 410 nm and the molar absorptivity is $4,0 \cdot 10^{+3} \text{ l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$. The same reagent forms an intense yellow complex with titanium(IV) which can be extracted from 7-11M hydrochloric acid solutions with chloroform. The extract shows maximum absorbance at 365 nm, but we used 380 nm, as it is more suitable. The molar absorptivity at 380 nm is $5,3 \cdot 10^{+3} \text{ l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$. Beer's law is obeyed over the range 0 to 12 ppm Ti(IV). The sensitivity is $0,009 \mu\text{g Ti(IV)}/\text{cm}^2$. The reported reagent was used for determination of microamounts of vanadium(V). The red-violed complex is extracted in chloroform from 3 to 6M HCl solutions. Again the extracted chelate obeys Beer law over the range of 0,5 to 15 ppm of vanadium at 480 nm. The sensitivity is $0,011 \mu\text{g of V(V)}/\text{cm}^2$ and the molar absorptivity

is $4,5 \cdot 10^3 \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ at 480 nm. Most of the ions commonly associated with iron(III), titanium(IV) or vanadium(V) do not interfere in the direct spectrophotometric determination of these metals with the suggested reagent.

CAPÍTULO I

CONSIDERAÇÕES GERAIS

I.1. Introdução

As tendências principais no desenvolvimento da química analítica são determinadas pelas exigências do progresso técnico que surge rapidamente nos mais variados ramos industriais e biológicos. Devido a isto, a determinação de traços de impurezas em materiais altamente puros tem-se tornado um dos problemas centrais da química analítica nesta era dos reatores nucleares e veículos espaciais, transistores e satélites de comunicações. As necessidades podem ser consideradas como sendo: determinação seletiva de quantidades muito pequenas de impurezas na presença de várias centenas ou mesmo milhares de vezes do componente principal da amostra (matriz) e ainda a aplicação de reagentes orgânicos altamente sensíveis, seletivos e específicos.

Esta dualidade é refletida em duas direções principais do progresso da química analítica durante os últimos anos:

- a) a do desenvolvimento de técnicas e instrumentos, que aumentaram a sensibilidade dos procedimentos analíticos de várias centenas ou milhares de vezes;
- b) e a dos reagentes orgânicos, que constituem a base dos procedimentos analíticos seletivos, que possibilitam o processo combinado de separação e determinação de traços de constituintes, e podem também

ser empregados como agentes mascarantes auxiliares nos procedimentos analíticos.

Quase todos os reagentes orgânicos empregados em análise de metais são agentes quelantes, que formam complexos com os íons metálicos a serem determinados ou identificados.

As propriedades do complexo metálico formado podem determinar se o ligante orgânico é adequado para aplicação na gravimetria, na análise volumétrica, na espectrometria, ou em algum outro campo de análise química, e ainda se poderia ser usado para o enriquecimento, ou para mascarar íons metálicos interferentes.

Se fizermos um levantamento bibliográfico veremos que a cada ano são publicados centenas de trabalhos sobre reações e possíveis aplicações de novos ou mesmo antigos reagentes orgânicos na análise inorgânica. Ainda hoje o estudo de tais reagentes atrai muitos pesquisadores, pois alguns destes compostos permitem o desenvolvimento de métodos altamente sensíveis, seletivos e rápidos para a análise de uma variedade de materiais, necessitando para isso uma instrumentação muito simples.

A teoria já existente sobre quelatos metálicos nos ajuda a entender os princípios básicos e regras sobre a reatividade de destes compostos orgânicos com íons inorgânicos e as propriedades dos complexos formados. Assim mesmo, a escolha de um reagente adequado para uma aplicação analítica em particular pode ainda ser considerado um grande desafio.

1.2. Aspectos Teóricos da Extração por Solventes

A extração por solventes não pode ser considerada co-

mo uma técnica nova em relação aos tradicionais métodos físicos e químicos de separação.

O processo em si é entendido como sendo uma partição de um ou mais componentes entre dois líquidos de miscibilidade limitada. Esta partição líquido-líquido é causada pelas diferentes solubilidades de uma determinada substância em duas fases. As expressões que definem as constantes de extração serão introduzidas mais à frente quando falaremos sobre os parâmetros envolvidos.

Em química analítica a extração por solventes praticamente já foi reconhecida como um processo bastante útil não somente em seu papel tradicional como uma técnica de separação, mas também por suas aplicações nos mais diferentes campos de trabalho, tais como análise por ativação, espectrometria de absorção atômica, cromatografia de gás de quelatos metálicos, etc.

A extração por solventes desfruta atualmente de uma posição favorável entre as técnicas de separação por causa da sua simplicidade, velocidade, e a extensa faixa de aplicação que inclui a extração e a determinação desde traços até macro-quantidades de íons metálicos. Muitas vezes é possível realizar separações completas em sistemas complexos de uma maneira tal que permite o controle da co-extração e contaminação. Esta técnica permite ainda a concentração e extração simultânea das espécies desejadas numa única operação, por meio da extração de uma fase com volume maior para outra de volume menor.

A extração por solventes, envolvendo sistemas aquoso/orgânico, pode ser dividida em duas classes principais /69/ com base nas espécies extraídas:

- a) sistemas de extração de associação iônica;
- b) sistemas de extração de quelatos.

Os sistemas de associação iônica envolvem a associação de íons para formar espécies neutras simples ou complexas, as quais podem então ser extraídas. Estes agregados iônicos são de natureza essencialmente eletrostática, em contraste com os compostos formados por ligações covalentes ou covalente coordenadas. Dois tipos básicos podem ser distinguidos. Os metais podem-se associar a grupos inorgânicos volumosos de tal modo a formar cátions ou ânions que podem, por sua vez, associarem-se a outros grupos, produzindo espécies neutras extraíveis. Ainda mais, cátions metálicos podem-se coordenar com moléculas do solvente e serem extraídos. Este sistema é caracterizado pelo deslocamento da água coordenada das espécies metálicas, por solventes contendo oxigênio na molécula, tais como éteres, cetonas e ésteres.

A extração de quelatos constitui o sistema mais importante e mais aplicado, devido à disponibilidade de grande número de agentes quelantes possuindo propriedades as mais diversas e úteis, tais como seletividade, especificidade e solubilidade.

Os íons metálicos reagem com os agentes quelantes para formar compostos de coordenação neutros, essencialmente covalentes, que são solúveis em solventes orgânicos e podem ser extraídos da fase aquosa. Uma propriedade das mais importantes dos agentes quelantes é o caráter ácido-base fraco. Pelo ajuste do pH da fase aquosa, é possível controlar a reação de quelação com diferentes íons metálicos, dando origem à uma extração seletiva /69/.

A escolha apropriada do solvente orgânico em um sistema de extração é tão importante quanto a seleção do agente quelante. Os solventes podem ser de dois tipos: não-polares e polares. Os solventes não-polares são geralmente os melhores para a extração de quelatos metálicos neutros. Os solventes polares tendem a ser ligeiramente solúveis em água e simplesmente não podem dar um

valor razoável para a razão de distribuição. No entanto, quando se deseja usar diretamente a fase orgânica num sistema de determinação por absorção atômica, a combustibilidade do solvente torna-se importante e os solventes não-polares tais como CCl_4 e CHCl_3 deixam muito a desejar com relação à combustão. A escolha do solvente vai depender do modo subsequente de determinação do elemento; por exemplo, se se tenciona realizar uma determinação por absorção atômica ou fotometria de chama - processos que envolvem a vaporização direta do extrato na chama - os solventes não-inflamáveis são os menos indicados.

Os aspectos práticos da escolha do solvente são geralmente muito importantes. O solvente deve ser, o máximo possível, não miscível com a água. A densidade do solvente deve ser suficientemente diferente daquela da água ou a interface apresentará uma zona de turbidez. A prática em si sugere o uso de solventes que sejam mais densos do que a água, especialmente em casos de extrações sucessivas com funis de separação.

Outro problema a ser considerado é a decomposição do solvente. Os produtos de decomposição podem ocasionar efeitos indesejáveis, como por exemplo mudanças no estado de valência do metal ou mesmo mascaramento. Assim, éteres tendem a acumular peróxidos, álcoois produzem peróxido de hidrogênio, e clorofórmio produz ácido fórmico quando em contato com uma solução alcalina, e tudo isto é capaz de destruir os complexos /65/.

A estabilidade da cor do quelato no extrato pode ser diferente da sua estabilidade em soluções aquosas ou aquosa/orgânicas. Em geral a estabilidade da cor pode depender de vários fatores. O decréscimo da intensidade da cor é geralmente causado pela decomposição do complexo, que, por sua vez, pode ser consequência da mudança da valência do metal, solvólise do quelato na

fase orgânica, etc.

Considerando-se condições rigidamente idênticas, a estabilidade da cor vai depender da natureza da fase aquosa e da fase orgânica, e dependerá ainda da quantidade e natureza dos produtos de decomposição do reagente, do solvente e do próprio complexo. Assim, de acordo com Linell e Raab /51/, o extrato em clorofórmio do complexo de alumínio com 8-hidroxiquinolina é decomposto mesmo na ausência de luz, e esta decomposição é catalizada pelos produtos de oxidação do clorofórmio, especialmente fosgênio.

Não menos importantes do que a escolha adequada do solvente, são os procedimentos de mascaramento, amplamente usados em química analítica a fim de reduzir os efeitos indesejáveis de alguns constituintes sobre a separação ou determinação de substâncias que estão sendo determinadas numa dada mistura /77, 76/. O termo "mascaramento" comumente representa o processo no qual substâncias interferentes formam complexos com ligantes apropriados de tal modo que suas concentrações "livres" em solução são reduzidas abaixo de certo limite e nenhuma reação pode ocorrer num tratamento subsequente. A eficiência do mascaramento é avaliada de acordo com a extensão até a qual ela impede as reações interferentes e pode ser expressa quantitativamente com base na constante de estabilidade condicional /76/.

I.3. Parâmetros que Intervêm no Processo de Extração por Solventes

O tratamento teórico do processo de extração envolve a aplicação da regra das fases de Gibbs e da lei da distribuição de Nernst /73/.

O tratamento aqui apresentado foi adaptado de Morrison e Freiser /69/, Kambara e Hoshitani /44/, Chou, Fernando e Freiser /25/ e Zolotov /108/.

A distribuição de um soluto entre duas fases líquidas imiscíveis, como qualquer outro equilíbrio heterogêneo, é governada pela regra das fases de Gibbs:

$$F = C - p^* + 2 \quad (1-1)$$

onde: F = graus de liberdade

C = número de componentes

p^* = número de fases

Se consideramos um único soluto distribuído entre duas fases imiscíveis, p^* vale 2 e C vale 3. Numa determinada pressão e temperatura, o número de graus de liberdade vale 1. Assim, se a concentração do soluto em uma fase for fixada, então a concentração do soluto na outra fase também estará fixada. A constante dada pela razão das concentrações do soluto A entre ambas as fases em equilíbrio é chamada de coeficiente de partição, P ,

$$P = \frac{[A]_{\text{org.}}}{[A]_{\text{aq.}}} \quad (1-2)$$

Neste tratamento, todo valor entre colchetes com um índice "org" será usado para expressar concentração molar na fase orgânica e com o índice "aq" denotará a concentração molar na fase aquosa.

Podemos mostrar a dependência de P em relação a um nú-

mero de fatores. Num sistema em equilíbrio os potenciais químicos do soluto em ambas as fases são iguais:

$$\mu_{\text{org}} = \mu_{\text{aq}} \quad (1-3)$$

Estes potenciais químicos podem ser representados como,

$$\mu_i = \mu_i^o + RT \ln a_i \quad (1-4)$$

onde: μ_i^o é o potencial químico padrão do soluto na fase i.

R é a constante dos gases

T é a temperatura absoluta

a_i representa a atividade do soluto na fase i.

Combinando as equações (1-3) e (1-4) temos

$$\mu_{\text{org}}^o + RT \ln a_{\text{org}} = \mu_{\text{aq}}^o + RT \ln a_{\text{aq}} \quad (1-5)$$

rearranjando,

$$\frac{\mu_{\text{org}}^o - \mu_{\text{aq}}^o}{RT} = \ln \frac{a_{\text{aq}}}{a_{\text{org}}}$$

e portanto,

$$\frac{a_{\text{org}}}{a_{\text{aq}}} = \exp \left[\frac{-(\mu_{\text{org}}^o - \mu_{\text{aq}}^o)}{RT} \right] \quad (1-6)$$

A atividade a_i do soluto i está relacionada à concen

tração C_i pelo coeficiente de atividade, γ_i

$$a_i = \gamma_i C_i \quad (1-7)$$

Substituindo as equações (1-6) e (1-7) na equação (1-2) temos

$$P = \frac{[A]_{\text{org}}}{[A]_{\text{aq}}} = \frac{a_{\text{org}} \gamma_{\text{aq}}}{a_{\text{aq}} \gamma_{\text{org}}} = \frac{\gamma_{\text{aq}}}{\gamma_{\text{org}}} \exp \left[\frac{-(\mu_{\text{org}}^o - \mu_{\text{aq}}^o)}{RT} \right] \quad (1-8)$$

O coeficiente de partição será constante se:

- (1) se a temperatura for mantida constante;
- (2) se os valores de μ_{aq}^o forem constantes;
- (3) se a razão dos coeficientes de atividade for constante.

Os coeficientes de atividade podem ser mantidos constantes usando soluções extremamente diluídas ou mediante adição de um eletrólito inerte para manter a força iônica constante.

O coeficiente de partição de um composto é aproximadamente igual à razão de suas solubilidades nas fases orgânica e aquosa /95/.

A fim de descrever a extração de um metal devemos considerar todos os equilíbrios envolvendo as várias espécies contendo o metal. A razão de distribuição, D , é usada, na prática, para descrever a extração /15/. A razão de distribuição é definida como:

$$D = \frac{\text{concentração total do metal na fase orgânica}}{\text{concentração total do metal na fase aquosa}} = \frac{C_{M,\text{org}}}{C_{M,\text{aq}}} \quad (1-9)$$

Suponhamos um sistema consistindo de um metal, M^{n+} , um reagente monoprótico, HR, uma fase orgânica e uma aquosa; a fase orgânica contendo uma concentração conhecida do agente quelante, HR, e a fase aquosa contendo o íon metálico hidratado e uma quantidade muito pequena do solvente orgânico, S, do reagente HR e seus produtos de ionização H^+ e R^- . Além disso, OH^- e H_2O também estarão presentes bem como os íons do sal que eventualmente possa ser adicionado à fase aquosa para manter a força iônica constante. As espécies que contêm o metal extraído na fase orgânica são neutras porque a baixa polaridade do solvente orgânico não permitirá a solvatação de espécies carregadas. No equilíbrio, a composição de qualquer espécie contendo o metal na fase aquosa pode ser descrita por

$$M_x R_r (HR)_q (OH)_h (H_2O)_a \quad (1-10)$$

Analogamente, no equilíbrio, a composição de qualquer espécie neutra contendo o metal na fase orgânica pode ser descrita por

$$M_X R_R (HR)_Q (OH)_H (H_2O)_A \quad (1-11)$$

onde os índices literais podem ser zero ou um número inteiro positivo e as cargas são omitidas por simplicidade na escrita.

Substituindo (1-10) e (1-11) em (1-9) e supondo que existe somente uma espécie contendo o metal e ainda que esta esteja presente em quantidades apreciáveis em ambas as fases, então,

$$D = \frac{x \left[M_X^R (HR)_Q (OH)_H (H_2O)_A \right]_{org}}{x \left[M_X^R (HR)_q (OH)_h (H_2O)_a \right]_{aq}} \quad (1-12)$$

O coeficiente de partição para as espécies orgânicas podem ser escritas como

$$P_{org} = \frac{\left[M_X^R (HR)_Q (OH)_H (H_2O)_A \right]_{org}}{\left[M_X^R (HR)_Q (OH)_H (H_2O)_A \right]_{aq}} \quad (1-13)$$

Uma constante de formação global pode ser escrita para a formação das espécies na fase orgânica e aquosa como sendo, respectivamente:

$$\beta'_{org} = \frac{\left[M_X^R (HR)_Q (OH)_H (H_2O)_A \right]_{aq}}{[M]^X [R]^R [HR]^Q [OH]^H [H_2O]^A} \quad (1-14)$$

$$\beta'_{aq} = \frac{\left[M_X^R (HR)_q (OH)_h (H_2O)_a \right]_{org}}{[M]^X [R]^r [HR]^q [OH]^h [H_2O]^a} \quad (1-15)$$

Substituindo as equações (1-13), (1-14) e (1-15) na equação (1-12), temos

$$D = \frac{x P_{org} \beta'_{org} [M]^X [R]^R [HR]^Q [OH]^H [H_2O]^A}{x \beta'_{aq} [M]^X [R]^r [HR]^q [OH]^h [H_2O]^a} \quad (1-16)$$

Podemos escrever novas constantes de formação globais que incluam os valores constantes da concentração da água

$$\beta_{\text{org}} = \beta'_{\text{org}} [\text{H}_2\text{O}]^A \quad (1-17)$$

$$\beta_{\text{aq}} = \beta'_{\text{aq}} [\text{H}_2\text{O}]^a \quad (1-18)$$

Substituindo as equações (1-17) e (1-18) na equação (1-16) e rearranjando os termos, obtemos

$$D = \frac{X P_{\text{org}} \beta_{\text{org}} [\text{M}]^{X-x} [\text{R}]^{R-r} [\text{HR}]^{Q-q} [\text{OH}]^{H-h}}{x \beta_{\text{aq}}} \quad (1-19)$$

Outros equilíbrios envolvidos são, a distribuição do reagente, P_{HR} ,

$$P_{\text{HR}} = \frac{[\text{HR}]_{\text{org}}}{[\text{HR}]_{\text{aq}}} \quad \text{ou} \quad [\text{HR}]_{\text{aq}} = \frac{[\text{HR}]_{\text{org}}}{P_{\text{HR}}} \quad (1-20)$$

a ionização da água, $K_{\text{H}_2\text{O}}$,

$$K_{\text{H}_2\text{O}} = [\text{H}] \cdot [\text{OH}] \quad \text{ou} \quad [\text{OH}] = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{[\text{H}]} \quad (1-21)$$

e a ionização do reagente, K_a ,

$$K_a = \frac{[\text{H}] \cdot [\text{R}]}{[\text{HR}]} \quad \text{ou} \quad [\text{HR}] = \frac{[\text{H}] [\text{R}]}{K_a} \quad (1-22)$$

Igualando as equações (1-20) e (1-21) e resolvendo para $[\text{R}]$, obtemos

$$[R] = \frac{K_a [HR]_{org}}{P_{HR} [H]} \quad (1-23)$$

Substituindo as equações (1-20), (1-21) e (1-23) na equação (1-19), temos

$$D = \frac{X P_{org} \beta_{org} [M]^{X-x}}{x \beta_{aq}} \left(\frac{K_a [HR]_{org}}{P_{HR} [H]} \right)^{R-r} \left(\frac{[HR]_{org}}{P_{HR}} \right)^{Q-q} \left(\frac{K_{H_2O}}{[H]} \right)^{H-h} \quad (1-24)$$

Rearranjando a equação (1-24), temos

$$D = \frac{X P_{org} \beta_{org} [M]^{X-x} K_a^{R-r} [HR]_{org}^{R+Q-r-q} K_{H_2O}^{H-h}}{x \beta_{aq} P_{HR}^{R+Q-r-q} [H]^{R+H-r-h}} \quad (1-25)$$

A equação (1-25) é uma equação geral básica mostrando a relação de D com $[M]$, $[HR]_{org}$ e $[H]$.

Para determinar se há formação de complexos metálicos polinucleares em qualquer uma das fases, D é estudado como função de $[M]$ mantendo constante $[H]$ e $[HR]_{org}$. A equação (1-25) pode então ser reescrita como

$$D = K^* [M]^{X-x} \quad (1-26)$$

onde

$$K^* = \frac{X P_{org} \beta_{org} K_a^{R-r} [HR]_{org}^{R+Q-r-q} K_{H_2O}^{H-h}}{x \beta_{aq} P_{HR}^{R+Q-r-q} [H]^{R+H-r-h}} \quad (1-27)$$

Tomando logarítmos de ambos os lados da equação (1-26), temos

$$\log D = (X-x) \log [M] + \log K^* \quad (1-28)$$

Quando somente espécies mononucleares existem em ambas as fases, D será independente de $[M]$. Uma inclinação na curva de $\log D$ versus $\log [M]$ maior que zero indica que a formação de espécies polinucleares é maior na fase orgânica do que na fase aquosa. Uma inclinação menor que zero indica que a formação de espécies polinucleares é maior na fase aquosa do que na fase orgânica.

Analogamente, se todos os outros parâmetros forem mantidos constantes e $\log D$ for estudado em função de $[H]$ somente, então a equação (1-25) fica

$$D = K' \frac{1}{[H]^{R+H-r-h}} \quad (1-29)$$

Tomando logarítmos de ambos os lados da equação (1-29), temos

$$\log D = (R+H-r-h) \text{ pH} + \log K' \quad (1-30)$$

Um gráfico de $\log D$ versus pH terá uma inclinação igual a $R+H-r-h$. Stary /96/ salientou que o coeficiente de partição de hidroxí-complexos entre duas fases é muito baixo em comparação com o coeficiente de partição de quelato metálico, MR_n . Assim, se fizermos a suposição de que a única espécie extraível em quantidades apreciáveis na fase orgânica é MR_n (onde R representa o ânion do reagente e n é a carga do íon metálico), e ainda M^{n+} é a única espécie presente em quantidades apreciáveis na fase aquosa em pH

baixo, e também que a formação de espécies polinucleares é desprezível em ambas as fases, a equação (1-12) pode ser representada por

$$D = \frac{[MR_n]_{org}}{[M]_{aq}} \quad (1-31)$$

Substituindo as variáveis correspondentes, temos

$$D = \frac{P_{MR_n} \beta_n K_a^n [HR]_{org}^n}{P_{HR} [H]^n} \quad (1-32)$$

Tomando o logaritmo de ambos os lados da equação (1-32) mantendo $[HR]_{org}$ constante, temos

$$\log D = n \text{ pH} + \log K \quad (1-33)$$

onde

$$K = \frac{P_{MR_n} \beta_n K_a^n [HR]_{org}^n}{P_{HR}}$$

A maioria dos gráficos experimentais de $\log D$ versus pH apresentam uma inclinação inicial igual à carga do íon metálico em pH baixo uma inclinação zero numa faixa intermediária de pH , e uma inclinação negativa em valores de pH alto.

Os sistemas de extração por solventes são também caracterizados por um gráfico de $\log D$ versus $\log [HR]_{org}$ em $[M]$ e pH constantes. Este gráfico terá uma inclinação de $R+Q-r-q$.

Gráficos de $\log D$ versus pH e $\log D$ versus $\log [HR]_{org}$

$$\log K_{\text{ex}} = -n \text{pH}_{1/2} - n \log [\text{HR}]_{\text{org}} \quad (1-38)$$

O $\text{pH}_{1/2}$ é definido como sendo o pH no qual ocorre 50% de extração /38/.

A equação (1-38) fornece um método para calcularmos K_{ex} . A partir dos valores conhecidos de constante de extração e da equação (1-35), é possível calcular o valor de D para cada valor de $[\text{HR}]_{\text{org}}$ e pH dentro de uma faixa de pH onde MR_n é a única espécie extraível em quantidades apreciáveis na fase orgânica e M^{n+} é a única espécie presente em quantidades apreciáveis na fase aquosa. A K_{ex} é útil na comparação de diferentes agentes quelantes usados com o mesmo íon metálico.

A porcentagem de extração, %E, é uma medida prática de alto valor para mostrar a extensão da extração. É definida como a porcentagem do metal transferido para a fase orgânica.

$$\%E = \frac{\text{moles de metal na fase orgânica}}{\text{moles totais de metal em ambas as fases}} \times 100 \quad (1-39)$$

Pode ser representada em termos de concentrações, volume da fase aquosa, V_{aq} , e volume da fase orgânica, V_{org} ,

$$\%E = \frac{C_{\text{M}_{\text{org}}} V_{\text{org}}}{C_{\text{M}_{\text{org}}} V_{\text{org}} + C_{\text{aq}} V_{\text{aq}}} \times 100 \quad (1-40)$$

Dividindo o numerador e denominador por $(C_{\text{M}_{\text{aq}}} V_{\text{org}})$ e substituindo $D = \frac{C_{\text{M}_{\text{org}}}}{C_{\text{M}_{\text{aq}}}}$, obtemos

$$\%E = \frac{D}{D + \frac{V_{aq}}{V_{org}}} \times 100 \quad (1-41)$$

ou, resolvendo para $\underline{D}$ em termos de $\%E$,

$$D = \frac{\%E}{100 - \%E} \cdot \frac{V_{aq}}{V_{org}} \quad (1-42)$$

Na região onde a equação (1-32) é válida, ela pode ser igualada com a (1-42) para dar

$$\frac{\%E}{100 - \%E} \cdot \frac{V_{aq}}{V_{org}} = \frac{P_{MR_n} \beta_n K_a^n [HR]_{org}^n}{P_{HR}^n [H]_{aq}^n} \quad (1-43)$$

Substituindo o valor de K_{ex} da equação (1-36) e tomando logaritmos, temos

$$\log \%E - \log(100 - \%E) = n \text{ pH} + \log K_{ex} + n \log [HR]_{org} + \log \frac{V_{org}}{V_{aq}} \quad (1-44)$$

Um gráfico de $\%E$ versus pH vai gerar uma família de curvas sigmóides cujas posições ao longo do eixo de pH dependem da constante de extração para um dado sistema, quando a razão dos volumes de $[HR]_{org}$ permanecem constantes.

Quando a porcentagem de extração for igual a 50% e $V_{aq} = V_{org}$, a equação (1-44) fica

$$pH_{1/2} = - \frac{1}{n} \log K_{ex} - \log [HR]_{org} \quad (1-45)$$

A relação do $pH_{1/2}$ fornece um modo para se comparar a extratibilidade do mesmo metal por diferentes reagentes extratores ou para se comparar a extratibilidade de diferentes metais pelo mesmo reagente.

Neste ponto é interessante considerarmos que na prática, uma curva de pH versus %E não é fundamentalmente diferente de uma curva de pH versus log D, mas apresenta informações analíticas de um modo mais direto. Por isso, nossos resultados serão apresentados preferencialmente sob a forma pH vs %E.

I.4. Composição dos complexos extraídos - Descrição dos Métodos

A fim de obtermos alguma informação a respeito do complexo extraído é necessário determinar a sua composição mais provável, isto é, as quantidades relativas dos principais componentes; no caso de quelatos nos interessa a razão metal/ligante.

E geral, a composição de um quelato pode ser determinada por vários métodos. Os mais comumente empregados são: método da razão molar /105/, método da variação contínua /42/ e o método da razão das inclinações /34/ (slope ratio method).

A principal vantagem destes métodos está na simplicidade da técnica experimental.

O método da razão molar de Yoe e Jones /105/ envolve a interpretação de um gráfico onde colocamos a absorbância de uma série de soluções com um componente constante, contra uma concentração crescente do outro. A absorbância aumentará continuamente

à medida que a concentração aumenta, se o complexo obedece a lei de Beer. Para complexos pouco dissociados ocorrerá uma quebra bem definida na curva, no ponto onde se formou a máxima quantidade do complexo.

O método da variação contínua, inicialmente desenvolvido por Job /42/ e tratado com maiores detalhes por Vosburgh e Cooper /103/ foi posteriormente estendido com vantagens a um sistema de duas fases /40/, considerando que o complexo de interesse seja neutro e extraível num solvente orgânico.

A teoria básica deste método é a seguinte: considere-se a reação $A + nB \rightleftharpoons AB_n$, onde A é um íon metálico e B um agente quelante. Podemos, então, escrever que: $K_{eq} = \frac{[A][B]^n}{[AB_n]}$. Se soluções equimolares de A e B são misturadas em proporções variadas de modo que o valor da concentração de A mais a concentração de B seja constante, é possível mostrar que $\frac{d(AB_n)}{dA} = 0$ para uma concentração máxima de AB_n ; e neste ponto $[B]/[A] = n$. Deste modo um gráfico de absorvância contra a concentração de uma das espécies reagentes mostrará um máximo no ponto onde as duas espécies estão presentes em concentrações que correspondem à razão existente no complexo. Se o gráfico obtido apresentar uma curva em vez de uma quebra aguda em seu máximo, esse comportamento é uma indicação de um complexo relativamente dissociado.

O método da razão da inclinação, também chamado de Harvey e Manning /34/, foi proposto para um sistema de uma só fase e depois aplicado à determinação da composição de quelatos extraídos em solventes orgânicos /111/.

Na sua variante usual em uma só fase, o método pode ser descrito como segue: para uma reação genérica $mA + nB \rightleftharpoons A_m B_n$

uma quantidade constante em excesso de B torna a concentração do complexo essencialmente proporcional à concentração total de A se o complexo não for muito dissociado. Assim $[A_m B_n] = \frac{C_A}{m}$, onde os colchetes indicam concentração no equilíbrio e C_A representa a concentração analítica de A. Também se a lei de Beer é obedecida,

$$A^* = \epsilon \ell [A_m B_n] = \epsilon \ell \frac{C_A}{m}$$

onde A^* representa a absorbância

ϵ é a absortividade molar

ℓ é a espessura da cela

Um gráfico de A^* contra diferentes concentrações de A, enquanto B é mantido constante e em excesso, dará uma linha reta de (tangente)₁ = $\frac{\epsilon \cdot \ell}{m}$. Um gráfico semelhante com A constante e B variando nos dá uma (tangente)₂ = $\frac{\epsilon \cdot \ell}{n}$, e portanto:

$$\frac{(\text{tangente})_1}{(\text{tangente})_2} = \frac{n}{m}$$

Estes coeficientes podem então ser calculados, e conseqüentemente podemos estabelecer a relação do metal para o ligante orgânico, na molécula do complexo formado.

CAPÍTULO II

APLICAÇÕES ANALÍTICAS DOS ÁCIDOS HIDROXÂMICOS

O uso do cupferron (sal de amônio do nitroso fenilhidroxilamina) como reagente analítico foi inicialmente proposto por Baudisch e Bamberger /12/. Este reagente é útil para a precipitação quantitativa de ferro, titânio, zircônio, vanádio e estanho; elementos como alumínio, cromo, manganês, níquel, cobalto e os metais alcalinos, com os quais eles estão geralmente associados, não interferem. A grande desvantagem do cupferron é a sua instabilidade. Além disso, os complexos precipitados por este reagente não podem ser pesados como tais, mas devem ser calcinados à óxidos.

Por causa destas desvantagens do cupferron, tratou-se de estudar substâncias relacionadas à ele na esperança de se encontrar alternativas que deveriam reter as vantagens do cupferron, mas que não apresentassem suas desvantagens.

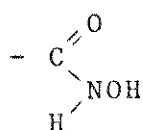
De início o anel benzênico foi substituído por naftaleno e fluoreno, mas os produtos assim obtidos mostraram pouca superioridade sobre o cupferron /74, 24/.

Outra alternativa foi substituir o grupo nitroso por um radical benzoila, obtendo-se um composto mais estável, que formava complexos com ferro, alumínio e cobre e que podiam ser secos à 110°C sem se decompor /89/.

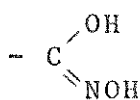
Estes novos compostos formados pela condensação da fenilhidroxilamina, ou um seu derivado, com um cloreto de ácido orgânico, formam os chamados ácidos hidroxâmicos.

Os ácidos hidroxâmicos podem ser classificados como

oximas, com duas formas tautoméricas, (I) e (II), com a forma ceto (I) predominando em soluções ácidas.



(I)



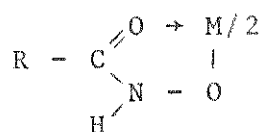
(II)

Devido ao fato de que os ácidos hidroxâmicos N-substituídos, $\text{R} - \text{C}(=\text{O}) - \text{N}(\text{OH}) - \text{R}'$, reagem de maneira semelhante com íons me-

tálicos, quando comparados com os ácidos não substituídos,

$\text{R} - \text{C}(=\text{O}) - \text{N}(\text{OH}) - \text{H}$, aceitam-se os complexos metálicos como tendo a es-

trutura (III),



(M^{2+} é o íon metálico)

(III)

O fato de que os quelatos formados com o reagente não substituído são todos solúveis em soluções alcalinas, claramente mostra que o hidrogênio ácido ligado ao nitrogênio não participa na formação do complexo em um meio ácido. Ainda assim, o complexo entre vanádio e o ácido benzohidroxâmico, formado em meio ácido, é facilmente extraído em solventes orgânicos, enquanto que o complexo formado em pH alto não é extraído assim facilmente. Provavelmente o primeiro complexo é neutro e o último é aniônico, derivado da forma enólica do ácido hidroxâmico /13/. A natureza aniônica dos complexos de Mn (II), por exemplo, foi mostrada por meio da ad

sorção em resinas de troca iônica /67/.

É provável que Musante /71/ tenha sido um dos primeiros pesquisadores a estudar o uso de ácidos hidroxâmicos como reagentes inorgânicos; Mathis /64/, numa revisão sobre ácidos hidroxâmicos, sugeriu que estes compostos seriam úteis como reagentes colorimétricos.

Uma quantidade considerável de trabalhos já foi feita com ácidos hidroxâmicos para a detecção, separação e determinação de um grande número de íons metálicos.

Sem dúvida, o composto mais estudado para estes propósitos é o ácido N-fenilbenzohidroxâmico. Foi estudado como reagente gravimétrico para molibdênio /94/, cobalto e níquel /93/, tório e cério /92/, cobre, alumínio e titânio /89/, estanho /85/, zircônio /8, 83/, tântalo /50, 56, 50, 70/, nióbio /50, 56, 57/, titânio /50/, urânio /21/, berílio /20/ e escândio /7/. Vanádio também forma um precipitado com o ácido N-fenilbenzohidroxâmico /70, 83, 89/, mas se mostrou insatisfatório para o uso gravimétrico /90/.

Na área dos reagentes espectrofotométricos, o ácido benzohidroxâmico foi estudado por um grande número de pesquisadores /52/. A reação entre este reagente e vanádio foi extensamente estudada e aplicada a um grande número de análises comerciais /52, 107, 43/. O ácido benzohidroxâmico foi usado na determinação de urânio /66/, manganês /67, 68/ e molibdênio /49/.

No processo de extração, a própria natureza do reagente vai causar uma maior ou menor extratibilidade dos quelatos formados. Os ácidos hidroxâmicos com substituintes aromáticos são mais rápida e facilmente extraídos por um solvente orgânico do que os ácidos que possuem substituintes alifáticos. Os complexos produzidos pela reação entre vanádio (V) e ácidos hidroxâmicos aromá-

ticos apresentam cores mais intensas do que os complexos formados entre vanádio (V) e ácidos hidroxâmicos alifáticos /52/.

Bass e Yoe /13/ tentaram correlacionar a estrutura com a intensidade de cor produzida entre vários ácidos hidroxâmicos e vanádio (V); foi observado que, dos ácidos alifáticos, o ácido sorbohidroxâmico, com um sistema de ligações de duplas conjugadas, dá origem a cores mais intensas do que as produzidas com ácidos contendo só átomos de carbono saturado próximos ao grupo reativo. Dos ácidos estudados, aqueles com substituintes alifáticos, tais como glicino-hidroxâmico, monocloro-, dicloro- e tricloroacetohidroxâmico, não deram reações com vanádio. A indisponibilidade de elétrons para a formação de complexo, devido à presença de átomos de cloro fortemente eletronegativos próximos aos grupos reativos, é provavelmente a razão para este caráter não-reativo. Dos ácidos hidroxâmicos aromáticos estudados, o 2-naftohidroxâmico produziu uma cor muito intensa, mas o benzo- e o 1-naftohidroxâmico deram cores bem menos intensas.

Vários outros derivados da hidroxilamina, N-cinamoil-fenilhidroxilamina /81/, N-2-tenoil-p-tolilhidroxilamina e N-2-tenoil-o-tolilhidroxilamina /98/ são de grande utilidade como reagentes colorimétricos para a determinação de pequenas quantidades de vanádio, e ainda alguns são de alta sensibilidade, mas têm a desvantagem de não se aplicarem na presença de titânio, molibdênio e tungstênio. Na tentativa de se conseguir um reagente que apresentasse alta sensibilidade para vanádio, mas que não mostrasse as desvantagens relacionadas com interferências, chegou-se no N-benzoil-o-tolilhidroxilamina, com o qual os elementos mais comuns como molibdênio, titânio e tungstênio não interferem /58/. Uma aplicação prática deste reagente foi na determinação de vanádio em silicatos /41/.

Mais recentemente novos trabalhos apareceram na literatura internacional envolvendo ácidos hidroxâmicos; Pilkington e Wilson /78/ desenvolveram um novo procedimento para eliminar a interferência de titânio durante a determinação espectrofotométrica de vanádio em ilmenita com o ácido N-benzoilfenilhidroxâmico. Do naldson /23/ descreveu um método para determinar vanádio (V) em metais refratários, aços e silicatos por meio de extração com acido N-benzofenilhidroxâmico. Agrawal /4/ apresentou um método para a extração e determinação expectrofotométrica de vanádio (V) com ácido N-fenil-2-naftohidroxâmico. Abbasi /2/ determinou vanádio (V) em ilmenita, rochas fosfatadas e aços usando extração e determinação espectrofotométrica com o ácido N-(p-N,N-dimetilanolino)-3-metoxi-2-nafto)hidroxâmico. Nanewar e Tandon /72/ propuseram o ácido N-benzilbenzohidroxâmico para a determinação espectrofotométrica de vanádio (V) em materiais biológicos.

Mais recentemente, Agrawal /118/ fez uma revisão sobre a aplicação analítica de alguns ácidos hidroxâmicos.

Do que foi discutido pode-se ver que existe ainda um considerável esforço pelo desenvolvimento de novos métodos de análise com o ácido N-benzoilfenilhidroxâmico e estudos simultâneos com outros ácidos hidroxâmicos ainda não completamente explorados.

Estudos com compostos deste tipo podem revelar novas possibilidades de separação, já que um grande número destes reagentes mostra-se bastante promissor, particularmente em determinações colorimétricas. Possivelmente a substituição de grupos cromóforos no reagente básico possa produzir melhores reagentes, porém a falta de especificidade, sem dúvida, estará sempre associada a eles.

CAPÍTULO III

OBJETIVOS DO TRABALHO

Durante muitos anos, cientistas estudaram como vários compostos orgânicos reagem com íons metálicos, e a natureza da relação entre a estrutura de uma molécula orgânica e a sua reação com íons metálicos. Estes trabalhos resultaram num grande número de novos reagentes analíticos mais ou menos seletivos /53/.

Embora já tenha sido feita uma quantidade considerável de estudos sobre a extração por solventes com o ácido benzohidroxâmico, como descrevemos no Capítulo II, muito pouco estudo tem sido feito sobre a extração com ácidos hidroxâmicos com substituintes alifáticos.

Provavelmente, as duas razões principais que podem tentar justificar esta situação baseiam-se na falta de conjugação para produzir os mesmos complexos coloridos obtidos com o ácido benzohidroxâmico, e no fato de que os sistemas alifáticos apresentam uma tendência maior em serem aquo-solúveis.

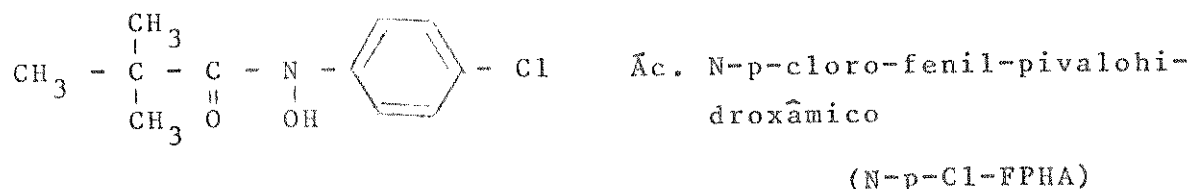
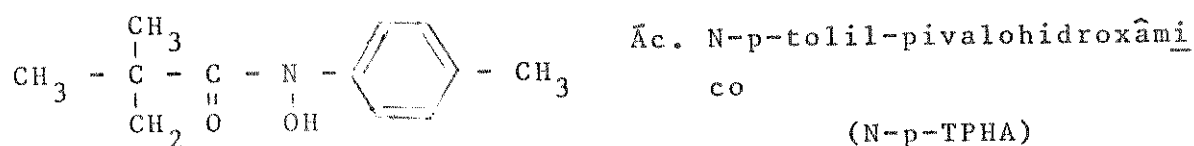
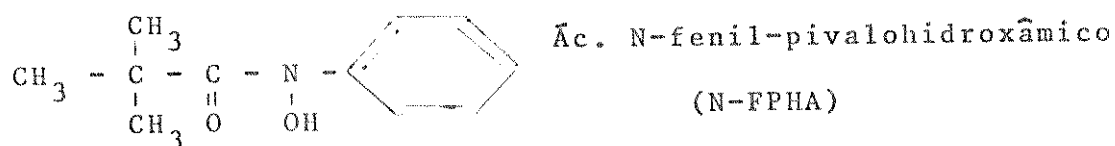
A eletronegatividade do substituinte no grupo hidroxâmico demonstra um efeito muito grande na acidez do reagente /54/. Em consequência, podemos esperar um comportamento diferente dos ácidos hidroxâmicos alifáticos e aromáticos em relação às propriedades quelantes.

A natureza hidrofílica dos reagentes alifáticos pode ser minimizada pelo aumento do tamanho do grupo alquila a fim de proporcionar uma solubilidade preferencial por solventes orgânicos.

O propósito do nosso trabalho foi o de examinar as reações de derivados do ácido N-pivalohidroxâmico com determinados íons metálicos, com a possibilidade de elaborarmos um método de separação e análise.

No estudo feito por Bass e Yoe /13/, 33 ácidos hidroxâmicos foram explorados, incluindo o ácido pivalohidroxâmico, mais precisamente na forma do sal de lítio, pivalohidroxamato de lítio, devido às dificuldades de se isolar o ácido propriamente dito. Neste trabalho o ácido foi apenas mencionado, pois a intensidade da cor desenvolvida na presença de 5 ppm de vanádio foi muito baixa.

Considerando o papel deste radical pivaloila como substituinte em outra classe de reagentes de importância analítica, as β -dicetonas /88/, julgamos interessante estudar derivados do ácido pivalohidroxâmico:



Dos trabalhos existentes na literatura é evidente que o vanádio pentavalente mostra um alto grau de reatividade com a

são úteis na determinação das espécies principais nas fases orgânica e aquosa.

Se o processo de extração for descrito pela equação



a constante de extração, K_{ex} , será

$$K_{ex} = \frac{[MR_n]_{org} [H]_{aq}^n}{[M]_{aq} [HR]_{org}^n} \quad (1-34)$$

Substituindo o valor de $\frac{[MR_n]_{org}}{[M]_{aq}}$ por $\underline{D}$ na equação

(1-34),

$$K_{ex} = D \frac{[H]_{aq}^n}{[HR]_{org}^n} \quad (1-35)$$

Substituindo a equação (1-32) na (1-35), temos

$$K_{ex} = \frac{P_{MR_n} \beta_n K_a^n}{P_{HR}^n} \quad (1-36)$$

ou tomando logarítmicos de ambos os lados da equação (1-35), temos

$$\log K_{ex} = \log D - n pH - n \log [HR]_{org} \quad (1-37)$$

Para o valor de $pH_{1/2}$, $D=1$; quando $V_{aq} = V_{org}$, então

maioria dos ácidos hidroxâmicos. Daí este íon ter sido escolhido, não só como um íon útil pelo qual julgar as diferenças em reatividade destes ácidos, tanto entre si como em relação aos citados na literatura, e serviu também como íon teste, para o qual propomos espectrofotométrico de análise, após a extração de um meio clorídrico.

Posteriormente, incluimos outros metais de importância analítica, tais como titânio, ferro e cobre, que reagem produzindo compostos coloridos.

CAPÍTULO IV

PARTE EXPERIMENTAL

IV.1. Material utilizado

IV.1.1. Instrumentação

IV.1.1.1. Medidas espectrofotométricas

- a obtenção dos espectros no visível e ultra-violeta foi realizada em um espectrofotômetro Zeiss DMR-21, com celas de quartzo de 1,000 cm.

- as leituras de absorbância em comprimento de onda fixo foram efetuadas, inicialmente, em um espectrofotômetro Zeiss PMQ-2, e posteriormente em um espectrofotômetro Zeiss PM2-A.

- um espectrofotômetro infra-vermelho Perkin-Elmer, modelo 180 foi usado para obtermos os espectros dos compostos na região do infra-vermelho.

- um espectrofotômetro de absorção atômica, modelo Zeiss FMD-3 foi empregado para as análises de ferro e cobre.

IV.1.1.2. Medidas de pH

As medidas de pH foram feitas em um pHme-

tro Micronal, modelo B221, com eletrodo combinado de vidro-calomelano.

IV.1.1.3. Medidas de volumes

Os volumes das soluções padrão foram transferidos por meio de uma micro-bureta Metrohm utilizando-se ponteiras de 0,5000 e 5,000 ml.

IV.1.1.4. Medidas diversas

- um aparelho Mettler FP-52 foi usado para a determinação do ponto de fusão de cada composto sintetizado;

- os espectros de massa dos compostos preparados foram obtidos através de um Espectrômetro de Massa Quadrupolar Finnigan, modelo 1015 - série 1400.

- os espectros de ressonância magnética de próton dos compostos orgânicos foram registrados por meio de um Espectrômetro Varian T-60.

- todos os espectros de absorção óptica foram feitos em celas de quartzo de 10 mm e para as medidas de absorbância feitas nos estudos de extrações usamos celas de vidro de 10 mm.

IV.1.2. Reagentes

- para-nitrotolueno, para-cloronitrobenzeno e nitrobenzeno, todos Merck p/ síntese.

- cloreto de trimetilacetila 99% (cloreto de pivailoila) de procedência Aldrich Chemical.

- cobre 99,9%, em lâminas, da J.T. Baker

- ferro 99,9%, em fio, da J.T. Baker

- PAR (piridil-azo-resorcinol), C. Erba

- NaDDC (dietil ditil carbamato, sal de sódio), Merck.

- todos os sais usados no preparo das soluções empregadas nos testes de interferências, bem como os ácidos foram de grau analítico, de procedência J.T. Baker, C. Erba ou Merck.

- as soluções de vanádio foram preparadas a partir de metavanadato de amônio, C. Erba RPE.

- Dióxido de titânio (TiO_2) 99%, Merck, foi usado no preparo das soluções de titânio.

- todos os solventes orgânicos (J.T. Baker ou Merck) foram usados sem tratamento, com exceção do clorofórmio (Merck), que foi purificado pelo método descrito por Vogel /101/ para retirarmos o etanol que serve como estabilizante. Por este procedimento o clorofórmio foi levado 5 a 6 vezes com uma quantidade de água igual à metade de seu volume, a seguir foi secado sobre cloreto de cálcio anidro (granulado) e depois destilado e armazenado em frasco escuro em refrigerador.

IV.1.3. Soluções Padrão

- solução padrão de ferro (III)

preparada a partir de 2,0000 g de ferro 99,9% dis

solvidos em 20 ml de HCl concentrado e 10 ml de água, e oxidado a Fe (III) com 1 ml de HNO_3 concentrado. O material foi transferido para balão volumétrico de 1000 ml, foi adicionado mais HCl concentrado para manter o meio ácido (aproximadamente 0,1M) e depois o volume foi completado. A concentração final foi de 2000 $\mu\text{g Fe/ml}$.

- solução padrão de cobre (II)

preparado a partir de 2,0000 g de cobre 99,9% dissolvidos em 10 ml de HNO_3 concentrado e mais 10 ml de água. Em seguida foram transferidos para o balão volumétrico de 1000 ml, adicionado mais HNO_3 concentrado para manter a acidez do meio em aproximadamente 0,1M e depois o volume foi completado. A concentração final foi de 2000 $\mu\text{g Cu/ml}$.

- solução padrão de titânio

1,1053 g de TiO_2 foram fundidos com 10 g de piro-sulfato de potássio num cadinho de platina por 10 minutos. A seguir, a massa sólida resfriada foi deixada dissolver lentamente (sem aquecer) em H_2SO_4 6%. Esta solução foi filtrada e diluída a 500 ml, e a seguir foi padronizada por gravimetria com cupferon, de acordo com o procedimento dado por Kolthof /46/. A concentração final foi de 1210 $\mu\text{g Ti/ml}$.

- solução padrão de vanádio (V)

preparada a partir de 1,4689 g de NH_4VO_3 dissolvidos em 500 ml de água e padronizada gravimetricamente com cupferon pelo método de Kolthof /47/. A concentração final da solução

foi de 1255 $\mu\text{g V/ml}$.

- Solução de Vanádio (IV)

preparada pela redução de NH_4VO_3 com uma solução aquosa de metabissulfito de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$) de acordo com o procedimento dado por Ahmad /83/.

A partir destas soluções estoques foram feitas diluições adequadas sempre que necessário.

IV.2. Tratamento da Amostra para Medida das Eficiências das Extrações - Destruição da Matéria Orgânica

Para a determinação da eficiência de extração dos metais estudados, as duas fases foram separadas, transferidas para béqueres de 50 ml, e evaporadas em banho-maria. A seguir, toda matéria orgânica foi destruída de acordo com procedimentos descritos por Gorsuch /30/.

Inicialmente tentamos uma mistura de ácido nítrico e perclórico. O HNO_3 reage rapidamente tanto com compostos aromáticos quanto com compostos alifáticos, dando reações de oxidação, esterificação ou nitração. O ácido nítrico concentrado ferve a aproximadamente 120°C , o que facilita a sua remoção após a oxidação, mas esta temperatura relativamente baixa o torna menos eficiente na oxidação de alguns compostos. Por isso, o ácido nítrico é geralmente usado na presença de ácido sulfúrico, que degrada parcialmente o material mais resistente, ou com ácido perclórico que continua a oxidação após a remoção do ácido nítrico.

Adicionamos 5 ml de HNO_3 concentrado em cada bēquer e aquecemos até quase a secura, de tal modo que a maioria da matéria orgânica fōsse oxidada. Mais 5 ml de HNO_3 concentrado e 1 ml de ácido perclōrico concentrado foram adicionados e o bēquer foi aquecido em placa de aquecimento.

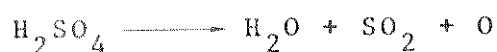
Depois de eliminado todo HNO_3 , restou o HClO_4 numa mistura amarelada e até mesmo gotículas de matéria orgânica amarelada sobre a superfície. Mesmo mantendo um aquecimento prolongado por 2 a 3 horas, na temperatura de ebulição do HClO_4 (aproximadamente 200°C) a solução continuava amarelada. Novas porções de 3 ml de HNO_3 concentrado foram necessárias para obtermos uma solução incolor. A matéria orgânica amarelada imiscível com o ácido perclōrico forma uma segunda fase dentro do sistema de oxidação de tal modo que a reação com o ácido oxidante ocorre somente na interface, aumentando o tempo de reação e o risco de uma explosão devido à possível formação de ēsteres instáveis.

Novo sistema de oxidação foi tentado, utilizando um ataque inicial com 5 ml de ácido sulfūrico concentrado e finalizando com a adição de água oxigenada 20%. Na presença do H_2SO_4 concentrado ocorre uma carbonização quase instantânea. Depois de um aquecimento drástico, em placa de aquecimento, por 1,5 a 2 horas resta uma mistura amarelada e um resíduo negro. Neste ponto, resfriamos, juntamos 10 a 15 gotas de H_2O_2 20% e aquecemos outra vez. A coloração amarela da mistura desapareceu imediatamente, mas os resíduos negros ainda resistiram mesmo quando apareceram os fumos brancos de SO_3 . Mais H_2O_2 20% foi colocado e o processo continuado e repetido por 2 a 3 vezes. Os resíduos negros persistiram, o que nos levou a tentar outro sistema.

O sistema descrito a seguir foi o que se mostrou ser mais adequado aos nossos propósitos, devido sua eficiência e tem-

po de digestão relativamente curto. Associamos o poder de oxidação dos ácidos nítrico e sulfúrico. A interação do ácido sulfúrico com composto é um tanto complexa, e, sob condições adequadas, pode ocasionar oxidação, sulfonação, esterificação, hidrólise de ésteres, desidratação ou polimerização. Do ponto de vista da digestão úmida, as reações mais importantes com H_2SO_4 são provavelmente oxidação e desidratação.

A ação oxidante do H_2SO_4 é atribuída a uma reação muito simples:



embora na maioria dos procedimentos de digestão a função do ácido sulfúrico seja mais para facilitar a ação de outros agentes oxidantes do que propriamente servir como oxidante primário.

A principal desvantagem associada com o uso do H_2SO_4 é seu alto ponto de ebulição (p.e. 338°C) o que torna difícil remover o excesso após completada a oxidação. Embora isso não seja tão importante, quando o prosseguimento da análise é feito em solução ácida, ela é inconveniente para procedimentos que requerem condições neutras ou alcalinas, pois envolve uma neutralização prévia, aumentando os problemas de contaminação. Esta dificuldade pode ser minimizada limitando o ácido sulfúrico usado a uma quantidade que será quase toda consumida na digestão.

No procedimento prático, colocamos 5 ml de ácido nítrico concentrado e juntamos 10 gotas de ácido sulfúrico concentrado. Aquecemos a mistura em placa de aquecimento, brandamente de início, de tal modo que a mistura apresente uma coloração amarelo claro. Em seguida aumentamos o aquecimento a fim de elimi-

nar todo ácido nítrico e aparecer os fumos brancos de SO_3 . Neste estágio estamos com uma solução sulfúrica ligeiramente amarelada e algum resíduo negro. Resfriamos levemente (somente desligando a placa por 5 a 10 minutos) a mistura e adicionamos mais 1 a 2 ml de ácido nítrico concentrado. Em aproximadamente 2 a 3 minutos de saparece totalmente a cor amarelada e todo resíduo negro. Aquecemos, então, o bēquer aberto para eliminar parte do ácido sulfúrico residual.

Preferimos este último procedimento, pois evitamos as sim o uso do ácido perclórico e também não trabalhamos com volumes grandes de H_2SO_4 , difícil de eliminar (comparando com o sistema $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$).

IV.3. Métodos Usados para a Avaliação do Vanádio, Titânio, Ferro e Cobre Extraídos.

IV.3.1. Vanádio

Para determinarmos vanádio depois da extração, escolhemos o método espectrofotométrico com o piridil-azo-resorcinol (PAR) proposto por Budevsky e Johnova /17/ devido à sua grande sensibilidade. A medida espectrofotométrica é feita em pH 5,5 na presença de uma solução tampão de ácido acético-acetato de amônio, e a leitura realizada em 545 nm contra um branco de PAR e o tampão.

IV.3.2. Titânio

A determinação da quantidade de titânio extraído e

a que restou na fase aquosa foi feita usando-se o método descrito por Sandell /86/. Neste procedimento medimos a absorbância do complexo de cor amarela produzido quando adicionamos peróxido de hidrogênio a uma solução sulfúrica de Ti (IV). A solução de Ti (IV) em ácido sulfúrico, com acidez variando entre 1,5 a 3,5N, adicionamos H_2O_2 3% e determinamos a absorbância da solução em 425 nm.

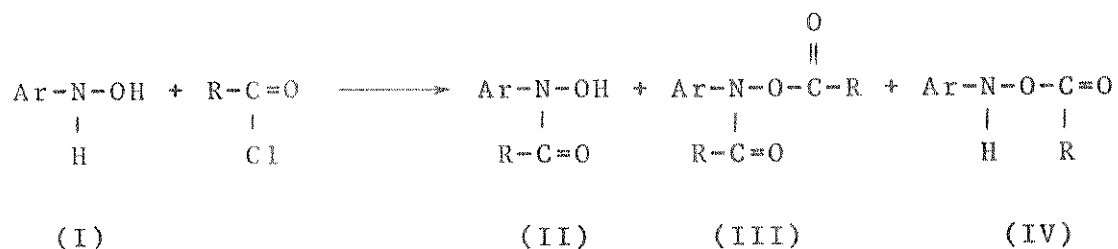
IV.3.3. Ferro e Cobre

A espectrofotometria de absorção atômica é uma técnica bem estabelecida para a determinação de ferro e cobre /80/, por isso decidimos usá-la como método de dosagem destes metais na fase aquosa e orgânica. Após a destruição da matéria orgânica, os íons metálicos são extraídos em ácido clorídrico 0,1N, transferidos para frascos volumétricos, elevado o volume com o próprio HCl 0,1N e esta solução é então aspirada no queimador do aparelho. As condições do instrumento foram acertadas de acordo com as instruções do fabricante (Zeiss) e selecionada uma linha analítica compatível com a concentração de ferro ou cobre a ser determinado.

CAPÍTULO V

SÍNTESE E PROPRIEDADES FÍSICAS DOS LIGANTES

Os métodos gerais empregados na síntese de ácidos hidroxâmicos já foram publicados há algum tempo por Yale /104/ num artigo de revisão bem documentado. Um dos procedimentos mais usados para esta preparação é baseado na reação de Schotter-Baumann, que envolve a acilação de uma N-arilhidroxilamina (I) adequada, com um cloreto de ácido em meio aquoso ou em benzeno ou ainda em éter etílico /55/.



O caminho da acilação é muito sensível à própria escolha das condições experimentais, pois pode ocorrer a formação simultânea do ácido hidroxâmico di-substituído (III) e possivelmente a arilhidroxilamina orto-acilada (IV). Na maioria dos casos o composto de interesse (II), N-mono-derivado, foi isolado do produto bruto por meio de extrações sucessivas e exaustivas, usando amônia concentrada ou solução 5-10% de hidróxido de sódio aquoso (no qual o derivado di-substituído e qualquer (IV), se presente, são insolúveis), e posteriormente precipitado pela acidulação com ácido clorídrico ou sulfúrico. Este passo da separação geralmente consome muito tempo. Além disso o produto desejado, que é ob-

tido em baixos rendimentos, deve ser depois purificado pela recristalização de solventes adequados.

No presente estudo as três N-arilhidroxilaminas, recém preparadas, foram condensadas com uma quantidade equimolar do cloreto de ácido a baixa temperatura ($0^{\circ} - 5^{\circ}\text{C}$) em meio de éter etílico contendo um pequeno volume de uma suspensão aquosa de bicarbonato de sódio, que serve para neutralizar o ácido clorídrico formado na reação. Nestas condições, o produto obtido pode ser fácil e rapidamente purificado por meio de uma ou duas recristalizações de benzeno e éter de petróleo.

É claro que a pureza e o rendimento do produto dependem vitalmente das condições experimentais. Assim, um excesso do cloreto de ácido resulta no aumento das quantidades de (III) e (IV), enquanto que, o uso de um excesso da hidroxilamina resulta numa contaminação difícil de ser eliminada. O rearranjo da hidroxilamina catalisada por ácido e a própria decomposição, dando produtos mais complexos, que são bem conhecidos /37/, podem ser os responsáveis pela contaminação.

Dos ácidos hidroxâmicos sintetizados registramos os espectros no infra-vermelho, bem como os espectros de ressonância magnética de próton o espectro de massa, análise elementar e o ponto de fusão, a fim de caracterizá-los.

As três N-arilhidroxilaminas foram sintetizadas por métodos descritos na literatura /102/, consistindo da redução do respectivo nitro-composto com zinco metálico, em meio de cloreto de amônio. Os compostos foram confirmados, após recristalização, através do ponto de fusão como mostrado na Tabela V.1 e dos espectros de massa, onde identificamos os picos referentes aos íons moleculares.

Um procedimento típico de preparação de um dos ácidos

hidroxâmicos a partir do cloreto de pivaloila e N-p-cloro-fenilhidroxilamina é descrito a seguir:

Num balão de fundo redondo, de três bocas, dotado de agitador mecânico, funil gotejante e termômetro, foi adicionado N-p-cloro-fenilhidroxilamina (0,05 moles) dissolvida em 130 ml de éter etílico, e uma suspensão de 6 g de NaHCO_3 em 10 ml de água. A mistura foi resfriada a 0°C em banho de gelo. Em seguida foi adicionado gota a gota (lentamente), por 1-2 horas, o cloreto de pivaloila em 60 ml de éter etílico, mantendo uma agitação forte. Durante o curso da reação a presença de hidroxilamina livre era testada colocando-se uma gota da solução em um pedaço de papel de filtro com o reagente de Tollens. A formação de uma área escura ao redor da gota sobre o papel de filtro, devido à redução da prata, indica a hidroxilamina livre. Se a área preta não era obtida, considerou-se que toda hidroxilamina tinha reagido e a adição do cloreto de ácido foi suspensa. Após este ponto a solução foi agitada por mais 1-2 horas, mantendo-se ainda a temperatura baixa. Algum produto precipitou na forma de um sólido branco enquanto que a fase etérica ficou levemente amarelada. A fase etérica foi separada da camada aquosa e levada com 50 ml de uma solução saturada de NaHCO_3 gelada para remover impurezas ácidas. A seguir, o éter foi deixado evaporar ao ambiente e um sólido branco amarelado cristalizou e foi filtrado, lavado com água fria, seco e recristalizado de benzeno e éter de petróleo, dando um rendimento de 70%.

Os outros dois compostos N-p-TPHA e N-FPHA, foram preparados de maneira análoga mas apresentaram rendimentos de 45% e 60%, respectivamente.

Os três ácidos hidroxâmicos desenvolveram cores características no teste com vanádio (V) em meio fortemente clorídrico.

Os compostos recristalizados mostraram-se muito pouco solúveis em água, mas se solubilizaram com facilidade em benzeno, álcool iso-amílico, n-butílico, metílico, etílico, metil-iso-butil cetona, tetracloreto de carbono e clorofórmio.

TABELA V.1

Ponto de Fusão das Hidroxilaminas

composto	p.f.(°C)	p.f.(°C) literatura
I. Fenilhidroxilamina	79 - 80	81 /102/
II. p-Tolilhidroxilamina	92 - 93	93 /98/
III. p-Cl-fenilhidroxilamina	150 - 154(dec.)	-

A Tabela V.2 mostra os valores dos deslocamentos químicos obtidos nos espectros de ressonância magnética de próton dos compostos sintetizados e solubilizados em CCl_4 .

TABELA V.2

Deslocamentos Químicos dos Compostos em CCl_4

composto	$\delta \text{C}-(\text{CH}_3)_3 $ (s, 9H)	$\delta \phi-\text{CH}_3 $ (s, 3H)	$\delta \text{fenila} $ (m, 4H/5H)	$\delta -\text{OH} $ (m 1H)
N-FPHA	1,10	-	7,15	8,9
N-p-TPHA	1,10	2,35	7,15	8,9
N-p-Cl-FPHA	1,10	-	7,35	8,9

Os espectros de massa mostraram os picos referentes aos íons moleculares dos três compostos, bem como picos relativos a espécies provenientes de rearranjos químicos nas moléculas.

Na Tabela V.3, a seguir, apresenta as absorções carac

TABELA V.3
Propriedades dos compostos Preparados

Composto	Fórmula Molecular	P.f. (°C)	Espectro IV		Análise Elementar						
			ν (O-H)	ν (C=O) (cm ⁻¹) (pastilha de KBr)	Calculado			Encontrado			
					%C	%H	%N	%C	%H	%N	
Ác. N-phenil-pivalohidro-xâmico	C ₁₁ H ₁₅ O ₂ N	106-107	3200	1615	855	68,37	7,82	7,25	68,32	7,66	7,07
Ác. N-p-Tolil-pivalohidro-xâmico	C ₁₂ H ₁₇ O ₂ N	113-114	3190	1600	885	69,54	8,27	6,76	69,70	8,17	6,57
Ác. N-p-clorofenil-pivalohidro-xâmico	C ₁₁ H ₁₄ O ₂ NC1	147-150 dec.	3200	1615	885	58,03	6,20	6,15	58,26	5,99	5,94

terísticas destes compostos na região do infra-vermelho, bem como o ponto de fusão de cada um e os valores da análise elementar.

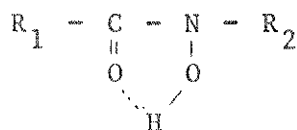
As bandas mais características com os grupos funcionais dos ácidos hidroxâmicos, $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}-\text{N}- \\ | \quad | \\ \text{O} \quad \text{OH} \end{array}$, na região do infra-vermelho, são relativas às vibrações de estiramento do (O-H) e (C=O) que podem ser estabelecidas sem dificuldades. As vibrações de estiramento do (C-N) e (N-O) e também as vibrações de deformação do (-O-H) são estabelecidas com pouca certeza por causa da superposição de vários outros modos de vibração e ainda devido à não disponibilidade de dados sistemáticos sobre a determinação destas bandas nos espectros infra-vermelho dos ácidos hidroxâmicos.

As frequências das bandas de absorções associadas com as vibrações de estiramento de (O-H), (C=O) e (N-O), dadas na Tabela V.3, são discutidas resumidamente a seguir.

Vibrações de estiramento (O-H): nos ácidos hidroxâmicos examinados neste trabalho a banda devido às vibrações de estiramento do (O-H) está localizada na região de 3200 cm^{-1} .

Sabe-se, no entanto, que as bandas de absorções devido às vibrações de estiramento do (O-H), quando livre, aparecem próximas a 3600 cm^{-1} , e que pontes de hidrogênio deslocam estas bandas para frequências mais baixas /16/. Isso indica que nestes ácidos hidroxâmicos existem fortes pontes de hidrogênio intramolecular.

A maioria das mudanças nas vibrações de estiramento do (O-H) é ocasionada principalmente pela capacidade do hidrogênio ácido do grupo hidroxila formar pontes de hidrogênio com átomos ricos em elétrons. Nos ácidos hidroxâmicos, o grupo ácido (O-H) está situado muito próximo ao grupo carbonila polar, $\begin{array}{c} \delta^+ \quad \delta^- \\ \text{C}=\text{O} \end{array}$. Esta situação favorece enormemente a formação de pontes de hidrogênio intramolecular, do tipo:



Assim, a formação de pontes de hidrogênio causa um grande deslocamento na banda de absorção no sentido de frequências mais baixas, da ordem de 400 cm^{-1} , e pode estar relacionada com a estabilização por ressonância. A assinalação desta banda foi feita com base nos trabalhos de Baumgarten /14/ e Hadzi /33/.

Vibrações de estiramento (C=O): nos ácidos estudados as bandas relativas a estes estiramentos estão localizadas na região de $1600-1615 \text{ cm}^{-1}$. Esta assinalação é feita com referência a espectros de ácidos hidroxâmicos não substituídos, como o ácido benzohidroxâmico, no qual a banda é observada em 1640 cm^{-1} . As bandas relativas às vibrações de estiramento do (C=O) nos ácidos benzohidroxâmico, propionohidroxâmico, cinamohidroxâmico e p-metoxibenzohidroxâmico foram estabelecidas por Mathis /64/ na região de $1640 \pm 30 \text{ cm}^{-1}$.

A posição da banda de estiramento de (C=O) é enormemente influenciada pela estrutura molecular e pode deslocar-se para posições de menores frequências. Assim, pontes de hidrogênio podem baixar os valores de estiramento (C=O) de $10-45 \text{ cm}^{-1}$ /29/. Deste modo o intervalo da absorção do (C=O) em $1600-1615 \text{ cm}^{-1}$, nestes ácidos hidroxâmicos, está de acordo com as referências citadas.

Vibrações de estiramento (N-O): como já foi dito, a localização desta banda é um tanto ambígua, pois alguns trabalhos citam-na próxima de 915 cm^{-1} /28/ e posteriormente Hadzi /33/ citou-a em 890 cm^{-1} no ácido fenilbenzohidroxâmico. Mais recentemente, Pilipenko /79/ situou esta banda no espectro do ácido fenilbenzohidroxâmico e do ácido N-fenil-2-furohidroxâmico nos valores

de 915 e 912 cm^{-1} , respectivamente, como sendo uma banda fina.

Nos espectros dos ácidos estudados neste trabalho, uma banda fina apareceu em 885 cm^{-1} e, na Tabela V.3, foi citada como sendo responsável pelo estiramento (N-O), com certa precaução, pois esta região do espectro infra-vermelho contém várias bandas de absorção e daí muito cuidado deve ser tomado ao assinalar-se a banda de (N-O).

CAPÍTULO VI

ESTUDO PRELIMINAR DAS REAÇÕES DOS ÁCIDOS

N-FENIL-PIVALOHIDROXÂMICOS COM OS ÍONS:

Cu(II), Fe(III), Fe(II), Mo(VI), Ti(IV), UO₂(II), V(V), W(VI)

De um modo geral, as reações de determinados íons metálicos com os ácidos propostos foram semelhantes ao comportamento observado para o ácido fenilbenzohidroxâmico /52/.

As observações, de maneira qualitativa, foram feitas anotando-se apenas os casos em que ocorre desenvolvimento de alguma cor, a faixa de acidez ou basicidade em que isso se dá e, ainda, se o complexo formado pode ou não ser extraído da fase aquosa por meio de algum solvente orgânico.

Os resultados experimentais obtidos nestes testes mostraram que os três ligantes reagem de maneira análoga com os íons metálicos investigados sob as mesmas condições analíticas, desenvolvendo as mesmas cores.

Esta similaridade nas reações dos três compostos, formando complexos metálicos aparentemente análogos com os íons testados, indica que o grupo ácido hidroxâmico é suficientemente reativo de modo a não ser afetado por um simples substituinte na posição para do anel benzênico na molécula, independentemente de sua natureza, -CH₃ ou -Cl.

Foi observado que vanádio (V), titânio (IV), ferro (III), cobre (II) e molibdênio (VI), entre outros íons, formam complexos coloridos com estes reagentes e podem ser extraídos em clorofórmio. As características no espectro de absorção óptica dos complexos co

loridos, envolvendo o N-p-Cl-FPHA, na região de 320 até 700 nm encontram-se na Tabela VI.1.

TABELA VI.1

Características no Espectro de Absorção Óptica, em Relação à Acidez, dos complexos de N-p-Cl-FPHA com Íons Metálicos, Extraídos em Clorofórmio

Íon	acidez		cor do extrato	absorção máxima (nm)
	pH	HCl (M)		
Cu(II)	3-10	-	verde-amarelado	365
Cu(II)	6-10	-	verde-azulado	360 e 600(Al. isoamílico)
Fe(III)	2-10	-	alaranjado	410
Fe(II)	2-10	-	alaranjado	410
Mo(VI)	-	1-5	amarelo	355
Ti(IV)	-	7-12	amarelo	365
UO ₂ (II)	5-6	-	avermelhado	365 e 485
V(V)	-	1-6	vermelho-violeta	480
V(V)	1-5	-	alaranjado	425
W(VI)	-	1-4	amarelo	355

As extrações dos íons metálicos são geralmente rápidas e dependentes da acidez da fase aquosa, fato este de grande utilidade quando estamos interessados em separações analíticas.

Durante o desenvolvimento inicial deste trabalho, o íon vanádio (V) foi usado como íon-teste principal, devido ao seu alto grau de reatividade com os ácidos hidroxâmicos /52/. O íon vanádio (IV) aparentemente não reage, pois não há desenvolvimento de cor nas condições estudadas. A solução aquosa que deve conter os íons V(IV) foi separada, evaporada até secar e o vanádio (IV) foi oxidado a vanádio (V) com KMnO_4 em meio sulfúrico. A acidez

foi ajustada com HCl e o V(V) foi extraído em clorofórmio dando a cor vermelho-violeta característica, como citado na TABELA VI.1. Assim, para a extração quantitativa de vanádio, o vanádio(IV) deve ser antes oxidado a vanádio(V) para assegurar uma separação completa.

Evitamos medidas em valores de comprimento de onda abaixo de 350 nm já que tanto os solventes orgânicos usados bem como os próprios reagentes complexantes absorvem nesta região. A Fig. VI.1. mostra as curvas de absorção na região do ultra-violeta, para os três ácidos hidroxâmicos.

Nas Fig. VI.2, Fig. VI.3 e Fig. VI.4, são apresentados os espectros de absorção óptica dos extratos coloridos dos complexos de vanádio, na região do visível, com os três reagentes sintetizados.

Nota-se que o complexo extraído de uma solução aquosa 4M em HCl apresenta uma absorção máxima em um comprimento de onda de 480 nm com os três ácidos pivalohidroxâmicos. Quando a acidez foi diminuída, fazendo-se as extrações na faixa de pH de 1 a 5, os extratos clorofórmicos apresentaram absorções máximas em diferentes posições de comprimento de onda. Assim, o complexo com N-FPHA mostrou um máximo na absorbância em 420 nm, com o N-p-TPHA em 410 nm e com o N-p-Cl-FPHA em 425 nm.

O complexo formado na reação de íons Ce(IV) e N-p-Cl-FPHA apresentou um máximo em 410 nm. A Fig. VI.5 mostra a curva obtida.

Uma curva espectral típica de urânio(IV) com o N-p-Cl-FPHA em clorofórmio também é apresentada na Fig. VI.5. A curva exibe duas bandas de absorção, uma em 365 nm e outra em 485 nm, sendo que na primeira o valor da absorbância é de aproximadamente três vezes o daquela obtida na segunda banda. Evidentemente, esta diferença nas absortividades molares poderá ser aproveitada na prática.

Deste modo, o urânio, se presente numa amostra poderá ser determinado usando-se a absorção em 365 nm ou em 485 nm, dependendo da sua quantidade.

Foi observado também que na presença de um excesso de íons tiocianato, tanto molibdênio como tungstênio formam complexos coloridos com estes reagentes e podem ser extraídos em clorofórmio ou em metil-iso-butio-cetona (MIC) de uma solução aquosa 1M em HCl. A Fig. VI.6 mostra as curvas de absorção dos complexos extraídos em MIC, com um máximo em 355 nm; para efeito de comparação das sensibilidades destes compostos apresentamos simultaneamente o espectro do complexo de molibdênio (VI) com tiocianato somente, extraído em metil-iso-butil-cetona, nas mesmas condições dos complexos ternários.

A Fig. VI.6 mostra ainda os espectros de absorção de titânio (IV) com o N-p-Cl-FPHA na presença e ausência de íons tiocianato. O complexo foi extraído de uma solução aquosa 8M em HCl. Além de clorofórmio, também foi tentado metil-iso-butil-cetona como solvente extrator, mas aparentemente não houve diferenças significativas nas extrações já que os espectros na região do visível se mostraram semelhantes em altura e posição da banda. É interessante notar que para uma mesma quantidade de titânio, o sistema contendo íons tiocianato apresentam um valor de absorbância mais pronunciado, o que poderá ser útil em termos de sensibilidade numa determinação analítica.

Finalmente, na Fig. VI.7 os espectros típicos dos íons Fe(III) e Cu(II) com o N-p-Cl-FPHA em clorofórmio são apresentados. A figura inclui também o espectro de Cu(II) com o N-p-Cl-FPHA em álcool iso-amílico. Os complexos foram extraídos de uma fase aquosa em pH 5,5, contendo tartarato de potássio para impedir a hidrólise desses íons. Nestas condições o Fe(III) foi rapidamente ex-

traído em clorofórmio e a solução apresenta uma absorção máxima em 410 nm. Durante estes experimentos foi notado que os íons Fe(III) formam com o N-p-Cl-FPHA um complexo vermelho-vinho na fase aquosa entre valores de pH 0,5 e 1,5. A curva de absorção óptica do complexo em uma solução etanol-água 50% mostra um máximo em 475 nm. A tentativa para extraí-lo da fase aquosa foi infrutífera.

O produto colorido da extração de íons Fe(II) com o N-p-Cl-FPHA em clorofórmio exibe uma curva espectral semelhante à do Fe(III) . Partindo-se de uma mesma quantidade de ferro na fase aquosa, a absorbância do complexo de Fe(II) é menor do que aquela obtida para Fe(III) , para um mesmo tempo de agitação. Considerando-se a semelhança dos espectros é provável que o Fe(II) esteja sendo oxidado a Fe(III) pelo excesso do próprio reagente durante a extração. Esta suposição pode ser feita em conformidade com o mesmo fenômeno já observado e citado na literatura /100/, associado à aplicação do ácido benzoil-fenilhidroxâmico.

Os íons Cu(II) foram estudados tentando-se a extração em clorofórmio e álcool iso-amílico. Enquanto que em clorofórmio aparece um máximo em 365 nm e uma absorção geral entre 700 nm e 400 nm, já em álcool iso-amílico além do máximo em 360 nm ocorre uma absorção bem definida em 600 nm. Em termos de sensibilidade essa diferença só poderá ser aproveitada, provavelmente, para macroquantidades de cobre, pois tanto em 360 nm quanto em 600 nm as absortividades molares são baixas, tendo-se em conta que 750 μg de cobre(II) foram extraídos em 5 ml de solvente.

Importante também foram as observações nas extrações de outros íons metálicos mais comuns, tais como Al(III) , Zn(II) , Cd(II) e Pb(II) que deram extratos incolores, embora fossem extraidos em alguma extensão acima de pH 5.

Íons cromato e permanganato destroem o reagente e não

podem existir em solução durante um tratamento quantitativo. Os produtos de oxidação apresentam uma cor amarela na camada de clorofórmio.

As extrações dos quelatos, a partir de ácido clorídrico, foram superiores às aquelas conseguidas a partir de ácido sulfúrico. O ácido nítrico provavelmente destrói o reagente, por isso sua concentração deve ser mantida dentro de certos limites. Num teste feito, 10 ml de uma solução 0,020M de N-p-Cl-FPHA em clorofórmio foi agitada, em funil de separação de 60 ml, com uma solução de ácido nítrico 0,1M, durante 5 minutos. A fase orgânica foi separada e transferida diretamente para outro funil de separação. Foram adicionados 5 ml de uma solução aquosa contendo 5 µg de vanádio (V) em ácido clorídrico 3M e o sistema foi agitado por 5 minutos; as fases foram separadas e a absorbância da fase orgânica foi lida a 480 nm e comparada com a absorbância de uma fase orgânica obtida nas mesmas condições, mas sem um contacto prévio com HNO_3 0,1M. Os valores registrados foram os mesmos, indicando que a quantidade do reagente destruído pelo HNO_3 0,1M é muito pequeno. A mesma experiência foi repetida, mas desta vez a fase orgânica foi pré-equilibrada com HNO_3 1M. Os resultados obtidos mostram um decréscimo considerável na absorbância do quelato de vanádio (V), evidenciando com isso uma decomposição significativa do reagente. Para ilustração os valores numéricos estão na Tabela VI.2, a seguir.

Destes estudos qualitativos preliminares, concluímos que os extratos coloridos são atrativamente adequados para uma exploração mais detalhada para fins de aplicações colorimétricas. Devido às semelhanças nas reações dos três compostos, aos rendimentos conseguidos nas sínteses e às absorvidades molares dos três reagentes com vanádio (V) a partir de HCl 3,5M (para N-FPHA

$\epsilon = 4,1 \times 10^3 \text{ l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$; para N-p-TPHA $\epsilon = 4,3 \times 10^3 \text{ l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ e para N-p-Cl-FPHA $\epsilon = 4,5 \times 10^3$), escolhemos o ácido N-p-Cl-fenil-pivalohidroxâmico como reagente representativo para um estudo quantitativo.

TABELA VI.2

Extração de vanádio (V)

Efeito do ácido nítrico na decomposição do reagente N-p-Cl-FPHA

HCl 3M, 50 μg V(V), 480 nm

HNO ₃ (M)	Absorbância*
zero	0,438
0,1	0,430
1	0,169

* média de duas determinações

Podemos acrescentar ainda que os extratos incolores são provavelmente, de pouca utilidade para uma determinação colorimétrica direta dos íons metálicos envolvidos, mas sem dúvida podem encontrar aplicações em esquemas de separações por solventes.

Sistemas com ácido clorídrico foram preferidos para as extrações de vanádio e titânio, porque o ácido nítrico oxida o reagente e o emprego do ácido sulfúrico foi equiparável ao do ácido clorídrico nas extrações de titânio (IV) em termos de sensibilidade. Nas extrações de vanádio (V) o produto de reação de cor vermelho-vinho formado em meio clorídrico tem uma absorvidade molar mais alta do que aquela obtida em 425 nm para o produto amarelado formado em meio sulfúrico. Ainda que o ácido sulfúrico seja, geralmente, envolvido na decomposição de rochas e aços e também

constitua o meio preferido para a oxidação de vanádio com o permanganato de potássio, a adição posterior do ácido clorídrico produz a mesma forma vermelho-vinho ($\lambda_{\text{máx}} = 480 \text{ nm}$) do complexo de N-p-Cl-FPHA tão eficientemente quanto ao uso do ácido clorídrico isoladamente. Este mesmo fato já foi observado por Ryan /84/ na extração de vanádio com a benzoilfenilhidroxilamina.

Procedimento geral seguido na extração dos íons metálicos com o N-p-Cl-FPHA nesta etapa de exploração qualitativa:

Em um funil de separação de 60 ml, foi adicionada uma solução contendo de 5 a 50 μg do íon metálico a ser testado, a acidez foi ajustada no valor desejado pela adição de ácido ou base para um volume final da base aquosa de 10 ml, elevado com água. Esta mistura foi agitada com 5 a 10 ml de solução 0,01 a 0,02M do reagente em clorofórmio durante 5 a 10 minutos. A camada orgânica foi então separada e seca sobre sulfato de sódio anidro. Os espectros de absorção dos extratos metálicos coloridos foram registrados em seguida ou após uma diluição adequada, quando necessário.

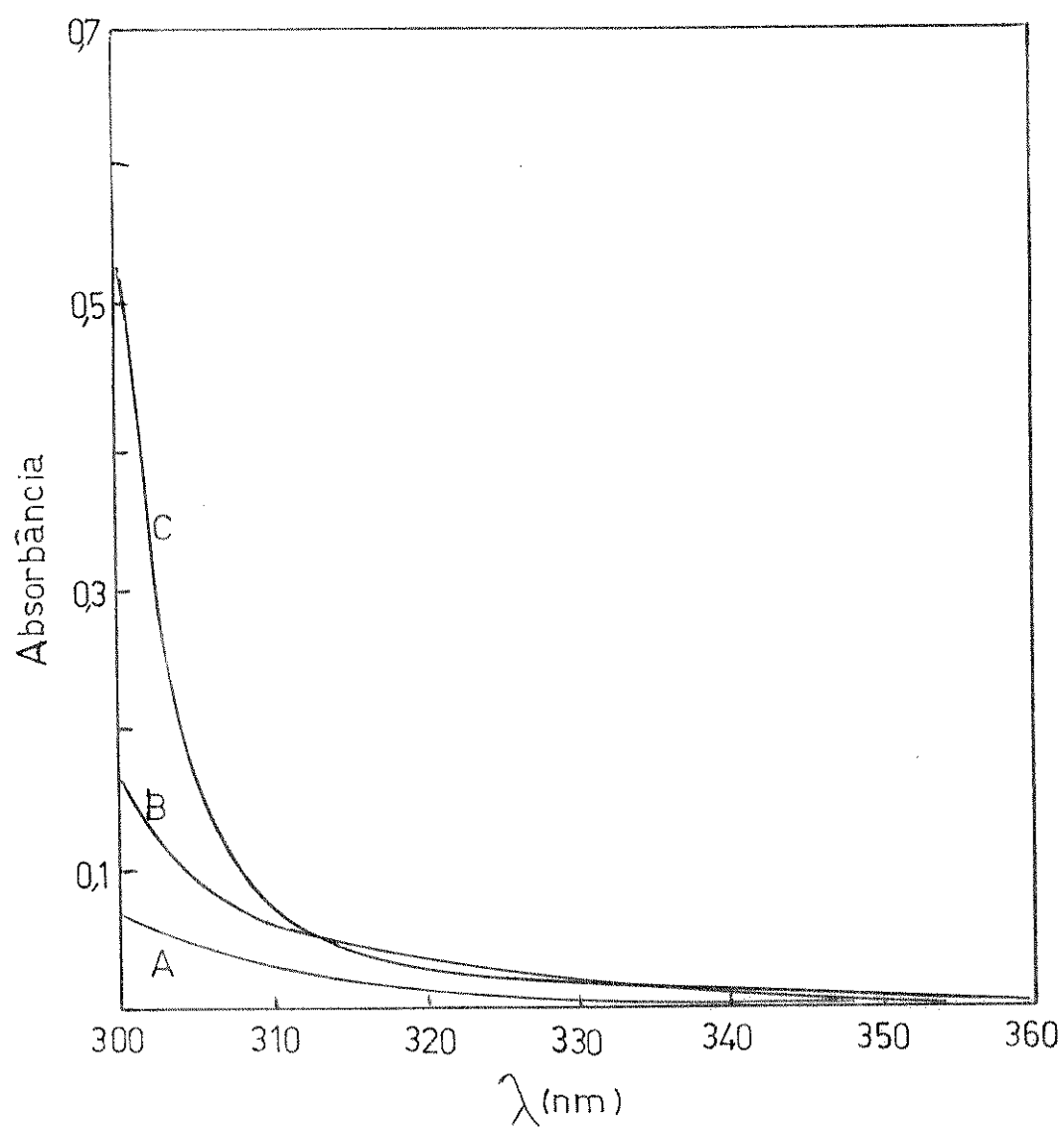


Fig. VI.1 - Espectro de absorção óptica dos reagentes orgânicos em CHCl_3 vs. CHCl_3 .

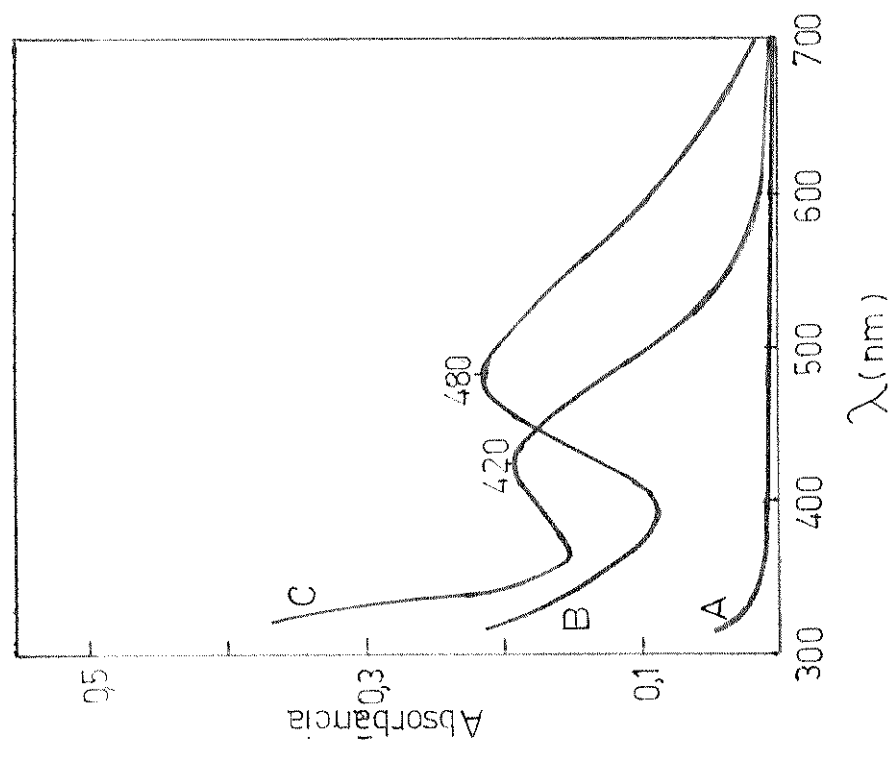
(A) N-p-TPHA, 0,01M

(B) N-FPHA, 0,01M

(C) N-p-Cl-FPHA, 0,01M

Fig. VI.2 - Espectro de absorção óptica do produto de reação do N-FPHA 0,01M com 25 µg de V(V)

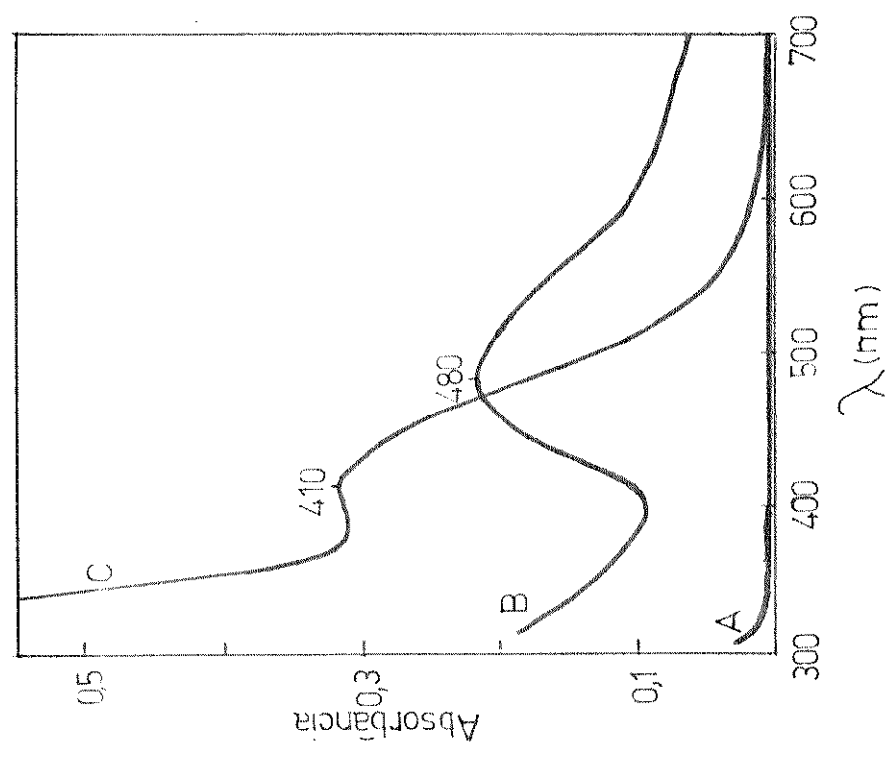
Referência: CHCl₃



- (A) N-FPHA 0,01M em CHCl₃
- (B) F. Aq. 4M em HCl/extraído com 10 ml CHCl₃
- (C) F. Aq. pH 2/extraído com 10 ml CHCl₃

Fig. VI.3 - Espectro de absorção óptica do produto de reação do N-p-FPHA 0,01M com 25 µg de V(V).

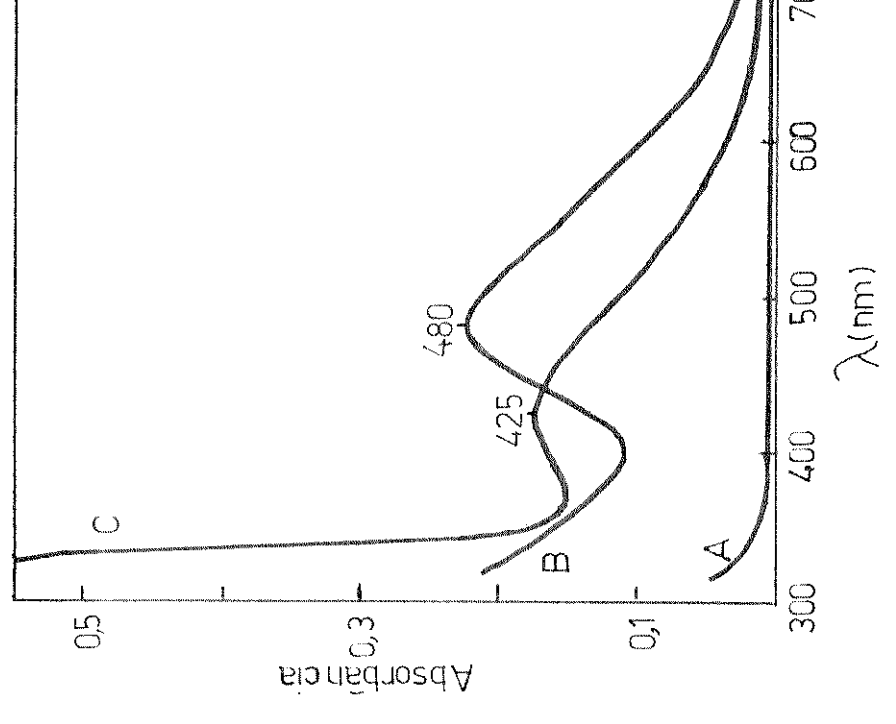
Referência: CHCl₃



- (A) N-p-FPHA 0,01M em CHCl₃
- (B) F. Aq. 4M em HCl/extraído com 10 ml CHCl₃
- (C) F. Aq. pH 2/extraído com 10 ml CHCl₃

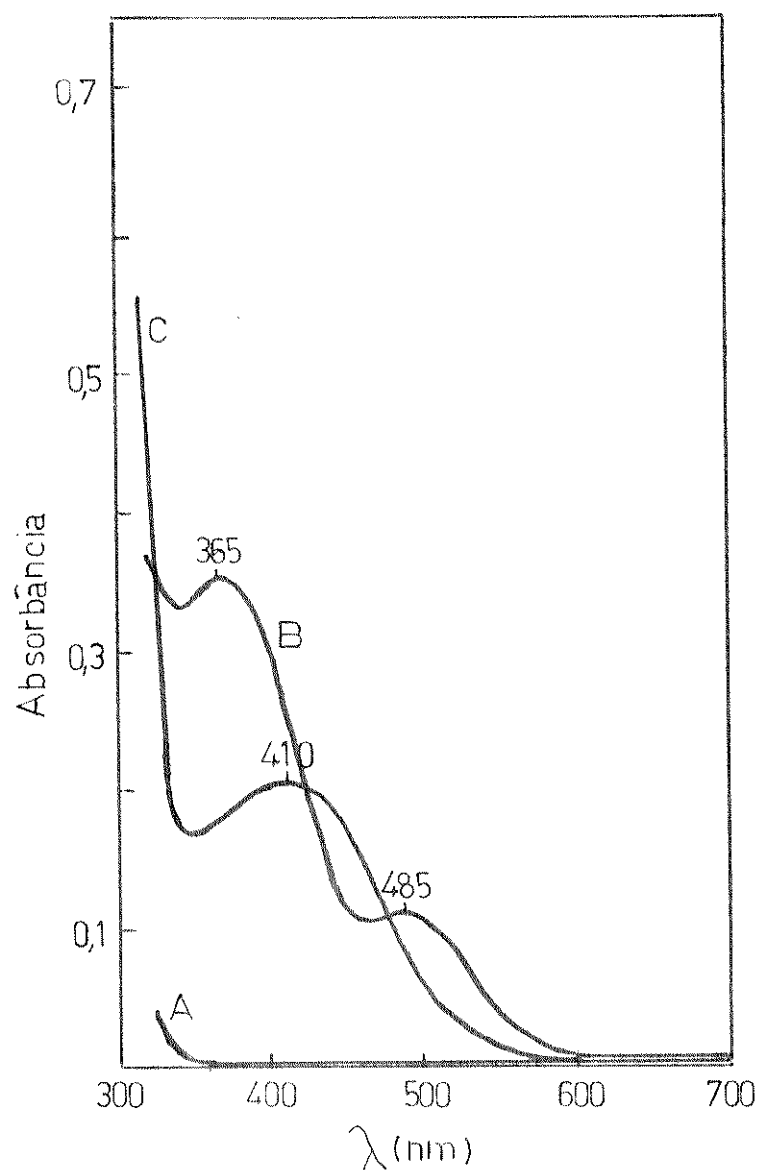
Fig. VI.4 - Espectro de absorção óptica do produto de reação do N-p-Cl-FPHA 0,01M com 25 µg V(V).

Referência: CHCl₃



- (A) N-p-Cl-FPHA 0,01M em CHCl₃
- (B) F. Aq. 4M em HCl/extraído com 10 ml CHCl₃
- (C) F. Aq. pH 2/extraído com 10 ml CHCl₃

Fig. VI.5 - Espectro de absorção óptica do produto de reação do N-p-Cl-FPHA 0,01M com cério (IV) e urânio (VI). Referência: CHCl_3 .



(A) N-p-Cl-FPHA 0,01M em CHCl_3

(B) 25 μg U(VI)/ pH 5,15/ extraído com 10 ml CHCl_3

(C) 30 μg Ce(IV)/ pH 1,1/ extraído com 10 ml CHCl_3

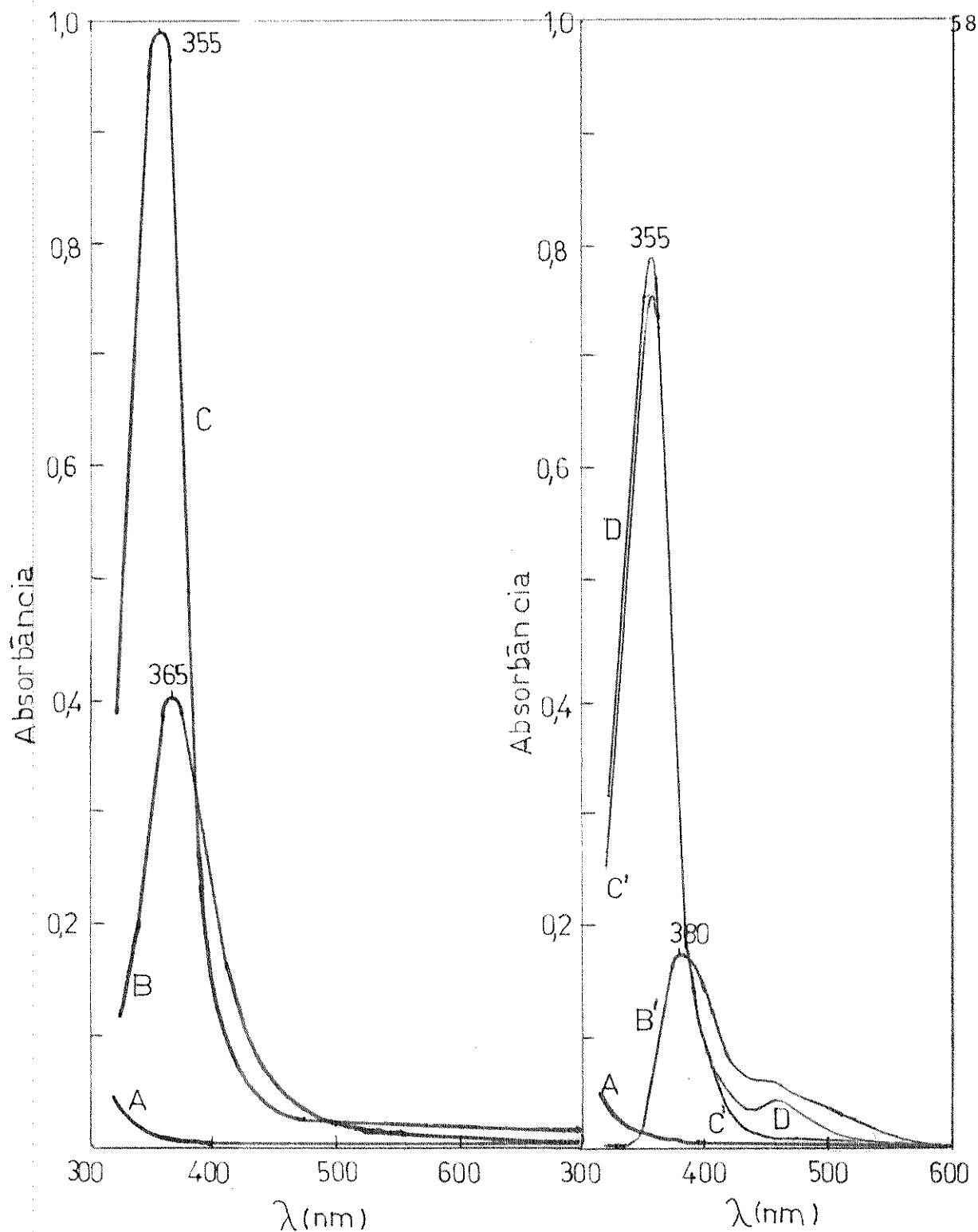


Fig. VI.6 - Espectro de absorção óptica do produto de reação de reação de N-p-Cl-FPHA 0,01M com titânio (IV), molib_dênio (VI) e tungstênio (VI).
Referência: CHCl_3

(A) N-p-Cl-FPHA 0,01M em CHCl_3

(B) 30 μg Ti(IV)/7M em HCl/extraído com 10 ml CHCl_3

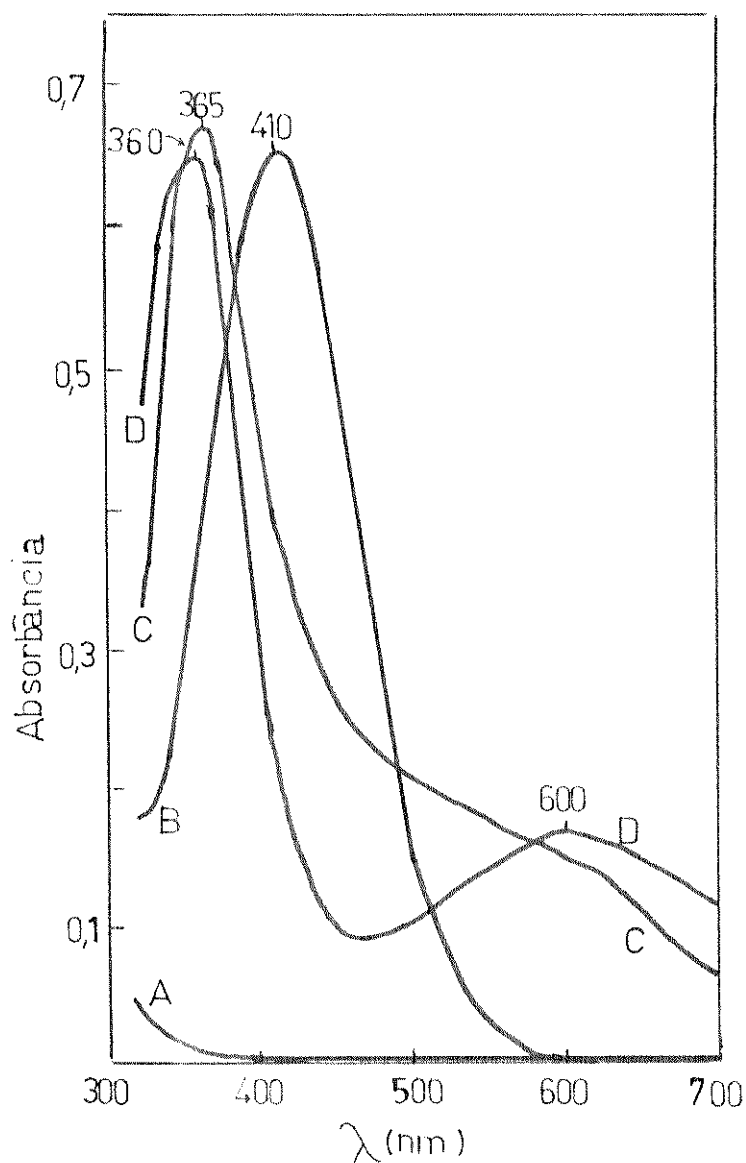
(C) 30 μg Ti(IV)/7M em HCl/4ml KSCN 4M/extraído com 10 ml CHCl_3

(B') 10 μg Mo(VI)/1M em HCl/3 ml KSCN 4M/extraído com 10 ml MIC

(C') 5 μg W(VI)/1M em HCl/3 ml KSCN 4M/extraído com 10 ml MIC

(C) 5 μg Mo(VI)/1M em HCl/3 ml KSCN 4M/extraído com 10 ml MIC

Fig. VI.7 - Espectro de absorção óptica do produto de reação do N-p-Cl-FPHA 0,01M com ferro(III) e cobre (II). Referência: CHCl_3 .



- (A) N-p-Cl-FPHA 0,01M em CHCl_3
- (B) 50 μg Fe(III)/pH = 5,5/extraído com 5 ml N-p-Cl-FPHA 0,01M em CHCl_3
- (C) 750 μg Cu(II)/pH = 5,5/extraído com 5 ml N-p-Cl-FPHA 0,01M em CHCl_3
- (D) 750 μg Cu(II)/pH = 5,5/extraído com 5 ml N-p-Cl-FPHA 0,01M em álcool isoamílico.

CAPÍTULO VII

ESTUDO DA EXTRAÇÃO E SEPARAÇÃO DE VANÁDIO(V),
TITÂNIO(IV), FERRO(III) E COBRE(II) COM O ÁCI
DO N-p-Cl-FENILPIVALOHIDROXÂMICO

De posse dos resultados apresentados no Capítulo VI, decidimos estudar quantitativamente as condições para as extrações dos íons V(V), Ti(IV), Fe(III) e Cu(II) com o reagente N-p-Cl-fenilpivalohidroxilamina.

Os complexos são formados e extraídos em vários valores de acidez e após a separação das fases eles foram testados de acordo com os procedimentos descritos no Capítulo IV.

VII.1. Tempo de Agitação

Um fator importante para considerarmos durante a extração de quelatos é a duração do contacto entre as fases.

A descrição quantitativa da extração de quelatos metálicos discutidos no Capítulo I depende da suposição de que as fases orgânica e aquosa estão em equilíbrio.

A velocidade com a qual o equilíbrio é atingido depende de dois fatores /110/:

- (1) velocidade de formação das espécies extraíveis;
- (2) velocidade de transferência das várias espécies de uma fase para outra.

Segundo Stary /97/, a velocidade de transferência de

massa de quelatos da fase aquosa para a fase orgânica é, praticamente em todos os casos, suficientemente alta (da ordem de alguns segundos) e a velocidade com que se atinge o equilíbrio na extração depende principalmente da velocidade de formação dos quelatos metálicos, que se constitui no passo determinante das extrações.

Em nossos estudos fixamos o tempo de agitação em 20 minutos, baseados em observações feitas nos testes qualitativos, pois notamos que a formação e transferência dos complexos para a fase orgânica ocorre rapidamente. Este tempo se mostrou mais do que necessário, assegurando extrações completas para os quatro metais investigados.

VII.2. Escolha do Solvente

Os aspectos práticos da escolha do solvente são geralmente muito importantes /112/. O solvente seria, tanto quanto possível, não miscível com a água. As propriedades de alguns dos solventes mais comumente usados são mostrados na Tabela VII.1. A densidade do solvente deve ser suficientemente diferente daquela da água ou não haverá uma interface clara entre as duas fases. Uma prática bastante freqüente é usar solventes mais pesados do que a água, especialmente quando são feitas extrações sucessivas com funis de separação ou quando não existe nenhuma vantagem em especial no uso de um solvente contendo oxigênio (éteres, ésteres, alcoois, cetonas, etc).

Escolhemos como solvente para nossos sistema o clorofórmio, que é mais polar do que o tetracloreto de carbono, e provavelmente, pode dissolver uma maior quantidade de quelatos já que em testes por nós realizados, a absorbância do quelato de va-

nádio em CCl_4 mostrou um valor mais baixo do que o valor obtido em CHCl_3 , sob as mesmas condições experimentais. Vide Tabela VII.2.

TABELA VII.1

Propriedades físicas de alguns solventes orgânicos*

Solvente	Densidade (g/ml)	p.e. (°C)	cte. dielétrica	momento dipolar (Debye)	solubilidade a 20°C (% peso)	
					na água	no solvente
Acetato de n-amila	0,88	142	4,8	1,9	0,20	0,90
Al. iso-amílico	0,81	131	14,8	1,8	2,3	9,1
Benzeno	0,88	80	2,3	0,0	0,08	0,06
Clorofórmio	1,49	61	4,9	1,2	0,80	0,97
Éter etílico	0,71	35	4,4	1,2	6,90	1,26
Metil-iso-butil-cetona	0,80	116	13,1	-	1,70	1,90
Tetracloreto de carbono	1,58	77	2,2	0,0	0,08	0,01

*Zolotov, Yu.A., Extraction of Chelate Compounds, p. 67, Ann Arbor, London 1970.

Embora o clorofórmio seja mais solúvel em água e mais volátil do que o tetracloreto de carbono, ele ainda é um solvente satisfatório, principalmente se considerarmos os efeitos fisiológicos. Segundo Irving /39/, os limites máximos permitidos para os dois compostos no ambiente são 50 ppm para o clorofórmio e de 10 ppm para o tetracloreto de carbono.

É importante que o solvente seja suficientemente puro. O clorofórmio se decompõe facilmente produzindo ácido clorídrico e fosgênio. Ele é geralmente estabilizado pela adição de etanol que deve ser removido antes de usá-lo em extrações. A remoção do etanol pode ser feita agitando-se o clorofórmio com água em um funil

TABELA VII.2

Efeito do solvente

Extração de vanádio(V) com N-p-Cl-FPHA

em CHCl_3 e em CCl_4

Fase aquosa 3M em HCl

Extração por 5 minutos com 5ml da fase

orgânica. Leitura em 480 nm

vanádio (ppm)	absorbância	
	CHCl_3	CCl_4
2	0,172	0,140
5	0,440	0,388

de separação /35/. O processo é repetido 2 ou 3 vezes, a seguir o CHCl_3 é seco em cloreto de cálcio anidro granulado e destilado. Após tal purificação o clorofórmio sofre uma decomposição relativamente rápida, especialmente se contém umidade e estiver em contacto com o oxigênio do ar por tempo prolongado. Para minimizar a decomposição o clorofórmio é guardado em frasco escuro e mantido em geladeira. Eventualmente, se ocorrer a formação de fosgênio, este pode ser removido do clorofórmio mediante agitação com uma solução de amônia diluída. O clorofórmio assim purificado é que foi usado em nossas extrações.

VII.3. Extração de vanádio(V).

A fim de estabelecermos as condições para formação e extração do vanádio(V) com o ácido N-p-Cl-fenilpivalohidroxâmico,

examinamos o efeito da acidez da fase aquosa sobre a eficiência da extração.

Os experimentos foram realizados da seguinte maneira: ácido clorídrico ou amônia foram adicionados a uma solução aquosa contendo 50 μ g de vanádio(V), em funil de separação de 60 ml, para estabelecer a acidez do meio, para um volume da fase aquosa de 10 ml. Em seguida, 5 ml de uma solução 0,01M de N-p-Cl-FPHA em clorofórmio foram adicionados e o funil agitado manualmente por 20 minutos. Depois de separadas as fases a quantidade de vanádio em cada uma foi determinada com o piridilazoresorcinol, após o tratamento adequado.

Os resultados aqui obtidos são mostrados na Figura VII.1 onde a eficiência da extração é colocada em função da acidez. Cada ponto na curva representa a média de três determinações. Os valores numéricos usados para a construção da curva encontram-se na Tabela VII.3. A curva de extração apresenta um mínimo ao redor do pH 0,5. Na prática este tipo de curva é amplamente encontrado e foi comentado, de modo resumido por Zolotov /109/. De acordo com Zolotov foi mostrado experimentalmente que estes mínimos podem ocorrer sob condições de equilíbrio e de não-equilíbrio. Nas condições de não-equilíbrio o mínimo diminui ou até desaparece se a duração de contato entre as fases for aumentada, enquanto que nas condições de equilíbrio não ocorre mudança nenhuma. Em nosso caso particular, observamos realmente que aumentando o tempo de agitação havia uma tendência em desaparecer o mínimo na curva, ainda que neste intervalo de acidez houvesse uma transição de cor do quelato extraído, variando de vermelho para laranja e daí para amarelo. Uma tentativa para elucidar a composição provável das espécies extraídas foi feita e será apresentada no capítulo seguinte.

TABELA VII.3

Extração de vanádio(V) com o ácido N-p-Cl-FPHA em função da acidez do meio (Condições descritas na Figura VII.1)

Acidez		%E	D
pH	HCl(M)		
-	6	98,8	165
-	5	100	∞
-	4	100	∞
-	3	100	∞
-	2	100	∞
0	1	94,4	34
0,5	-	91,0	20
1,0	-	97,0	65
1,5	-	99,0	196
2,0	-	100	∞
2,5	-	98,3	116
3,0	-	95,0	38
4,0	-	82,4	9
5,0	-	55,4	3
6,0	-	19,8	0,5

Os valores de D foram calculados usando a Equação 1-41, onde $V_{aq} = 2 V_{org}$.

Para uma extração máxima de vanádio a concentração de ácido clorídrico na fase aquosa deve estar aproximadamente entre 2 e 5M. Note-se que a concentração do ácido clorídrico não deve exceder 5M, pois ocorre uma redução considerável de VO_2^+ para VO^{2+} pela ação dos íons cloretos com o aumento na concentração do ácido [91, 78, 22] e somente o vanádio(V) produz a cor vermelho-vinho com o ácido hidroxâmico.

VII.4. Extração de titânio(IV)

O efeito da acidez da fase aquosa sobre a porcentagem de extração de titânio(IV) com o N-p-Cl-FPHA é apresentado na Figura VII.2. Os valores numéricos usados para a construção da curva de extração estão na Tabela VII.4. Cada ponto tabelado corresponde à medida de três determinações.

TABELA VII.4

Extração de titânio(IV) com o ácido N-p-Cl-FPHA em função da acidez do meio (Condições descritas na Figura VII.2)

Acidez		%E	D
pH	HCl(M)		
-	11	100	∞
-	10	100	∞
-	9	100	∞
-	8	100	∞
-	7	100	∞
-	6	74,2	5,8
-	5	41,8	1,4
-	4	28,8	0,8
-	3	22,3	0,6
-	2	18,8	0,5
0	1	16,0	0,4
1	-	14,8	0,3
2	-	14,2	0,3

Valores de D calculados pela Equação 1-41, onde

$$V_{aq} = 2 \cdot V_{org}$$

Para cada extração realizada uma quantidade adequada de ácido clorídrico foi adicionada a uma solução aquosa contendo

120 µg de titânio(IV), em funil de separação de 60 ml, para regular a acidez do meio, em um volume final da fase aquosa de 10 ml. A seguir, 5 ml de uma solução 0,02M do reagente em clorofórmio foram adicionados e o funil agitado por 20 minutos. Depois de separadas as fases a quantidade de titânio em cada uma foi determinada pelo método da água oxigenada após o tratamento adequado.

A eficiência máxima da extração do titânio(IV), proporcionando uma cor amarela à fase orgânica, está situada numa acidez variando de 7 até 11M em ácido clorídrico. Abaixo de 7M há uma queda na porcentagem de extração do titânio sem, no entanto chegar a zero, mesmo aumentando-se o pH da fase aquosa até o valor de 4.

VII.5. Extração de ferro(III) e cobre(II)

As Figuras VII.3 e VII.4 mostram as características das extrações de ferro(III) e cobre(II), respectivamente. Com a mudança do solvente orgânico ocorre uma diferença apreciável nas eficiências das extrações dos dois metais. Observe-se que para ferro(III) a porcentagem máxima encontra-se num intervalo de pH de 3 até 10 para clorofórmio, enquanto que para o álcool iso-amílico a extração máxima é conseguida em pH 11. Abaixo de pH 8, ferro não é extraído com o álcool iso-amílico.

Em comparação, a extração de cobre(II) em clorofórmio mostra um máximo a partir do pH 4 e vai até pH 11. Já com o álcool iso-amílico a porcentagem máxima da extração do cobre começa em pH 7 e vai até 11.

No procedimento prático foram usados 100 µg de ferro(III) e 100 µg de cobre (II). Em ambos os casos tivemos a fase

aquosa com 5 ml e extraímos com 5 ml da fase orgânica sendo 0,01M do reagente. Tanto nas extrações do ferro quanto nas do cobre usamos uma solução de tartarato de potássio para prevenir a hidrôli-se destes íons em pH acima de 4. Ácido clorídrico e hidróxido de amônio foram usados para aceitar o pH. Para cada extração, 0,5 ml de uma solução 5% de tartarato de potássio mostrou-se suficiente. Após agitarmos por 20 minutos, as fases foram separadas e tratadas adequadamente. Os metais foram determinados por meio da espectrometria de absorção atômica.

Os valores numéricos utilizados para a construção das quatro curvas de extrações encontram-se nas Tabelas VII.5, VII.6, VII.7 e VII.8 e cada ponto corresponde à média de três determinações.

TABELA VII.5

Extração de ferro(III) com ácido N-p-Cl-fenilpivalohidroxâmico em função do pH da fase aquosa. (Condições descritas na Figura VII.3)
Solvente: Clorofórmio

pH	%E	D
0	9,2	0,1
1,0	35,8	0,6
1,5	78,6	3,7
2,0	87,0	6,7
2,5	94,3	16,6
3,0	100	∞
4,0	100	∞
5,0	100	∞
6,0	100	∞
7,0	100	∞
8,0	100	∞
9,0	100	∞
10,0	100	∞
11,0	90,0	9
11,5	59,8	1,5

Valores de D calculados pela Equação 1-41,
onde $V_{aq} = V_{org}$

TABELA VII.6

Extração de cobre(II) com o ácido N-p-Cl-fenilpivalo-
hidroxâmico em função do pH da fase aquosa. (Condições
descritas na Figura VII.4)

Solvente: Clorofórmio.

pH	%E	D
1,0	0,0	0,0
2,0	8,0	0,09
2,5	35,0	0,5
3,0	80,4	4,1
4,0	100	∞
5,0	100	∞
6,0	100	∞
7,0	100	∞
8,0	100	∞
9,0	100	∞
10,0	100	∞

Valores de D foram calculados pela Equação

1-41, onde $V_{aq} = V_{org}$.

TABELA VII.7

Extração de ferro(III) com o ácido N-p-Cl-fenilpivalo-
hidroxâmico em função do pH da fase aquosa. (Condições

descritas na Figura VII.3)

Solvente: Álcool iso-amílico

pH	%E	D
8,0	0,0	0,0
9,0	10,0	0,1
9,5	65,0	1,9
10,0	90,0	9,0
11,0	100	∞
11,5	100	∞

TABELA VII.8

Extração de cobre(II) com o ácido N-p-Cl-fenilpivalo-
hidroxâmico em função do pH da fase aquosa. (Condições

descritas na Figura VII.4)

Solvente: Álcool iso-amílico

pH	%E	D
4,0	4,0	0,04
5,0	24,0	0,3
6,0	79,2	3,8
7,0	100	∞
8,0	100	∞
9,0	100	∞
10,0	100	∞
11,0	100	∞

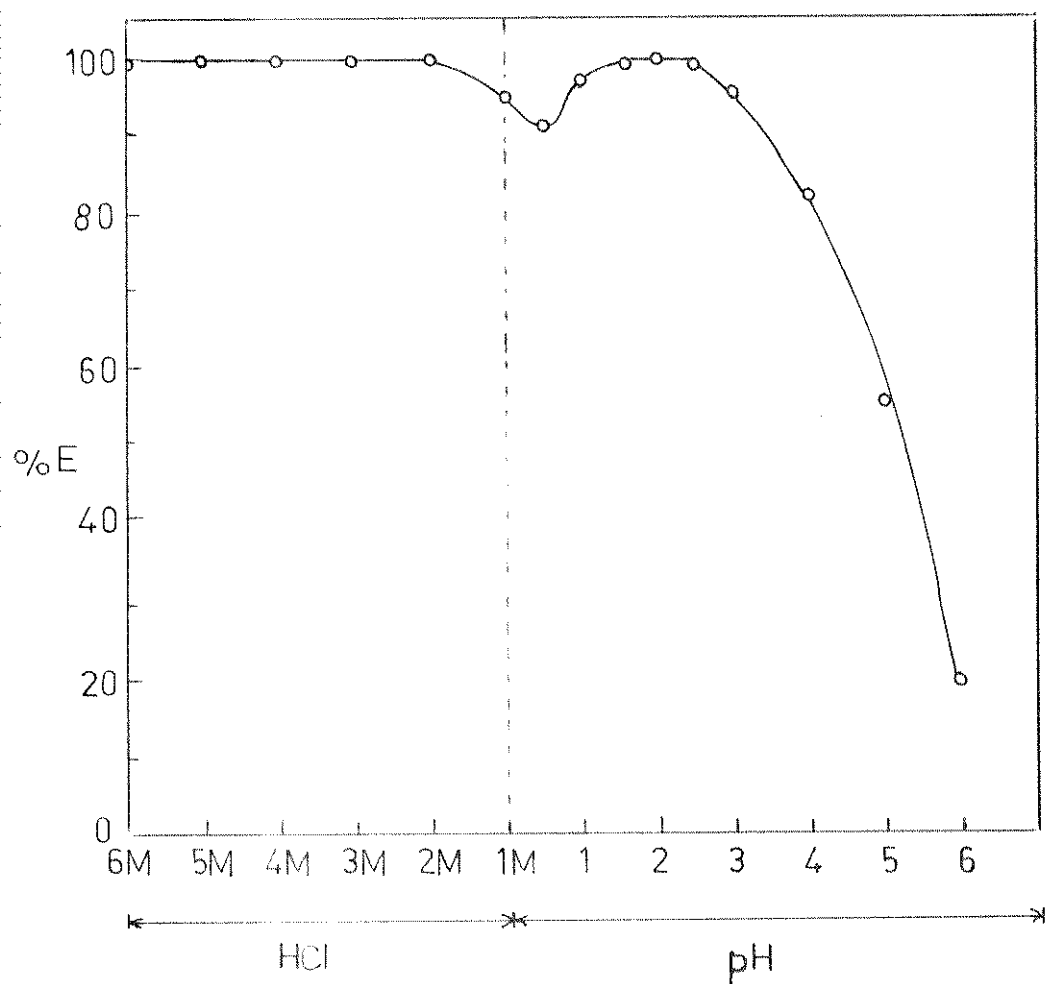


Fig. VII.1 - Curva de extração de vanádio (V) com o ácido N-p-Cl-fenilpivalohidroxâmico em função da acidez do meio. 10 ml de fase aquosa contendo 50 μg de V(V) foram extraídos com 5 ml de uma solução 0,01M do reagente em clorofórmio com 20 minutos de agitação.

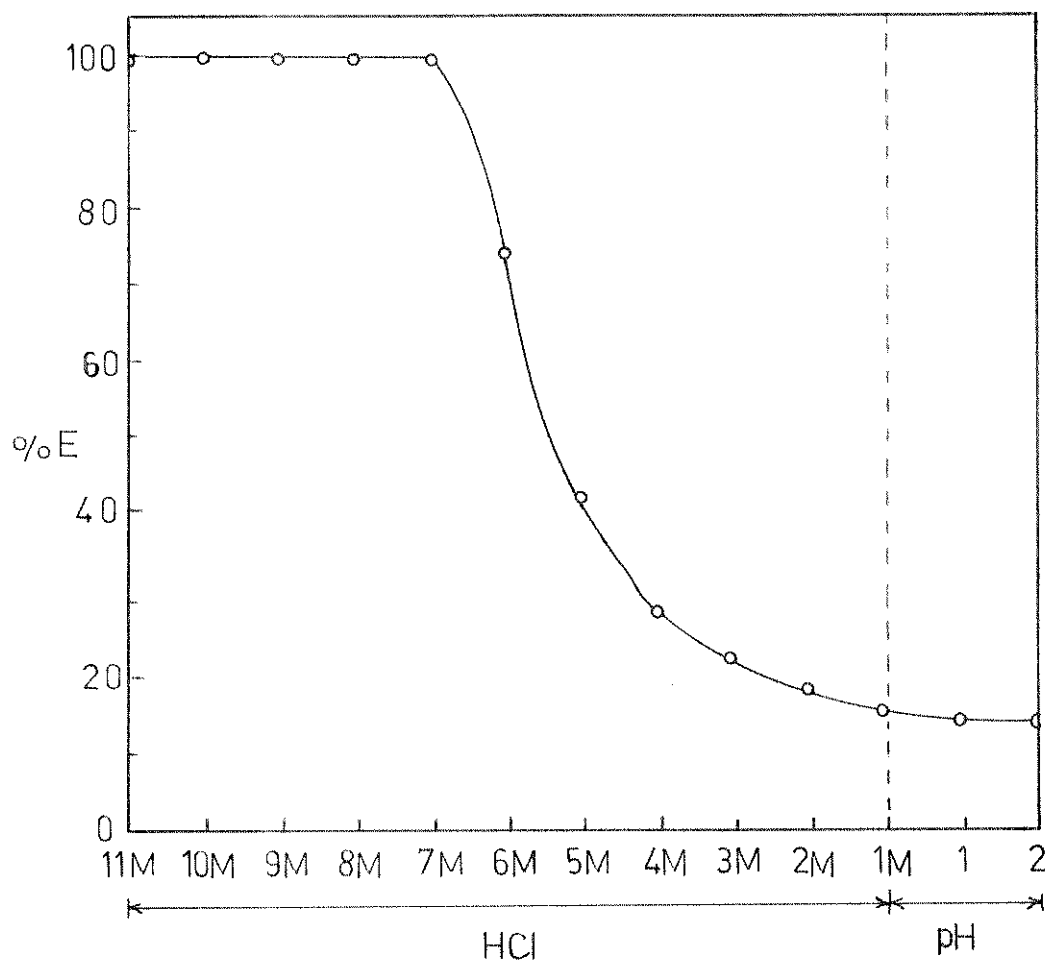


Fig. VII.2 - Curva de extração de titânio(IV) com o ácido N-p-Cl-fenilpivalohidroxâmico em função da acidez do meio.

10 ml de fase aquosa contendo 120 μg de Ti(IV) foram extraídos com 5 ml de uma solução 0,02M do reagente em clorofórmio com 20 minutos de agitação.

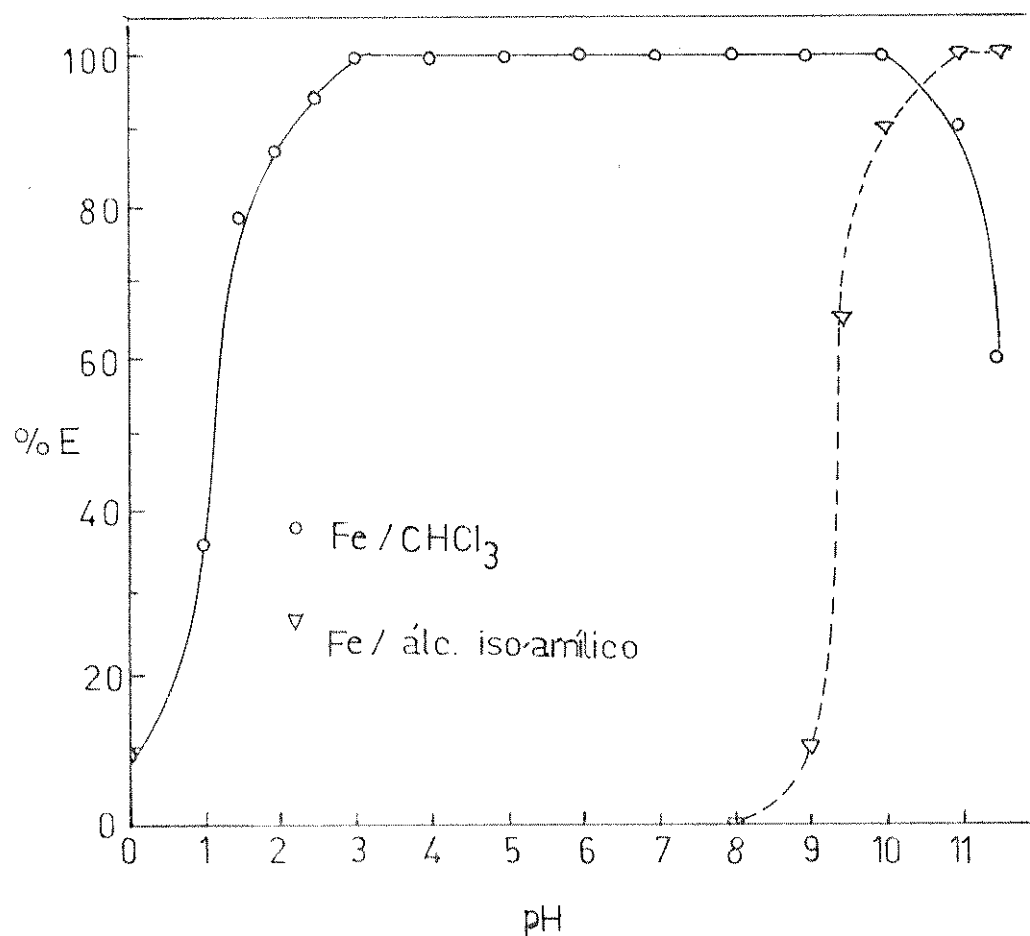


Fig. VII.3 - Curva de extração de ferro(III) com o ácido N-p-Cl-fenilpivalohidroxâmico em função do pH do meio.

100 μg de Fe(III) e 0,5 ml de tartarato de potássio 5%.

Fase orgânica = 5 ml de uma solução 0,01M do reagente em clorofórmio ou em álcool iso-amílico.

Tempo de agitação = 20 minutos.

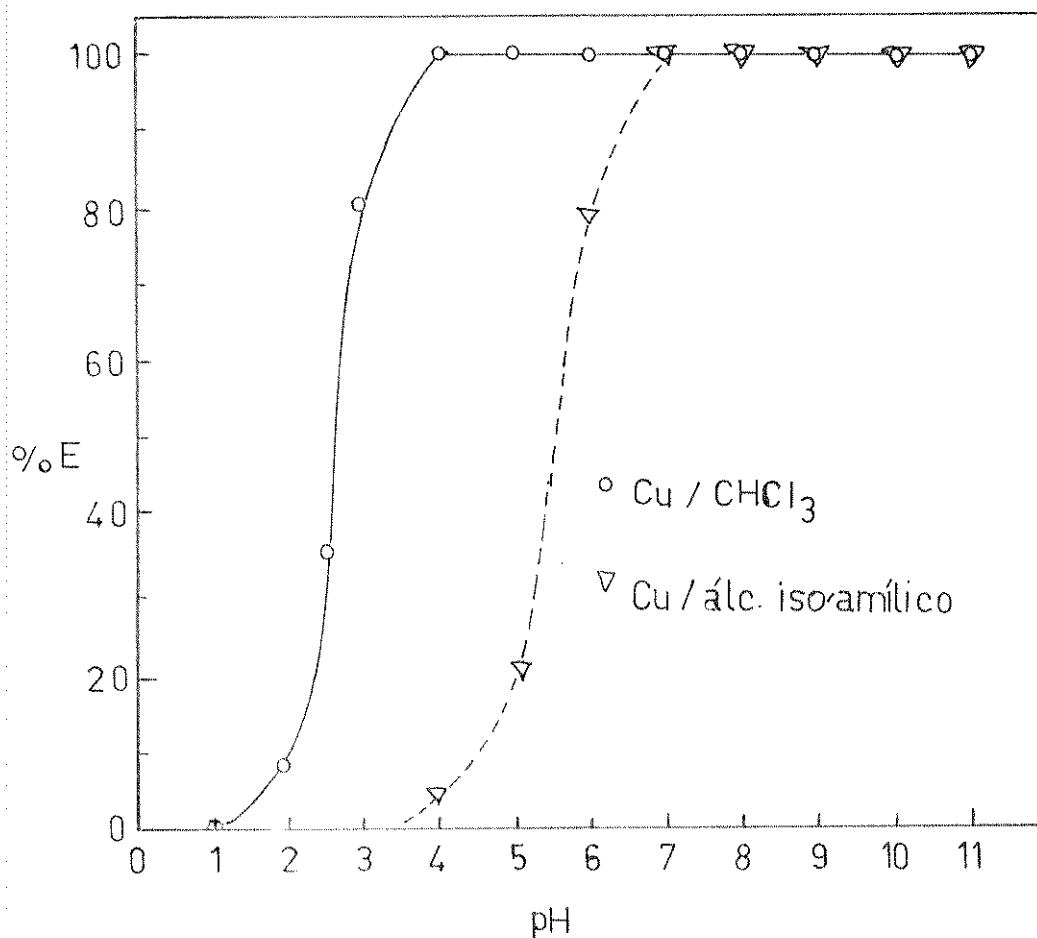


Fig. VII.4 - Curva de extração de cobre (II) com o ácido N-p-Cl-fenilpivalohidroxâmico em função do pH do meio.

Fase aquosa = 5 ml, contendo 100 µg de Cu(II) e 0,5 ml de tartarato de potássio 5%.

Fase orgânica = 5 ml de uma solução 0,01M do reagente em clorofórmio ou em álcool iso-amílico.

Tempo de agitação = 20 minutos.

VII.6. Separação e Determinação Espectrofotométrica de vanádio(V), ferro(III) e cobre(II).

Tendo obtido as curvas de extrações para vanádio(V), ferro(III) e cobre(II) com o reagente N-p-Cl-fenilpivalohidroxilamina, tentamos estabelecer um procedimento analítico para os três elementos presentes numa amostra.

O princípio do método consiste essencialmente em extrair-los sucessivamente e medir a absorbância dos extratos orgânicos comparando-as com curvas de calibração padrão.

Na Figura VII.5 colocamos todas as curvas de extrações dos três metais para mostrar a viabilidade de separação usando clorofórmio ou álcool iso-amílico como solvente.

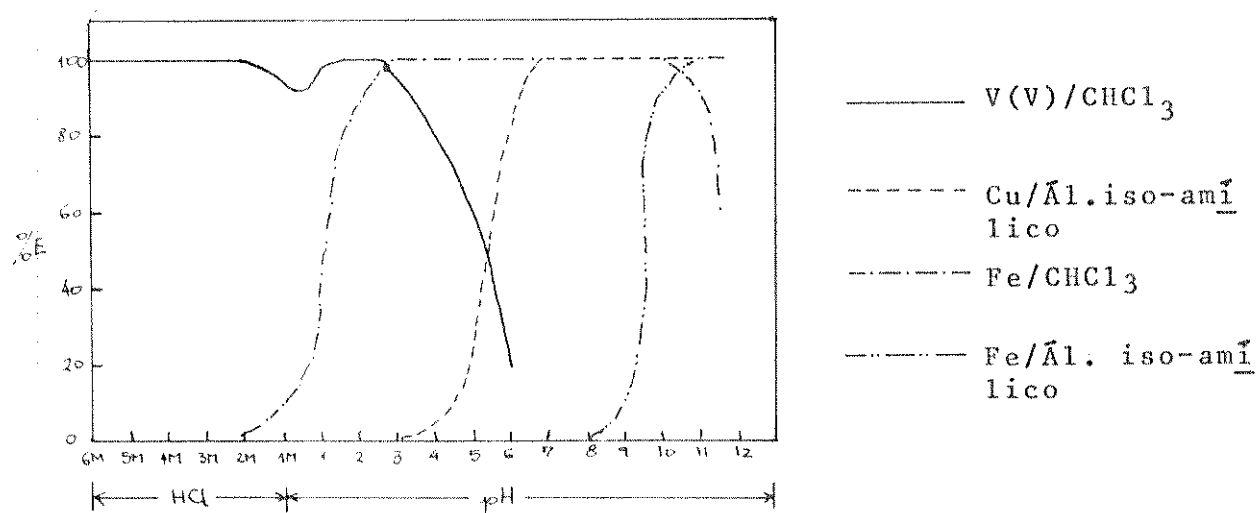


Fig. VII.5 - Curvas das extrações de metais com N-p-Cl-FPHA.

Quantidades variadas de vanádio, cobre e ferro foram colocadas em um funil de separação de 60 ml. Inicialmente, 2 ml de HCl 10M foram adicionados para um volume final da fase aquosa

de 5 ml, produzindo uma solução 4M em ácido clorídrico. Nestas condições o vanádio(V), foi extraído com 5 ml de uma solução 0,02M de N-p-Cl-FPHA em clorofórmio. A fase orgânica foi separada e depois de elevar o volume em balão volumétrico a absorbância lida foi comparada com uma curva de calibração (descrita no capítulo VIII) usando o comprimento de onda de 480 nm. A seguir 0,5 ml da solução 5% de tartarato de potássio foi adicionado e o pH da solução aquosa que ficou no funil é ajustado para 7,5 com amônia e o cobre foi extraído com 5 ml de uma solução de N-p-Cl-FPHA em álcool iso-amílico de concentração 0,02M. A absorbância da fase orgânica foi lida usando-se um reagente auxiliar como descrevemos no item VII.7. O reagente usado foi o dietilditiotiocarbamato e a leitura feita no comprimento de onda de 436 nm. Em seguida a fase aquosa que foi transferida para outro funil de separação de 60 ml, contendo ainda o ferro, foi extraída com 5 ml da solução 0,02M de N-p-Cl-FPHA em clorofórmio. A absorbância da fase orgânica foi lida e comparada com uma curva de calibração construída da maneira descrita no capítulo VIII e usando o comprimento de onda de 410 nm.

Este procedimento foi testado usando misturas sintéticas das três soluções. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela VII.9 e mostram a extensão do erro relativo para cada proporção analisada pelo procedimento proposto.

TABELA VII.9

Extração e determinação espectrofotométrica simultânea de Vanádio(V), Ferro(III) e Cobre(II) usando N-p-Cl-fenilpi-valohidroxilamina

tomado, µg			razão V : Fe : Cu	encontrado, µg					
V	Fe	Cu		V	%Erro	Fe	%Erro	Cu	%Erro
50	50	100	1 : 1 : 2	49	-2	48	-4	105	+5
25	25	25	1 : 1 : 1	24	-4	26	+4	26	+4
100	10	100	10 : 1 : 10	97	-3	10	0	97	-3
100	50	50	2 : 1 : 1	96	-4	51	+2	52	+4
25	250	50	1 : 10 : 2	24	-4	240	-4	47	-6

VII.7. Método Auxiliar Usado na Medição da Quantidade de Cobre Extraído.

Depois de os elementos terem sido separados, eles podem ser determinados por meio de outros reagentes que não aquele usado na separação propriamente dita. Por exemplo, no trabalho de Vita /100/ onde se faz a separação de nióbio e zircônio de amostras de óxidos de urânio com o ácido benzoil-fenilhidroxâmico, os dois metais são determinados posteriormente com piridilazoresorcinol e arsenazo III, respectivamente.

Como já comentamos no capítulo VI, a cor desenvolvida pela presença do complexo de cobre no álcool iso-amílico mostra baixa sensibilidade e, como estamos trabalhando apenas com alguns microgramas de metais, optamos pelo uso do dietilditiocarbamato na determinação direta de cobre na fase orgânica, pois este reagente, além de bem conhecido /62/, proporciona alta sensibi

lidade na análise de cobre em álcool iso-amílico.

De início, a fase orgânica contendo cobre foi agitada com uma solução aquosa 0,1% em dietilditiocarbamato de sódio, mas a separação das fases não foi conseguida. Mesmo depois de 30 minutos de repouso persistia uma emulsão na interface das duas fases.

Tentamos então dissolver o dietilditiocarbamato de sódio em álcool iso-amílico para juntarmos com a outra fase orgânica, também de álcool iso-amílico contendo o cobre extraído e, com isso, esperávamos evitar a emulsão que se forma em contato com uma fase aquosa. No entanto, esta tentativa não pode ser levada a efeito já que o sal de sódio dietilditiocarbamato se mostrou muito pouco solúvel em álcool iso-amílico. Assim, 0,1g do Na-DDTC não se solubilizou em 100 ml de álcool, mesmo deixando em repouso por uma noite, restando uma quantidade apreciável de sal residual insolúvel.

Depois disso, decidimos que seria possível utilizarmos o sal de chumbo do dietilditiocarbamato, solúvel em álcool iso-amílico, dando uma solução incolor e já amplamente citado na literatura /31, 48, 19/ como reagente para cobre. A solução do dietilditiocarbamato de chumbo (Pb-DDTC) foi preparada pelo método dado por Claassen /19/, mas usando o álcool iso-amílico como solvente no lugar de clorofórmio. O procedimento encontra-se descrito no Apêndice.

O tempo mínimo de agitação para extrair o cobre com o N-p-Cl-FPHA em álcool iso-amílico, em pH 7,5-8,0, foi estabelecido usando-se o procedimento descrito no item VII.5. A fase orgânica foi separada, transferida para um balão volumétrico de 25 ml e a seguir foi acrescentado 5 ml da solução de Pb-DDTC em álcool iso-amílico para desenvolver a cor amarela característica do complexo de cobre. A absorbância de cada solução foi lida em um comprimen-

to de onda de 436 nm e colocada em um gráfico contra o tempo de agitação. A Figura VII.6 mostra os resultados obtidos evidenciando que 5 minutos de agitação das fases é um tempo suficiente para alcançar a absorbância máxima e assegurar a extração completa do cobre da fase aquosa.

Seguindo o procedimento aqui descrito, construímos uma curva de calibração para o cobre. A Figura VII.7 apresenta a curva obtida. Os valores numéricos usados estão na Tabela VII.10.

TABELA VII.10

Curva de calibração para o cobre extraído com N-p-Cl-FPHA e determinado com o Pb-DDTC. Volume da Fase Aquosa = 5 ml; contendo 0,5 ml da solução 5% de tartarato de potássio e o pH acertado para 7,5-8,0 com amônia. Extraído por 5 minutos com 5 ml de N-p-Cl-FPHA 0,02M em álcool iso-amílico, transferido para balão de 10 ml e elevado o volume com a solução de Pb-DDTC em álcool iso-amílico.

Cu(II) (µg)	Cu(II) (ppm)	A*
5	0,5	0,065
10	1,0	0,183
15	1,5	0,264
20	2,0	0,368
30	3,0	0,572
50	5,0	0,971

* amostras em duplicata.

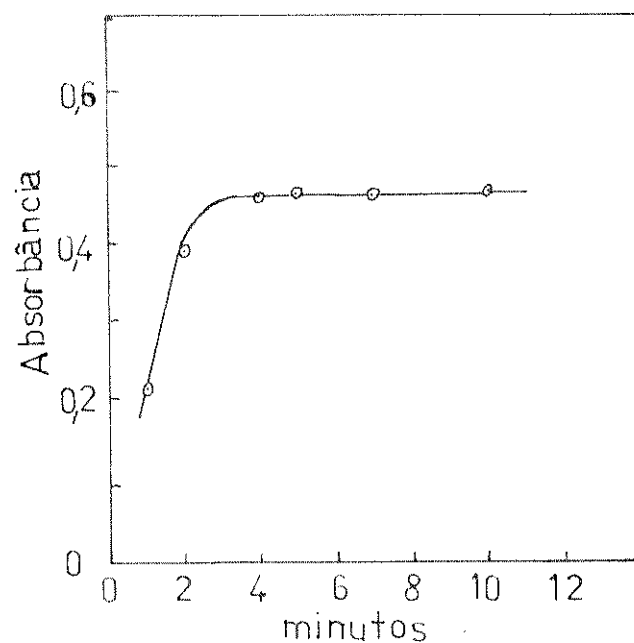


Fig. VII.6 - Efeito do tempo de agitação das fases na extração de Cu(II) com o N-p-Cl-FPHA em álcool iso-amílico.

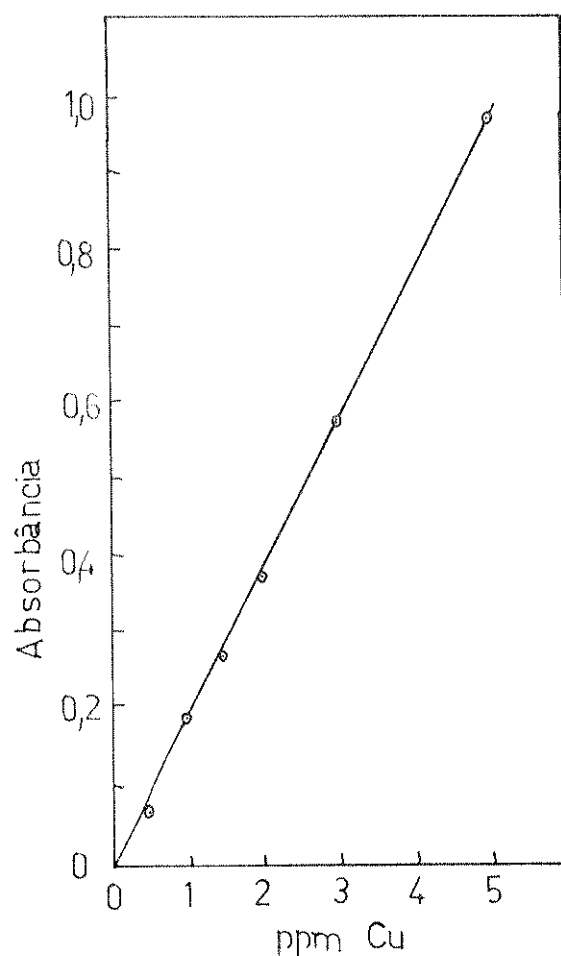


Fig. VII.7 - Curva de calibração para Cu(II) com Pb-DDTC após extração prévia com N-p-Cl-FPHA/álcool iso-amílico.

CAPÍTULO VIII

DETERMINAÇÃO ESPECTROFOTOMÉTRICA DE TITÂNIO(IV), FERRO(III)
E VANÁDIO(V) COM O ÁCIDO N-p-Cl-FENILPIVALOHIDROXÂMICO

Neste capítulo apresentamos os dados obtidos em nossa tentativa para estabelecer as condições ótimas de extração e determinação espectrofotométrica, dos três metais propostos, com N-p-Cl-FPHA.

VIII.1. Extração e Determinação Espectrofotométrica de Titânio(IV)

Como foi mostrado no capítulo anterior, em uma solução contendo altas concentrações de ácido clorídrico, 7-11M, titânio(IV) forma um quelato de cor amarela com N-p-Cl-FPHA, extraível em clorofórmio, o que proporciona um método sensível para sua determinação.

Ainda que pelo espectro de absorção, apresentado na Figura VI.6, a absorbância máxima se encontre no comprimento de onda de 365 nm, pareceu-nos que o comprimento de onda mais apropriado para o trabalho espectrofotométrico seja o de 380 nm, desde que, como mostra a referida figura, neste valor a absorbância devida ao reagente é praticamente desprezível em comparação com aquela do quelato em clorofórmio.

Somente na concentração de ácido clorídrico de 7 até 11M é que foi obtida a intensidade máxima da cor desenvolvida na fase orgânica. A Tabela VIII.1 apresenta a variação da absorbân-

cia da fase orgânica em função da acidez da fase aquosa.

TABELA VIII.1

Extração de Ti(IV) com N-p-Cl-FPHA em CHCl_3
Absorbância da fase orgânica em função da
acidez da fase aquosa
120 μg Ti(IV) ; $\lambda = 380 \text{ nm}$

HCl (M)	A
5	0,060
6	0,390
7	0,530
8	0,520
9	0,510
10	0,530
11	0,540
12	0,510

Para a obtenção dos valores da Tabela VIII.1, foram usados 120 μg de titânio(IV), ácido clorídrico foi adicionado para termos a acidez desejada em um volume final da fase aquosa de 10 ml. A seguir fizemos a extração com 5 ml de uma solução 0,02M de N-p-Cl-FPHA em clorofórmio. Agitação por 10 minutos. A fase orgânica foi elevada em balão volumétrico de 25 ml, com clorofórmio.

VIII.1.1. Efeito de Concentração do Íon Cloreto

Notamos que a porcentagem da extração não só aumenta com o aumento na concentração do ácido clorídrico dentro da faixa de 7-11M, mas também aumenta quando aumentamos a concentra-

ção do íon cloreto na faixa de 4-7,5M, por meio da adição de uma solução de cloreto de magnésio, mantendo a acidez da fase aquosa fixa em 4M com ácido clorídrico.

Os resultados conseguidos nestas experiências es tão apresentadas na Figura VIII.1 com os valores numéricos da Tabela VIII.2.

Para cada extração usamos 40 µg de titânio (IV), ácido clorídrico suficiente para termos a fase aquosa final de 10 ml em 4M. Variamos o volume da solução 8M de cloreto de magné sio e água para chegar nos 10 ml finais. A seguir extraímos com 5 ml da solução 0,02M de N-p-Cl-FPHA em clorofórmio. Depois de separadas as fases, o volume foi elevado para 10 ml em balão volu métrico e a absorbância lida em 380 nm contra um branco de N-p-Cl -FPHA em clorofórmio.

TABELA VIII.2

Extração de Ti(IV) com N-p-Cl-FPHA em CHCl_3 .

Efeito da concentração do íon cloreto. Aci-
cidez da fase aquosa 4M em HCl

40 µg Ti(IV); $\lambda = 380 \text{ nm}$

$\text{Cl}^- (\text{M})$	A
4	0,094
5	0,160
6	0,300
7	0,370
7,5	0,430
8	0,440
8,5	0,425
9	0,430

VIII.1.2. Efeito da Concentração do N-p-Cl-FPHA

Neste estudo 30 μg de titânio(IV) foram extraídos com diferentes quantidades do reagente em clorofórmio, com a fase aquosa mantida numa acidez de 8M em ácido clorídrico. Observamos que para o desenvolvimento de cor máxima, a quantidade do reagente deve estar na razão de pelo menos 30:1, indicando que o complexo de titânio(IV) é dissociado na solução. Acima desta relação a absorbância permanece constante. Fase orgânica elevada em balões de 10 ml com clorofórmio e leitura em 380 nm.

Os resultados estão na Tabela VIII.3 e Figura VIII.2.

TABELA VIII.3

Extração de Ti(IV) com N-p-Cl-FPHA em CHCl_3 .

Efeito da concentração do reagente.

Fase aquosa 8M em HCl

30 μg Ti(IV); $\lambda = 380 \text{ nm}$

N-p-Cl-FPHA (M)	[Metal] / [ligante]	A
0,001	1:8	0,186
0,002	1:16	0,231
0,003	1:24	0,305
0,004	1:32	0,318
0,006	1:48	0,316
0,008	1:64	0,318
0,010	1:80	0,320

VIII.1.3. Efeito do Tempo de Agitação das Fases.

A fase aquosa foi equilibrada por um tempo va-

riando de 1 até 15 minutos. A absorvância da fase orgânica, depois de diluída a 10 ml, aumenta até 7 minutos e depois permanece constante. O tempo de 10 minutos foi escolhido arbitrariamente. A Acidez da fase aquosa foi mantida em 8M de ácido clorídrico em todas as extrações. A absorvância foi lida em 380 nm e os resultados estão na Tabela VIII.4 e Figura VIII.3. Foi usado 30 µg de titânio.

TABELA VIII.4

Extração de Ti(IV) com N-p-Cl-FPHA em CHCl_3 .

Efeito do tempo de equilíbrio das fases.

Fase aquosa 8M em HCl.

30 µg Ti(IV); $\lambda = 380 \text{ nm}$.

Tempo de agitação (minutos)	A
1	0,229
3	0,284
5	0,310
8	0,320
10	0,325
12	0,326
15	0,325

VIII.1.4. Lei de Beer, Intervalo Ótimo de Concentração e o Erro Fotométrico.

O complexo amarelo de titânio(IV) obedece à Lei de Beer no intervalo de zero até 12 ppm de titânio em 380 nm, na acidez de 8M da fase aquosa em ácido clorídrico. O intervalo de concentração ótima determinado pelo método de Ringbom /82/ é

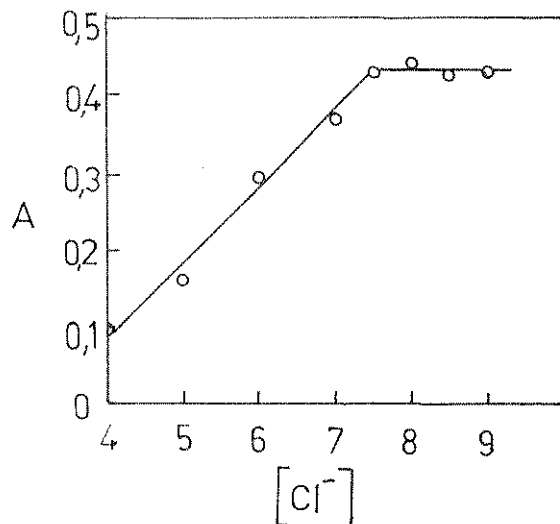


Fig. VIII.1 - Efeito da concentração do íon cloreto na extração do Ti(IV)/N-p-Cl-FPHA/ $CHCl_3$.

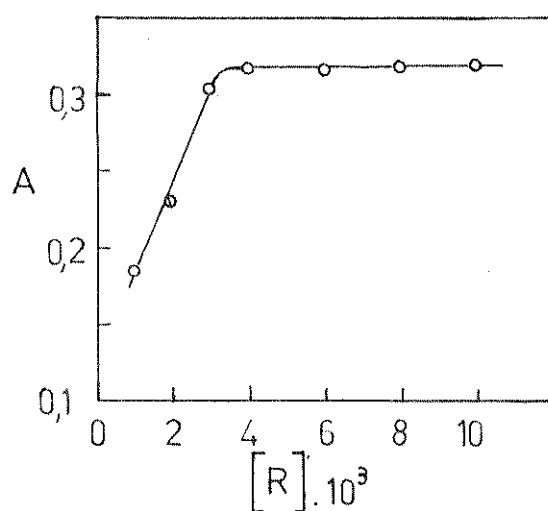


Fig. VIII.2 - Efeito da concentração de N-p-Cl-FPHA na extração do Ti(IV) em $CHCl_3$.

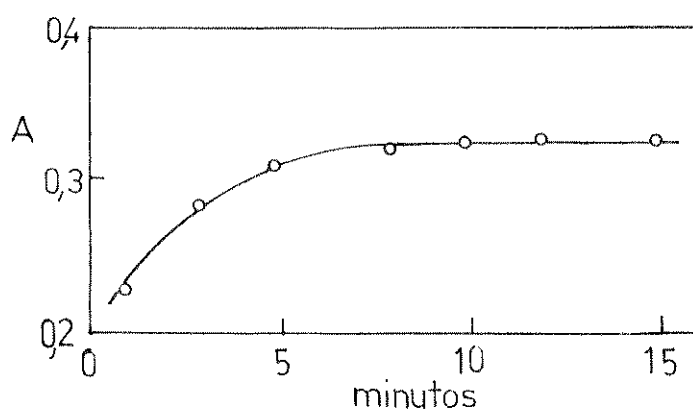


Fig. VIII.3 - Efeito do tempo de agitação das fases na extração de Ti(IV)/N-p-Cl-FPHA/ $CHCl_3$.

de 2 a 7 ppm e o erro relativo para 1% de erro fotométrico absoluto /9/ é de 2,68%. A sensibilidade fotométrica do método, calculada de acordo com Sandell /61/, é de 0,009 $\mu\text{g Ti/cm}^2$ a 380 nm e a absortividade molar é de $5,3 \times 10^3 \text{ l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$.

A curva de calibração está representada na Tabela VIII.5 e na Figura VIII.4. A curva de Ringbom está na Figura VIII.5 e a curva que expressa a porcentagem do erro fotométrico está na Figura VIII.6.

TABELA VIII.5

Curva de calibração para determinação de Ti(IV).

Extração com N-p-Cl-FPHA 0,010M em CHCl_3 .

Fase aquosa 8M em HCl; $\lambda = 380 \text{ nm}$.

Ti(IV) (ppm)	A^*	100-%T	$\frac{-\Delta c/c}{\Delta T}$
0,2	0,022	4,9	20,9
0,5	0,050	10,9	9,7
1,0	0,098	20,2	5,6
2,0	0,221	39,9	3,3
3,0	0,315	51,6	2,9
4,0	0,412	61,3	2,7
5,0	0,542	71,3	2,8
7,0	0,770	83,0	3,3
10,0	1,060	91,3	4,7
12,0	1,290	94,9	6,6
15,0	1,598	97,5	10,8

* média de duas determinações.

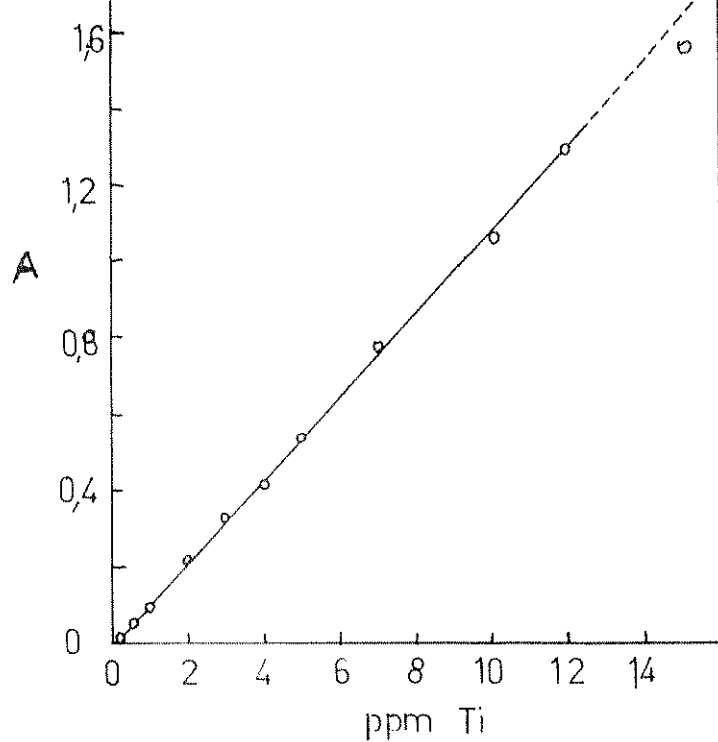


Fig. VIII.4 - Curva de calibração do Ti(IV) extraído com N-p-Cl-FPHA/ CHCl_3 .

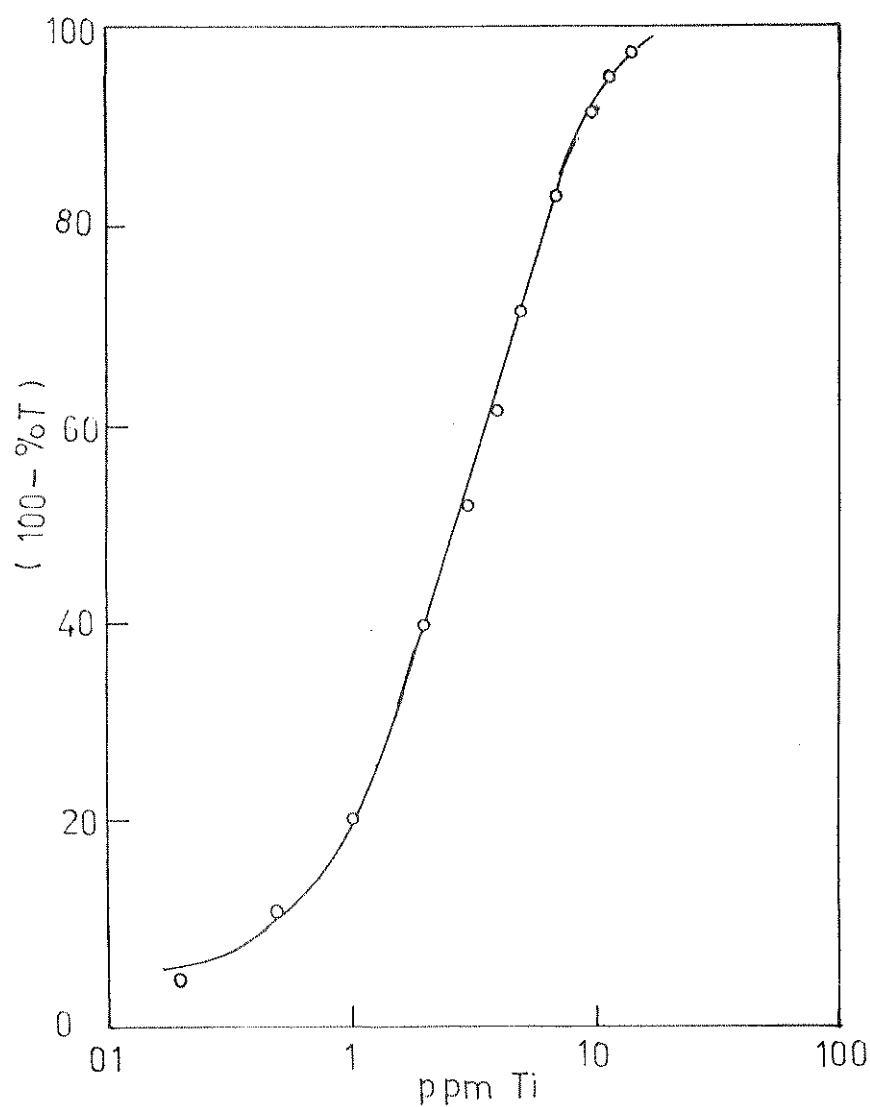


Fig. VIII.5 - Curva de Ringbom para definir o intervalo ótimo da concentração de Ti(IV).

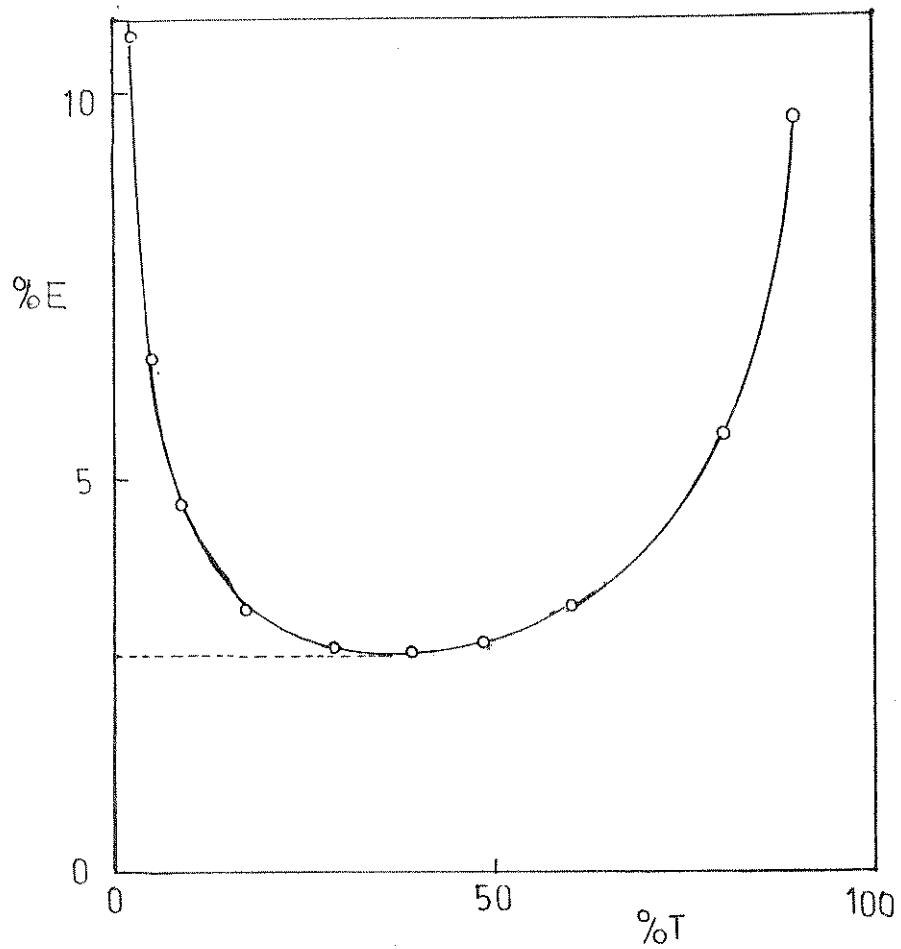


Fig. VIII.6 - Curva de Ayres para o erro fotométrico do método.

VIII.1.5. Procedimento proposto para a determinação espectrofotométrica de titânio(IV).

Coloque uma alíquota da solução de titânio (IV) contendo 20-70 μg do metal em um funil de separação e adicione ácido clorídrico 10M suficiente para tornar a solução aquosa 8M com respeito ao ácido. A seguir junte 5 ml de uma solução 0,01M de N-p-Cl-FPHA em clorofórmio. Agite por 10 minutos, deixe separar e transfira para um balão volumétrico de 10 ml e dilua até a marca com clorofórmio. Faça a medida da absorbância em 380 nm contra um branco do reagente em clorofórmio. A curva de calibração dada na Figura VIII.4 foi construída por este método.

VIII.1.6. Estudo estatístico do método proposto /10/.

Preparamos seis amostras de igual composição, seguindo o procedimento dado, contendo 4 ppm de titânio (IV) e medimos a absorbância em 380 nm contra um branco contendo o reagente em clorofórmio.

Representamos por x os valores das absorbâncias de cada uma das soluções em 380 nm, por $(x-\bar{X})$ as diferenças que existem entre cada valor de x e a média aritmética, $\bar{X}$, de todos eles e por $(x-\bar{X})^2$ os quadrados destas diferenças. Os resultados estão na Tabela VIII.6 e nos cálculos a seguir.

TABELA VIII.6
Estudo estatístico do método

x	$(x-\bar{X}) \cdot 10^3$	$(x-\bar{X})^2 \cdot 10^6$
0,422	+6	36
0,409	-7	49
0,418	+2	4
0,418	+2	4
0,422	+6	36
0,409	-7	49
$\bar{X} = 0,416$		$\Sigma (x-\bar{X})^2 = 170 \cdot 10^{-6}$

O desvio padrão, S, é dado pela expressão:

$$S = \sqrt{\frac{\Sigma (x-\bar{X})^2}{n-1}} = \pm \sqrt{\frac{170 \cdot 10^{-6}}{5}} = \pm 0,006$$

O desvio padrão da média S_m , é dado por:

$$S_m = \pm \frac{S}{\sqrt{n}} = \pm \frac{0,006}{\sqrt{6}} = \pm 0,002$$

O intervalo de confiança da média será:

$$\mu = \bar{X} \pm t \frac{S}{\sqrt{n}} = 0,416 \pm 2,57 \frac{0,006}{\sqrt{6}} = 0,416 \pm 0,006$$

onde $t = 2,57$ para $n=6$ e 95% de confiança.

VIII.1.7. Efeito de outros íons.

O procedimento proposto foi usado para estudarmos o efeito de diversos íons sobre a absorbância obtida para o quelato de titânio. As soluções dos íons interferentes foram preparadas de acordo com West /106/.

De um modo geral, as interferências nestes sistemas de extrações podem resultar das seguintes causas:

1. O íon estranho pode reagir com o reagente;
2. O íon estranho pode reagir com o titânio;
3. O íon estranho pode reagir com um constituinte do meio da reação.

O maior número das interferências vem da primeira categoria; muitos íons ou formam complexos fortemente coloridos ou removem o reagente, destruindo-o ou formando complexos incolores estáveis. Na segunda categoria, qualquer ânion que forme um precipitado ou um complexo estável com o metal de interesse interfere. Íons que reduzem o titânio também interferem. A última categoria inclui metais que reagem com íon cloreto, que é um componente do sistema.

Muitos íons foram testados como interferentes. O limite de tolerância foi admitido arbitrariamente como sendo a quantidade do íon estanho necessário para ocasionar um erro de $\pm 2,5\%$ no valor do titânio recuperado na extração. Muitos íons mostram séria interferência, mesmo em quantidades baixas, por uma ou mais das razões mencionadas: V(V), Fe(III), Sn(II), Nb(V), Mo(VI), W(VI) e fluoretos. Alguns íons não interferem mesmo numa relação de 1000:1. Estes íons são os metais alcalinos e alcalinos terrosos. Os íons Na(I), K(I), Ba(II), Ca(II), Sr(II) e Mg(II)

foram testados na forma de cloreto e a amônia na forma de sulfato. A Tabela VIII.7 mostra a tolerância dos íons testados. Determinações em duplicata.

TABELA VIII.7

Efeito de diversos íons na extração de Ti(IV)

Extração com N-p-Cl-FPHA 0,01M em CHCl_3

40 μg Ti(IV); $\lambda = 380 \text{ nm}$; HCl 8M

íon	forma	adicionado (mg)	A
—	—	—	0,418
Al^{3+}	cloreto	20	0,406
Cr^{3+}	"	8	0,401
Ni^{2+}	"	32	0,402
Co^{2+}	"	20	0,400
Cu^{2+}	"	6	0,413
Cd^{2+}	"	24	0,417
Fe^{3+}	"	4	0,409
Mn^{2+}	"	34	0,412
Pb^{2+}	nitrato	16	0,407
Sn^{2+}	cloreto	0,8	0,401
Zn^{2+}	"	28	0,410
PO_4^{3-}	H_3PO_4	24	0,415
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	10	0,399
Cit $^{2-}$	ácido cítrico	12	0,403
Tart $^{2-}$	ácido tartárico	8	0,412
F^-	NH_4F	1,2	0,408

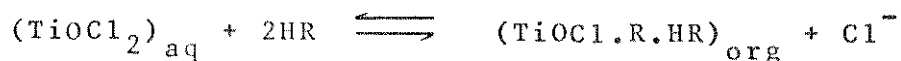
VIII.1.8. Natureza e composição das espécies extraídas.

Para avaliar a relação entre o titânio e o N-p-Cl-FPHA no complexo extraído usamos o método da variação contínua e o método da razão das tangentes, descritos no ítem I.4.

Para o método da variação contínua, foram usadas soluções equimolares de titânio e de N-p-Cl-FPHA, de concentração $2.10^{-2}M$, numa acidez da fase aquosa 8M em HCl. A absorção foi medida em 380 nm. A curva mostrada na Figura VIII.7 indica que a razão entre metal e reagente é de 1:2. Para confirmar esta relação pelo método da razão das tangentes, duas séries de soluções foram preparadas. Numa série, a concentração do reagente ($1.10^{-3}M$) foi variada na presença de um excesso constante de titânio ($2.10^{-2}M$); noutra série, a concentração do titânio ($1.10^{-3}M$) foi variada com o reagente mantido constante em excesso ($2.10^{-2}M$). A absorbância da fase orgânica ($CHCl_3$) foi medida em 380 nm e as razões das tangentes (1,05 e 1,95 respectivamente) indicam uma relação metal para reagente 1:2 no complexo. Este resultado está mostrado na Figura VIII.8.

Se considerarmos ainda o fato de que a extração também é função da concentração dos íons cloretos (vide item VIII.1.1) devemos admitir o papel destes íons na formação do complexo extraído.

De acordo com alguns trabalhos /26, 27/ a composição mais provável do complexo extraído é 1:1:2 com respeito ao Ti(IV), Cl^- e o reagente. Se considerarmos válida esta proposição, a reação de formação da espécie extraída pode ser escrita como:



onde HR = N-p-Cl-FPHA. Na fase orgânica a molécula de HR estaria associada no complexo através do oxigênio do grupo titanilo /27/.

VIII.1.9. Conclusões.

O valor da absortividade molar calculada no item VIII.1.4 ($\epsilon = 5,3 \cdot 10^3$) pode ser comparada com os valores relativos a outros métodos considerados seletivos; sem comentar as interferências de cada método, a Tabela VIII.8 mostra os valores compilados a partir de Afgham /3/ e Bag /11/.

Qualitativamente observamos um aumento considerável na sensibilidade do método na presença de um excesso de tiocianato, mas nenhum estudo quantitativo foi realizado. Outra observação que pode aqui ser acrescentada é a de que a presença de tiocianato poderá minimizar ou até eliminar a interferência do vanádio(V), já que este íon é reduzido pelo tiocianato em meio clorídrico, formando espécies aniônicas no estado de oxidação quatro e não sendo extraídas pelo clorofórmio /87/.

TABELA VIII.8

Absortividade Molar de Complexos de Titânio
(comparação)

Reagente	$\lambda_{\text{máx}}$	ϵ
alaranjado de xilenol	560	$12 \cdot 10^3$
tiron	410	$15,9 \cdot 10^3$
ácido salicílico + H_2SO_4	425	$3,54 \cdot 10^3$
ácido cromotrópico	410	$11,5 \cdot 10^3$
H_2O_2 + H_2SO_4	410	$0,72 \cdot 10^3$
benzoilfenilhidroxilamina	380	$6,7 \cdot 10^3$
ácido cinamohidroxâmico	390	$5,03 \cdot 10^3$
N-p-Cl-FPHA	380	$5,3 \cdot 10^3$

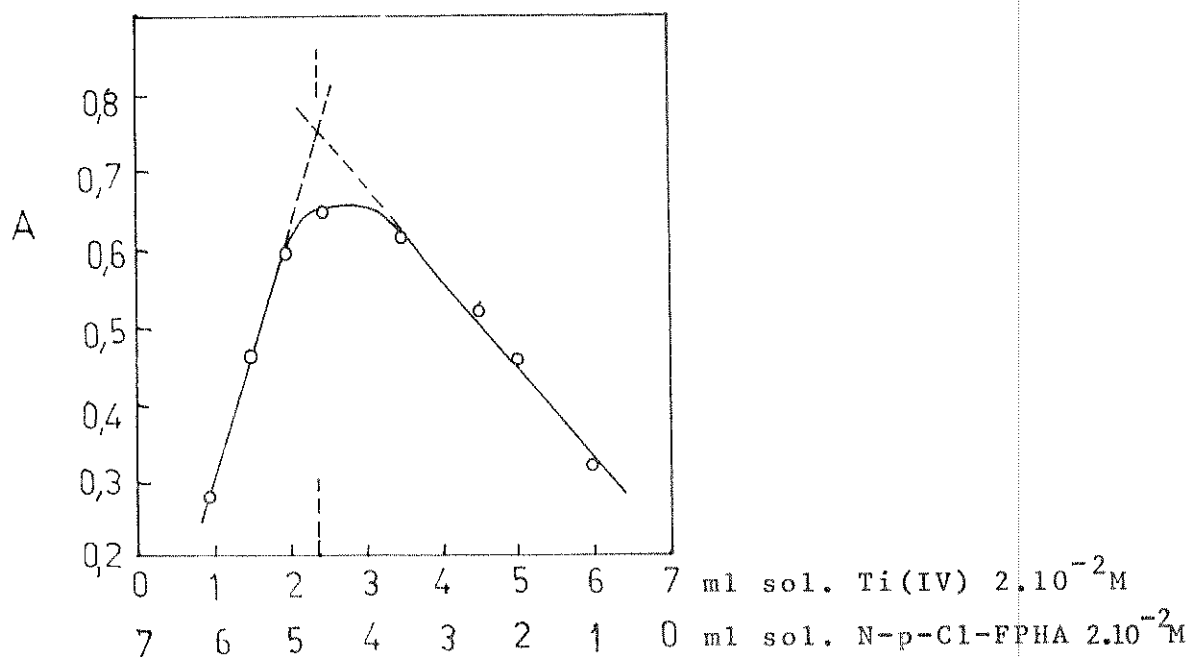


Fig. VIII.7 - Método da variação contínua para determinar a composição do complexo Ti(IV)/N-p-Cl-FPHA.

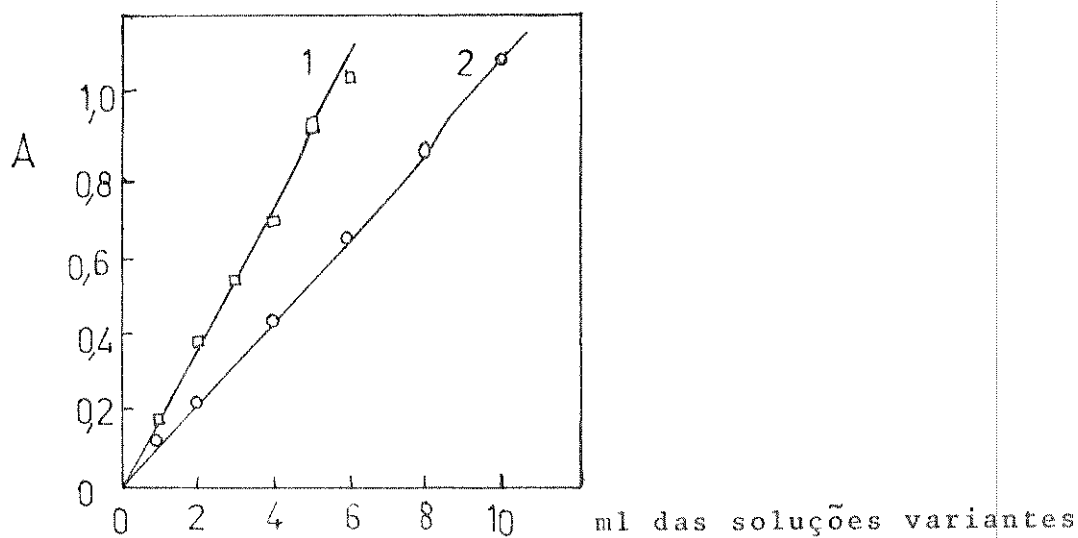


Fig. VIII.8 - Composição do complexo Ti/N-p-Cl-FPHA pelo método da razão das tangentes.

1. Titânio $2 \cdot 10^{-2} M$ Reagente $1 \cdot 10^{-3} M$

VIII.2. Extração e determinação espectrofotométrica de ferro(III)

Durante o estudo da extração do ferro(III) com o N-p-Cl-FPHA em clorofórmio ocorre a formação de pelo menos dois complexos distintos, pois abaixo de pH 0 (acertado com ácido clorídrico) há desenvolvimento de uma cor avermelhada, na fase aquosa, sem que haja extração com clorofórmio. Notamos que este complexo deve decompor-se rapidamente, pois a solução aquosa torna-se incolor. O comprimento de onda onde ocorre a absorção máxima foi determinado em meio aquoso contendo metanol, de acordo com o seguinte procedimento: transferimos 100 µg de Fe(III) para um balão volumétrico de 10 ml, juntamos 0,5 ml da solução 5% de tartarato de potássio, 1 ml de uma solução 1% de N-p-Cl-FPHA em metanol, mais 3 ml de metanol puro, diluímos com água e gotejamos ácido clorídrico 1M até o aparecimento da cor vermelha, daí completamos com água. Esta solução mostra uma absorção máxima em 475 nm.

No processo extrativo com clorofórmio, no intervalo de pH 0-0,5, apesar do desenvolvimento desta cor vermelha, observamos que através da agitação por 5 minutos, a fase orgânica tingem-se de cor amarela-alaranjada com uma absorção em 410 nm. Provavelmente, o complexo avermelhado deve ser iônico e com a agitação prolongada com excesso do reagente, lentamente se satura e é extraído.

VIII.2.1. Efeito da concentração do N-p-Cl-FPHA e do tempo de agitação.

Levando em conta a curva de extração do Fe(III) mostrada na Figura VII.3, estudamos a extração deste íon em pH 5-6. Em dois experimentos distintos encontramos a concentração

mínima do reagente e o tempo mínimo de agitação para a extração e desenvolvimento do método colorimétrico.

Os valores obtidos estão na Tabela VIII.9 e na Tabela VIII.10. Mostram que o valor de N-p-Cl-FPHA 0,015M é suficiente para o desenvolvimento da coloração máxima e o tempo mínimo de agitação é de 5 minutos.

Para a determinação da concentração do reagente, 50 µg de Fe(III) foram transferidos para um funil de separação de 60 ml, juntamos 0,5 ml da solução 5% de tartarato de potássio, água até 5 ml e mais 2 gotas de NH_3 0,1M para dar um pH 5-6. Em seguida, extraímos por 10 minutos com solução do reagente em 5 ml de CHCl_3 . Depois de separadas as fases, transferimos para balões de 10 ml e elevamos o volume com clorofórmio puro. Leitura da absorbância feita em 410 nm.

Para o tempo de agitação, 50 µg de Fe(III) foram usados também, seguindo o procedimento anterior e extraíndo com 5 ml do reagente 0,02M em CHCl_3 . Absorbância lida em 410 nm.

TABELA VIII.9

Extração de Fe(III) com N-p-Cl-FPHA em CHCl_3
 Efeito da concentração do reagente
 50 µg Fe(III); pH 5-6; $\lambda=410$ nm.

N-p-Cl-FPHA (M)	[Metal] / [Ligante]	A
0,001	1:5	0,041
0,003	1:15	0,075
0,006	1:30	0,140
0,008	1:45	0,180
0,010	1:55	0,245
0,015	1:85	0,350
0,020	1:110	0,360
0,030	1:170	0,357
0,040	1:225	0,362
0,050	1:280	0,365

TABELA VIII.10

Extração de Fe(III) com N-p-Cl-FPHA em CHCl_3

Efeito do tempo de agitação das fases

50 μg Fe(III); pH 5-6; $\lambda = 410 \text{ nm}$.

Tempo (minuto)	A
1	0,110
2	0,178
3	0,285
4	0,359
5	0,363
7	0,360
9	0,356
10	0,362

VIII.2.2. Lei de Beer e o Intervalo Ótimo da Concentração de ferro.

A lei de Beer é obedecida dentro do intervalo de zero até 12 ppm em 410 nm num pH da fase aquosa entre 5 e 6. A curva de calibração está na Figura VIII.9 com os dados da Tabela VIII.11. A determinação do intervalo ótico, dado pela curva de Ringbom, está na Figura VIII.10. Este intervalo é de 2 a 10 ppm. A sensibilidade fotométrica deste método é de $0,014 \mu\text{g Fe/cm}^2$ em 410 nm e a absortividade molar é de $4,0 \cdot 10^3 \text{ l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$.

TABELA VIII.11

Curva de Calibração para determinação de Fe(III)

Extração com N-p-Cl-FPHA 0,02M em CHCl_3 Fase aquosa; pH 5-6; $\lambda = 410 \text{ nm}$

Fe (ppm)	100 - %T	A*
1	19,6	0,095
2	30,0	0,155
3	39,5	0,218
5	54,3	0,340
7	65,7	0,465
8	72,5	0,560
10	79,1	0,680
12	83,5	0,782
15	90,1	1,004

* média de duas determinações.

VIII.2.3. Procedimento proposto para a determinação fotométrica do ferro (III).

Coloque uma alíquota de amostra contendo 20-100 μg de ferro em um funil de separação, adicione 0,5 ml de tartarato de potássio 5%, eleve o volume até 5 ml, adicione gotas de NH_3 0,1 até pH 5-6. Extraia durante 5 minutos com 5 ml de solução 0,02M de N-p-Cl-FPHA em clorofórmio. A fase orgânica é transferida para um balão volumétrico de 10 ml e diluído com clorofórmio até a marca. A leitura da absorbância é feita em 410 nm. A curva de calibração segue este procedimento. A cor desenvolvida é estável pelo menos por uma hora.

4044/BC

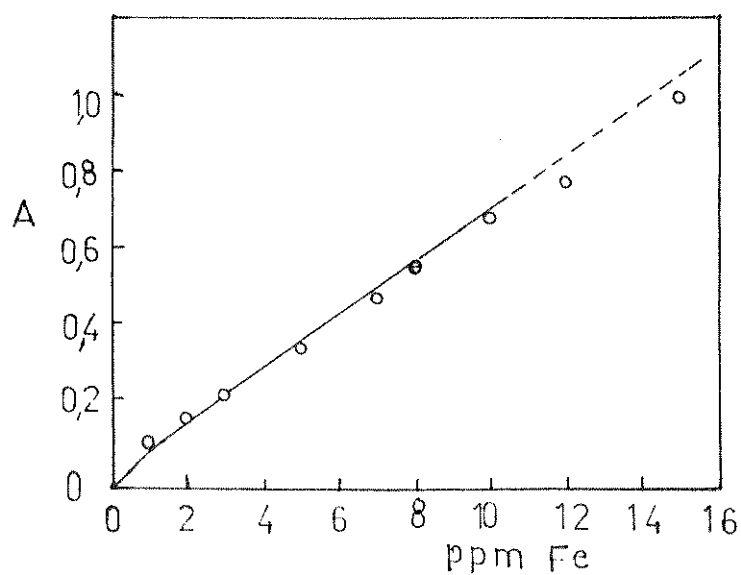


Fig. VIII.9 - Curva de calibração para o Fe(III) extraído com N-p-Cl-FPHA/ CHCl_3 em pH 5-6.

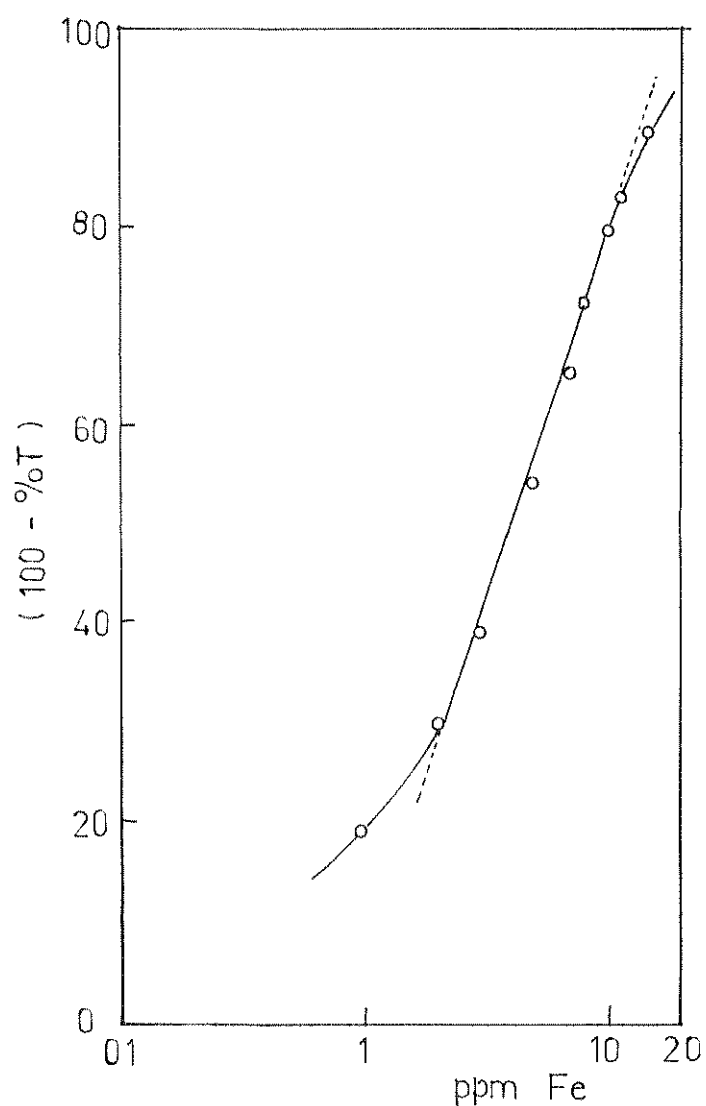


Fig. VIII.10 - Curva de Ringbom para o intervalo ótimo da concentração de Fe(III).

VIII.2.4. Estudo de interferências.

Tendo estabelecido os parâmetros anteriores, tratamos de estudar a interferência de alguns íons mais comuns na determinação do ferro e encontrar os limites de tolerância. Nesta região da faixa de pH muitos metais são extraídos em maiores ou menores proporções. Assim, em alguns testes realizados, fizemos a extração de metais como Cd(II), Pb(II), Zn(II), Co(II) e Ni(II) sô em pH 5,5, usando tartarato de potássio para evitar a hidrôlise dos metais. Depois de feito a extração sô trabalhamos com a fase aquosa. Evaporamos, dissolvemos o resíduo em 1 ml de ácido sulfúrico concentrado, aquecemos até saída de fumos brancos, resfriamos, diluímos com ácido clorídrico 0,1M e fizemos leitura no aparelho de absorção atômica, comparando os resultados com curvas de calibrações de padrões em ácido clorídrico 0,1M. Os resultados mostram que estes metais são extraídos com uma eficiência abaixo de 15%.

Sem dúvida estão consumindo parte do reagente, N-p-Cl-FPHA, adicionado para extrair ferro(III) e com isso ocasionam uma queda na concentração do reagente disponível para reagir com o ferro e com isso a absorbância da solução orgânica contendo o complexo de ferro cai sensivelmente em alguns casos.

Pela curva de extração do cobre (Figura VII.4) em clorofórmio vemos que é necessário uma remoção prévia deste íon com álcool iso-amílico, como descrevemos em VII.6.

Metais alcalinos e alcalinos terrosos não interferem mesmo na razão de 1000:1.

A Tabela VIII.12 mostra alguns íons testados e a tolerância. O efeito destes íons foi investigado seguindo o procedimento proposto em VIII.2.3, mas usamos 5 ml do reagente

0,05M em clorofórmio, já que um excesso de N-p-Cl-FPHA não impõe nenhuma inconveniência, como mostramos no ítem VIII.2.1. Oxa_lato e EDTA interferem em qualquer quantidade. A fase orgânica foi elevada em balão volumétrico de 10 ml.

TABELA VIII.12

Efeito de diversos íons na extração de Fe(III).

Extração com N-p-Cl-FPHA 0,05M em CHCl₃

50 µg Fe(III); pH=5,5; λ=410 nm; F. Org. 10 ml.

Íon	forma	adicionado (mg)	A
-	-	-	0,338
Co ²⁺	cloreto	8	0,375
Ni ²⁺	"	5	0,330
Mn ²⁺	"	15	0,335
Cr ³⁺	"	0,4	0,317
Al ³⁺	"	2,5	0,303
Zn ²⁺	"	10	0,330
Cd ²⁺	"	9	0,340
Pb ²⁺	nitrato	0,8	0,307
F ⁻	NH ₄ F	1	0,315
Ac ⁻	C ₂ H ₃ ONa	1	0,311
PO ₄ ³⁻	H ₃ PO ₄	0,8	0,326

*

duplicata.

VIII.2.5. Aplicação do método proposto para a determinação de ferro (III).

Considerando os resultados da Tabela VIII.12 ,

vemos que manganês(II), numa razão de 300:1, é tolerado na análise de ferro(III). Para testar o procedimento que propusemos resolvemos analisar uma amostra de piroluzita (MnO_2) de procedência Merck com um teor de ferro dado como sendo 0,3%. Nesta amostra a razão de Mn(II) para o Fe(III) está em aproximadamente 150:1.

Para efeito comparativo, três amostras de piroluzita foram preparadas e seu teor de ferro determinado diretamente por espectrofotometria de absorção atômica, apresentando um valor médio de 0,236% de ferro.

TABELA VIII.13

Determinação direta do teor de ferro em piroluzita
por espectrofotometria de absorção atômica

amostra (g)	Fe encontrado (μg)	%Fe
0,04644	104	0,224
0,03271	80	0,245
0,03548	84,4	0,238

As amostras de piroluzita foram pesadas em béqueres de 50 ml e dissolvidas com 3 ml de HCl concentrado a frio. Após dissolução completa adicionamos uma gota de HNO_3 concentrado para oxidar o ferro. Filtramos por um pequeno funil contendo lã de vidro sintética e lavamos com duas alíquotas de 2 ml de HCl 0,1M. Em seguida aquecemos até secar. Solubilizamos o resíduo em 5 ml de água, adicionamos 0,5 ml de solução de tartarato de potássio 5%, transferimos para um funil de separação de 60 ml, elevamos o volume até 10 ml e acertamos o pH com NH_3 0,01M, usando um

microeletrodo. Extraímos com 5 ml da solução de N-p-Cl-FPHA 0,05M em CHCl_3 . Após a separação a fase orgânica foi transferida para balão volumétrico de 25 ml e o volume elevado até a marca com clorofórmio puro. Os resultados obtidos estão na Tabela VIII.14 e mostram-se bastante concordantes com as determinações por meio da absorção atômica.

TABELA VIII.14

Extração e determinação de ferro em piroluzita

N-p-Cl-FPHA 0,05M em CHCl_3 ; agitando 5 minutos

Fase aquosa pH = 5,5

amostra (g)	Fe encontrado (μg)	%Fe
0,04511	111,4	0,247
0,03733	81,8	0,219
0,03935	90,5	0,230
0,04574	110,2	0,241
0,03799	82,1	0,216
0,03770	85,6	0,227

Média = 0,230 %Fe

VIII.2.6. Conclusões

Numerosos reagentes existem e continuam sendo propostos para a determinação de ferro. Considerando o valor da absorvidade molar calculada ($\epsilon = 4,0 \cdot 10^3$) o reagente proposto, N-p-Cl-FPHA, pode ser comparado com alguns importantes reagentes, sem com isso, naturalmente, reivindicar superioridade e sem levar

em conta as interferências e dificuldades de cada método. A Tabela VIII.15 foi compilada de dados obtidos em Marczenko /63/ e Holzbecher /36/.

Devemos acrescentar, a título de informação, que pensamos em utilizar o complexo violeta que se forma em uma acidez abaixo de pH 0,5, discutido no início do item VIII.2.

TABELA VIII.5

Métodos comparativos para a determinação de ferro

Reagente	$\lambda_{\text{máx}}$	ϵ
KSCN	480	$8,5 \cdot 10^3$
1,10-fenantrolina	512	$11 \cdot 10^3$
bipiridilo	522	$8,7 \cdot 10^3$
ácido 5-sulfosalicílico	425	$5,8 \cdot 10^3$
Ferron	610	$4,0 \cdot 10^3$
HTTA/xileno	510	$4,9 \cdot 10^3$
ácido tioglicólico	540	$4 \cdot 10^3$
NaN_3	460	$3,6 \cdot 10^3$
alaranjado de xilenol	550	$26,6 \cdot 10^3$
N-p-Cl-FPHA	410	$4,0 \cdot 10^3$

A intenção foi aproveitar o fato do complexo formar-se em meio aquoso com relativa acidez, evitando com isso a hidrólise de muitos íons, bem como minimizar o número de metais que reagem com N-p-Cl-FPHA neste pH. Nesta experiência 100 μg de Fe (III) foram transferidas para balões de 10 ml, o volume levado até 5 ml com água e o pH acertado com ácido clorídrico diluído usando

pHmetro e microeletrodo. A seguir, adicionamos 5 ml de uma solução 0,5% de N-p-Cl-FPHA em metanol. Há o imediato aparecimento da cor vermelha. Aliquotas destas soluções foram transferidas para celas de vidro de 1,00 cm e a absorbância lida em 475 nm. A Tabela VIII.16 mostra os valores obtidos. Vemos que não há constância nos valores da absorbância lida em nenhum intervalo de pH, impossibilitando assim a determinação do ferro em meio aquoso-alcoólico diretamente, em 475 nm.

TABELA VIII.16

Valores de absorbância para o complexo vermelho de ferro(III) com N-p-Cl-FPHA em meio água-metanol.

pH	A
2,30	0,538
1,20	0,389
0,70	0,254
0,50	0,208
0,35	0,194
0,25	0,158
0,15	0,137
0,10	0,119
0,0	0,092

VIII.3. Extração e determinação espectrofotométrica de vanádio(V).

Mostramos na Figura VII.1 que N-p-Cl-FPHA em clorofórmio reage com vanádio(V) produzindo extratos orgânicos com cores

que dependem da concentração do ácido clorídrico na fase aquosa. Entre 6M em HCl até pH zero ocorre um extrato de cor vermelha-violeta; a partir de pH zero até pH 6 os extratos orgânicos são amarelo-alaranjado. A intensidade da cor do complexo, mediante extração com clorofórmio, a partir de uma solução aquosa 3-4M em ácido clorídrico, constitui-se a base do método que propomos para a determinação espectrofotométrica de micro-quantidades de vanádio na presença da maioria dos cátions e ânions mais comuns. A vantagem deste método é que ele permite um amplo limite para as variáveis mais comuns, tais como a acidez, o volume da fase aquosa e a quantidade do reagente. O complexo colorido é formado quase que instantaneamente na solução fortemente ácida. Outros complexos metálicos, formados com este reagente, são decompostos nesta acidez.

VIII.3.1. Diferenças nos espectros de absorção óptica do sistema colorido V(V)/N-p-Cl-FPHA em clorofórmio.

Por causa da transição de cor do sistema na região de pH 1, onde ocorre um mínimo na curva de extração, preparamos soluções aquosas contendo vanádio em vários valores de acidez, efetuamos as extrações e tiramos o espectro da fase orgânica na região do visível, a fim de detectarmos a constância do comprimento de onda. Os valores obtidos são apresentados na Tabela VIII.17. Estas variações no espectro de absorção indicam que provavelmente espécies diferentes estão sendo formadas e extraídas. Os estudos que se seguem foram feitos tentando aproveitar o complexo produzido na fase aquosa 2-5M em ácido clorídrico, bem

como aquele que se forma acima de pH 1,5.

TABELA VIII.17

Extração de vanádio(V) com N-p-Cl-FPHA em CHCl_3
Absorções características do complexo

HCl (M)	pH	cor do extrato em clorofórmio	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)
7	-	vermelho-violeta	480
5	-	" "	480
4	-	" "	480
3	-	" "	480
2	-	" "	480
1	0	" "	480
-	0,5	vermelho-alaranjado	460
-	1,0	" "	430
-	1,5	amarelo-alaranjado	425
-	2,0	" "	425
-	3,0	" "	425
-	4,0	" "	425

VIII.3.2. Estudo em altas concentrações de ácido clorídrico.

VIII.3.2.1. Efeito da concentração do N-p-Cl-FPHA e do tempo de agitação.

O desenvolvimento da cor máxima ocorre quando a razão molar de vanádio para o reagente é de 1 para 10.

Na prática um excesso maior é usado sem comprometer o método de determinação, pois o reagente tem uma absorção desprezível em 480 nm e portanto pode ser tolerado com devida compensação usando um branco do reagente em clorofórmio.

A formação do complexo e transferência para o clorofórmio ocorre em 1 minuto e o extrato assim obtido é estável, pelo menos, por 24 horas à temperatura ambiente.

Os valores obtidos estão na Tabela VIII.18 e na Tabela VIII.19.

TABELA VIII.18

Extração de vanádio(V) com N-p-Cl-FPHA em CHCl_3

Influência da concentração do reagente

Tempo de agitação: 5 minutos

Fase orgânica elevada em balão de 25 ml

50 μg V(V); HCl 4M; 480 nm.

N-p-Cl-FPHA (M)	[metal] / [Ligante]	A*
0,001	1:5	0,120
0,002	1:10	0,162
0,004	1:20	0,165
0,006	1:30	0,162
0,008	1:40	0,168
0,010	1:50	0,163

* média de duas determinações.

TABELA VIII.19

Extração de vanádio (V) com N-p-Cl-FPHA em CHCl_3

Efeito do tempo de agitação

F. orgânico elevada em balão de 25 ml

50 μg V(V); N-p-Cl-FPHA 0,005M (5 ml), HCl 4M, 480 nm

Tempo de agitação	A
15 seg.	0,140
30 seg.	0,166
1 min.	0,165
2 min.	0,166
3 min.	0,170
5 min.	0,163

* duplicata

VIII.3.2.2. Lei de Beer e o intervalo ótimo da concentração de vanádio.

O sistema obedece a lei de Beer no intervalo de 0,5 a 15 ppm de vanádio em 480 nm e acidez 4M em HCl. A curva de calibração é apresentada na Figura VIII.11 com os dados numéricos na Tabela VIII.20. O intervalo ótimo da concentração de vanádio, definido pela curva de Ringbom, está na Figura VIII.12 e é de 2 a 10 ppm de vanádio. A sensibilidade deste método é de 0,011 μg V(V)/ cm^2 . A absorvidade molar calculada para 480 nm é de $4,5 \cdot 10^3 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

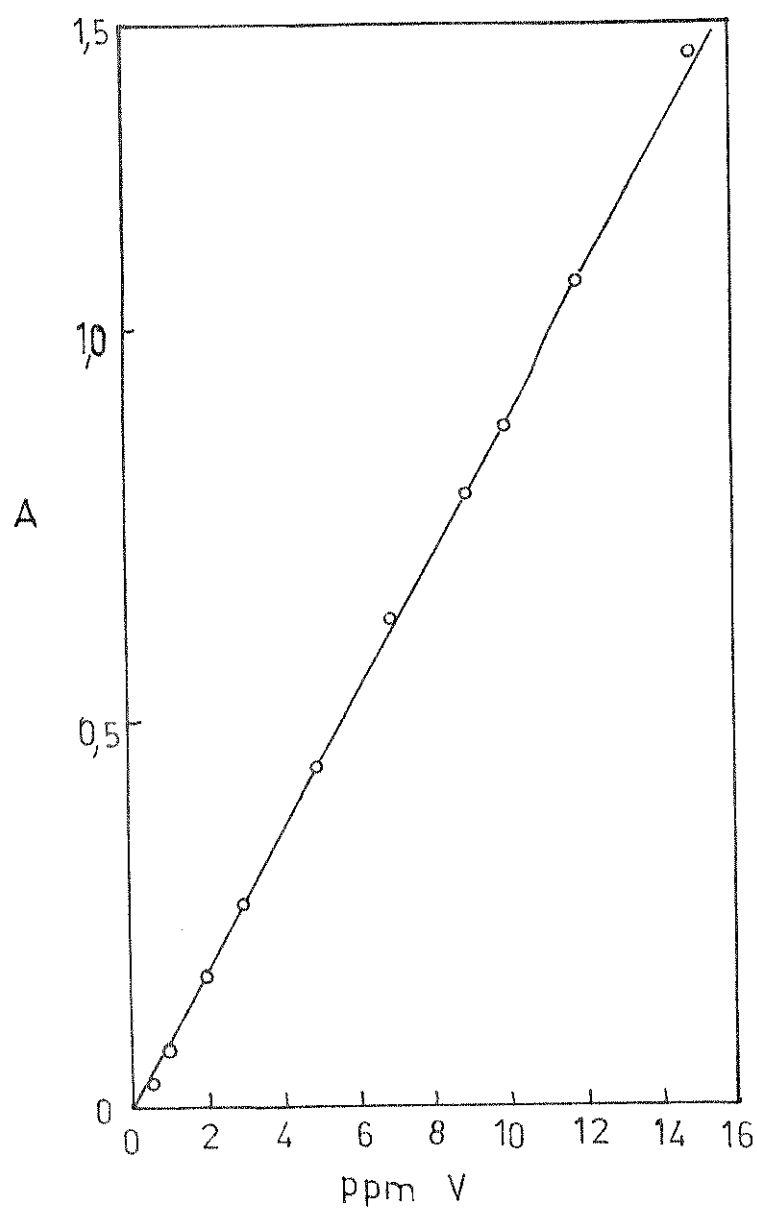


Fig. VIII.11 - Curva de calibração para a extração
de V(V) com N-p-Cl-FPHA/ CHCl_3
Fase aquosa 4M em HCl.

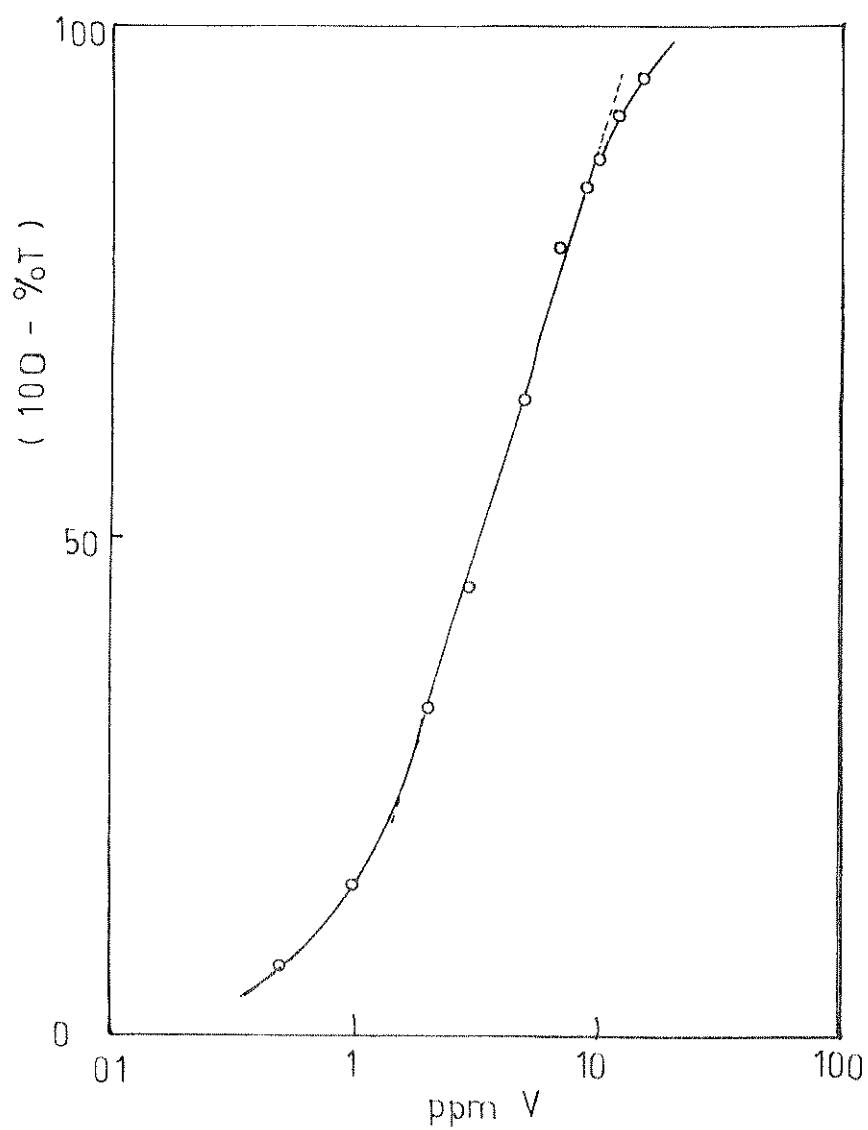


Fig. VIII.12 - Curva de Ringbom para o intervalo ótimo da concentração de vanádio(V).

TABELA VIII.20

Curva de calibração para vanádio(V) extraído
com N-p-Cl-FPHA (5 ml, 0,01M) em clorofórmio.

Fase Orgânica elevada em balão de 25 ml.

HCl 4M; 480 nm

ppm	A*	100-%T
0,5	0,030	6,7
1	0,074	15,7
2	0,172	32,7
3	0,264	45,5
5	0,444	64,0
7	0,636	76,9
9	0,800	84,2
10	0,890	87,1
12	1,06	91,3
15	1,36	95,5

* média de duas determinações

VIII.3.2.3. Procedimento proposto para a análise fotométrica de vanádio(V).

A amostra a ser analisada, contendo de 50 até 250 μg de vanádio, é transferida para um funil de separação, seguindo-se ácido clorídrico 10M suficiente para produzir uma acidez de 4M em um volume de fase aquosa de 10 ml. Juntamos 5 ml do N-p-Cl-FPHA 0,01M em clorofórmio e agitamos por 3 minutos. A fase orgânica separada é transferida para um balão volumétrico

de 25 ml e elevada até a marca com clorofórmio e a absorbância é medida em 480 nm contra um branco do reagente em clorofórmio. Este procedimento foi usado para construir a curva de calibração.

VIII.3.2.4. Estudo de enriquecimento.

A extração de 50 μ g de vanádio (V) a partir de soluções aquosas com volumes variando de 5 ml, 10 ml, 25 ml, 50 ml e 100 ml com a subsequente determinação dada acima, indicou que uma variação de 20 vezes no volume da fase aquosa não afeta a quantidade de vanádio recuperado pelo presente método. Vide Tabela VIII.21.

TABELA VIII.21

Variação do volume de fase aquosa na extração de 50 μ g de vanádio nas condições propostas no item VIII.3.2.3

Volume Fase Aquosa (ml)	A
5	0,170
10	0,172
25	0,168
50	0,166
100	0,166

VIII.3.2.5. Estudo estatístico.

Para a determinação dos parâmetros es

tatísticos, 10 extrações de 50 µg de vanádio foram feitas seguindo o procedimento proposto, mas elevando em balões de 10 ml e a absorbância medida em 480 nm. O valor médio da absorbância medida foi de 0,442. Os dados estão na Tabela VIII.22 e outros parâmetros calculados a seguir:

Desvio padrão, $S = 0,004$

Intervalo de confiança da média, supondo 95% de probabilidade:

$$\mu = 0,442 \pm 0,003$$

TABELA VIII.22

Estudo estatístico do método

x	$(x - \bar{X}) \cdot 10^3$	$(x - \bar{X})^2 \cdot 10^6$
0,446	+4	16
0,442	0	0
0,445	+3	9
0,439	-3	9
0,447	+5	25
0,435	-7	49
0,441	-1	1
0,440	-2	4
0,438	-4	16
0,442	0	0
$\bar{X} = 0,442$		$\Sigma (x - \bar{X})^2 = 129 \cdot 10^{-6}$

VIII.3.2.6. Efeito de outros íons.

O efeito de vários ânions sobre a determinação de vanádio é dado na Tabela VIII.23. O vanádio pode ser determinado na presença de EDTA, fosfato, fluoreto, sulfato. Também colocamos na Tabela VIII.23 o efeito de vários cátions sobre a determinação do vanádio. As extrações foram feitas em soluções aquosas contendo uma quantidade fixa de vanádio na presença de quantidades variadas dos cátions. As soluções dos íons interferentes foram preparadas pelo procedimento dado por West /106/.

TABELA VIII.23

Efeito de diversos íons na extração de 50 µg de vanádio. HCl 4M; N-p-Cl-FPHA 0,05M; $\lambda = 480$ nm; cela de 1,00 cm; balão de 25 ml.

íon	forma	quantidade (mg)	A
-	-	-	0,171
Na ⁺	cloreto	50	0,169
K ⁺	"	50	0,167
NH ₄ ⁺	sulfato	40	0,165
Li ⁺	cloreto	40	0,167
Mg ²⁺	"	50	0,170
Ba ²⁺	"	50	0,173
Ca ²⁺	"	50	0,168
Sr ²⁺	"	50	0,171
Al ³⁺	"	30	0,166
Cr ³⁺	"	40	0,165
Ni ²⁺	"	50	0,168
Co ²⁺	"	50	0,169
Zn ²⁺	"	50	0,170
Mn ²⁺	"	40	0,172
Fe ³⁺	"	15	0,168

Cd^{2+}	cloreto	50	0,167
Hg^{2+}	"	50	0,165
Bi^{3+}	nittrato	20	0,164
Ag^+	"	15	0,169
Pb^{2+}	"	25	0,173
Cu^{2+}	cloreto	15	0,166
As^{3+}	As_2O_3	10	0,165
Sb^{3+}	cloreto	20	0,171
Sn^{4+}	"	10	0,166
UO_2^{2+}	nittrato	30	0,169
Zr^{4+}	ZrO_2	20	0,176
Mo^{6+}	$(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$	5	0,168
W^{6+}	Na_2WO_4	3	0,150 (+ 0,5ml H_3PO_4)
Nb^{5+}	Nb_2O_5	5	0,175
Ti^{4+}	TiO_2	10	0,164 (+ 1ml NH_4F 1M)
F^-	NH_4F	20	0,170
Br^-	NaBr	20	0,173
$\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	25	0,169
EDTA	EDTA	30	0,175
CH_3COO^-	CH_3COOH	15	0,176
PO_4^{3-}	H_3PO_4	30	0,176
Cit^{3-}	Ác. cítrico	15	0,177
Tart^{3-}	Ác. tartárico	15	0,174
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	Ác. oxálico	15	0,175

*duplicata.

A presença de tiocianato não é permitida, pois o vanádio é reduzido por ele em meio clorídrico /87/. Para o teste com tungstênio adicionamos 0,5 ml de ácido fosfórico para manter o tungstato em solução. A interferência marcante do molibdênio e tungstênio se deve não somente ao complexo que se forma, mas também pode haver a interação com o vanádio para formar o tungstovanadato e o molibdovanadado, justificando com isso a queda drástica no valor observado para a absorbância. Tentamos alguns mascarantes para molibdênio e titânio, mas a absorbância me di da quando 1 ml de oxalato 0,1M foi adicionado para minimizar a

interferência de 15 mg de Mo(VI) foi de 0,118. Para o caso da interferência do titânio, foi tentado fluoreto e H_2O_2 . Nenhum se mostrou eficiente. Assim, para 10 mg de Ti(IV) colocamos 1 ml de NH_4F 1M e a absorbância medida foi de 0,164, que é o valor citado na Tabela VIII.23. Para eliminar a interferência de maiores quantidades de Mo(VI) tentamos usar uma extração auxiliar com outro solvente orgânico, a fim de remover o Mo(VI) previamente da fase aquosa. Fizemos algumas determinações usando extração em acetato de amila com a fase aquosa 6M em HCl. Segundo Christian /18/ traços de Mo(VI) podem ser removidos de uma solução aquosa 6M em HCl com uma agitação de 1 minuto entre as fases. Para esta experiência, transferimos 50 μg de vanádio(V) para um funil de separação, 6 ml de HCl 10M e elevamos o volume até 10 ml com água deionizada. Adicionamos 5 ml de acetato de amila e agitamos por 1 minuto. Depois de separada a fase aquosa (inferior) foi transferida para outro funil ao qual juntamos 5 ml de uma solução 0,02M de N-p-Cl-FPHA em clorofórmio. Agitamos por 3 minutos, separamos e a fase orgânica foi transferida e elevada com clorofórmio em balão de 25 ml. As absorbâncias medidas são mostradas na Tabela VIII.24. Observe-se que apresentamos dados da extração de vanádio(V) sem usar acetato de amila, usando este solvente antes da extração com o N-p-Cl-FPHA em clorofórmio e finalmente, seguindo o procedimento descrito acima, fomos aumentando a quantidade de Mo(VI) na fase aquosa junto com o vanádio(V). Os dados mostram que Mo(VI) pode efetivamente ser separado sem comprometer a posterior determinação do vanádio(V).

TABELA VIII.24

Extração do vanádio(V) com N-p-Cl-FPHA em CHCl_3
 Interferência do Molibdênio; Extração com acetato de amila. 50 μg V(V); HCl 6M; 480 nm.

Condição	A
V(V) + N-p-Cl-FPHA/ CHCl_3	0,172
V(V) + Acetato de Amila ... + (AA)	
+ N-p-Cl-FPHA/ CHCl_3	0,172
(R/ CHCl_3)	0,169
	0,171
V(V) + 10 mg Mo(VI) + AA ... + R/ CHCl_3	0,172
+ 20 mg Mo(VI)	0,165
+ 30 mg Mo(VI)	0,160

VIII.3.2.7. Análise de vanádio em um padrão do NBS.

Para testar o método, fizemos a análise de vanádio em uma amostra de aço inoxidável fornecida pelo NBS.

Amostras de 100 mg (vide Tabela VIII.25) foram pesadas em bêqueres de 100 ml e dissolvidas com 15 ml de ácido sulfúrico 1:4, mediante aquecimento. A solução foi resfriada e passada por um pequeno funil contendo um chumaço de lã de vidro sintética e coletada noutro bêquer de 50 ml. Esta solução foi evaporada até $\pm$ 5 ml; 1 ml de uma solução 0,1% de KMnO_4 foi adicionado para oxidar o vanádio, com aquecimento brando. O

excesso de KMnO_4 foi destruído mediante adição, gota a gota, de uma solução 1% de azida de sódio, até o aparecimento da cor verde pura do cromo e níquel. O excesso da azida foi removido por aquecimento /45/. A solução foi resfriada, transferida para o funil de separação e 1 gota da solução 0,1% de KMnO_4 foi adicionada. Juntamos 5 ml de ácido clorídrico 10M e fizemos a extração com 5 ml de N-p-Cl-FPHA 0,05M em clorofórmio. Depois de separada, a fase orgânica foi transferida para balão de 10 ml e o volume elevado até a marca com clorofórmio. Os resultados apresentados na Tabela VIII.25 mostram que o vanádio pode ser determinado neste aço com precisão e exatidão.

TABELA VIII.25

Análise de vanádio em um padrão do NBS* (certificado - 0,047% de vanádio)

amostra (g)	A	vanádio encontrado (μg)	% Vanádio
0,10996	0,470	53	0,048
0,10495	0,415	48	0,045
0,11669	0,480	54	0,046
0,10665	0,425	49	0,046
0,10786	0,405	47	0,044

* Stainless steel 160b - Cr-18 Ni-12 Mo-2

É interessante acrescentar aqui, que um excesso muito grande de KMnO_4 deve ser evitado, pois durante o aquecimento notamos que algum crômio(III) é oxidado a Cr(VI) com

o aparecimento de uma ligeira coloração amarela. Nestas condições, o resultado para o teor de vanádio ficou muito baixo. Seguimos o procedimento proposto por Ryan /84/ que decompõe o excesso de permanganato com adição do próprio ácido clorídrico usado para dar a acidez ao meio aquoso. No procedimento, 5 ml de HCl 10M foi adicionado e a amostra aquecida no bēquer para eliminar o cloro que se forma. A solução é resfriada e transferida para um funil de separação. Qualquer crômio(III) que tenha sido oxidado a Cr(VI) é extraído com 10 ml de metil-iso-butilcetona, com uma agitação de 1 minuto. Este procedimento para separar Cr(VI) de V(V) foi proposto por Katz /45/ e pelo menos 90% do Cr(VI) é separado. A fase aquosa foi transferida para outro funil de separação, 5 ml de N-p-Cl-FPHA 0,05M em clorofórmio são adicionados e o vanádio extraído. Três amostras sintéticas, contendo Cr(III) e V(V) foram testadas e os resultados foram satisfatórios. No trabalho original de Katz o crômio foi dosado diretamente no solvente orgânico, fazendo-se a medida da absorbância em 444 nm e o vanádio na fase aquosa, depois de reduzido a V(IV), foi determinado em 760 nm.

VIII.3.2.8. Estequiometria das espécies extraídas.

Fizemos uma tentativa para estabelecer a composição do complexo cor vermelho-violeta.

A absorção devido a misturas de soluções equimolares do reagente e do vanadato ($1,5 \cdot 10^{-3}M$) extraído em clorofórmio, foi medida a fim de determinar-se a relação metal ligante pelo método da variação contínua. O procedimento para um estudo típico é o seguinte: em um funil de separação de 60 ml foi

colocado X ml da solução de vanadato $1,5 \cdot 10^{-3} \text{M}$, $(10-X)$ ml de água, 5 ml de HCl 10M, x ml de clorofórmio e $(10-X)$ ml da solução $1,5 \cdot 10^{-3} \text{M}$ do reagente em clorofórmio. O complexo vermelho foi extraído e a absorbância medida em 480 nm. A curva obtida está na Figura VIII.13 e mostra uma razão de 1:2 do metal:ligante.

O método da razão das tangentes também foi aplicado para confirmar a relação 1:2::M:L. Duas séries de soluções foram preparadas; numa, a concentração do reagente ($0,5 \cdot 10^{-3} \text{M}$) foi variada na presença de um excesso constante de vanádio ($1,0 \cdot 10^{-2} \text{M}$); noutra, a concentração do vanádio ($0,5 \cdot 10^{-3} \text{M}$) foi variado com o reagente mantido constante ($0,5 \cdot 10^{-2} \text{M}$). As absorbâncias das soluções foram medidas em 480 nm e as razões confirmaram a relação 1:2 do metal:ligante. Isso é mostrado na Figura VIII.14.

VIII.3.3. Estudo do complexo alaranjado extraído em pH 2.

Para este complexo fizemos apenas uma curva de calibração, Figura VIII.15, que mostra a aderência à lei de Beer no intervalo de zero a 11 ppm de vanádio, com o intervalo ótimo, dado por Ringbom, como sendo de 3 a 8 ppm V(V). A absorptividade molar para o complexo extraído e medido em 425 nm é de $3,1 \cdot 10^3 \text{ l.mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. A sensibilidade fotométrica é de $0,017 \mu\text{g V(V)/cm}^2$. A média de 10 determinações envolvendo 50 μg de vanádio dá um valor de absorbância de 0,125, com um desvio padrão de 0,004 e o intervalo de confiança da média sendo $(0,125 \pm 0,004)$ com 95% de confiança.

Apesar de apresentar cor diferente da apresentada por aquele complexo extraído em alta acidez, o método da razão das tangentes (Figura VIII.16) mostra a mesma relação

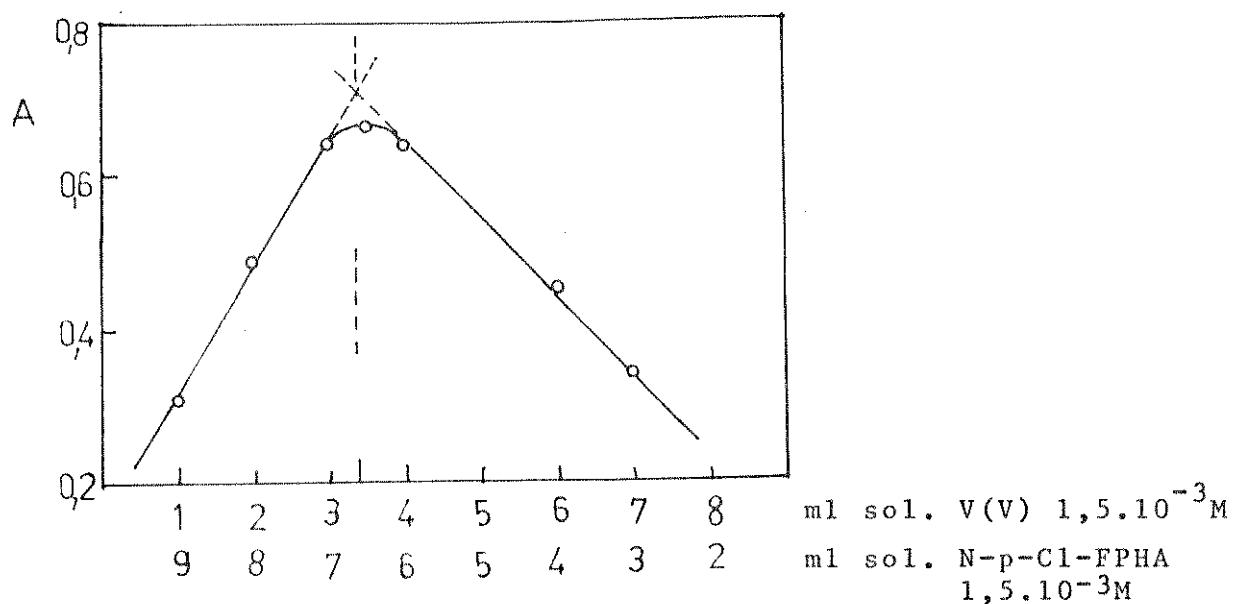


Fig. VIII.13 - Determinação da composição do complexo de V(V)/N-p-Cl-FPHA pelo método da variação contínua. HCl 4M.

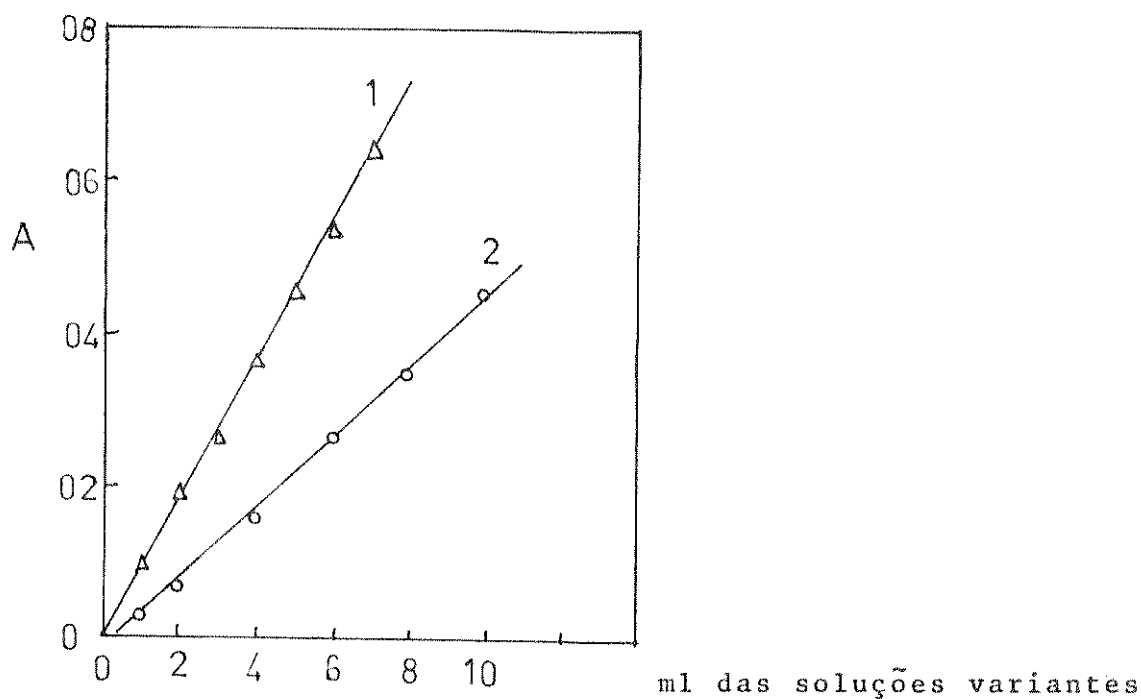


Fig. VIII.14 - Determinação da composição do complexo de V(V)/N-p-Cl-FPHA pelo método da razão das tangentes $[HCl] = 4M$

1. vanádio $1,0 \cdot 10^{-2} M$ reagente $0,5 \cdot 10^{-3} M$
2. vanádio $0,5 \cdot 10^{-3} M$ reagente $0,5 \cdot 10^{-2} M$

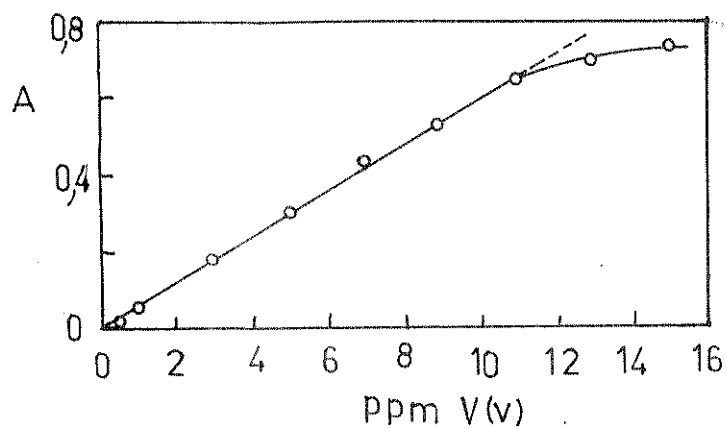


Fig. VIII.15 - Curva de calibração para a extração
do V(V)/N-p-Cl-FPHA/CHCl₃
Fase aquosa em pH 2.

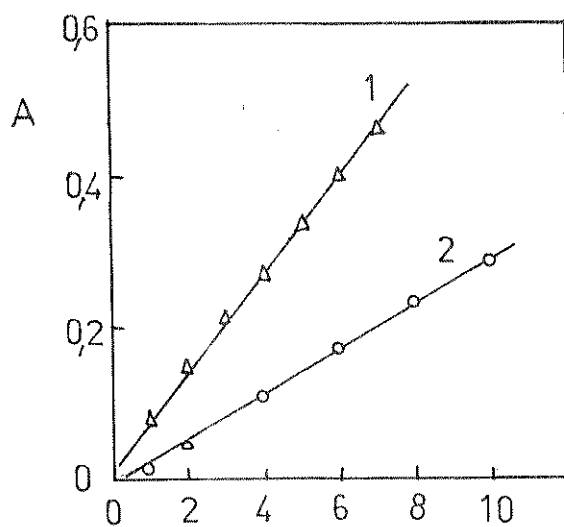


Fig. VIII.16 - Determinação da composição do complexo
V(V)/N-p-Cl-FPHA pelo método da razão
das tangentes. Fase aquosa: pH 2
1. vanádio $1,0 \cdot 10^{-2} M$ reagente $0,5 \cdot 10^{-3} M$
2. vanádio $0,5 \cdot 10^{-3} M$ reagente $0,5 \cdot 10^{-2} M$

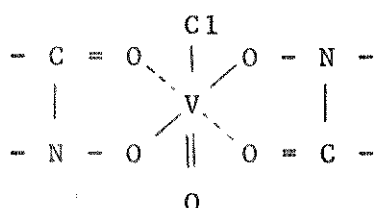
metal:ligante, M:L::1:2.

Nenhum estudo sobre interferências foi feito.

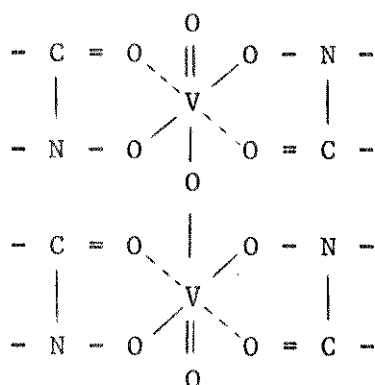
VIII.3.4. Comentário sobre a composição dos complexos.

É interessante que em cada um dos complexos estudados tanto em meio fortemente ácido quanto em pH 2 a relação entre metal e ligante seja de 1:2.

Propor uma estrutura para cada um deles seria um tanto difícil, pois mesmo com estudos mais detalhados feitos por alguns autores /58, 1, 32, 75/ existe muita indefinição e ambigüidade. De acordo com Majundar /59/ o complexo isolado em alta acidez pode ter uma estrutura:



enquanto que para o complexo extraído de pH 5 a estrutura provável é:

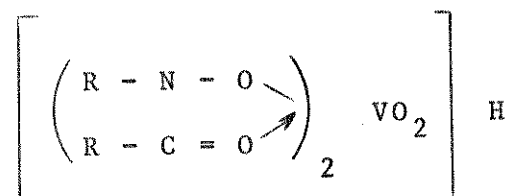


Por outro lado, Abbasi /1/ contesta e diz que o vanádio(V) existe

na forma do íon monopositivo, VO_2^+ , em soluções ácidas, e daí é provável que um complexo neutro 1:1 forme-se pela coordenação de uma molécula do ácido hidroxâmico com o V(V).



Em seguida o complexo recebe mais uma molécula do ácido hidroxâmico produzindo a espécie 1:2:



Assim, parece que não há muito acordo nas proposições de diferentes pesquisadores.

VIII.3.5. Conclusões.

Aqui queremos apenas situar nosso método proposto para a determinação de vanádio em meio de ácido clorídrico, comparando-o com alguns métodos já estabelecidos na literatura. Mais uma vez, compararemos os valores da absortividade molar num valor definido do comprimento de onda sem, no entanto, levar em conta as interferências e dificuldades. A comparação é feita na Tabela VIII.26 compilada de Marczenko /63/ e Holzbecher /36/.

TABELA VIII.26

Métodos comparativos para a determinação de vanádio.

Reagente	$\lambda_{\text{m\acute{a}x}}$ (nm)	ϵ
8-hidroxiquinolina/ CHCl_3	550	$3,0 \cdot 10^3$
	380	$5,4 \cdot 10^3$
Ác. tungstofosfovanádico	400	$1,4 \cdot 10^3$
N-benzoilfenilhidroxilamina	525	$5,1 \cdot 10^3$
Ác. benzohidroxâmico	450	$4,0 \cdot 10^3$
Ác. p-metoxibenzotiohidroxâmico	372	$10,6 \cdot 10^3$
PAR	550	$36 \cdot 10^3$
Formaldoxima	403	$6,6 \cdot 10^3$
3,3'-diaminobenzidina	470	$3,3 \cdot 10^3$
H_2O_2	460	$0,28 \cdot 10^3$
N-p-Cl-FPHA	480	$4,5 \cdot 10^3$

CAPÍTULO IX

CONCLUSÃO FINAL E PROPOSIÇÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

Considerando os resultados obtidos e os objetivos do nosso trabalho, concluimos que:

- os ácidos hidroxâmicos propostos podem representar um papel importante na extração por solventes de metais tanto para separações analíticas quanto para determinações colorimétricas de alguns metais. Os dados apresentados mostram a utilidade destes reagentes na extração de metais como vanádio, titânio, ferro e cobre, nos mais altos estados de oxidação.

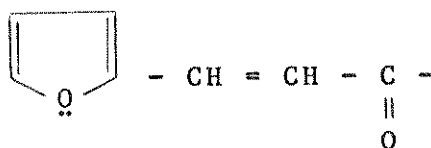
- a eficiência na separação de ferro e cobre, mostrada por meio das curvas de extrações, superam aquela conseguida por Vernon /99/ com os ácidos: benzohidroxâmico, estearohidroxâmico e p-cresoxiacetohidroxâmico em álcool amílico.

- interessante considerar ainda o tempo de equilíbrio da fase orgânica e aquosa necessário para efetuar a extração nos métodos propostos. Principalmente na extração do vanádio, o tempo de 3 minutos demonstra a rapidez da análise.

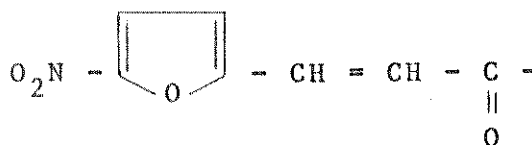
- a absortividade molar do complexo de vanádio com N-p-Cl-FPHA em HCl 3-6M é comparável àquela obtida com a maioria dos ácidos hidroxâmicos estudados /5/.

- com base nos valores das absortividades molares dos complexos de vanádio com uma série de ácidos hidroxâmicos /5/, no

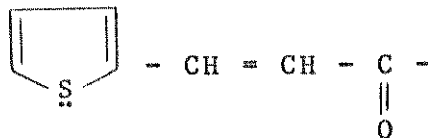
tamos que aqueles derivados do ácido fenilacrílico são os que apresentam os maiores valores das absorptividades molares. A partir destas observações, propomos como estudo futuro, avaliar compostos com substituintes.



2-furanoacrilo-



5-nitro-2-furanoacrilo



2-tenoacrilo-



p-dimetilaminocinamo-

com os quais já iniciamos algumas sínteses.

A P Ê N D I C E

*"Nada dá tanto peso e dignidade
a um livro como um Apêndice".*

Herodotus

A.1. Determinação colorimétrica de vanádio(V) com 4-(2-piridilazo)-resorcinol /17/.

Procedimento:

Transferir para balões volumétricos de 25 ml, volumes contendo quantidades conhecidas de uma solução padrão de vanádio (V). Adicionar 1 ml de uma solução tampão de acetato de amônio 2M (ajustada com ácido acético glacial para pH=5,5 usando pHmetro). Juntar 2 ml de uma solução aquosa 0,001M de PAR. Diluir até a marca e ler a absorbância da solução depois de 30 minutos em um comprimento de onda de 550 nm, usando cela de 1,00 cm contra um branco contendo as mesmas concentrações de PAR e do tampão.

A curva de calibração típica usada por nós está reproduzida na Figura A.1.

A.2. Determinação colorimétrica de titânio(IV) com H_2O_2 em meio sulfúrico /86/.

Procedimento:

Transferir para balões volumétricos de 25 ml, volumes contendo quantidades conhecidas de uma solução padrão de titânio(IV). Adicionar 7,5 ml de uma solução de ácido sulfúrico 6M e mais 2,5 ml de H_2O_2 3%. Diluir até a marca com água deionizada. Ler a absorbância em um comprimento de onda de 410 nm e cela de 1,00 cm.

A curva de calibração típica usada por nós está reproduzida na Figura A.2.

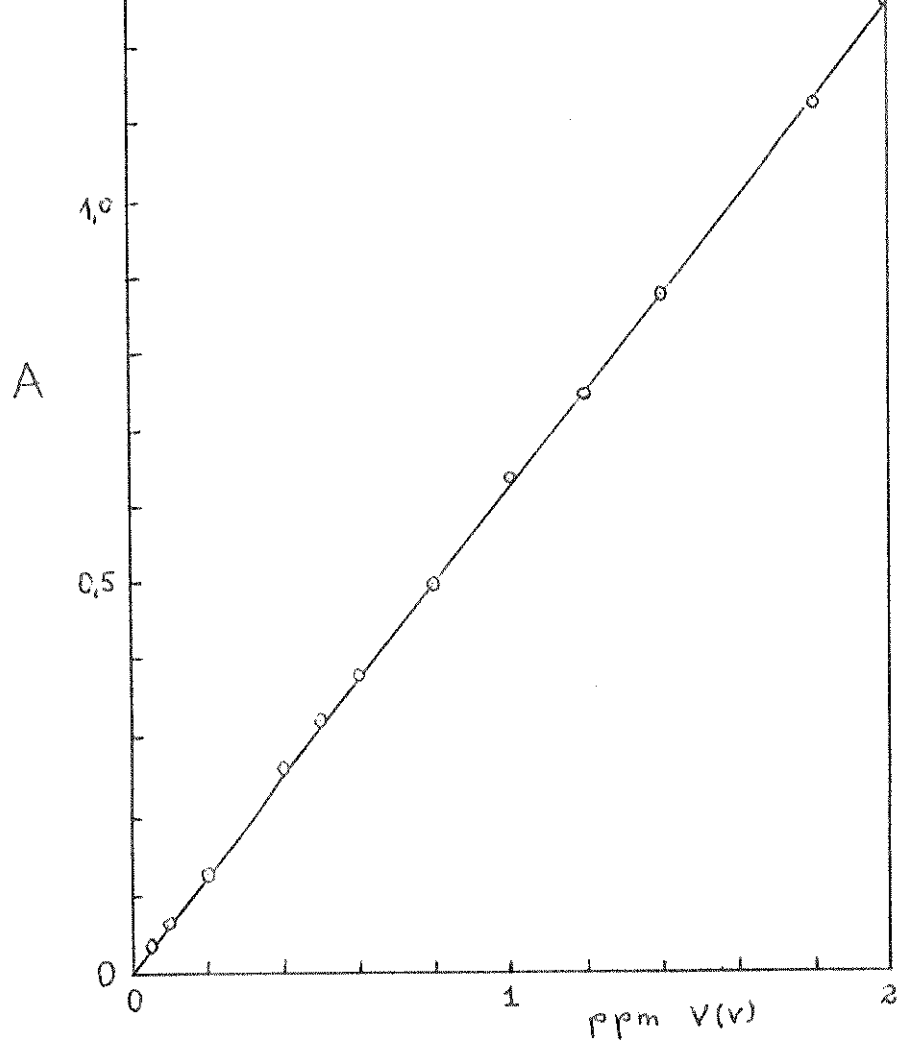


Fig. A.1 - Curva de calibração de vanádio(V)/PAR.

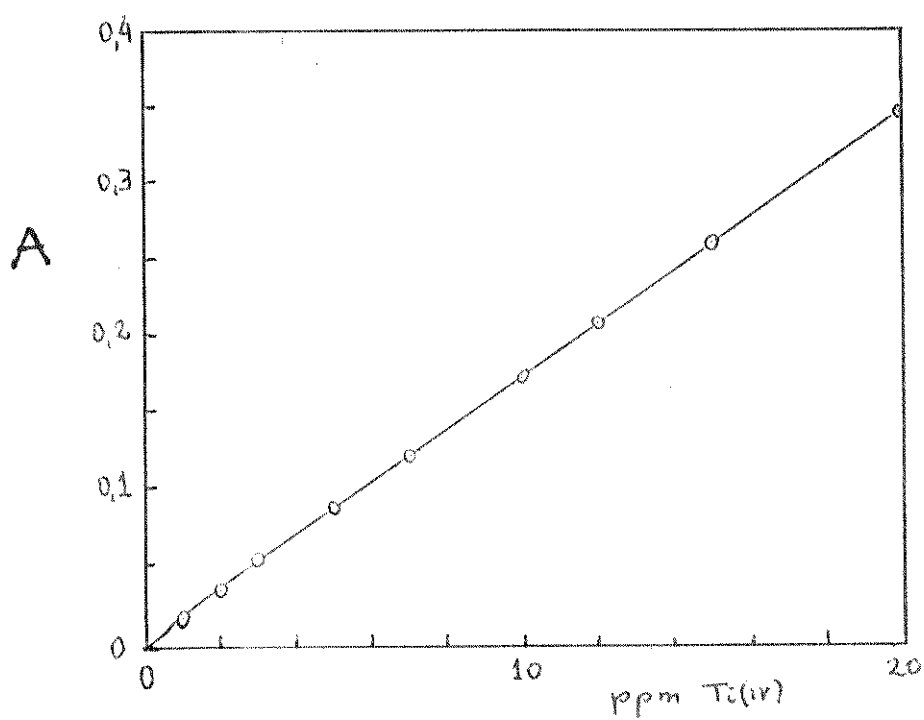


Fig. A.2 - Curva de calibração de titânio(IV)/H₂O₂.

A.3. Preparação da solução de Pb-DDTC /19/.

Nesta preparação usamos álcool iso-amílico no lugar de clorofórmio.

Dissolver 0,20g de acetato de chumbo $[\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ em 100 ml de água, adicionar 1g de tartarato duplo de sô-dio e potássio, deixar levemente alcalino com hidróxido de sódio, adicionar 10 ml de uma solução de KCN 10% e 0,25g de Na-DDTC. Agitar com 500 ml de álcool iso-amílico. Deixar separar as fases e juntar mais alguns cristais do Na-DDTC. Se aparecer algum precipitado na fase aquosa, agite novamente com o álcool iso-amílico. Continuar com a adição de Na-DDTC e agitação até que a fase aquosa permaneça clara, indicando que todo chumbo tenha sido transferido para o álcool na forma do complexo. Agite os extratos combinados do álcool com pelo menos duas porções de água para remover todo traço de cianeto. Filtre a solução alcoólica de Pb-DDTC através de um papel de filtro seco e dilua até 1 litro com mais álcool iso-amílico. Manter em frasco escuro. Cada 1 ml desta solução é equivalente a 34 µg de cobre.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- /1/ Abbasi, S.A., N-o-methoxyphenyl-2-thenohydroxamic acid as a reagent for extraction and spectrophotometric determination of vanadium(V). Anal. Letters 1976, 9, 113-124.
- /2/ _____. Extraction and spectrophotometric determination of vanadium(V) with N- p-N,N'-dimethylanilino -3-methoxy-2-naphthohydroxamic acid. Anal. Chem. 1976, 48, 714-717.
- /3/ Afghan, B.K., Marryat, R.G. and Ryan, D.E., N-Benzoyl-N-phenylhydroxylamine and the determination of titanium. Anal. Chim. Acta 1968, 41, 131-138.
- /4/ Agrawal, Y.K., Extraction and Spectrophotometric determination of vanadium(V) with N-phenyl-2-naphthohydroxamic acid. Anal. Chem. 1975, 47, 940-942.
- /5/ _____. Hydroxamic acids and their analitical applications. Rev. Anal. Chem. 1980, 5, 3-28.
- /6/ Ahmad, N., Munir, C. and Iqbal, R., Spectrophotometric determination of vanadium(V) with nitrilotriacetic acid. Microchem. J. 1978, 23, 56-63.
- /7/ Alimarim, I.P. and T. Yung-Schaing, Separation and determination of scandium using N-Benzoyl-phenylhydroxylamine. Talanta 1961, 8, 317-321.
- /8/ _____. Determination of zirconium using N-Benzoyl-phenylhydroxylamine. Talanta 1962, 9, 9-13.

- /9/ Ayres, G.H., Evaluation of accuracy in photometric analysis.
Anal. Chem. 1949, 21, 652-657.
- /10/ Baccan, N., Andrade, J.C., Godinho, O.E.S. e Barone, J.S.
"Química Analítica Quantitativa Elementar", Cap. 1, Ed.
Edgard Blücher, S.P., 1979.
- /11/ Bag, S.P. and Khastagir, A.K., Ti(IV) complexes with
cinnamohydroxamic acid and its extractive spectrophotometric
determination in trace amounst. Ind. J. Chem. 1977, 15A,
233-235.
- /12/ Bamberger, E. and Baudisch, O., Oxydation normaler mit
Hydroperoxyd. Ber. 1909, 42, 3568-3591.
- /13/ Bass, B.C. and Yoe, J.H., Hydroxamic acids as colorimetric
reagents. Talanta 1966, 13, 735-744.
- /14/ Baumgarten, H.E., Staklis, A. and Miller, E.M., Reaction of
amines XIII. The oxidation of N-acyl-N-arylhydroxylamines
with lead tetraacetate. J. Org. Chem. 1965, 30, 1203-1206.
- /15/ Belcher, R., Recommended Nomenclature for Liquid-Liquid
Distribution. Pure and Applied Chem. 1970, 21, 111-113.
- /16/ Bellamy, L.J., "The Infrared Spectra of Complex Molecules".
Mathuem, London, 1954, p. 95-98.
- /17/ Budevsky, O. and Johnova, L., Colorimetric determination of
vanadium(V) with PAR. Talanta 1965, 12, 291-295.
- /18/ Christian, G.D. and Patriarche, G.J., Catalytic determination
of molybdenum in blood and urine. Anal. Letters 1979, 12,
11-24.

- /19/ Claassen, A. and Bastings, L., The photometric determination of copper by extraction as the diethyldithiocarbamate. Interferences and their elimination. Z. Anal. Chem. 1953, 153, 30-38.
- /20/ Das, J. and Shome, S.C., Gravimetric determination of Beryllium with N-BPHA. Anal. Chim. Acta 1961, 24, 37-40.
- /21/ _____. Gravimetric determination of Uranium(VI) with N-BPHA. Anal. Chim. Acta 1962, 27, 58-62.
- /22/ Dean, G.A. and Herringshaw, J.F., The separation of vanadium and chromium from iron by extraction of ferric chlorides with di-isopropyl ether. Analyst 1961, 86, 106-110.
- /23/ Donaldson, E.M., Determination of vanadium in refractory metals, cast iron, alloys and silicates by extraction of an N-BPHA complexes from H_2SO_4 -HF acid medium. Talanta 1970, 17, 583-591..
- /24/ Elving, P.J. and Olson, E.C. Spectrophotometric, polarographic and solubility behavior of the chelate compounds of the Group IVB metals with aromatic N-nitrosohydroxylamines. J. Am. Chem. Soc. 1956, 78, 4206-4210.
- /25/ Fa-Chun Chou, Fernando, Q. and Freiser, H., Solvent extraction equilibria of certain 8-quinolinols and their zinc(II) chelates. Anal. Chem. 1965, 37, 361-363.
- /26/ Gholse, S.B. and Kharat, R.B., Solvent extraction studies of a mixed ligand complexes of titanium with N-m-tolyl-p-methoxybenzohydroxamic acid and thiocyanate. J. inorg. nucl. Chem. 1978, 40, 1681-1682.

- /27/ _____ . Extraction and spectrophotometric determination of Ti(IV) with N-m-Tolyl-p-methoxy-benzohydroxamic acid. J. Ind. Chem. Soc. 1978, 50, 894-896.
- /28/ Gigure, P.A. and Liu, I.D., Infrared spectrum, molecular structure and thermodynamic functions of hidroxyamines. Can. J. Chem. 1952, 30, 948-962.
- /29/ Gilman, H., "Organic Chemistry an Advanced Treatise". Vol. II, John Wiley, 1943, p. 152-153.
- /30/ Gorsuch, T.T., "The Destruction of Organic Matter". Pergamon Press, Oxford, 1970.
- /31/ Goryushina, V.G., Biryukova, E. Ya. and Razumova, L.S., Determination of copper in gallium arsenide by means of lead diethyldithiocarbamate. J. Anal. Chem. U.S.S.R. 1968, 23, 909-911.
- /32/ Gupta, V.K. and Tandon, S.G., N-arylhydroxamic acids as reagent for vanadium. Anal. Chim. Acta 1973, 66, 39-48.
- /33/ Hadzi, D. and Prevorsek, D., Infrared absorption bands associated with NH groups III. Hydroxamic acids and derivatives. Spectrochim. Acta 1957, 10, 38-51.
- /34/ Harvey, A.E. and Manning, D.L., Spectrophotometric methods of stablishing empiricals formulas of colored complexes in solution. J. Am. Chem. Soc. 1950, 72, 4488-4493.
- /35/ Holzbecher, Z. et al. "Hand book of Inorganic Reagents in Inorganic Analysis". John Wiley, N.Y., 1976, p. 203.

- /36/ _____. *ibid.*, p. 558.
- /37/ Ingold, C.K., "Structure and Mechanism in Organic Chemistry".
Cornel Univ. Press, 1969, p. 906.
- /38/ Irving, H.M.N. and Williams, R.J.P., Metal complexes and
partition equilibria. J. Chem. Soc. 1949, 1841-1847.
- /39/ Irving, H.M.N., "Dithizone". The Chemical Society, London,
1977, p. 70.
- /40/ Irving, H.M.N. and Pierce, T.B., Observations on Job's method
of continuous variation and its extension to two-phase
systems. J. Chem. Soc. 1959, 2565-2574.
- /41/ Jeffery, P.G. and Kerr, G.O., The determination of vanadium
in silicate rocks and minerals with N-Benzoyl-o-tolyl-
hydroxylamine. Analyst 1967, 92, 763-765.
- /42/ Job, P., Recherches sur la formation de complexes minéraux en
solution et sur leur stabilité. Ann. Chim. (France) 1928,
9, 113-203.
- /43/ Jones, G.B. and Watkinson, J.H., Spectrophotometric
determination of vanadium in plant materials. Anal. Chem.
1959, 31, 1344-1347.
- /44/ Kambara, T. and Hashitani, H., Solvent extraction of aluminium
oxinate. Anal. Chem. 1959, 31, 567-569.
- /45/ Katz, S.A., Menabb, W.M. and Hazel, J.F., The separation and
photometric determination of chromium and vanadium. Anal.
Chim. Acta 1961, 25, 193-199.

- /46/ Kolthoff, I.M. and Elving, P.J., "Treatise on Analytical Chemistry", Part II, vol. 5, Interscience, 1963, p. 29.
- /47/ _____. ibid., Part II, vol. 8, p. 222.
- /48/ Kovarik, M. and Vins, V., Die Bestimmung von Kupferspuren in Wässern". Z. Anal. Chem. 1955, 147, 401-403.
- /49/ Kuehn, P.R., Howard, O.H. and Weber, C.W., Rapid spectrophotometric determination of vanadium and molybdenum in uranium materials. Anal. Chem. 1961, 33, 740-744.
- /50/ Langmyhr, F.J. and Hongslo, T., Separation and gravimetric determination of niobium, tantalum and titanium by precipitation with N-BPHA. Anal. Chim. Acta 1960, 22, 301-305.
- /51/ Linel, R.H. and Raab, F.H., Colorimetric determination of aluminium 8-quinolate in chloroform. Anal. Chem. 1961, 33, 154-155.
- /52/ Majundar, A.K. "N-Benzoylphenylhydroxylamine and its Analogues" Pergamon Press, Oxford, 1972.
- /53/ _____. ibid., p. 14.
- /54/ _____. ibid., p. 15.
- /55/ _____. ibid., Cap. 3.
- /56/ Majundar, A.K. and Mukherjee, A.K., Separation of niobium and tantalum with N-BPHA. Anal. Chim. Acta 1958, 19, 23-26.

- /57/ _____. Direct estimation of niobium by N-BPHA. Anal. Chim. Acta 1959, 21, 245-247.
- /58/ Majundar, A.K. and Das, G., Spectrophotometric determination of vanadium with N-benzoyl-o-tolyhydroxylamine. Anal. Chim. Acta 1964, 31, 147-152.
- /59/ Majundar, A.K., Das, G. and Bhattacharyya, B.C., Vanadium complexes with N-BPHA and its analogues. J. Ind. Chem. Soc. 1968, 45, 964-965.
- /60/ Majundar, A.K. and Pal, B.K., Separation of niobium and tantalum by N-BPHA. Anal. Chim. Acta 1961, 24, 497-498.
- /61/ Marczenko, Z., "Spectrophotometric Determination of Elements" John Wiley, 1976, p. 19.
- /62/ _____. ibid., p. 241.
- /63/ _____. ibid., p. 305.
- /64/ Mathis, F., Les acides hydroxamiques. Bull. Soc. Chim. France 1953, D9-22.
- /65/ Meloan, C.E. and Brandt, W.W., The formation of hydrogen peroxide in alcohols. Its effect on the extraction of chelates. Anal. Chem. 1961, 33, 102-104.
- /66/ Meloan, C.E. Holkeboer, P. and Brandt, W.W., Spectrophotometric determination of uranium with benzohydroxamic acid in 1-hexanol. Anal. Chem. 1960, 32, 791-793.

- /67/ Miller, D.O. and Yoe, J.H., Spectrophotometric determination of Mn(II) with benzohydroxamic acid. Talanta 1960, 7, 107-116.
- /68/ _____. ibid., Spectrophotometric determination of manganese in human plasma and red cells with benzohydroxamic acid. Anal. Chim. Acta 1962, 26, 224-229.
- /69/ Morrison, G. and Freiser, H., "Solvent Extraction in Analytical Chemistry", John Wiley, 1957.
- /70/ Moshier, R.W. and Schwarberg, E., Tantalum determination in presence of niobium by precipitation with N-BPHA. Anal. Chem. 1957, 29, 947-951.
- /71/ Musante, C., Su alcuni sali di acidi idrossammici - Dosamento de Cu, Co e Ni con l'acido benzydrossammico. Gazz. Chim. ital. 1948, 78, 536-551.
- /72/ Manewar, R.R., Spectrophotometric determination of vanadium in biological materials with N-BPHA. Talanta 1978, 25, 352-354.
- /73/ Nernst, W., Verteilung eines stoffes zwischen zwei Lösungsmitteln und zwischen Lösungsmittel und Dampfraum. Z. physik chem. 1891, 8, 110-139.
- /74/ Oesper, R.E. and Fulmer, R.E. New analog of cupferrom. Anal. Chem. 1953, 25, 908-909.

- /75/ Pal, B.K., Thakur, S.P.D. and Mitra, B.K. A rapid and selective method for direct gravimetric determination of vanadium(V) and its application to alloy steel and some rocks. Talanta 1980, 27, 754-756.
- /76/ Perrin, D.D., "Masking and Demasking of Chemical Reactions", Interscience, N.Y., 1970, p. 25.
- /77/ _____. The selection of masking agents for use in anal. chem. CRC crit. rev. anal. chem. 1975, 5, 85.
- /78/ Pilkington, E.S. and Wilson, W., The spectrophotometric determination of vanadium in ilmenite. Anal. Chim. Acta 1969, 47, 461-468.
- /79/ Pilipenko, A.T. Shpak, E.A. and Sheveshenko, L.L., Infrared Spectroscopic study of the complexes of some rare elements with N-Furoyl- and N-Benzoyl-N-phenylhydroxylamines. Russian J. Inorg. Chem. 1967, 12, 237-243.
- /80/ Price, W.J., "Analytical Atomic Absorption Spectrophotometry" Heyden, 1972.
- /81/ Priyadarshini, U. and Tandon, S.G., Rapid extraction and spectrophotometric determination of vanadium with cinnamoyl-N-phenylhydroxylamine. Analyst 1961, 86, 544-547.
- /82/ Ringbom, A., Über die Genauigkeit der colorimetrischen Analysenmethoden. Z. Anal. Chem. 1938, 115, 332-343.

- /83/ Ryan, D.E., The determination of zirconium with N-BPHA. Can. J. Chem. 1960, 38, 2488-2492.
- /84/ _____. The colorimetric determination of vanadium with N-BPHA. Analyst 1960, 85, 569-574.
- /85/ Ryan, D.E. and Lutwick, G.D., N-BPHA as a reagent for tin. Can. J. Chem. 1953, 31, 9-12.
- /86/ Sandell, E.B., "Colorimetric Determination of Traces of Metals" Interscience, N.Y., 1944, p. 420.
- /87/ _____. ibid., p. 537.
- /88/ Sandell, E.B. and Onishi, H., "Photometric Determination of Traces of Metals - General Aspects". John Wiley, 1978, p. 926.
- /89/ Shome, S.C., Gravimetric determination of copper, iron, aluminium and titanium with N-BPHA. Analyst 1950, 75, 27-32.
- /90/ _____. Colorimetric determination of vanadium with benzoylphenylhydroxylamine. Anal. Chem. 1951, 23, 1186-1188.
- /91/ Shukla, J.P. and Tandon, S.G., Spectrophotometric studies on complexes of vanadium(V) with some N-arylhydroxamic acids. J. Ind. Chem. Soc. 1977, 49, 83-88.

- /92/ Sinha, S.K. and Shome, S.C., Gravimetric determination of thorium and cerium with N-BPHA. Anal. Chim. Acta 1959, 21, 415-417.
- /93/ _____. Gravimetric determination of cobalt and nickel and their separations from copper with N-BPHA. Anal. Chim. Acta 1959, 21, 459-462.
- /94/ _____. Gravimetric determination of molybdenum and its separations from other metals with N-BPHA. Anal. Chim. Acta 1961, 24, 33-36.
- /95/ Story, J., "The solvent Extraction of Metal Chelates", Pergamon Press, 1964.
- /96/ _____. *ibid.*, p. 12.
- /97/ _____. *ibid.*, p. 37.
- /98/ Tandon, S.G. and Bhattacharyya, S.C., Use of N-2-thiophene-carbonyl-N-p-tolylhydroxylamine and N-2-thiophenecarbonyl-N-phenylhydroxylamine as reagents for vanadium. Anal. Chem. 1961, 33, 1267-1270.
- /99/ Vernon, F. and Khorassani, J.H., Solvent extraction of metals with hydroxamic acids. Talanta 1978, 25, 410-412.
- /100/ Vita, O.A. Levier, W.A. and Litteral, E., Solvent extraction separations with BPHA. Applications to microanalysis of niobium and zirconium in uranium. Anal. Chim. Acta 1968, 42, 87-94.

- /101/ Vogel, A.I., "A Text Book of Practical Organic Chemistry".
Longmans, 1968, p. 176.
- /102/ _____. *ibid.*, p. 629.
- /103/ Vosburgh, W.C. and Cooper, G.R., Complex Ions. I. The
identification of complex ions in solution by
spectrophotometric measurements. J. Am. Chem. Soc. 1941
63, 437-442.
- /104/ Yale, H.L., The hydroxamic acids: Chem. Rev. 1943, 33, 209-256.
- /105/ Yoe, J.H. and Jones, A.L., Colorimetric determination of
iron with disodium-1,2-dihydroxybenzene-3,5-disulfonate.
Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 1944, 16, 111-115.
- /106/ West, P.L., A study of interference in drop reactions.
J. Chem. Educ. 1941, 18, 528-532.
- /107/ Wise, W.M. and Brandt, W.W., Spectrophotometric determination
of vanadium(V) with benzohydroxamic acid in 1-hexanol.
Application to steel and crude and residual oils. Anal.
Chem. 1955, 27, 1392-1395.
- /108/ Zolotov, Yu. A., "Extraction of chelate compounds". Ann. Arbor
Michigan, 1970.
- /109/ _____. *ibid.*, p. 46.
- /110/ _____. *ibid.*, p. 74.
- /111/ _____. *ibid.*, p. 132.
- /112/ _____. *ibid.*, p. 160.